

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ ОСТАТОЧНОГО ПРОДУКТА КОМБИНИРОВАННОГО ТЕРМО- И ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА В СУСПЕНЗИОННОЙ ФАЗЕ

© 2025 г. М. Р. Якубов^{1, *}, А. А. Храмов², М. Р. Идрисов², Ю. Ю. Борисова¹,
Д. Н. Борисов¹, С. Г. Якубова¹, Э. Г. Тазеева¹, Д. И. Тазеев¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова —
обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский НЦ РАН»,
Казань, 420088 Татарстан

²АО «ТАИФ-НК», Нижнекамск, 423574 Татарстан

*E-mail: yakubovmr@mail.ru

Поступила в редакцию 3 апреля 2025 г.

После доработки 8 апреля 2025 г.

Принято к публикации 29 апреля 2025 г.

Впервые исследован состав асфальтенов и смол концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ), получаемого по технологии комбинированного термо- и гидрокрекинга в суспензионной фазе. Содержание асфальтенов в КОГГ составляет 48,6 мас.%, а смол — 14,3 мас.%. Сопоставительный анализ асфальтенов и смол КОГГ методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ), элементного анализа, ТГА, ЭПР и ААС позволил выявить основные особенности их состава и структуры в сравнении с соответствующими компонентами в исходном гудроне. В результате показано, что асфальтены и смолы КОГГ отличаются от соответствующих компонентов исходного гудрона меньшей молекулярной массой, более высокой долей ароматических и конденсированных структур и более чем в 30 раз сниженным содержанием ванадия и никеля. Полученные результаты позволяют предположить, что в составе асфальтенов и смол КОГГ в основном присутствуют новообразованные за счет поликонденсации компоненты, а также определенные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты в условиях гидрокрекинга.

Ключевые слова: тяжелые нефтяные остатки, суспензионный гидрокрекинг, гудрон, асфальтены, смолы, состав, структура

DOI: 10.31857/S0028242125020036, EDN: KLVDLZ

При переработке тяжелого нефтяного сырья (ТНС) все более востребованы процессы полной конверсии сырья в дистилляты без образования нефтяных остатков и кокса. Значительное содержание асфальтенов и смол в ТНС — основная причина образования продуктов уплотнения (кокса) в термокаталитических процессах, что приводит к быстрой дезактивации традиционных катализаторов на носителе и обуславливает жесткие ограничения к свойствам исходного сырья [1–3].

Гидрокрекинг в суспензионной фазе — один из вариантов преодоления подобных ограничений, в основном за счет усиления реакций гидрирования в присутствии диспергированных катализаторов с большой удельной площадью поверхности [4–6].

Процессы, основанные на различных вариантах гидрокрекинга ТНС и остатков в присутствии суспензионных мелкодисперсных катализаторов, представили различные компании [7]. В по-

следние годы на нефтеперерабатывающем заводе АО «ТАИФ-НК» реализован уникальный процесс комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе, который позволяет достигать выхода светлых нефтепродуктов до 98,2% и глубины переработки до 98,6% [8, 9]. Технология отличается от других вариантов гидрокрекинга наличием отдельного реакторного блока, работающего с суспендированным слоем добавки, адсорбирующей на своей поверхности асфальтены, смолы, гетероатомные компоненты и соединения металлов, что позволяет очистить сырье от нежелательных компонентов и на следующей стадии использовать традиционный гидрокрекинг со стационарным слоем катализатора для получения товарных топливных нефтепродуктов. На первой стадии процесса при температуре 430–470°C и давлении 200–210 атм в присутствии специальной угольной добавки без каталитического воздействия получается очищенный от соединений металлов гидрогенизат, а также 2–3% (в расчете на сырье) концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ), который представляет собой твердый непластичный (при комнатной температуре) материал, содержащий в основном смолы, асфальтены, карбены и карбоиды (рис. 1).

Асфальтены и смолы, в зависимости от условий процесса, претерпевают ряд изменений в процессе гидрокрекинга. Известно, что при высоких температурах и давлении в подобных процессах существенно меняется состав и структура асфальтенов [10–16].

Основные изменения в структуре асфальтенов связаны с отрывом алкильных заместите-

лей, которые являются наиболее лабильными при повышении температуры, с образованием свободных радикалов. Снижение доли алифатического углерода в асфальтенах сопровождается снижением атомного отношения Н/С, соответственно, возрастает доля ароматических структур. Молекулярная масса также уменьшается при удалении алифатических цепей, при этом молекулярно-массовое распределение (ММР) становится более узким. Несмотря на значительный объем исследований, проведенных в последние годы в этом направлении, до настоящего времени отсутствует информация об изменениях в составе асфальтенов и смол в процессе гидрокрекинга в присутствии адсорбирующих добавок.

Глубина переработки нефти определяется не только количеством выработки дистиллятных фракций, но и направлением использования остатка, в котором концентрируются преобразованные асфальтены и смолы. В последнее время наблюдается возрастающий интерес исследователей к методам получения ценных продуктов (углеродных материалов, наполнителей для полимеров, сорбентов, катализаторов, суперконденсаторов и пр.) на основе нефтяных асфальтеновых концентратов [17–22]. Анализ состава и свойств асфальтенов и смол КОГГ позволит выбрать оптимальное направление его применения с возможностью получения высокомаржинальных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гудрон и КОГГ были предоставлены АО «ТАИФ-НК». Все растворители и реагенты имели квалификацию не ниже х. ч. В качестве адсорбента применяли силикагель марки АСКГ (ГОСТ-3956-76), который перед использованием сушили (5 ч, 150°C).

КОГГ разделяли на толуолнерастворимую (ТНР) и толуолрастворимую (ТР) части путем добавления 20-кратного избытка толуола. Полученную смесь подогревали до 100°C при перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры. Фильтрованием отделяли осадок ТНР, который затем промывали толуолом в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя, с последующим высушиванием до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 80°C. Из фильтрата (ТР) отгоняли растворитель и после высушивания до постоян-



Рис. 1. Внешний вид концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ).

ной массы получали твердый темно-коричневый порошок, который затем фракционировали на асфальтены, смолы и масла (углеводороды). Для выделения асфальтенов исходный объект (гудрон или ТР) сначала разбавляли небольшим количеством толуола и перемешивали до получения гомогенного вязкого раствора, после чего добавляли 40-кратный избыток *n*-гексана и выдерживали в течение 24 ч. Затем асфальтены отфильтровывали и промывали *n*-гексаном в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя с последующим высушиванием до постоянной массы. Деасфальтизат разделяли на масла и смолы колоночной хроматографией на силикагеле марки АСКГ. Для десорбции масел использовали *n*-гексан, для десорбции смол — смесь толуол : изопропанол = (50 : 50 об.%).

Масс-спектры МАЛДИ получали на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в линейном режиме с использованием Nd : YAG-лазера (355 нм). Регистрировали положительно заряженные ионы, в качестве матрицы применяли 1,8,9-тригидроксиантрацен. Матрицу и анализируемый образец наносили на металлическую мишень МТР AnchorChipTM последовательно в виде 1%-ных растворов в толуоле объемом 0,5 мкл. Значения максимальной молекулярной массы M_{\max} рассчитывали по данным МАЛДИ-спектров по методике, описанной в работе [23].

Содержание водорода и углерода в образцах определяли на CHNS-O-анализаторе Euro EA3028-NT (EuroVector, Italy), содержание V и Ni в образцах — на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией «МГА-1000» («Люмекс», Россия). Содержание V и Ni рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием в качестве эталона стандарта (Oil based standard solution, Specpure® V 5000 µg/g; Specpure® Ni 5000 µg/g) производства Alfa Aesar (Германия).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на спектрометре Elexsys E500 (Bruker, Германия) с микроволновым мостом Bruker ER049X в X-диапазон (9,67 ГГц) при комнатной температуре. Условия эксперимента при регистрации спектров: микроволновая мощность 0,63 мВт, амплитуда модуляции 1(4) Гс, время развертки 60(240) с, постоянная времени 328 мс.

ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (Perkin Elmer, США) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из KBr и высушивали до образования тонкой пленки. На основе интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав изучаемых объектов. Алифатичность показывает суммарную долю метиленовых и метильных групп по отношению к ароматическим связям C=C (D720+1380/D1600). Ароматичность отражает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C–H-связям в алифатических структурах (D1600/D1460). Разветвленность отражает долю C–H-связей в метильных фрагментах по отношению к C–H-связям в метиленовых группах (D1380/D720). Конденсированность показывает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C–H-связям в ароматических структурах (D1600/D740+860).

Термическую стабильность образцов исследовали на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия). Навеску образца массой 5–18 мг помещали в алюминиевый (при нагреве до 600°C) либо корундовый тигель (при нагреве до 1000°C) с отверстием на крышке. Аргон высокой чистоты подавали при скорости потока газа 70 мл/мин. Измерения выполняли при скоростях нагрева 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные по компонентному составу исходного гудрона и КОГГ.

Таблица 1. Компонентный состав гудрона и концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ)

Образец	Содержание, мас.%			
	ТНР (карбены + карбоиды)	ТР		
		масла (углеводороды)	смолы	асфальтены
Гудрон	—	49,9	39,8	10,3
КОГГ	13,9	23,2	14,3	48,6

Предполагается, что в составе ТНР кроме образовавшихся в процессе гидрокрекинга карбенов и карбоидов имеется также незначительное количество тонкодисперсных частиц отработанной угольной добавки. По сравнению с гудро-

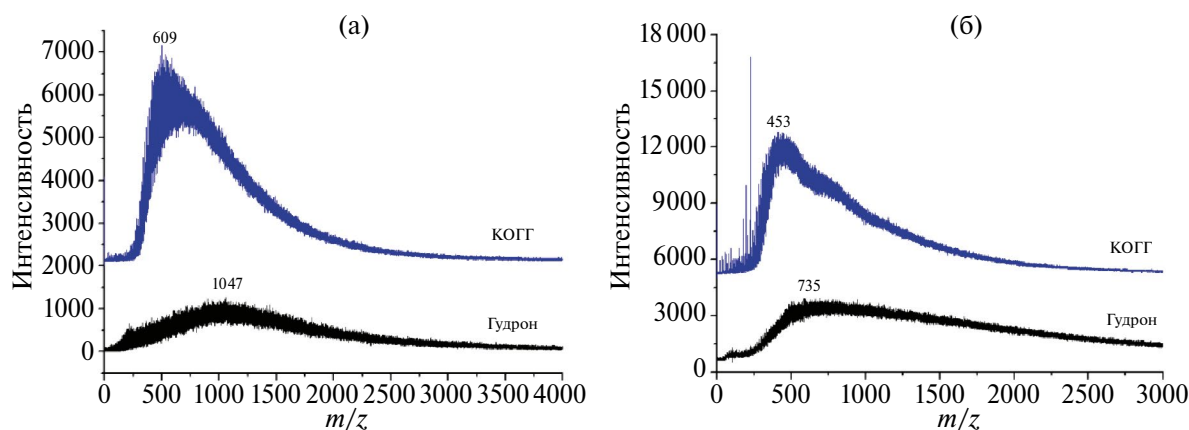


Рис. 2. МАЛДИ-спектры асфальтенов (а) и смол (б), выделенных из гудрона и КОГГ.

ном, в составе КОГГ в 2,8 раза меньше смол, но значительно выше содержание асфальтенов (в 4,7 раза). За счет усовершенствования технологии в настоящее время из тяжелого остатка после первой стадии гидрокрекинга удается обеспечить максимальный отбор дистиллятных фракций, поэтому содержание масел в составе КОГГ имеет такое низкое значение.

Сравнение МАЛДИ-спектров асфальтенов и смол (рис. 2) показывает, что максимальные значения M_{\max} для этих компонентов из КОГГ смещаются в область меньших масс по сравнению с гудроном.

При сравнении результатов определения содержания водорода и углерода для асфальтенов и смол КОГГ фиксируется уменьшение отношения Н/С по сравнению с гудроном (табл. 2). Также можно отметить, что Н/С для смол из КОГГ и асфальтенов гудрона имеет одинаковое значение.

Таблица 2. Элементный состав асфальтенов и смол, выделенных из гудрона и КОГГ

Образец	Содержание, мас.%		Н/С	Содержание, мас.%	
	С	Н		V	Ni
Асфальтены					
Гудрон	84,42	7,72	1,10	0,1590	0,0291
КОГГ	84,78	6,02	0,85	0,0050	0,0049
Смолы					
Гудрон	78,46	10,11	1,41	0,0250	0,0040
КОГГ	86,31	7,91	1,10	<0,0010	0,0006

Особый интерес при изучении преобразования асфальтенов и смол в процессе гидрокрекинга представляет вопрос изменения содержания ванадия и никеля, которые в нефтяных объектах существуют в виде металлокомплексов порфиринового типа. Последние относятся к тем немногим соединениям в составе смол и асфальтенов, для которых возможно их извлечение и структурная идентификация. Данная особенность является одной из причин повышенного интереса к данному классу соединений и дает возможность лучше понять природу взаимодействия асфальтенов с металлопорфиринами в различных процессах [16].

Ранее нами было показано, что ванадилпорфирины выполняют связующую функцию в процессе агрегирования асфальтенов [24]. Известно, что в процессе гидрокрекинга асфальтены и металлокомплексы ванадила и никеля участвуют в формировании кокса и становятся его частью [25]. Полученные результаты по содержанию ванадия и никеля показывают значительное снижение данного показателя в асфальтенах и смолах КОГГ по сравнению с соответствующими компонентами гудрона. В итоге в асфальтенах содержание V и Ni меньше в 31,8 и 5,9 раза соответственно, а в смолах ванадия — в 25 раз меньше, никеля — в 6,7 раза.

В этом отношении интересным является более существенное снижение содержания V по сравнению с Ni. В результате гидрокрекинга соотношение V/Ni в асфальтенах и смолах КОГГ становится практически равным единице. При этом соотношение V/Ni в асфальтенах гудрона составляет 5,46 и в смолах 6,25, что является

характерным для нефтей Волго-Уральского региона [26]. В целом наблюдаемое снижение содержания ванадия и никеля объясняется адсорбцией основного количества соединений этих металлов на поверхности суспендированной добавки на первой стадии процесса гидрокрекинга.

Методом ЭПР-спектроскопии проведен сопоставительный анализ по содержанию основных парамагнитных компонентов в асфальтенах КОГГ и гудрона (табл. 3).

Содержание ВК в асфальтенах КОГГ существенно ниже по сравнению с асфальтенами гуд-

Таблица 3. Содержание ванадиловых комплексов (ВК) и свободных стабильных радикалов (ССР) в асфальтенах по данным ЭПР-спектроскопии

Образец	Содержание, $\times 10^{18}$ отн. сп. г.	
	ВК	ССР
Гудрон	6,2	54,3
КОГГ	0,4	35,4

рона, что подтверждает выявленные закономерности на основании результатов определения содержания ванадия методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание ССР в ас-

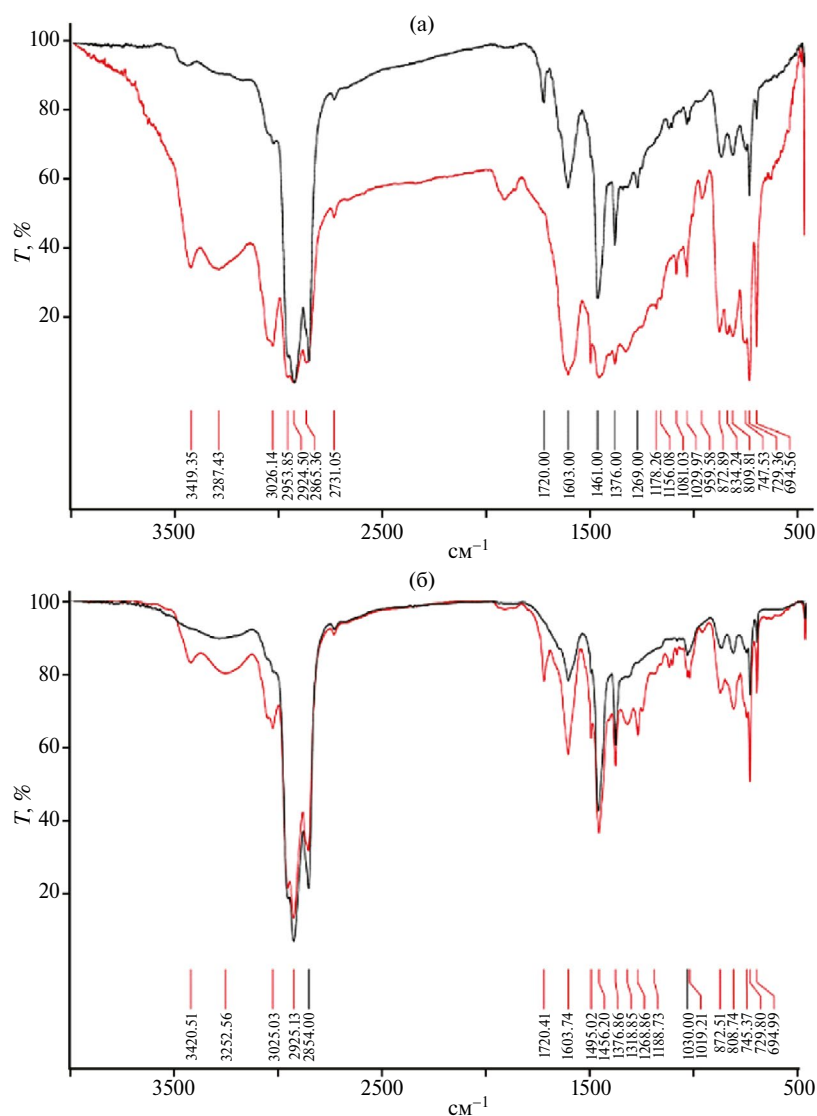


Рис. 3. ИК-спектры асфальтенов (а) и смол (б) (компоненты гудрона — черного цвета, компоненты КОГГ — красного цвета).

Таблица 4. Спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии

Образец	Алифатичность $\text{CH}_3 + \text{CH}_2/\text{C}=\text{C}$	Ароматичность $\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2$	Разветвленность CH_3/CH_2	Конденсированность $\text{C}=\text{C}/\text{CH}$
Асфальтены				
Гудрон	2,7	0,4	1,5	0,7
КОГГ	2,1	0,9	0,7	1,0
Смолы				
Гудрон	3,2	0,3	1,7	0,9
КОГГ	2,3	0,6	0,9	0,9

фальтенах КОГГ составляет 65% от величины данного показателя в асфальтенах гудрона и, как видно, меняется не столь существенно в сравнении с ВК. Как известно, количество ССР в нефтяных асфальтенах отражает долю конденсированных полиароматических структур, а также локальное окружение парамагнитных центров, сопряжение с которыми может стабилизировать свободные радикалы [27, 28].

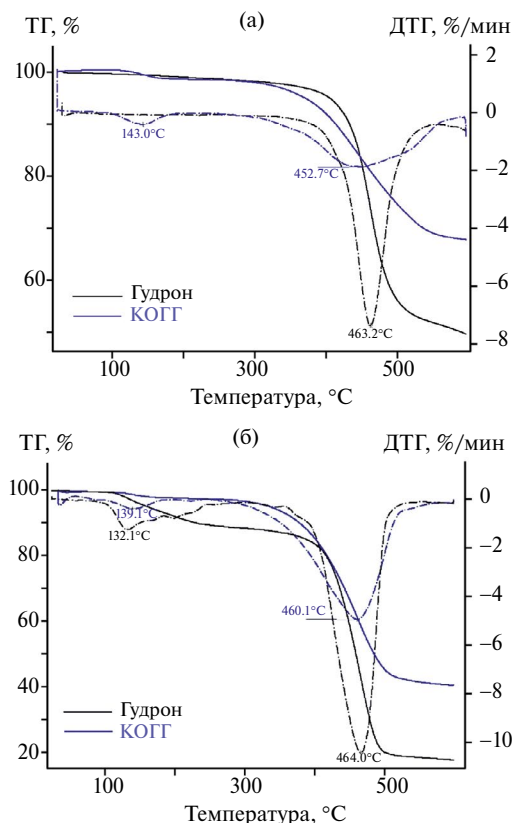
Сравнение ИК-спектров асфальтенов и смол, а также рассчитанных спектральных коэффициентов (рис. 3, табл. 4) позволило выявить определенные сходства и различия в их структурно-групповом составе.

Асфальтены КОГГ по сравнению с асфальтенами гудрона имеют более высокие значения коэффициентов ароматичности и конденсированности, но меньшие значения коэффициентов разветвленности и алифатичности. Для смол КОГГ можно наблюдать аналогичные изменения в спектральных коэффициентах, за исключением конденсированности, которая не меняется. В целом анализ полученных данных по спектральным коэффициентам подтверждает известные результаты по изменению состава и структуры асфальтенов в процессе гидрокрекинга, где в основном за счет отрыва боковых алкильных заместителей в асфальтенах увеличивается доля ароматических и конденсированных структур. Особый интерес в данном случае вызывает изменение структурных характеристик смол, поскольку до настоящего времени для процесса гидрокрекинга изменения состава и свойств этих компонентов целенаправленно не исследовались.

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) оценена термическая стабильность асфальтенов и смол в интервале температур 30–600°C (табл. 5, рис. 4).

Таблица 5. Данные ТГА для асфальтенов и смол, выделенных из гудрона и КОГГ

Образцы	Температуры потери массы, °C			Остаток при 600°C, мас.%
	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{\text{макс}}$	
Асфальтены				
Гудрон	405,5	433,5	463,2	49,75
КОГГ	370,8	414,7	452,7	67,87
Смолы				
Гудрон	161,2	232,0	464,0	17,57
КОГГ	335,8	377,7	460,1	40,44

**Рис. 4.** ТГ/ДТГ-кривые асфальтенов (а) и смол (б), выделенных из гудрона и КОГГ (сплошные линии — ТГ-кривые, пунктирные линии — ДТГ-кривые).

Температуры потери 5 и 10% массы для асфальтенов значительно выше, чем для смол. При этом смолы КОГГ демонстрируют более высокие величины, в то время как асфальтены, наоборот, показывают немного меньшие значения. Максимальная потеря массы для всех образцов происходит в достаточно узком диапазоне температур 452,7–464,0°C ($T_{\text{макс}}$), при которых за счет процессов термической деструкции и конденсации в итоге образуется остаток в виде коксоподобного продукта. Для смол и асфальтенов из КОГГ выход остатка выше, чем для соответствующих компонентов из гудрона. Полученный результат подтверждает общую особенность структуры асфальтенов и смол КОГГ, где меньше периферических алкильных заместителей, связанных с полиароматическими блоками термически менее устойчивыми вторичными С–С-связями.

Полученные результаты позволяют выявить ряд основных изменений в составе и структуре асфальтенов и смол в процессе комбинированного термо- и гидрокрекинга в суспензионной фазе. По аналогии с другими процессами гидрокрекинга в асфальтенах происходит отрыв боковых алкильных цепей, что приводит к образованию разнообразных углеводородных радикалов. Кроме того, в условиях локального недостатка водорода возникают условия для процессов поликонденсации с образованием вторичных асфальтенов с катаконденсированными полиароматическими структурами, которые считаются предшественниками кокса [11]. Молекулярная масса остаточных асфальтенов уменьшается при удалении алкильных боковых цепей, что приводит к более узкому ММР. Полученные новые данные показали, что изменение ММР смол в процессе комбинированного термо- и гидрокрекинга в суспензионной фазе имеет аналогичную с асфальтенами тенденцию. В этом случае также не исключен вариант образования вторичных смол за счет конденсационных процессов из би- и трициклических ароматических радикалов. Ранее также сообщалось [29], что в остаточных фракциях после гидрокрекинга остаются определенные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты. Значительное снижение содержания ванадия и никеля в асфальтенах и смолах КОГГ в сравнении с гудроном позволяет утверждать, что основная масса соответствующих металлокомплексов преобразуется в условиях гидрокрекинга. Комплексы ванадила демонстрируют более существенное снижение по сравнению

с никелем, что может быть связано с их парамагнетизмом и более высокой реакционной способностью в условиях гидрокрекинга [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование состава и свойств асфальтенов и смол остаточного продукта (КОГГ) процесса комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе в сравнении с асфальтенами и смолами исходного гудрона. Технология отличается от других вариантов гидрокрекинга наличием отдельного реакторного блока, работающего с суспендированным слоем добавки, адсорбирующей на своей поверхности асфальтены, смолы, гетероатомные компоненты и соединения металлов, что позволяет очистить сырье от нежелательных компонентов и на следующей стадии использовать традиционный гидрокрекинг со стационарным слоем катализатора для получения товарных топливных нефтепродуктов. В результате показано, что основные изменения асфальтенов и смол в данном случае происходят по аналогии с другими процессами гидрокрекинга. Изучение структуры асфальтенов и смол КОГГ методами масс-спектрометрии МАЛДИ, элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии и ТГА показало, что они отличаются меньшими значениями молекулярной массы и большей долей конденсированных и ароматических структур. Максимальное значение молекулярных масс M_{max} снизилось с 1047 до 609 а.е. для асфальтенов и с 735 до 453 а.е. для смол. Отношение Н/С снизилось с 1,10 до 0,85 для асфальтенов и с 1,41 до 1,10 для смол после гидрокрекинга. Асфальтены КОГГ по сравнению с асфальтенами гудрона имеют более высокую долю ароматических и конденсированных структур с пропорциональным уменьшением алифатичности, при этом для смол КОГГ можно наблюдать аналогичные изменения, за исключением конденсированности, которая не меняется. По содержанию ванадия и никеля показано значительное снижение данного показателя в асфальтенах и смолах КОГГ по сравнению с соответствующими компонентами гудрона, что связано с адсорбцией металлокомплексов ванадила и никеля на поверхности добавки. Результаты исследования позволяют предположить, что в составе асфальтенов и смол КОГГ в основном присутствуют новообразованные за счет поликонденсации компоненты, а также определенные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую помощь в проведении исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 г. Академией наук Республики Татарстан гранта (Соглашение № 19/2024-ФИП) на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Якубов М.Р. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Якубов Махмут Ренатович, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>, SPIN-код: 1937-2391

Храмов Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8870-0457>

Идрисов Марат Ринатович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0997-2872>, SPIN-код: 8739-6447

Борисова Юлия Юрьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1677-3668>, SPIN-код: 2400-4890

Борисов Дмитрий Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3755-7764>, SPIN-код: 2385-7552

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>, SPIN-код: 9490-4620

Тазеева Эльвира Габидулловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>, SPIN-код: 4802-3772

Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>, SPIN-код: 8875-2280

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимов А.Л., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Дандаев А.У., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Кадиев Х.М. Оценка активности дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. 2019. Т. 59, № 5. С. 516–523.
<https://doi.org/10.1134/S0028242119050101>
[Maksimov A.L., Zekel L.A., Kadieva M.K., Gulmaliev A.M., Dandaev A.U., Batov A.E., Visaliev M.Y., Kadiev K.M. Assessment of the activity of dispersed catalyst in hydrocracking reactions of hydrocarbonaceous feedstock // Petrol. Chem. 2019. V. 59, № 9. P. 968–974.
<https://doi.org/10.1134/S096554411909010X>]
2. Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 9. С. 981–999.
<https://doi.org/10.1070/RCR4486>
[Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeykina V.S., Parmon V.N. Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks // Russ. Chem. Rev. V. 84, № 9. P. 991–999.
<https://doi.org/10.1070/RCR4486>]
3. Pham D.V., Nguyen N.T., Kang K.H., Seo P.W., Yun D., Phan P.D., Park Y.K., Park S. Comparative study of single-and two-stage slurry-phase catalytic hydrocracking of vacuum residue for selective conversion of heavy oil // Catalysis Today. 2024. V. 426. ID114391.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114391>
4. Al-Attas T.A., Ali S.A., Zahir M.H., Xiong Q., Al-Bogami S.A., Malaibari Z.O., Razzak S.A., Hossain M.M. Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts // Energy Fuels. 2019. V. 33, № 9. P. 7917–7949.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01532>
5. Prajapati R., Kohli K., Maity S.K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // Fuel. 2021. V. 288. ID119686.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119686>
6. Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 27. P. 12–24.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>
7. Kapustin V., Chernysheva E., Khakimov R. Comparison of moving-bed catalytic tar hydrocracking processes // Processes. 2021. V. 9, № 3. ID500.
<https://doi.org/10.3390/pr9030500>

8. *Konovnin A.A., Presnyakov V.V., Shigabutdinov R.A., Akhunov R.N., Idrisov M.R., Novikov M.A., Khranov A.A., Urazaikin A.S., Shigabutdinov A.K.* Deep processing of heavy resids based on TAIF-NK JSC heavy residue conversion complex // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2023. V. 59, № 1. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1007/s10553-023-01493-w>
9. *Khranov A.A., Idrisov M.R., Presnyakov V.V., Shigabutdinov R.A., Akhunov R.N., Novikov M.A., Konovnin A.A., Urazaikin A.S., Shigabutdinov A.K.* Methods of conversion of residual product of combined thermo- and hydrocracking of heavy resid // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2023. V. 59, № 1. P. 17–21.
<https://doi.org/10.1007/s10553-023-01496-7>
10. *Chacón-Patiño M.L., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J.A., Gómez-Escudero A., Combariza M.Y.* Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydro-conversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry. *Energy Fuels*. V. 29, № 10. P. 6330–6341.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01510>
11. *Nguyen M.T., Nguyen D.L.T., Xia C., Nguyen T.B., Shokouhimehr M., Sana S.S., Grace A.N., Aghbashlo M., Tabatabaei M., Sonne C., Kim S.-Y., Lam S.S., Le V.Q.* Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: Progress, challenges, and future perspectives // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 213. ID106681.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106681>
12. *Liu D., Li Z., Fu Y., Zhang Y., Gao P., Dai C., Zheng K.* Investigation on asphaltene structures during Venezuela heavy oil hydrocracking under various hydrogen pressures // *Energy Fuels*. 2013. V. 7. P. 3692–3698.
<https://doi.org/10.1021/ef4003999>
13. *Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X.* Influence of asphaltene on the residue hydrotreating reaction // *Energy Fuels*. 2010. V. 24, № 9. P. 5008–5011.
<https://doi.org/10.1021/ef1005385>
14. *Nguyen N.T., Kang K.H., Pham H.H., Go K.S., Van Pham D., Seo P.W., Nho N.S., Lee C., Park S.* Catalytic hydrocracking of vacuum residue in a semi-batch reactor: Effect of catalyst concentration on asphaltene conversion and product distribution // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 102. P. 112–121.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.033>
15. *Pham H.H., Nguyen N.T., Go K.S., Park S., Nho N.S., Kim G.T., Lee C.W., Felix G.* Kinetic study of thermal and catalytic hydrocracking of asphaltene // *Catalysis Today*. 2020. V. 353. P. 112–118.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.031>
16. *Ancheyta J., Trejo F., Rana M.S.* Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. CRC Press, 2010. 461 p.
<https://doi.org/10.1201/9781420066319>
17. *Ok S., Samuel J., Bahzad D., Safa M.A., Hejazi M.A., Trabzon L.* The asphaltenes: state-of-the-art applications and future perspectives in materials science // *Energy Fuels*. 2024. V. 38, № 12. P. 10421–10444.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00060>
18. *Kamkar M., Natale G.* A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste // *Fuel*. 2021. V. 285. ID119272.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119272>
19. *Enayat S., Tran M.K., Salpekar D., Kabbani M.A., Babu G., Ajayan P.M., Vargas F.M.* From crude oil production nuisance to promising energy storage material: Development of high-performance asphaltene-derived supercapacitors // *Fuel*. 2020. V. 263. ID116641.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116641>
20. *Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Galikhanov M.F., Zaripov R.B., Spiridonova R.R., Yakubov M.R., Borisov D.N.* Potential of industrial symbiosis of petroleum residues and recycled polyethylene // *Petrol. Sci. Technol.* 2024. P. 1–18.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2024.2353279>
21. *Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Galikhanov M.F., Borisov D.N., Yakubov M.R.* Heavy oil residues: application as a low-cost filler in polymeric materials // *Civil Engineering J.* 2019. V. 5, № 12. P. 2554–2568.
<http://doi.org/10.28991/cej-2019-03091432>
22. *Pripakhaylo A.V., Tsypakin A.A., Klam A.A., Andreichev A.L., Timerbaev A.R., Shapovalova O.V., Magomedov R.N.* Polyacrylonitrile composites blended with asphalt as a low-cost material for producing synthetic fibers: rheology and thermal stability // *Materials*. 2024. V. 17, № 23. P. 5725.
<https://doi.org/10.3390/ma17235725>
23. *Борисова Ю.Ю., Мусин Л.И., Борисов Д.Н., Якубов М.Р.* Экстракционное выделение высококонденсированных полиароматических компонентов из нефтяных асфальтенов // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61, № 3. С. 311–318.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121030023>
[*Borisova Y.Y., Musin L.I., Borisov D.N., Yakubov M.R.* Extraction of highly condensed polyaromatic components from petroleum asphaltenes // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. P. 424–430.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121050029>]
24. *Borisova Y.Y., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Borisov D.N., Yakubova S.G., Abilova G.R., Sinyashin K.O., Yakubov M.R.* Role of vanadylporphyrins in the flocculation and sedimentation of asphaltenes of heavy oils with high vanadium content // *Energy Fuels*. 2017. V. 31, № 12. P. 13382–13391.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02544>
25. *Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Дандаева А.У.,*

- Магамодов Э.Э., Кубрин Н.А. Поведение ванадия и никеля при гидроконверсии гудрона в присутствии суспензий наноразмерных катализаторов // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 5. С. 619–629. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050135>
- [Kadiev K.M., Zekel L.A., Kadieva M.K., Gulmaliev A.M., Batov A.E., Visaliev M.Y., Dandaev A.U., Magamadov E.E., Kubrin N.A. Behavior of vanadium and nickel in hydroconversion of vacuum tower bottoms over nanosized slurry catalysts // Petrol. Chem. 2020. V. 60, № 9. P. 1009–1018. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090133>]
26. Якубов М.Р., Синяшин К.О., Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Грязнов П.И., Миронов Н.А., Борисова Ю.Ю. Дифференциация тяжелых нефтей по содержанию ванадия и никеля в асфальтенах и смолах // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 5. С. 525–531. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050197>
- [Yakubov M.R., Sinyashin K.O., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Borisova Y.Y. Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins // Petrol. Chem. 2017. V. 57, № 10. P. 849–854. <https://doi.org/10.1134/S096554411710019X>]
27. Hernández M.S., Coll D.S., Silva P.J. Temperature dependence of the electron paramagnetic resonance spectrum of asphaltenes from Venezuelan crude oils and their vacuum residues // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 2. P. 990–997. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03951>
28. Мартыанов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Казарян С.Г. Развитие и применение современных методов in situ для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 11. С. 999–1023. <https://doi.org/10.1070/RCR4742>
29. Rueda-Velázquez R.I., Freund H., Qian K., Olmsstead W.N., Gray M.R. Characterization of asphaltene building blocks by cracking under favorable hydrogenation conditions // Energy Fuels. 2013. V. 27, № 4. P. 1817–1829. <https://doi.org/10.1021/ef301521q>
30. León A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suárez J.J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene // Energy Fuels. 2017. V. 31, № 4. P. 3868–3877. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00078>