

Научная статья

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/KhUR2025627

EDN: TTOTCQ

Влияние структуры низкомолекулярных азотистых оснований тяжелой нефти на состав и агрегативную устойчивость асфальтенов

Д. С. КОРНЕЕВ¹ ✉, А. С. САВЧЕНКО¹, Г. С. ПЕВНЕВА²

¹Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

²Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

E-mail: korneevds90@mail.ru ✉, lina_savchenko13@mail.ru, pevneva@ipc.tsc.ru

Аннотация

Исследовано влияние структуры низкомолекулярных азотистых оснований тяжелой нефти на состав и агрегативную устойчивость асфальтенов. В качестве объектов исследования использовались асфальтены тяжелой нефти Усинского месторождения, а также асфальтены модельных нефтяных систем с содержанием азота 1.0–3.0 мас. %, полученные смешением исходной нефти с хинолином и пиридином. Для определения состава и структуры асфальтенов использовались инфракрасная спектроскопия и элементный анализ. Анализ коллоидной стабильности асфальтенов проводился методом спектрофотометрии. Показано, что введение в тяжелую нефть азотистых оснований приводит к снижению содержания водорода с увеличением доли азота, что указывает на внедрение молекул пиридина и хинолина в надмолекулярную структуру асфальтенов. Основной причиной встраивания азотистых оснований в состав асфальтеновых агрегатов являются π -стекинг-взаимодействия ароматических колец. Установлено, что с увеличением содержания пиридина в составе асфальтенов их коллоидная стабильность, оцениваемая по времени начала седиментации, увеличивается в 1.5 раза, а степень ингибирования осадкообразования может достигать 90 % относительно асфальтенов исходной нефти. Наличие хинолина в составе асфальтенов, напротив, снижает время начала их агрегации в несколько раз, но при этом также способствует удержанию части агрегатов в коллоидном состоянии, в результате чего количество осадка уменьшается по сравнению с исходной нефтью.

Ключевые слова: тяжелая нефть, асфальтены, хинолин, пиридин, состав асфальтенов нефти, агрегативная устойчивость

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00302).

Для цитирования: Корнеев Д. С., Савченко А. С., Певнева Г. С. Влияние структуры низкомолекулярных азотистых оснований тяжелой нефти на состав и агрегативную устойчивость асфальтенов // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 1. С. 30–36. DOI: 10.15372/KhUR2025627. EDN: TTOTCQ.

Original article

Influence of the structure of low molecular weight nitrogenous bases in heavy oil on the composition and aggregative stability of asphaltenes

D. S. KORNEEV¹ , A. S. SAVCHENKO¹, G. S. PEVNEVA²¹Yugra State University, Khanty-Mansiysk, Russia²Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, RussiaE-mail: korneevds90@mail.ru , lina_savchenko13@mail.ru, pevneva@ipc.tsc.ru

Abstract

The influence of the structure of low molecular weight nitrogenous bases in heavy oil on the composition and aggregative stability of asphaltenes has been studied. The objects of investigation were asphaltenes of heavy oil from the Usinsk field, as well as asphaltenes of model petroleum systems with nitrogen content 1.0–3.0 wt%, obtained by mixing the original oil with quinoline and pyridine. IR spectroscopy and elemental analysis were used to determine the composition and structure of asphaltenes. The colloidal stability of asphaltenes was analysed by spectrophotometry. It is shown that the introduction of nitrogenous bases into heavy oil leads to a decrease in hydrogen content with an increase in the proportion of nitrogen, which points to the incorporation of pyridine and quinoline molecules into the supramolecular structure of asphaltenes. The main reason for the incorporation of nitrogenous bases into asphaltene aggregates is the π -stacking interactions of aromatic rings. The colloidal stability of asphaltenes, assessed as the time of sedimentation onset, is determined to increase by a factor of 1.5, with an increase in pyridine content, and the degree of sedimentation inhibition can reach 90 % with respect to asphaltenes in the original oil. On the contrary, the presence of quinoline in asphaltenes causes a several-fold decrease in the time of their aggregation onset, but it also promotes detention of a part of aggregates in the colloid state, which results in a decrease in the amount of precipitate in comparison with original oil.

Keywords: heavy oil, asphaltenes, quinoline, pyridine, composition of oil asphaltenes, aggregative stability

ВВЕДЕНИЕ

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные соединения нефти, нерастворимые в *n*-алканах, характеризующиеся высоким содержанием нефтеноароматических структур, гетероэлементов и металлов [1–3]. В силу сложного строения и химической природы асфальтеновые молекулы склонны к самоассоциации с образованием надмолекулярных частиц различной дисперсности [4]. Это обуславливает проблемы добычи и транспортировки тяжелого углеводородного сырья, в том числе закупоривание нефтеносных коллекторов и аномальное повышение вязкости флюида [5, 6]. Разработка эффективных способов снижения агрегации асфальтенов требует глубокого комплексного изучения закономерностей их супрамолекулярной сборки. Считается, что основными межмолекулярными взаимодействиями, ответственными за образование агре-

гатов, выступают π - π -взаимодействия ароматических фрагментов и силы Ван-дер-Ваальса [7]. Также определенный вклад в процессы агрегации асфальтенов могут вносить кислотно-основные взаимодействия, водородные связи, образование комплексов металлов [8]. Однако до сих пор остается открытым вопрос влияния различных гетероатомных фрагментов в структуре компонентов нефтяных дисперсных систем на их коллоидную стабильность и скорость образования асфальтеновых агрегатов [9, 10]. Существуют противоречивые выводы исследований, согласно которым наличие гетероатомов в структуре асфальтенов может в значительной степени способствовать их агрегации [11], либо вовсе не оказывать влияния на формирование надмолекулярных структур [12]. Учитывая, что крупные ароматические системы могут служить ядром асфальтеновых агрегатов, важное значение приобретает химическая природа ге-

тероциклов и их влияние на процессы агрегации и осаждения асфальтенов. Наибольший интерес представляют азотистые основания нефти (гомологи пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолинов), склонные к межмолекулярным взаимодействиям [13–15]. Добавление в сырую нефть концентратов высокомолекулярных азотистых оснований способствует формированию первичных асфальтеновых кластеров с рыхлой разупорядоченной структурой, что повышает массовую долю асфальтенов в нефтяной системе [16, 17]. Использование хинолина в качестве дополнительного модельного компонента дисперсионной среды снижает коллоидную стабильность нефти за счет ускорения седиментации асфальтенов [18]. Однако остается неизученным влияние химической природы низкомолекулярных азотистых оснований как компонентов нефтяной дисперсионной среды на состав и агрегативную устойчивость асфальтенов тяжелых нефтей.

Цель работы – оценка влияния структуры низкомолекулярных азотистых оснований (пиридин, хинолин) тяжелой нефти на состав и агрегативную устойчивость асфальтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались асфальтены тяжелой высоковязкой высокосернистой нефти Усинского месторождения (Республика Коми, Россия), а также модельные нефтяные системы с содержанием азота от 1.0 до 3.0 мас. %. Характеристика исходной усинской нефти приведена в табл. 1. Приготовление модельных нефтяных систем проводилось путем смешения исходной усинской нефти с хинолином или пиридином (серии образцов НХ_a и НП_a , где a – массовая доля азота из хинолина и пиридина соответственно). Полученные смеси гомогенизировались с использованием магнитной мешалки при температуре 40 °С в течение 8 ч.

Выделение асфальтенов из исходной ($A_{\text{исх}}$) и модельных нефтяных систем (АНХ_a и АНП_a – асфальтены из нефтяных смесей с хинолином и пиридином соответственно) проводилось по

стандартной методике. Для определения содержания асфальтенов нефтяные системы растворялись в 40-кратном избытке n -гексана, раствор выдерживался в темном месте в течение 24 ч. Затем раствор фильтровался через бумажный фильтр, на котором оставался асфальтеновый осадок. Асфальтены в фильтре помещались в аппарат Сокслета и очищались от осаждаемых мальтенов n -гексаном в течение 18 ч до обесцвечивания растворителя в аппарате. Далее асфальтены количественно извлекались из фильтра хлороформом и сушились до постоянной массы при температуре 50 °С.

ИК-спектры регистрировались с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФТ-801 (СИМЕКС, Россия) в диапазоне 4000–500 см^{-1} . Для анализа твердофазных образцов (смола и асфальтены) применялась приставка зеркального и диффузного отражения PRIZE (того же производителя) в режиме регистрации спектров двойного прохождения излучения через микрообразец, раскатанный на зеркальной подложке. Число сканов в одном испытании – 25. Обработка спектров проводилась в прилагаемом к оборудованию программном обеспечении Zair 3.5.

Элементный состав исходной нефти, а также асфальтенов, выделенных и исследуемых нефтяных систем, определялся с использованием СНNS-анализатора Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) методом прямого сжигания при температуре 1200 °С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности. Предел обнаружения элемента – 0.01 мас. %.

Агрегативная устойчивость асфальтенов исследовалась спектрофотометрическим методом с использованием прибора Lambda 950 (Perkin Elmer, США). Раствор образца асфальтенов в хлороформе с концентрацией 1.0 мас. % смешивался в кювете с n -гексаном в соотношении 1 : 5, после чего мгновенно производилась фиксация изменения оптической плотности. Анализ проводился в течение 7200 с (шаг 5 с). Толщина кюветы – 10 мм, длина волны – 620 нм.

ТАБЛИЦА 1

Элементный состав и физико-химические свойства нефти Усинского месторождения

Содержание элементов, мас. %					Плотность при 20 °С, $\text{кг}/\text{м}^3$	Вязкость при 20 °С, $\text{мм}^2/\text{с}$
С	Н	N	S	O		
84.94	11.98	0.63	1.98	0.47	966.7	3852.4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным табл. 2 видно, что добавление в тяжелую нефть низкомолекулярных азотистых оснований приводит к снижению содержания в них асфальтеновых веществ. Так, с увеличением в нефтяных системах содержания азота до 3.0 мас. % доля асфальтенов снижается на 3–3.5 мас. %. Следует отметить, что в модельных нефтяных системах на основе пиридина содержание асфальтенов на 0.5–1 мас. % ниже, чем в соответствующих модельных смесях нефти, приготовленных с использованием хинолина. С одной стороны, снижение содержания асфальтенов в нефтяных системах обусловлено их разбавлением низкомолекулярными азотистыми основаниями. С другой стороны, пиридин, хинолин и их производные как компоненты дисперсионной среды способны активно участвовать в процессах формирования асфальтеновых агрегатов, тем самым оказывая влияние на количество образующегося осадка, а также состав и структуру асфальтенов. Результаты определения содержания асфальтенов в модельных нефтяных системах свидетельствуют о лучшей способности пиридина ингибировать седиментацию асфальтенов по сравнению с хинолином.

Методом ИК-спектроскопии проведена первичная оценка структуры асфальтенов, выделенных из нефтяных систем с различным содержанием азотистых соединений. На рис. 1 представлены ИК-спектры асфальтенов исходной усинской нефти и асфальтенов, выделенных из НП₃ и НХ₃. Анализ полученных данных показал, что представленные спектры практически идентичны и характеризуются классическим для нефтяных асфальтенов набором полос поглощения. Таким образом, по данным ИК-спектроскопии, не обнаружено изменений структурных параметров асфальтенов в результате

ТАБЛИЦА 2

Содержание асфальтенов в нефти Усинского месторождения и модельных нефтяных системах, мас. %

Нефть исходная	НП ₁	НП ₂	НП ₃	НХ ₁	НХ ₂	НХ ₃
11.6	9.9	9.0	8.2	10.9	9.9	8.7

Примечание. НП₁, НП₂, НП₃ – смеси исходной нефти с добавками пиридина; НХ₁, НХ₂, НХ₃ – с добавками хинолина, содержащими 1, 2 и 3 % азота соответственно.

добавления низкомолекулярных азотистых оснований в нефть Усинского месторождения.

Однако по данным элементного анализа асфальтенов, представленным в табл. 3, видно, что введение в нефть азотистых оснований приводит к изменению состава асфальтеновых агрегатов. В первую очередь, это выражается снижением содержания водорода на 0.20–0.25 мас. %, сопровождающееся увеличением доли азота на 0.10–0.80 мас. %. Такие изменения элементного состава однозначно указывают на то, что используемые в работе азотистые основания ароматической природы встраиваются в надмолекулярную структуру асфальтенов. При этом с увеличением в модельных нефтяных системах содержания азота возрастает степень вовлечения азотистых оснований в процессы агрегации асфальтенов. Кроме того, изменение элементного состава асфальтенов указывает на то, что хинолин в значительной степени соосаждается с асфальтеновой фракцией при ее выделении из нефти, тогда как пиридин менее активно внедряется в надмолекулярную структуру асфальтенов. Следовательно, ключевым фактором, определяющим эффективность взаимодействия высокомолекулярных соединений нефти с азотистыми основаниями ароматической природы, является развитость их системы π -сопряжения. Таким образом, важнейшую роль во встраивании азотистых оснований в структуру асфальтеновых агрегатов играют π -стекинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами, а не донорно-акцепторные связи, проявляющиеся за счет неспаренных электронов атома азота.

Сопоставительный анализ агрегативной устойчивости асфальтенов усинской нефти и модельных нефтяных систем на основе низкомолекулярных азотистых оснований указывает на способность молекул пиридина в значительной

ТАБЛИЦА 3

Элементный состав асфальтенов, мас. %

Элемент	Образец						
	А _{исх.}	АНП ₁	АНП ₂	АНП ₃	АНХ ₁	АНХ ₂	АНХ ₃
C	82.96	82.54	83.04	82.94	82.89	82.82	82.91
H	7.90	7.66	7.70	7.68	7.81	7.72	7.65
N	1.48	1.56	1.57	1.59	1.62	2.04	2.29
S	3.81	3.83	3.84	3.85	3.76	3.69	3.60

Примечание. А_{исх.} – асфальтены, выделенные из усинской нефти и ее смесей с добавками пиридина (АНП₁, АНП₂, АНП₃) и хинолина (АНХ₁, АНХ₂, АНХ₃), содержащими 1, 2 и 3 % азота соответственно.

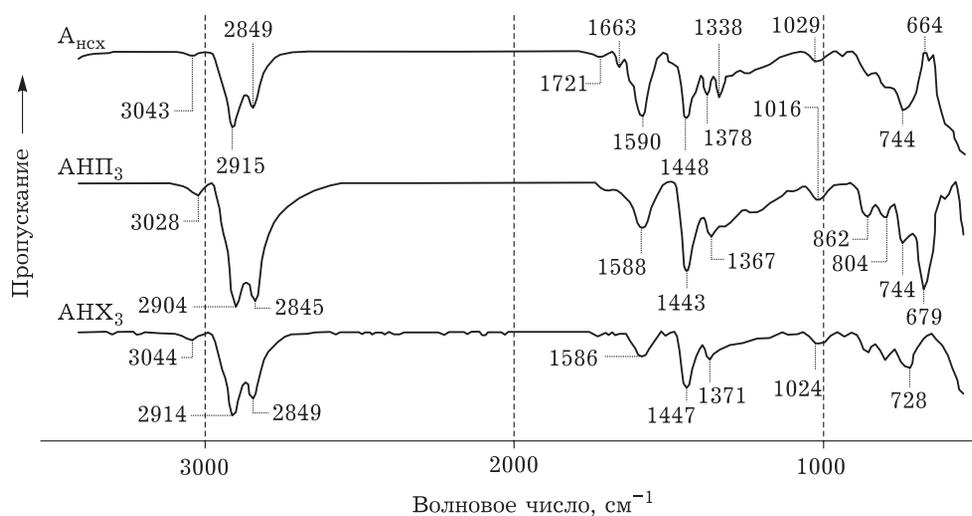


Рис. 1. ИК-спектры асфальтенов исходной нефти Усинского месторождения ($A_{исх}$) и модельных нефтяных систем с пиридином ($АНП_3$) и хинолином ($АНХ_3$), содержащих 3 мас. % азота.

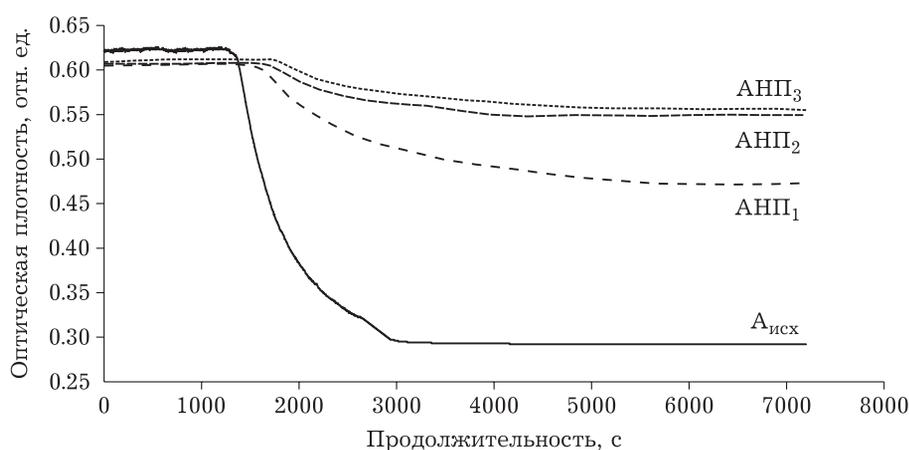


Рис. 2. Агрегативная устойчивость асфальтенов нефти Усинского месторождения ($A_{исх}$) и модельных нефтяных систем на основе пиридина ($АНП$), содержащих 1, 2 или 3 % азота.

степени ингибировать процессы агрегации и седиментации асфальтенов (рис. 2). Так, процесс осаждения $АНП_3$ начинается в 1.5 раза позже, чем осаждение асфальтенов исходной усинской нефти. С увеличением содержания основного азота (молекул пиридина) в составе асфальтенов скорость седиментации надмолекулярных структур снижается. По графическому выражению показателей оптической плотности растворов асфальтенов на заключительном этапе осаждения (при выходе кривых седиментации на плато) можно косвенно оценить относительное количество асфальтенового вещества, которое осталось в растворе в стабильном состоянии. На основании данного подхода было установлено, что наличие пиридина в составе асфальтенов позволяет ингибировать их осадкообразование на 90 %. При этом параметры агрегации $АНП_2$

и $АНП_3$ очень схожи, что указывает на некий порог эффективной концентрации пиридина в составе асфальтенов, выше которого степень ингибирования осадкообразования меняется незначительно.

Присутствие в составе асфальтеновой фракции хинолина, напротив, снижает их коллоидную стабильность, повышает скорость агрегации и уменьшает время начала осаждения (рис. 3). При этом с увеличением в асфальтенах содержания основного азота (хинолина) их агрегативная устойчивость значительно снижается. Так, начало седиментации $АНХ_3$ наблюдается в 5 раз быстрее исходных асфальтенов. Несмотря на это следует отметить, что повышенное содержание в асфальтенах соосажденного хинолина позволяет ингибировать их седиментацию и поддерживать небольшую часть асфальтенов в ста-

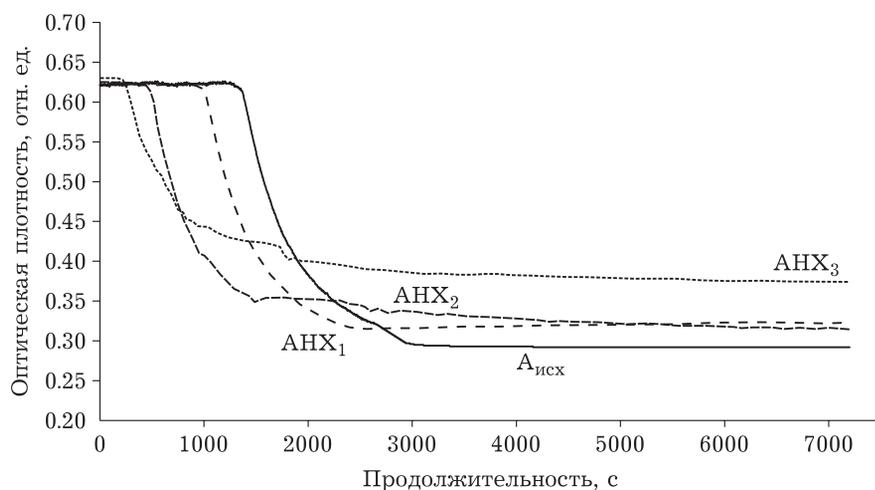


Рис. 3. Агрегативная устойчивость асфальтенов нефти Усинского месторождения ($A_{исх}$) и модельных нефтяных систем на основе хинолина (АНХ), содержащих 1, 2 или 3 % азота.

бильном состоянии, что отчетливо видно на примере кривых седиментации $АНХ_2$ и $АНХ_3$. Таким образом, хинолин обладает двойственным эффектом: снижает время начала агрегации асфальтенов, но при этом также уменьшает количество осажденных агрегатов, поскольку часть асфальтенов остается в коллоидах нефти.

Сравнивая близкие по содержанию азота (азотистых оснований) $АНП_3$ и $АНХ_1$, можно сделать вывод о том, что развитость системы π -сопряжения азотистых оснований определяет направленность их влияния на процессы образования надмолекулярных структур асфальтенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования установлено, что добавление в нефтяную систему низкомолекулярных азотистых оснований (пиридин, хинолин) способствует снижению содержания асфальтенов как за счет разбавления дисперсионной среды, так и благодаря участию азотистых соединений в процессах формирования надмолекулярных структур. Показано, что введение в нефть азотистых оснований до 3 мас. % азота приводит к изменению элементного состава асфальтенов: содержание водорода снижается на 0.20–0.25 мас. %, доля азота увеличивается на 0.10–0.80 мас. %, что подтверждает вовлечение пиридина и хинолина в надмолекулярную структуру асфальтенов. Ключевым фактором, определяющим степень внедрения азотистых оснований в структуру асфальтеновых агрегатов, выступают π -стекинг-взаимодействия (развитость системы π -сопряжения ароматических

колец), а не донорно-акцепторные взаимодействия, к которым склонны азоторганические соединения. С увеличением содержания пиридина в составе асфальтенов их коллоидная стабильность увеличивается в 1.5 раза, а степень ингибирования осадкообразования может достигать 90 % относительно асфальтенов исходной нефти. Наличие хинолина в составе асфальтенов, напротив, снижает время начала их агрегации в несколько раз, но при этом также уменьшается количество осажденных агрегатов, что косвенно показывает различное влияние хинолина на разные фракции асфальтенов.

Таким образом, установлено, что моноароматические азотистые основания (пиридин) нефтяных дисперсных систем являются ингибиторами агрегации асфальтенов, тогда как азоторганические основания с двумя (хинолин) и более ароматическими циклами ускоряют процессы агрегации асфальтенов, но могут обладать двойственным эффектом в зависимости от состава и структуры асфальтеновой фракции.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы для разработки ингибиторов образования асфальтеновсодержащих отложений. В частности, пиридин может использоваться как эффективный компонент химических композиций для предотвращения седиментации асфальтенов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Salenzadeh M., Husein M. M., Ghotbi C., Dabir B., Taghikhani V. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions // Fuel. 2022. Vol. 324, Part A. Art. 124525.

2. Shuler B., Meyer G., Peña D., Mullins O. C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltene by atomic force microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, No. 31. P. 9870–9876.
3. Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56, № 1. С. 13–18.
4. McKenna A. M., Donald L. J., Fitzsimmons J. E., Juyal P., Spicer V., Standing K. G., Marshall A. G., Rodgers R. P. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation // *Energy Fuels.* 2013. Vol. 27, No. 3. P. 1246–1256.
5. Li X., Chi P., Guo X., Sun Q. Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity // *Fuel.* 2019. Vol. 255. Art. 115825.
6. Javanbakht G., Sedghi M., Welch W. R. W., Goual L., Hoepfner M. P. Molecular polydispersity improves prediction of asphaltene aggregation // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 256. P. 382–394.
7. Mullins O. C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A. E., Barré L., Andrews A. B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkovicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R. M., Edwards J., Zare R. N. Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model // *Energy Fuels.* 2012. Vol. 26, No. 7. P. 3986–4003.
8. Gray M. R., Tykwinski R. R., Stryker J. M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltene // *Energy Fuels.* 2011. Vol. 25, No. 7. P. 3125–3134.
9. Silva H. S., Sodero A. C. R., Bouyssiére B., Carrier H., Korb J.-P., Alfara A., Vallverdu G., Bégué D., Baraille I. Molecular dynamics study of nano-aggregation in asphaltene mixtures: effects of the N, O, and S heteroatoms // *Energy Fuels.* 2016. Vol. 30, No. 7. P. 5656–5664.
10. Sodero A. C. R., Silva H. S., Level P. G., Bouyssiére B., Korb J.-P., Carrier H., Baraille I., Bégué D. Investigation of the effect of sulfur heteroatom on asphaltene aggregation // *Energy Fuels.* 2016. Vol. 30, No. 6. P. 4758–4766.
11. Ekramipoooya A., Valadi F. M., Farisabadi A., Gholami M. R. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 334. Art. 116109.
12. Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics // *J. Phys. Chem. B.* 2013. Vol. 117, No. 18. P. 5765–5776.
13. Аюрова А. М., Герасимова Н. Н. Азоторганические основания высокопарафинистой нефти и полученного из нее асфальтосмолопарафинового отложения // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2017. Т. 25, № 3. С. 343–349.
14. Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Resins and asphaltene of light and heavy oils: their composition and structure // *Energy Fuels.* 2019. Vol. 33, No. 9. P. 7971–7982.
15. Герасимова Н. Н., Классен А. С., Мин Р. С., Сагаченко Т. А. Азотсодержащие основания смол тяжелой нефти Усинского месторождения // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2016. Т. 24, № 6. С. 739–744.
16. Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Влияние азотистых соединений нефти на образование агрегатов асфальтенов // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2016. Т. 327, № 3. С. 119–126.
17. Ларичев Ю. В., Коваленко Е. Ю., Мартынов О. Н. Влияние азотсодержащих оснований на строение первичных кластеров асфальтенов и динамику процесса агрегации тяжелых фракций нефти // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59, № 6. С. 638–644.
18. Корнеев Д. С., Певнева Г. С. Изменение состава и коллоидной стабильности тяжелой нефти в присутствии хинолина // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2023. Т. 31, № 4. С. 401–406.

Поступила в редакцию 16.01.2024

Одобрена после рецензирования 02.05.2024

Принята к публикации 07.05.2024