

Х. В. Нальгиева (асп., инж.)¹, М. А. Копытов (к.х.н., с.н.с.)¹, Е. А. Сударев (к.т.н., ст. преп.)²

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОСТРУКТУРЫ ОСТАТОЧНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ И НЕРАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ ВАКУУМНОГО ОСТАТКА УСИНСКОЙ НЕФТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

¹ Институт химии нефти СО РАН, лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти 634055, г. Томск, Академический пр., 4; тел. (3822)491879, e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

² Томский политехнический университет, научно-образовательный центр Н.М. Кижнера 634034, г. Томск, пр. Ленина, 43а; тел. (3822)701777, e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

Kh. V. Nalgieva¹, M. A. Kopytov¹, E. A. Sudarev²

MACROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF RESIDUAL ASPHALTENES AND INSOLUBLE PRODUCTS OF THE THERMOLYSIS OF ASPHALTENES FROM THE USINSK OIL VACUUM RESIDUE IN SUPERCRITICAL WATER

¹ Institute of Petroleum Chemistry SB RAS

4, Akademicheskij Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; ph. (3822)491879, e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

² Tomsk Polytechnic University

43a, Prospekt Lenina Str., 634034, Tomsk, Russia; ph. (3822)701777, e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

Методами рентгеноструктурного анализа изучено влияние сверхкритической воды на параметры макроструктуры остаточных асфальтенов и нерастворимых продуктов термоллиза, полученных при конверсии асфальтенов вакуумного остатка Усинской нефти. На основании полученных данных показано, что проведение термоллиза в среде сверхкритической воды, в сравнении с конверсией без воды, приводит к изменениям в остаточных асфальтенах – увеличению среднего диаметра ароматических слоев и фактора ароматичности, в то время как средняя толщина пачки и количество слоев в пачках уменьшается. С помощью сканирующей электронной микроскопии охарактеризована поверхность частиц нерастворимых продуктов термоллиза. Различия в морфологии их поверхности свидетельствуют о влиянии сверхкритической воды на механизмы образования нерастворимых продуктов термоллиза.

Ключевые слова: асфальтены; крекинг; кокс; нерастворимые продукты термоллиза; рентгеноструктурный анализ; рентгенофазовый анализ; сверхкритическая вода; сканирующая электронная микроскопия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ.

The effect of supercritical water on the parameters of the macrostructure of residual asphaltenes and insoluble thermolysis products resulted from the conversion of asphaltenes from the vacuum residue of Usinsk oil has been studied using X-ray diffraction analysis. Based on the data obtained, it is shown that, in comparison with the conversion without water, thermolysis in supercritical water leads to the increase in the average diameter of the aromatic sheets and the aromaticity factor, while the average height of the stacked aromatic sheets and the number of aromatic sheets in a stacked cluster decrease. Using scanning electron microscopy, the surface of particles of insoluble thermolysis products has been characterized. Differences in surface morphology suggest the effect of supercritical water on the mechanisms of formation of insoluble thermolysis products.

Key words: asphaltenes; coke; cracking; insoluble thermolysis products; scanning electron microscope; supercritical water; X-ray phase analysis; X-ray structural analysis.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Дата поступления 06.09.21

В будущем, по мере роста спроса на углеводороды и энергетические ресурсы острее будет возникать проблема глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья, такого, как тяжелая нефть, битум и вакуумные остатки нефти ¹.

В настоящее время переработка тяжелого углеводородного сырья с целью получения дополнительного количества топливных фракций в основном реализуется с использованием двух подходов: «перераспределение углерода» в получаемых продуктах (термический крекинг, коксование) или «добавление водорода» (гидрокрекинг) ^{2,3}.

Гидрирование позволяет существенно снизить образование кокса и увеличить соотношение Н/С в получаемых продуктах. Но использование данного метода затруднено из-за высокой стоимости процесса и быстрого отравления катализаторов сырьем с высоким содержанием смол и асфальтенов, в которых содержатся высокие концентрации гетероатомов и металлов. Поэтому на данный момент около 70% всего мирового объема тяжелого углеводородного сырья на первых этапах перерабатывается простыми термическими методами ⁴. Главным недостатком термических методов является высокий выход кокса и газообразных продуктов при переработке.

Для устранения перечисленных выше недостатков предлагается проведение крекинга в среде сверхкритической воды (СКВ) ⁵. Вода может являться экологически безопасным и дешевым донором водорода в термических процессах и препятствует образованию кокса ⁶.

Как известно, вода при нормальных условиях является типичным протонным растворителем для неорганических веществ. Однако в сверхкритических условиях вода может вести себя как неполярный растворитель с превосходным коэффициентом диффузии и проявляет не только растворяющую способность для органических веществ и газов, но и участвует в окислительно-восстановительных реакциях ^{7,8}. Ранее было показано, что проведение термолиза углеводородного сырья в среде СКВ позволяет увеличить отношение Н/С в получаемых продуктах ^{9,10}.

Высокий выход кокса и газообразных продуктов при термической переработке тяжелого углеводородного сырья в первую очередь связан с высоким содержанием асфальтенов в сырье, т.к. они являются предшественниками карбенов, карбоидов и кокса ¹¹. Поэтому представляло интерес исследование направленности термических превращений асфальтенов в среде СКВ.

Целью данной работы является установление влияния СКВ на изменение параметров макроструктуры твердых нерастворимых продуктов и остаточных асфальтенов, полученных при конверсии асфальтенов вакуумного остатка Усинской нефти.

Материалы и методы исследования

Асфальтены, используемые в работе, были осаждены добавлением избытка *n*-гексана (40 мл·г⁻¹) в остаток Усинской нефти (>360 °С), который был получен при фракционировании нефти на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85. После фильтрации из осажденных асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном в аппарате Сокслета по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Затем полученные асфальтены сушили при 90 °С в вакуумной печи в течение 6 ч. Характеристики используемых асфальтенов и нефтяного остатка мы приводили в своих работах ^{12,13}.

Для экспериментов использовали автоклав объемом 13 см³, который был изготовлен из коррозионно-стойкого сплава ХН65МВУ (аналог сплава Hastelloy C276). Из литературных данных известно, что данный сплав показал хорошую коррозионную стойкость при испытании в СКВ при температуре 450 °С, давлении 25 МПа в течение 70 ч в присутствии хлоридов, сульфатов и кислорода ¹⁴.

Термолиз асфальтенов в среде СКВ проводили в течение 60 мин при достижении температуры 450 °С. Соотношение асфальтены : вода выбрали 3:70 соответственно (в автоклав загружали 0.3 г асфальтенов и 7.5 г воды). Избыток воды обусловлен тем, что асфальтены и другие полиароматические соединения плохо растворяются даже в условиях СКВ ¹⁵. Выбор условий эксперимента (температура, соотношение воды) был обусловлен работами авторов, в которых загружали тяжелое углеводородное сырье и воду в пропорции от 1:20 до 1:100 ^{16–18}.

После термолиза автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры, помещая его в холодную дистиллированную воду. После охлаждения через кран производили отбор газа и выгрузку жидких и твердых продуктов термолиза из автоклава.

После разделения продуктов термолиза, перед взвешиванием асфальтены и твердые нерастворимые продукты термолиза (здесь и далее по тексту под термином твердые нерастворимые в хлороформе продукты термолиза понимаются карбены, карбоиды и кокс) сушили в вакуумной печи при 90 °С в течение 6 ч.

Таблица 1

**Параметры макроструктуры
исходных и остаточных асфальтенов**

Обр.	d_m , Å	d_r , Å	L_c , Å	M	L_a , Å	N_a	f_a^{XRD}	φ_a
A0	3.57	5.79	17.47	5.89	16.64	6.24	0.31	0.18
ATCKB	3.52	5.37	11.17	4.17	17.09	6.41	0.38	0.27
AT	3.56	5.54	16.78	5.72	15.97	5.98	0.39	0.26

*Примечание: A0 – асфальтены исходного мазута Усинской нефти; ATCKB – асфальтены выделенные из продуктов термоллиза в среде СКВ при продолжительности 60 мин; AT – асфальтены, выделенные из продуктов термоллиза без воды.

Дифрактограммы образцов твердых продуктов и асфальтенов были получены на дифрактометре Discover D8 (фирма Bruker, Германия), в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении (длина волны $\lambda = 0.154184$ нм), в интервале углов $2\theta = 8\text{--}86^\circ$. На рис. 1 представлены примеры дифрактограмм асфальтенов.

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) достаточно часто используется разными авторами^{19–22} для выявления закономерностей изменения параметров макроструктуры асфальтенов и твердых продуктов термоллиза.

Для расчета параметров макроструктуры использовали формулы, как и в работах^{19–23}: межслоевые расстояния в пачках d_m ; расстояние между насыщенными фрагментами молекул, d_r ; средняя толщина пачек, L_c ; среднее количество слоев в пачке, M ; средний диаметр уложенных в пачки плоских фрагментов молекул, L_a ; количество ароматических колец в слое, N_a ; фактор ароматичности – f_a^{XRD} (доля ароматического углерода); степень пачечной организованности углеродных атомов – φ_a (доля атомов углерода в пачках).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1. представлены дифрактограммы исходных асфальтенов (A0) и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза (AT и ATCKB). На дифрактограммах имеются характерные полосы в области $2\theta = 19^\circ$ (γ -полоса), характеризующие наличие в них насыщенных структур¹⁹. Область $2\theta = 26$ и 44° (002 и 100-полоса) характеризует наличие конденсированных ароматических слоев²⁰. Интенсивность γ -полосы для данных образцов уменьшается в ряду $A0 \rightarrow ATCKB \rightarrow AT$, а интенсивность полосы 002, наоборот, увеличивается.

Параметры макроструктуры асфальтенов, рассчитанные по данным РФА, представлены в табл. 1.

Исходные асфальтены, выделенные из мазута (A0) (табл. 1) имеют средний диаметр пачки (L_a) около 16.64 Å и число ароматических ядер в слое (N_a), равное 6.24. Средняя толщина пачки (L_c) составляет около 17.47 Å, а количество слоев в пачках (M) около 5.89. Расстояние между алифатическими цепями и нафтеновыми листами (d_r) составляет 5.79 Å.

Асфальтены (AT и ATCKB), выделенные из продуктов термоллиза, имеют меньшее значение толщины пачки L_c , чем исходные асфальтены. Данные значения уменьшаются в ряду $A0 \rightarrow AT \rightarrow ATCKB$. Для ATCKB значение толщины пачки составляет $L_c = 11.17$ Å.

Увеличение среднего диаметра ароматических слоев (L_a) в ряду $A0 \rightarrow AT \rightarrow ATCKB$ может указывать на процессы ароматизации полициклических нафтеноароматических структурных фрагментов молекул. Кроме того, в этом же ряду возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a (от 0.18 до 0.27).

В ряду $A0 \rightarrow ATCKB \rightarrow AT$ происходит увеличение фактора ароматичности. Но при расчете величины f_a^{XRD} методом РСА учитываются только ароматические атомы углерода, расположенные в графитоподобных структу-

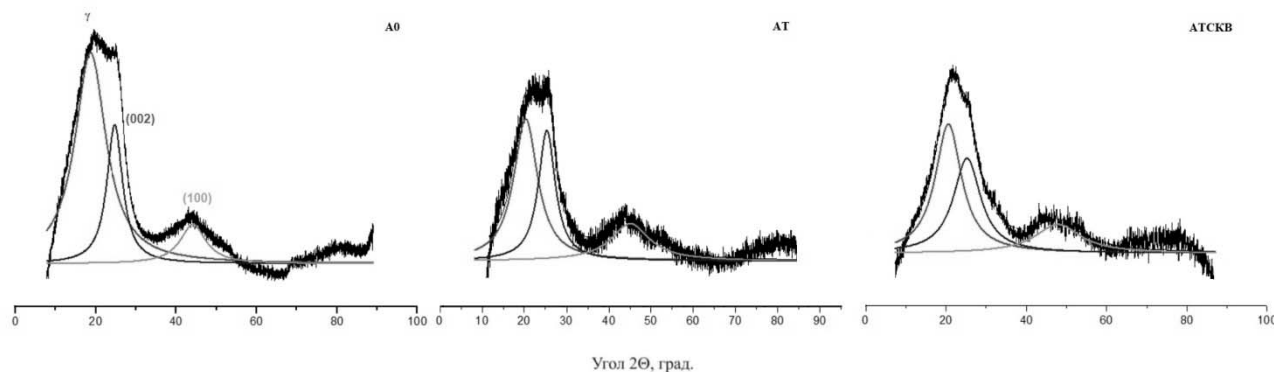


Рис. 1. Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для исходных (A0) и остаточных асфальтенов, полученных в среде СКВ (ATCKB) и без воды (AT)

рах ²³, поэтому полученные значения могут отличаться от значений, полученных другими методами.

Расстояние между ароматическими слоями d_m и насыщенными фрагментами d_r в асфальтенах, выделенных из продуктов термоллиза, в сравнении с исходными асфальтенами, сокращается в ряду $A0 \rightarrow AT \rightarrow ATCKB$. Заметное сокращение расстояния между ароматическими слоями d_m и насыщенными фрагментами d_r для образца $ATCKB$ может указывать на то, что в полученных структурах меньше насыщенных фрагментов. Это согласуется с увеличением диаметра ароматических слоев (L_a) и также объясняется ароматизацией нафтеновых структурных фрагментов молекул.

Термическая обработка асфальтенов приводит к образованию большого количества нерастворимых в хлороформе твердых продуктов (карбены, карбоиды, кокс), доля которых в термоллизате может достигать 67% мас. и более.

На рис. 2 представлены дифрактограммы нерастворимых в хлороформе твердых продуктов термоллиза асфальтенов (TPT). На дифрактограммах TPT (рис. 2) в отличие от дифрактограмм асфальтенов (рис. 1) существенно снижается относительная интенсивность γ -полосы, а интенсивность полосы 002, наоборот, увеличивается, что указывает на существенное снижение доли насыщенных структур в TPT .

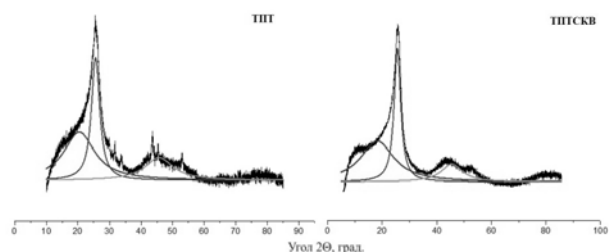


Рис. 2. Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для твердых продуктов термоллиза, полученных в СКВ ($TPTCKB$) и без воды (TPT)

Параметры макроструктуры нерастворимых в хлороформе твердых продуктов термоллиза асфальтенов рассчитанных по данным РФА представлены в табл. 2.

TPT , в отличие от исходных и остаточных асфальтенов, характеризуются меньшим значением среднего расстояния между ароматическими слоями (d_m), но большим количеством средних слоев в пачке (M), более высоким значением фактора ароматичности (f_a^{XRD}) и расстоянием между насыщенными структурами (d_r). Также для TPT в сравнении с ас-

фальтенами характерно более высокое значение доли атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a .

Таблица 2

Параметры макроструктуры твердых продуктов термоллиза

Обр.	d_m , Å	d_r , Å	L_c , Å	M	L_a , Å	N_a	f_a^{XRD}	φ_a
ТПТСКВ	3.48	6.10	27.52	8.90	18.63	6.99	0.39	0.30
ТПТ	3.48	5.53	25.72	8.39	16.18	6.07	0.40	0.30

*Примечание: $ТПТСКВ$ – нерастворимые в хлороформе твердые продукты термоллиза асфальтенов в среде СКВ; $ТПТ$ – нерастворимые в хлороформе твердые продукты термоллиза асфальтенов.

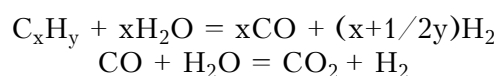
$ТПТСКВ$ (полученные при конверсии асфальтенов в СКВ) в сравнении с $ТПТ$, полученными при термоллизе без воды, характеризуются более высокими значениями d_r , L_a , L_c , что указывает на то, что СКВ влияет не только на выход $ТПТ$, но и на механизм их образования.

Особенности макроструктуры $ТПТ$ и $ТПТСКВ$ возможно объяснить деструкцией периферийных алкильных заместителей и мостиков, соединяющих структурные блоки асфальтенов. Одновременно при термоллизе протекает ароматизация нафтеновых структурных фрагментов и конденсация структурных блоков.

Для изучения поверхности $ТПТ$ использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исследование проводили на микроскопе JSM-6000 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

На рис. 3, 4 приведены электронные микрофотографии $ТПТ$ и $ТПТСКВ$. Морфология поверхности твердых продуктов в зависимости от условий термоллиза значительно отличается. При термоллизе в отсутствие воды $ТПТ$ характеризуется плотной структурой и «шероховатой» поверхностью без пор. $ТПТСКВ$ имеют пористую структуру со средним диаметром пор и пузырьков 20–50 μm . При этом внутри поры имеют гладкую поверхность.

Образование пор объясняется тем, что СКВ обладает хорошими растворяющими и диспергирующими свойствами, благодаря которым обеспечивается доступность воды не только на поверхности сырья. СКВ при данных условиях может участвовать в реакциях с образованием газообразных продуктов ²⁴:



Образовавшийся водород может препятствовать рекомбинации макрорадикалов, что сказывается на уменьшении выхода $ТПТСКВ$.

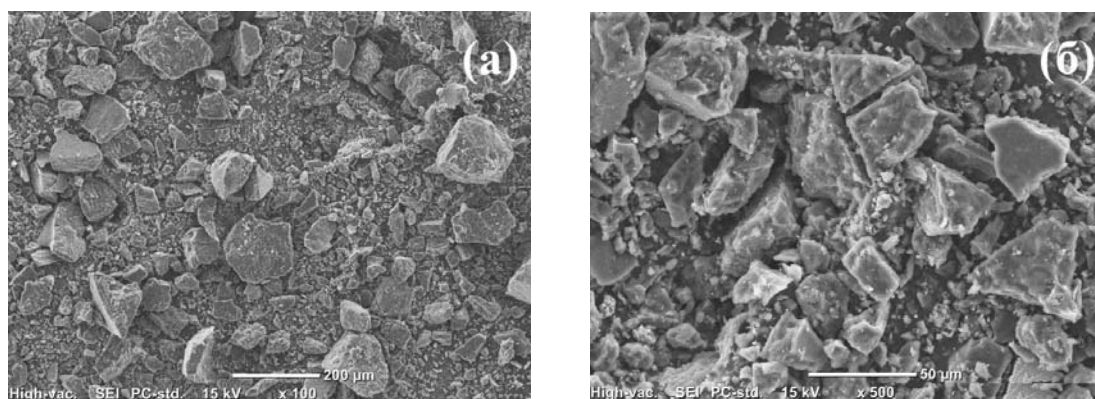


Рис. 3. Электронные микрофотографии нерастворимых в хлороформе **ТПТ**

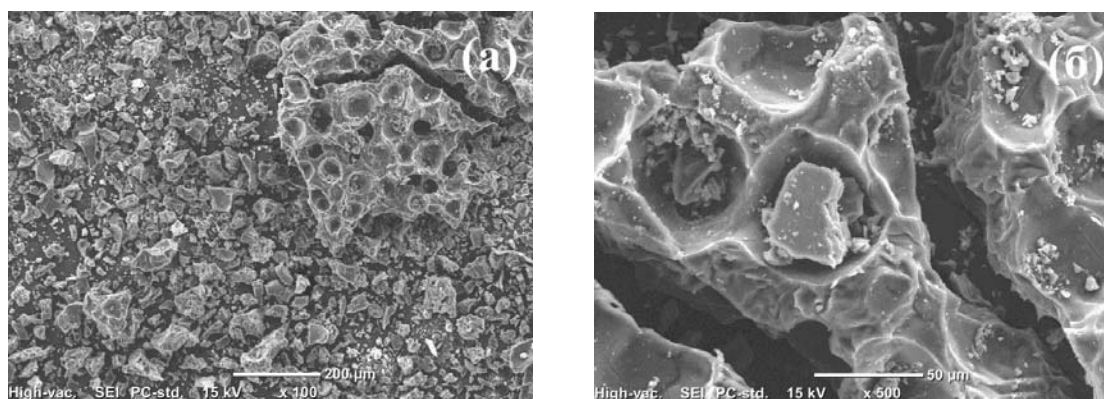


Рис. 4. Электронные микрофотографии нерастворимых в хлороформе **ТПТСКВ**

Литература

1. Ortiz-Moreno H. et al. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor // *Fuel*.— 2012.— Т.100.— С.186-192.
2. Speight J. G. New approaches to hydroprocessing // *Catalysis Today*.— 2004.— Т.98, №1-2.— С.55-60.
3. Zhang S. et al. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology // *Energy & Fuels*.— 2007.— Т.21, №6.— С.3057-3062.
4. Castaneda L. C., Munoz J. A. D., Ancheyta J. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // *Catalysis Today*.— 2014.— Т.220.— С.248-273.
5. Savage P. E. A perspective on catalysis in sub-and supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2009.— Т.47, №3.— С.407-414.
6. Timko M. T., Ghoniem A. F., Green W. H. Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2015.— Т.96.— С.114-123.
7. Kruse A., Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions // *The Journal of supercritical fluids*.— 2007.— Т.39, №3.— С.362-380.
8. Akiya N., Savage P. E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // *Chemical reviews*.— 2002.— Т.102, №8.— С.2725-2750.
9. Fedyeva O. N., Shatrova A. V., Vostrikov A. A. Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2014.— Т.95.— С.437-443.

References

1. Ortiz-Moreno H. et al. [Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor]. *Fuel*, 2012, vol.100, pp.186-192.
2. Speight J. G. [New approaches to hydroprocessing]. *Catalysis Today*, 2004, vol.98, no.1-2, pp.55-60.
3. Zhang S. et al. [A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology]. *Energy & Fuels*, 2007, vol.21, no.6, pp.3057-3062.
4. Castaneda L. C., Munoz J. A. D., Ancheyta J. [Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils]. *Catalysis Today*, 2014, vol.220, pp.248-273.
5. Savage P. E. [A perspective on catalysis in sub-and supercritical water]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, vol.47, no.3, pp.407-414.
6. Timko M. T., Ghoniem A. F., Green W. H. [Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, vol.96, pp.114-123.
7. Kruse A., Dinjus E. [Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions]. *The Journal of supercritical fluids*, 2007, vol.39, no.3, pp.362-380.
8. Akiya N., Savage P. E. [Roles of water for chemical reactions in high-temperature water]. *Chemical reviews*, 2002, vol.102, no.8, pp. 725-2750.
9. Fedyeva O. N., Shatrova A. V., Vostrikov A. A. [Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2014, vol.95, pp.437-443.

10. Caniaz R. O. et al. Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2019.— V.152.— P.104569.
11. Корзун Н.В., Магарил Р.З. Термические процессы переработки нефти.— М.: КДУ, 2008.— 96 с.
12. Kopytov M. A., Golovko A. K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process // *Petroleum Chemistry*.— 2017.— V.57, №1.— Pp.39-47.
13. Kopytov M. A. et al. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues // *Petroleum chemistry*.— 2013.— V.53, №1.— Pp.14-19.
14. Guo S. et al. Corrosion characteristics and mechanisms of typical Ni-based corrosion-resistant alloys in sub-and supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2020.— P.105138.
15. Sato T. et al. Effect of water density and air pressure on partial oxidation of bitumen in supercritical water // *Fuel*.— 2012.— V.95.— Pp.347-351.
16. Li N. et al. Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process // *Fuel*.— 2020.— V.278.— P.118331.
17. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S. J. Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: Impact of α -Fe₂O₃ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules // *Fuel*.— 2015.— V.159.— Pp.538-549.
18. Hosseinpour M., Ahmadi S. J., Fatemi S. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2016.— V.107.— Pp.278-285.
19. Антипенко В. Р., Гринько А. А. Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термолитиза смол и асфальтенов Усинской нефти // *Известия Томского политехнического университета*.— 2021.— Т.332, №4.— С.123-131.
20. AlHumaidan F. S. et al. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study // *Fuel*.— 2015.— V.150.— C.558-564.
21. Siddiqui M. N., Ali M. F., Shirokoff J. Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions // *Fuel*.— 2002.— V.81, №1.— Pp.51-58.
22. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. Hydrothermal transformations of asphaltenes // *Petroleum Chemistry*.— 2012.— V.52, №1.— Pp.5-14.
23. Антипенко В. Р., Федяева О. Н., Востриков А. А. Параметры макроструктуры наноагрегатов асфальтенов природного асфальтита и продуктов его конверсии в сверхкритической воде // *Нефтехимия*.— 2021.— Т.61, №4.— С.547-554.
24. Xiong Z. et al. Pyrolysis of the aromatic-poor and aromatic-rich fractions of bio-oil: Characterization of coke structure and elucidation of coke formation mechanism // *Applied Energy*.— 2019.— V.239.— Pp.981-990.
10. Caniaz R. O. et al. [Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, vol.152, pp.104569.
11. Korzun N.V., Magaril R.Z. *Termicheskie processy pererabotki nefti* [Thermal processes of oil refining]. Moscow, KDU Publ., 2008, 96 p.
12. Kopytov M. A., Golovko A. K. [Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process]. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol.57, no.1, pp.39-47.
13. Kopytov M. A. et al. [Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues]. *Petroleum chemistry*, 2013, vol.53, no.1, pp.14-19.
14. Guo S. et al. [Corrosion characteristics and mechanisms of typical Ni-based corrosion-resistant alloys in sub-and supercritical water]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, pp.105138.
15. Sato T. et al. [Effect of water density and air pressure on partial oxidation of bitumen in supercritical water]. *Fuel*, 2012, vol.95, pp.347-351.
16. Li N. et al. [Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process]. *Fuel*, 2020, vol.278, pp.118331.
17. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S. J. [Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: Impact of α -Fe₂O₃ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules]. *Fuel*, 2015, vol.159, pp.538-549.
18. Hosseinpour M., Ahmadi S. J., Fatemi S. [Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, vol.107, pp.278-285.
19. Antipenko V.R., Grinko A.A. *Parametry makrostruktury nerastvorimyykh produktov termoliza smol i asfal'tenov Usinskoy nefi* [Parameters of the macrostructure of insoluble products of thermolysis of resins and asphaltenes of Usinsk oil]. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2021, vol.332, no.4, pp.123-131.
20. AlHumaidan F. S. et al. [Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study]. *Fuel*, 2015, vol.150, pp.558-564.
21. Siddiqui M. N., Ali M. F., Shirokoff J. [Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions]. *Fuel*, 2002, vol.81, no.1, pp.51-58.
22. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. [Hydrothermal transformations of asphaltenes]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol.52, no.1, pp.5-14.
23. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. *Parametry makrostruktury nanoagregatov asfal'tenov prirodnogo asfal'tita i produktov ego konversii v sverhkriticheskoy vode* [Parameters of macrostructure of nano-aggregates of asphaltenes of natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water]. *Nefnekhimiya* [Petrochemistry], 2021, vol.61, no.4, pp.547-554.
24. Xiong Z. et al. [Pyrolysis of the aromatic-poor and aromatic-rich fractions of bio-oil: Characterization of coke structure and elucidation of coke formation mechanism]. *Applied Energy*, 2019, vol.239, pp.981-990.