

УДК 665.642:547.9

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ

© 2021 г. Н. Г. Воронцовская^{1,*}, Г. С. Певнева^{1,**}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

**e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Изучены структурные изменения смол и асфальтенов в процессе их крекинга по отдельности и при совместном присутствии. Крекинг проводился в реакторе закрытого типа при 450°C в течение 2 ч. Получены данные по материальному балансу процесса крекинга и вещественному составу жидких продуктов, проведен структурно-групповой анализ смол и асфальтенов. Показано, что при крекинге как смол и асфальтенов, так и их смеси реакции конденсации доминируют, что отражается на высоком выходе твердых продуктов уплотнения. Установлено, что при совместном крекинге смол и асфальтенов меняется направленность термических превращений, о чем свидетельствует меньший выход твердых продуктов, а также изменения в структуре молекул новообразованных смол и асфальтенов.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, смолы, асфальтены, термический крекинг, структурно-групповые характеристики, превращения*

DOI: 10.31857/S0023117721030117

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исходное углеводородное сырье в немалой степени представлено тяжелыми нефтями, компонентный состав которых характеризуется большим количеством смол и асфальтенов, следствием чего являются более высокая плотность и вязкость нефтей, пониженные значения Н/С [1–5]. По своему строению молекулы и смол, и асфальтенов состоят преимущественно из конденсированных нафтеноароматических фрагментов, имеющих в своем составе органические комплексы металлов, гетероатомы и обрамление из алкильных заместителей [6, 7]. В процессе переработки нефтей высокомолекулярные компоненты подвержены реакциям конденсации с образованием коксоподобных продуктов уплотнения, которые вызывают нежелательные эффекты, приводящие к дезактивации катализаторов, закоксовыванию технологического оборудования и снижению конверсии, что сказывается на экономических затратах [8–13].

Для решения вопросов, связанных с повышением эффективности переработки тяжелого сырья, проводятся многочисленные исследования структуры смол и асфальтенов, их реакционной способности и поведения в различных термических процессах [14–23], но несмотря на это до сих

пор отсутствует полное понимание механизма их превращений. В связи с этим целью исследования является изучение структурных преобразований смол и асфальтенов тяжелой нефти при термическом крекинге как по отдельности, так и при совместном присутствии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты смолы и асфальтены, выделенные из нафтеновой нефти Усинского месторождения Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Данная нефть тяжелая ($\rho = 967 \text{ кг/м}^3$), высокосернистая ($S = 1.98\%$), высокосмолистая (18%), содержит большое количество асфальтенов (8.1 мас. %).

Для изучения термических превращений нефтяных высокомолекулярных компонентов крекингу были подвергнуты смолы и асфальтены, а также смесь, состоящая из 68.6% смол и 31.4 мас. % асфальтенов, что соответствует их соотношению в исходной нефти (2.2:1).

Крекинг проводили в реакторе закрытого типа объемом 12 см³ в среде аргона в течение 2 ч при температуре 450°C. Обоснование выбранных параметров процесса приведено в работе [24]. По окончании крекинга определялся материальный

Таблица 1. Состав продуктов крекинга смол, асфальтенов и их смеси

Продукт	Содержание, мас. %					
	смолы		асфальтены		68.6% С + 31.4% А	
	исходные	термолизат	исходные	термолизат	исходные	термолизат
Твердые	—	39.0	—	57.1	—	35.2
Газообразные	—	2.4	—	4.60	—	2.8
Жидкие, в том числе:	—	58.6	—	38.3	—	62.0
смолы	100	7.2	—	4.1	68.6	10.3
асфальтены	—	17.8	100	13.8	31.4	15.6
углеводороды	—	33.6	—	20.3	—	36.1

баланс процесса. Твердые (коксоподобные) продукты уплотнения в работе не анализировались. В жидких продуктах крекинга определялось содержание асфальтенов, смол и масел в соответствии с методикой работы [25].

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов проводился по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании данных об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектрометрии ПМР [26]. Элементный состав смол и асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе *Vario EL Cube*. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Молекулярные массы измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”. Более подробное описание выделения полученных продуктов и их дальнейшего анализа приведено в ранее опубликованной работе [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термический крекинг смол. При крекинге смол наблюдается образование большого количества твердых коксоподобных продуктов уплотнения (табл. 1). Кроме того, образуются газообразные и жидкие продукты. В составе жидких продуктов присутствуют углеводороды, “вторичные” смолы и “новообразованные” асфальтены. Количество “новообразованных” асфальтенов (17.8 мас. %) в 2.5 раза выше количества “вторичных” смол (7.2 мас. %). Этот факт в совокупности с тем, что суммарное количество асфальтенов и твердого остатка составляет более половины термолизата смол (56.8 мас. %), указывает на то, что смолы наряду с асфальтенами являются предшественниками образования продуктов уплотнения. В работе [27] высказано предположение, что смолы представляют собой низкомолекулярные аналоги асфальтенов. Полученные данные подтверждают этот факт.

По структурной организации “вторичные” смолы отличаются от исходных смол. Их молекулярная масса составляет 434 а.е.м., тогда как исходные смолы имеют молекулярную массу 812 а.е.м. (табл. 2). Это отражается на структуре усредненной молекулы. В составе ее полициклоароматического ядра всего пять колец, тогда как у исходных смол – девять. Количество углерода в алифатическом обрамлении ядра также снижается в процессе крекинга с 18 до 8 атомов. Молекулы “вторичных” смол более ароматичны, чем молекулы исходных смол, – относительное содержание атомов углерода в ароматических кольцах (f_a) превышает таковое в нафтеновых (f_n), тогда как их относительные содержания в исходных смолах практически одинаковы (табл. 2).

Снижение доли алифатического углерода (C_p) в структуре смол на фоне образования газообразных и жидких углеводородов при крекинге свидетельствует о наличии реакций dealкилирования. С этим, по мнению авторов [28–30], связано наблюдаемое (табл. 2) увеличение значений фактора ароматичности (f_a) молекул “вторичных” смол наряду с уменьшением молекулярной массы. Увеличение значений фактора ароматичности (f_a) также может быть связано с тем, что обедненное алифатическим обрамлением полициклоароматическое ядро подвергается реакциям дегидрирования нафтеновых колец. В условиях дефицита водорода реакции конденсации становятся предпочтительными, приводя к образованию нерастворимых в окружающей жидкой среде продуктов уплотнения.

“Новообразованные” в процессе крекинга смол асфальтены, видимо, представляют собой промежуточные продукты “карбонизации” исходных смол, поскольку по структуре они сильно отличаются от исходных асфальтенов. Являясь продуктом крекинга “новообразованные” асфальтены имеют небольшую (640 а.е.м.) молекулярную массу, которая в 2.2 раза меньше, чем у исходных асфальтенов, и более обеднены водородом (табл. 2). Полициклоароматическое ядро их

Таблица 2. Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов

Параметр	Смолы				Асфальтены			
	1	2	3	4	1*	2*	3*	4*
Молекулярная масса, а.е.м.	812	434	447	350	1400	640	747	790
Элементный состав, мас. %								
Углерод	81.2	82.4	78.6	79.2	79.0	81.4	80.2	82.8
Водород	9.3	8.8	8.2	7.6	7.8	7.1	7.0	5.9
Азот	1.1	0.9	1.4	1.7	1.1	1.4	1.7	1.8
Сера	2.9	1.9	2.9	1.8	3.9	1.7	3.4	0.9
Кислород	5.5	5.9	8.8	9.7	8.1	8.3	6.8	8.6
H/C	1.4	1.3	1.3	1.1	1.2	1.0	1.0	0.9
Распределение протонов, %								
H _{аром}	7.3	12.4	14.9	13.8	12.9	14.6	14.6	26.2
H _α	18.4	28.0	29.3	26.2	23.6	38.3	38.3	29.3
H _β	54.0	47.9	44.1	44.6	48.0	39.4	39.4	34.2
H _γ	20.3	11.6	11.9	13.7	15.5	7.7	7.7	9.6
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле								
C _а	17.5	12.7	13.9	9.2	42.2	22.2	26.1	31.1
C _н	19.1	8.8	4.5	12.7	20.5	18.5	19.2	21.9
C _п	18.4	8.3	11.0	1.20	29.8	2.8	4.7	1.5
C _α	7.4	5.5	5.3	4.2	13.6	9.5	10.7	9.3
C _γ	5.1	1.5	1.5	1.2	5.6	1.2	1.3	1.5
Кольцевой состав								
K _о	8.9	5.0	4.4	5.8	15.8	9.8	11.1	15.6
K _а	4.2	2.8	3.2	2.1	10.6	5.2	6.3	7.5
K _н	4.7	2.2	1.1	3.7	5.2	4.5	4.7	8.1
Распределение атомов C, %								
f _а	31.9	42.6	47.3	39.8	45.6	51.1	52.2	57.1
f _н	34.8	29.5	15.3	55.0	22.2	42.5	38.5	40.2
f _п	33.5	27.9	37.4	5.2	32.2	6.4	9.3	2.7
m _а	1.8	1.5	1.5	1.3	3.1	2.0	2.2	2.4

Примечания. Цифра 1 – смолы исходные, 2 – смолы “вторичные”, 3 – смолы “новообразованные”, 4 – смолы термолизата смеси (С+А); 1* – асфальтены исходные, 2* – асфальтены “новообразованные”, 3* – асфальтены “вторичные”, 4* – асфальтены термолизата смеси (С+А). C_а – углерод ароматический; C_н – углерод в нафтеновых кольцах; C_п – углерод в алифатических цепях; C_α – углерод в α-положении к циклическому кольцу; C_γ – углерод в терминальных метильных группах; K_о – общее количество колец; K_а – количество ароматических колец; K_н – количество нафтеновых колец; f_а, f_н, f_п – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых парафиновых фрагментах; m_а – число блоков в молекуле.

средней молекулы составлено почти равным количеством нафтеновых и ароматических колец и практически не имеет алкильного обрамления (C_п = 3). Тогда как алкильное окружение исходных асфальтенов имеет в своем составе 30 атомов углерода, а доля ароматического углерода (f_а) в 2 раза больше, чем нафтенового (f_н) (табл. 2).

Таким образом, показано, что средние молекулы “вторичных” смол более ароматичны (f_а/f_н = 1.4) по сравнению с “новообразованными” асфальтенами (f_а/f_н = 1.2). Данный факт позволяет предположить, что в процессе крекинга смол может происходить образование сложной поликонденсированной структуры с дальнейшей ее фрагмен-

тацией по наиболее слабым мостиковым связям “углерод–гетероатом” [12, 19], вследствие чего фрагмент, представляющий собой усредненную молекулу смол в продуктах, более ароматичный, чем фрагмент молекулы асфальтенов, но при этом он более обогащен водородом за счет наличия алкильного окружения.

Термический крекинг асфальтенов. При крекинге асфальтенов, так же как и при крекинге смол, наблюдается образование коксоподобных продуктов уплотнения с той лишь разницей, что образуются они в максимальном количестве (57.1 мас. %). При этом наблюдается и наибольший выход газообразных продуктов (табл. 1). По соотношению высокомолекулярных компонентов в термолизате асфальтенов (смолы : асфальтены = 1 : 3.4), а также количеству образовавшихся твердых продуктов, превышающему 50%, можно сделать вывод о том, что асфальтены более подвержены реакциям конденсации по сравнению со смолами.

“Новообразованные” в процессе крекинга асфальтенов смолы имеют небольшую молекулярную массу 447 а.е.м., что сопоставимо с молекулярной массой “вторичных” смол (434 а.е.м.) (табл. 2). Полициклоароматическое ядро усредненной молекулы “новообразованных” смол чуть меньше по размеру по сравнению с “вторичными” смолами и состоит из четырех циклов, три из которых ароматические и один нафтеновый. При этом алкильное обрамление ядра средней молекулы “новообразованных” смол включает 11 атомов углерода, а не восемь, как в средней молекуле “вторичных” смол. Это, возможно, объясняется тем, что количество алифатического углерода в средней молекуле исходных смол в 1.6 раза меньше, чем в молекуле исходных асфальтенов. Структура усредненной молекулы “новообразованных” смол в продуктах крекинга асфальтенов более “ароматична” по сравнению со средней молекулой исходных смол и “остаточных”, что также может быть связано с большей ароматичностью исходных асфальтенов ($C_a = 42.2$), по сравнению с исходными смолами ($C_a = 17.5$).

“Вторичные” асфальтены имеют молекулярную массу 747 а.е.м., что превышает молекулярную массу “новообразованных” асфальтенов (640 а.е.м.). В составе полициклоароматического ядра их средней молекулы количество ароматических колец слегка превышает количество нафтеновых (табл. 2). Число атомов углерода в алкильном окружении ($C_n = 4.7$) больше такового в молекуле асфальтенов, образовавшихся при крекинге смол ($C_n = 2.8$), что также, возможно, связано с различиями в содержании алифатического углерода в исходных смолах ($C_n = 18.4$) и асфальтенах ($C_n = 29.8$). Повышенные значения (f_a) по сравнению с исходными и “новообразованными”

асфальтенами свидетельствуют об увеличении доли атомов углерода в ароматических фрагментах, что может указывать на протекание реакций циклизации алифатических углеводородных радикалов и дегидроароматизации нафтеновых фрагментов.

Исходя из полученных данных по крекингу асфальтенов, можно предположить, что их деструкция может протекать по двум направлениям: с разрывом связей “углерод–гетероатом”, а следовательно, с отрывом одного из структурных блоков с образованием смол и дальнейшей их деструкцией в масла (углеводороды), или деструкция асфальтенов с образованием углеводородных радикалов, которая приводит к образованию масел (углеводородов) и в дальнейшем – смол. При этом нельзя отрицать протекание вторичных реакций – конденсации полинафтеноароматических фрагментов смол в асфальтены и дальнейшего их уплотнения с образованием твердого нерастворимого остатка.

Термический крекинг смеси смолы + асфальтены (С + А). При совместном крекинге смол и асфальтенов образуется наименьшее количество твердого нерастворимого остатка (35.2 мас. %) (табл. 1). Количество образовавшихся газообразных продуктов (2.8 мас. %) сопоставимо с их количеством при крекинге смол (2.4 мас. %). Содержание смол уменьшается с 68.6% в исходной смеси до 10.3% в термолизате, а асфальтенов – с 31.4 до 15.6 мас. % При крекинге смеси (С + А) смолы “расходятся” более чем в 3 раза интенсивней асфальтенов, что свидетельствует об их большей активности в реакциях деструкции. Образование наименьшего количества нерастворимого остатка при крекинге смеси (С+А) по сравнению с крекингом смол и асфальтенов по отдельности, вероятно, обусловлено тем, что в присутствии смол, являющихся дисперсионной средой, меняется направленность термических превращений в сторону образования углеводородов.

Смолы, образующиеся в процессе крекинга смеси (С + А), по структуре отличаются от исходных, “вторичных” и “новообразованных” смол (табл. 2). Несмотря на наименьшую молекулярную массу (350 а.е.м.) полициклоароматическое ядро их усредненной молекулы составлено шестью циклами, что больше, чем у средних молекул смол, образованных в процессе крекинга смол и асфальтенов по отдельности. При этом на один ароматический цикл приходится по два нафтенового цикла при практически полном отсутствии алифатического обрамления ($C_n = 1$). Обращает на себя внимание тот факт, что в смолах жидких продуктов крекинга смеси (С + А) количество атомов углерода в нафтеновых (f_n) фрагментах превышает их количество в ароматических (f_a) фрагментах, тогда как в термолизатах смол и ас-

фальтенов наблюдается обратная картина. Количество атомов углерода в парафиновых фрагментах (f_n) ниже в 5–7 раз по сравнению со смолами жидких продуктов крекинга смол и асфальтенов.

Молекулярная масса асфальтенов термолизата смеси (С+А) сопоставима с молекулярной массой “вторичных” асфальтенов, но превышает молекулярную массу асфальтенов термолизата смол (табл. 2). Полициклоароматическое ядро их средней молекулы, как и у смол термолизата смеси (С + А), составлено наибольшим количеством циклов по сравнению со смолами и асфальтенами, образующимися при крекинге как смол, так и асфальтенов по отдельности. Кольцевой состав в структуре средней молекулы асфальтенов термолизата (С + А) тоже изменился – количество нафтеновых и ароматических циклов одинаково, тогда как в средней молекуле исходных, “новообразованных” и “вторичных” асфальтенов ароматических колец больше, чем нафтеновых. Алкильное обрамление такое же скудное ($C_n = 3$), как и у средней молекулы смол термолизата смеси (С + А).

Изменения структуры как смол, так и асфальтенов в процессе их совместного крекинга свидетельствуют об иной направленности термических превращений, чем при их крекинге по отдельности. В присутствии асфальтенов реакции деструкции смол, по-видимому, идут более интенсивно с образованием более широкого спектра углеводородных фрагментов, последующая конденсация которых и обуславливает качественные изменения вновь образованных смол и асфальтенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При крекинге как смол, асфальтенов, так и их смеси протекают реакции деструкции, за счет которых наблюдается образование газообразных и жидких продуктов. Несмотря на это реакции конденсации играют основную роль, о чем свидетельствует высокий выход твердых продуктов.

Присутствие смол в реакционной смеси меняет направленность термических превращений, поскольку в процессе крекинга смеси (С+А) образуется меньшее количество продуктов уплотнения.

Как смолы, так и асфальтены, образованные в результате термического крекинга, имеют молекулярную массу, в два и более раза меньшую по сравнению с исходными аналогами, что обусловлено реакциями отрыва алкильных радикалов и дегидрирования нафтеновых колец в условиях дефицита водорода.

Структурные изменения смол в процессе их крекинга, согласно полученным данным, связаны с образованием сложной поликонденсированной структуры с дальнейшей ее фрагментаци-

ей по наиболее слабым мостиковым связям “углерод – гетероатом”. Асфальтены, образующиеся при крекинге смол, вероятнее всего, являются промежуточными продуктами “карбонизации” молекул смол с дальнейшей конденсацией в продукты уплотнения.

Деструкция асфальтенов в процессе их крекинга, вероятно, протекает по двум направлениям: с разрывом связей “углерод – гетероатом” и отрывом одного из структурных блоков с образованием смол и дальнейшей их деструкцией в масла (углеводороды). Либо асфальтены деструктируют с образованием углеводородных радикалов или сложных фрагментов углеводородов, которые в дальнейшем конденсируются в смолы.

В присутствии асфальтенов реакции деструкции смол, по-видимому, идут более интенсивно с образованием более широкого спектра углеводородных фрагментов, последующая конденсация которых и обуславливает качественные изменения вновь образованных смол и асфальтенов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилова Е.А. // The Chemical Journal. 2018. С. 34.
2. Caniaz R.O., Arca S., Yaşar M., Erkey C. // J Supercrit Fluids. 2019. V. 152. 104569.
3. Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. // Energy Environ Sci 2010. V. 3. № 3. P. 700.
<https://doi.org/10.1039/B918960B>
4. Yakubov M.R., Abilova G.R., Yakubova S.G., Mironov N.A. // Petroleum Chemistry. 2020. V. 60. №. 6. P. 637.
5. AlHumaidan F., Lababidi H.M.S., Al-Rabiah H. // Fuel. 2013. V. 103. P. 923.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.005>
6. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти: смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 270 с.
7. Adams J.J. // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 5. P. 2831.
<https://doi.org/10.1021/ef500282p>
8. Li N., Yan B., Xiao X.-M. // Energies 2015. V. 8. № 8. P. 8962.
<https://doi.org/10.3390/en8088962>
9. Искрицкая Н.И., Макаревич В.Н. // Георесурсы. 2014. Т. 59. № 4. С. 35.
10. Ayala M., Hernandez-Lopez E.L., Perezgasga L., Vazquez-Duhalt R. // Fuel. 2012. V. 92. № 1. P. 245.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.067>
11. Jenifer A.C., Sharon P., Prakash A., Sande P.C. // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 7743.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00826>

12. Сергун В.П., Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин П.С. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 13. [Petroleum Chemistry, 2016. V. 56. № 1. P. 10. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060109> <https://doi.org/10.7868/S0028242115040103>
13. Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Garg M.O. // Fuel. 2016. V. 175. С. 264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.036>
14. Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5008. <https://doi.org/10.1021/ef1005385>
15. Копытов М.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 41. [Petroleum Chemistry, 2017. V. 57. № 1. P. 39. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090139> <https://doi.org/10.7868/S0028242116060137>
16. Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С., Корнеев Д.С., Головки А.К. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 183. [Petroleum Chemistry, 2020. V. 60. № 2. P. 166. <https://doi.org/10.1134/S0965544120020103> <https://doi.org/10.31857/S0028242120020100>
17. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Корнеев Д.С., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479. [Petroleum Chemistry, 2017. V. 57. № 8. P. 739. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080126> <https://doi.org/10.7868/S0028242117040128>
18. Дон А.Р., Воронцовская Н.Г., Гринько А.А., Головки А.К. // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 393. С. 244. <https://doi.org/10.17223/15617793/393/39>
19. Корнеев Д.С., Певнева Г.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 3. С. 252. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020226>
20. Кривцов Е.Б., Головки А.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 193. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180210>
21. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. // Energy Fuels. 2009. V. 23. № 9. P. 4486. <https://doi.org/10.1021/ef900206n>
22. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 295. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>
23. Pham H.H., Nguyen N.T., Go K.S., Park S., Nho N.S., Kim G.T., Lee C.W., Felix G. // Catalysis Today. 2020. V. 353. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.031>
24. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118. [Petroleum Chemistry, 2010. V. 50. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>
25. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Свириденко Н.Н. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 410. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030168> [Petroleum Chemistry, 2020. V. 60. № 3. P. 373. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030160>
26. Patrakov Yu.F., Камыанов В.Ф., Федяева О.Н. // Fuel. 2005. V. 84. № 2–3. С. 189. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>
27. Speight J.G. // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 2004. V. 59. № 5. P. 479. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004033>
28. Zou R., Liu L. Asphaltenes and Asphalts, 1. V. 40A. Elsevier Science, 1994. 458 p.
29. Bartholdy J., Andersen S.I. // Energy Fuels. 2000. V. 14. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1021/ef990121o>
30. Seki H., Kumata F. // Energy Fuels. 2000. V. 14. № 5. P. 980. <https://doi.org/10.1021/ef000009m>