

Научная статья

УДК 665.6.033.28:551.73

DOI: 10.15372/KhUR2025645

EDN: FQBTRH

Особенности структуры асфальтенов тяжелых нефтей из отложений палеозойского комплекса Волго-Уральской и Тимано-Печорской нефтегазоносных провинций

Е. Ю. КОВАЛЕНКО¹, Т. В. ЧЕШКОВА¹, К. А. ЧЕРЕДНИЧЕНКО², Т. А. САГАЧЕНКО¹, Р. С. МИН¹¹Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия²Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru, chtv12@mail.ru, Cherednichenko.k@gubkin.ru, dissovet@ipc.tsc.ru, rsm@ipc.tsc.ru

Аннотация

С использованием комплекса физико-химических методов (электронная микроскопия, спектроскопия протонного магнитного резонанса, рентгенофазовый анализ, химическая деструкция, хромато-масс-спектрометрия) изучена структурная организация и химический состав асфальтенов тяжелых нефтей из отложений палеозойского комплекса Волго-Уральской и Тимано-Печорской нефтегазоносных провинций. Показано, что для асфальтенов нефтей пермокарбоновой и девонской залежей, в отличие от асфальтенов пермской нефти, имеющих гладкую поверхность, характерны рыхлая и пористая поверхность и более мелкие размеры наноагрегатов, которые образуют беспорядочную запутанную структуру, обусловленную наличием развитого алкильного обрамления, затрудняющего укладку ароматических листов. Кристаллиты наноагрегатов асфальтенов тяжелых нефтей имеют схожие значения параметров, характеризующих толщину, средний диаметр и количество ароматических слоев в их пачечном ядре, а также расстояние между ароматическими слоями и насыщенными фрагментами. Установлено, что усредненная молекула асфальтенов пермской нефти обладает большими размерами, обусловленными повышенным содержанием ароматических и нафтеновых циклов в нафтеноароматической системе. Особенностью структуры асфальтеновых компонентов нефтей девонской залежи является более развитое алкильное обрамление. В структуре асфальтенов тяжелых нефтей присутствуют фрагменты, связанные через сульфидные, эфирные, метиленовые и полиметиленовые мостики. Среди них установлены ациклические, моно- и полициклические нафтеновые и ароматические углеводороды, а также серо- и кислородсодержащие соединения. Одни и те же представители “серосвязанных” и “эфиросвязанных” насыщенных и ароматических углеводородов в структуре молекул асфальтенов тяжелых нефтей имеют сходный состав, но различаются по молекулярно-массовому распределению. Результаты проведенного исследования расширяют представления о строении асфальтенов тяжелых нефтей, которые могут быть использованы для моделирования их структуры при создании новых управляемых способов переработки углеводородного сырья.

Ключевые слова: тяжелые нефти, асфальтены, морфология, структурно-групповые характеристики, химическая деструкция

Финансирование: работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031200185-6).

Благодарности: исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН (приборы Bruker D8 Discover, ЯМР-Фурье Bruker AVANCE AV 400 и Thermo Scientific DFS) и Центра коллективного пользования “Нанотех” ИФПМ СО РАН (прибор Karl Zeiss LEO EVO 50); авторы благодарят сотрудников ИХН СО РАН к. х. н. Кадычагова П. Б. за регистрацию хромато-масс-спектров, к. х. н. Огородникова В. Д. за регистрацию ЯМР ^1H спектров, Перевезенцева С. А. за регистрацию дифрактограмм, Томсон Г. А. за определение элементного состава образцов, Ильину А. А. за определение микроэлементного состава образцов.

Для цитирования: Коваленко Е. Ю., Чешкова Т. В., Чередниченко К. А., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Особенности структуры асфальтенов тяжелых нефтей из отложений палеозойского комплекса Волго-Уральской и Тимано-Печорской нефтегазоносных провинций // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 2. С. 216–231. DOI: 10.15372/KhUR2025645. EDN: FQBTPH.

Original article

Structural features of asphaltenes in heavy oils from the sediments of the Paleozoic complex of the Volga-Ural and Timan-Pechora oil and gas provinces

E. YU. KOVALENKO¹, T. V. CHESKOVA¹, K. A. CHEREDNICHENKO², T. A. SAGACHENKO¹, R. S. MIN¹

¹*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

²*Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russia*

E-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru, chtv12@mail.ru, Cherednichenko.k@gubkin.ru, dissovet@ipc.tsc.ru, rsm@ipc.tsc.ru

Abstract

The structural organisation and chemical composition of asphaltenes of heavy oils from the sediments of the Paleozoic complex of the Volga-Ural and Timan-Pechora oil and gas provinces are studied using a mix of physicochemical research methods (electron microscopy, proton magnetic resonance spectroscopy, X-ray diffraction, chemical destruction, and combined gas chromatography-mass spectrometry). It is shown that the asphaltenes of oils from the Permian-Carboniferous and Devonian sediments, unlike the asphaltenes of Permian oil with their smooth surface, are characterised by a loose and porous surface, and smaller sizes of nanoaggregates forming a disordered tangled structure caused by the presence of a branched alkyl chain configuration, which hinders aromatic sheets stacking. The crystallites of asphaltene nanoaggregates of heavy oils are characterised by similar thickness, average diameter, and number of aromatic layers in their cluster core, as well as the distance between the aromatic layers and saturated fragments. It has also been determined that the mean molecule of asphaltenes of the Permian oil is larger in size due to the high content of aromatic and naphthenic cycles in the naphthenoaromatic system. A structural feature of the asphaltene components of Devonian oils is a more branched alkyl chain configuration. The structure of the asphaltenes of heavy oils includes fragments linked through sulphide, ether, methylene and polymethylene bridges. Among them, acyclic, mono- and polycyclic naphthenic and aromatic hydrocarbons, as well as sulphur- and oxygen-containing compounds have been identified. The same representatives of sulphur-bound and ether-bound saturated and aromatic hydrocarbons in the structure of asphaltene molecules of heavy oils are similar in composition, but differ from each other in molecular mass distribution. The results of the investigation expand our understanding of the structure of asphaltenes of heavy oils, which may be used to model their structure for developing new controlled methods for processing hydrocarbon raw materials.

Keywords: heavy oils, asphaltenes, morphology, structural-group characteristics, chemical destruction

ВВЕДЕНИЕ

Разработка инновационных технических решений рационального использования тяжелых нефтей, на долю которых в настоящее время приходится до 70 % от общих запасов жидких углеводородов [1, 2], в значительной степени зависит от получения и обобщения информации об их химической природе и свойствах. В рамках таких исследований особый интерес представляют работы по изучению состава и структуры молекул асфальтеновых веществ – наиболее сложно построенных компонентов нефтяной дисперсной системы. По современным представлениям, асфальтены в нефтях образуют сложные структурные единицы и находятся в виде супрамолекулярных структур различных иерархий. Согласно [3], асфальтены существуют в виде отдельных молекул, наноагрегатов и кластеров. Молекулярная единица асфальтенов состоит из нафтеноароматического образования, обрамленного алкильными заместителями. Такие молекулярные единицы склонны беспорядочно самособиаться с образованием наноагрегатов и кластеров, которые могут существовать в виде стабильных мицелл в нефтяных системах [3–5]. Анализ и знание молекулярной структуры асфальтенов необходимы для оптимизации использования ресурсов тяжелого углеводородного сырья, так как направленность их превращений в термических и термokatалитических процессах во многом определяют глубину переработки такого сырья и качество получаемых нефтепродуктов [6, 7].

В последние несколько десятилетий появилось большое количество публикаций, посвященных анализу состава, строения, образования наноагрегатов нефтяных асфальтенов и их влиянию на свойства нефтяных дисперсных систем [6–11]. Используемые в работах аналитические методы включают элементный и микроэлементный анализ [11–14], сканирующую (СЭМ) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) с высоким разрешением [7, 12–16], рентгенофазовый анализ (РФА) [4, 7, 11–14, 16–20], ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [7, 11, 13, 14, 17, 18, 20–25], инфракрасную спектроскопию (ИК) [11–14, 16, 20, 25], различные варианты масс-спектрометрии высокого разрешения [25–29] и селективную химическую деструкцию [30–36]. Применение этих методов позволяет: определить молекулярную массу асфальтенов, содержание элементов в их составе; получить информацию о пространственной организации макромолекул асфальте-

нов [15, 21, 22, 25, 37] и о геометрических размерах и количественном содержании квазикристаллических пачечных образований в их структуре [13, 14, 17–20]; установить основные параметры распределения атомов водорода в различных структурных фрагментах молекул асфальтенов [17, 21–23, 37]; оценить общие размеры и степень ароматичности их молекул; определить число ароматических и нафтеновых колец в их нафтеноароматической системе и среднее число атомов углерода в боковых алкильных заместителях [24, 33, 38–40]; получить представление о наличии и качественном составе фрагментов, связанных через сульфидные, эфирные, метиленовые и полиметиленовые мостики [30–36]. Аналитические методы, применяемые для характеристики асфальтенов, использовались главным образом отдельно или в тандеме, что не позволяет получить общей картины о надмолекулярной и молекулярной структуре асфальтеновых компонентов.

Цель настоящей работы – исследование трехуровневой структуры макромолекул асфальтенов тяжелых нефтей с использованием комплекса физико-химических методов анализа для получения информации о морфологии поверхности и размерах наноагрегированных молекул асфальтенов, о параметрах макроструктуры надмолекулярных образований, о структурно-групповых характеристиках усредненных молекул асфальтенов, о наличии и составе фрагментов, связанных в их структуре посредством сульфидных, эфирных, метиленовых и полиметиленовых мостиков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использованы следующие растворители: *n*-гексан, *n*-гептан, бензол, толуол, хлороформ, тетрагидрофуран, тетрахлорметан, ацетонитрил (99.9 %) – Экос-1, Россия; метанол и этанол (99.9 %) – Вектон, Россия; тетрагидроборат натрия (NaBH_4 , 98 %) и алюмогидрид лития (LiAlH_4 , 97 %) – ABCR GmbH & Co KG, Германия; трибромид бора (BBr_3 , 99 %) – ABCR Organics, Германия; комплекс трифторида бора (BF_3) в метаноле ($\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_3\text{O}_2$, 15 %) – Merck KGaA, Германия; метапериодат натрия (NaIO_4 , 99 %) – Acros Organics, Индия), хлорид рутения(III) ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 40 %) – Alfa Aesar China Chemical, Китай; хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – Экотек,

Россия. Силикагель АСК (0.25–0.50 мм) приобретен у компании Hong Kong Chemical Corp., Китай; силикагель для хроматографии L (100/160) – у Lachema, Чехия.

Объекты исследования

Объектами исследования выбраны асфальтены (А) тяжелых палеозойских нефтей месторождений Ашальчинское (образец I, $\rho = 978 \text{ кг/м}^3$), Усинское (образец II, $\rho = 972 \text{ кг/м}^3$) и Нурлатское (образец III, $\rho = 964 \text{ кг/м}^3$), расположенных на территории Волго-Уральской (I и III) и Тимано-Печорской (II) нефтегазоносных провинций (НГП). Образцы нефтей отобраны из пермской (I), пермокарбоновой (II) и девонской (III) залежей и различаются по содержанию компонентов и гетероатомов (табл. 1). Внимание к нефтям данных месторождений обусловлено тем, что в настоящее время на них ведется стабильная добыча жидких углеводородов.

Методики исследования

Асфальтены выделяли из нефтей путем осаждения 40-кратным (по объему) избытком *n*-гексана. Смесь выдерживали в течение 12 ч. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, помещали в бумажный картридж и экстрагировали *n*-гексаном в аппарате Сокслета в течение 16–18 ч для удаления соосажденных смол и углеводородов. Асфальтены вымывали из картриджа толуолом, растворитель отгоняли.

Химическую деструкцию связей углерод–сера в сульфидах и углерод–кислород в простых и сложных эфирах осуществляли с помощью бориды никеля и трибромида бора по методике, описанной в [33]. Для окислительной деструкции атомов углерода ароматического кольца (C_a) в молекулах А использовали реакцию, катализируемую ионами рутения (Ru ion catalyzed oxidation, RICO) [36]. Состав продуктов разрушения $-C-S-$, $-C-O-$ мостиков и C_a в структуре А анализировали методом хромато–масс–спектрометрии (ГХ–МС).

Методы исследования

Элементный состав образцов определяли на автоматическом анализаторе Vario EL Cube.

Содержание микроэлементов определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП–АЭС) на спектрометре Thermo Scientific iCAP 6500 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) с приставкой ISOMIST. Подготовка образцов к анализу заключалась в высокотемпературном (210 °C) разложении А в смеси азотной и соляной кислот в микроволновой системе MARS 6 (СЕМ, США). В качестве внутреннего стандарта использовали Sc.

Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых А выполнен на дифрактометре Bruker D8 Discover (Германия, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), оборудованном 2D детектором. Дифракционные картины ($2\theta = 5\text{--}80^\circ$) регистрировались при комнатной температуре. На основе полученных дифрактограмм с использованием пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2 были рассчитаны следующие параметры кристаллитов наноагрегатов изученных А: d_m – расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке; d_r – расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алкильными цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках; L_a – средний диаметр ароматического слоя; L_c – средняя высота пачки ароматических слоев; M – число ароматических слоев в пачке; N_a – среднее число ароматических колец в слое, f_a – степень ароматичности молекул асфальтенов; φ_a – доля атомов углерода в пачечных структурах [41–43].

СЭМ-исследования А проведены на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 (Karl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 30 кВ в токе пучка 0.2 нА с фокусным расстоянием 17.2 мм и возможностью увеличения от $\times 100$ до $\times 1000$. Длительность съемки – 3 ч. Для элементного анализа поверхности образцов ис-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика тяжелых нефтей из отложений палеозойского комплекса

Образец	Возраст вмещающих отложений	Содержание в нефти, мас. %					
		Асфальтены	Смолы	Масла	S	N	O
Нефть I	Пермь, Р	6.40	18.39	75.21	3.89	0.67	1.51
Нефть II	Пермь–карбон, Р–С	7.60	19.10	62.51	1.98	0.62	3.24
Нефть III	Девон, D	11.09	25.04	63.87	4.70	0.73	0.33

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические характеристики
и средние структурные параметры
асфальтенов (А) тяжелых нефтей [40]

Показатель	А нефти I	А нефти II	А нефти III
Массовая доля, %	6.4	7.6	11.1
Молекулярная масса, а.е.м.	1655	1405	1226
H/C	1.04	1.06	1.18
Элементный состав, мас. %:			
C	80.51	79.92	79.56
H	6.98	7.07	7.81
S	5.41	3.77	7.38
N	1.52	1.23	1.65
O	5.58	8.01	3.60
Число атомов в усредненной молекуле:			
C _o	111.04	93.70	81.28
C _a	43.56	37.15	30.65
C _n	62.14	51.60	36.75
C _n	5.34	4.96	13.88
C _α	18.66	14.72	12.63
C _γ	5.34	4.96	4.77
H	114.6	97.43	98.88
N	1.80	1.42	1.44
S	2.80	1.66	2.84
O	5.77	6.85	2.50
Число колец в усредненной молекуле:			
K _o	31.48	25.48	17.04
K _a	11.29	9.51	8.00
K _n	20.19	15.97	9.04
Число структурных блоков в усредненной молекуле:			
m _a	3.35	2.93	2.61
Параметры среднего структурного блока:			
K _o *	9.39	7.28	6.54
K _a *	3.37	3.24	3.07
K _n *	6.02	5.45	3.47
C _o *	33.13	31.96	31.17
C _n *	1.59	1.69	5.32
C _α *	5.57	5.02	4.84
C _γ *	1.59	1.69	1.83
N*	0.54	0.48	0.55
S*	0.84	0.57	1.09
O*	1.72	2.34	0.96

Примечание. C_o, C_a, C_n и C_n – общее число атомов углерода, число атомов углерода в ароматических, в нафтеновых и в парафиновых фрагментах усредненной молекулы; C_α – количество атомов углерода, находящихся в α-положении к ароматическим ядрам и C_γ – количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах усредненной молекулы; K_o, K_a и K_n – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в усредненной молекуле; m_a – число структурных блоков в усредненной молекуле, которые представляют собой нафтеноароматические образования, обрамленные алкильными заместителями; * – параметры для структурного блока.

пользовали совмещенный с микроскопом энерго-дисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС).

ПЭМ-анализ А выполнен с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 UHR (JEOL, Япония) с максимальным увеличением до ×1 500 000 и разрешением изображения 0.19 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед анализом образцы А растапливали в агатовой ступке и диспергировали ультразвуком в *n*-гептане. Каплю полученной твердой дисперсии помещали на медную сеточку с углеродным покрытием типа Lacey, 300 mesh (Ted Pella). Распределение частиц А по размерам рассчитывали на основании данных ПЭМ, полученных при статистической обработке не менее 300 частиц, зарегистрированных на различных участках ПЭМ-микрофотографий с помощью программного интерфейса Image-Pro Plus 7.0.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на ЯМР Фурье-спектрометре AVANCE AV 400 (Bruker, Германия), используя в качестве растворителя CDCl₃, а в качестве стандарта – тетраметилсилан.

Расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул исследуемых образцов А осуществлен с помощью программы, зарегистрированной в Федеральной службе России по интеллектуальной собственности (Роспатент) [44]. В ходе проведенных расчетов определены: число атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_n) фрагментах усредненной молекулы; число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a), которые представляют собой нафтеноароматические образования, обрамленные алкильными заместителями; общее число (K_o*), число ароматических (K_a*) и нафтеновых (K_n*) циклов в структурном блоке; общее число углеродных атомов (C_o*) и число атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_n*) структурного блока; количество атомов углерода, находящихся в α-положении к ароматическим ядрам (C_α*) и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах (C_γ*) [38, 39].

ГХ-МС-анализ продуктов разрушения –C–S–, –C–O–связей и C_a в структуре макромолекул А выполнен на магнитном хромато-масс-спектрометре DFS (Thermo Scientific, США). Условия получения спектров, их обработки и подходы к идентификации соединений приведены в работе [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных, приведенных в табл. 1 и 2, содержание А в ряду нефтей I → II → III возрастает, при этом снижается средняя моле-

кулярная масса асфальтенов и уменьшается степень ароматичности их макромолекул, на что указывает увеличение атомного отношения Н/С [40]. Распределение гетероатомов в исследуемых образцах аналогично их распределению в соответствующих нефтях. Так А нефти I и III характеризуются повышенным содержанием азота и серы, а А нефти II – повышенным содержанием кислорода.

По данным ИСП-АЭС, в исследуемых А присутствует ряд микроэлементов, типичный для А тяжелых нефтей [45, 46]. Среди них преобладают Са, Cu, Fe, Na, Ni и V (табл. 3). Наибольшим содержанием этих элементов характеризуются А нефти Тимано-Печорской НГП. Для А нефтей Волго-Уральской НГП с увеличением возраста вмещающих отложений наблюдается снижение содержания Са, Cu, Fe, Na. При этом А нефтей I и III по содержанию Ni практически не различаются, а содержание V в А нефти III выше, чем в А нефти I.

Приведенные на рис. 1 СЭМ-микрофотографии показывают, что исследуемые А различаются по морфологии поверхности. Асфальтены нефти I имеют гладкую обтекаемую макроструктуру с ярко выраженным “гребневым” рисунком и малым количеством изотропных частиц микронного класса (см. рис. 1, а). Для А нефтей II и III характерна рыхлая и пористая поверхность (см. рис. 1, б и в соответственно). При этом в пределах одной нефтегазоносной провинции при переходе от пермских к девонским отложениям поверхность А становится более рыхлой, количество изотропных частиц микронного размера увеличивается (см. рис. 1, а, в). Образцы А нефти из пермокарбоновой залежи имеют наиболее рыхлую и пористую макроструктуру, состоящую преимущественно из изотропных частиц микронного размера (см. рис. 1, б). На поверхности образцов проявляются включения неправильной формы (см. рис. 1, г–е), которые во всех случаях могут быть представлены элементами С, О, S (см. рис. 1, ж–и). Более заметное наличие включений на поверхности А нефти I (см. рис. 1, г) вероятнее всего обусловлено более широким набором элементов, определяемых на поверхности данного образца (см. рис. 1, ж).

Исследования, выполненные с использованием метода ПЭМ, показали, что макромолекулярные образования всех образцов А состоят в основном из частиц (наноагрегатов) неправильной формы (рис. 2, а–в). Из распределения таких частиц по размерам следует, что в макро-

ТАБЛИЦА 3

Содержание микроэлементов в асфальтенах (А) тяжелых нефтей по данным ИСП-АЭС, м. д.

Элемент	А нефти I	А нефти II	А нефти III
Fe	42.10	45.40	33.11
V	39.91	48.90	45.97
Ni	17.18	19.20	17.06
Na	14.61	15.90	13.30
Ca	12.50	18.30	5.200
Cu	11.00	11.00	7.993
Zn	5.797	2.17	1.863
Cr	4.785	4.93	5.171
K	4.751	4.70	3.417
Al	4.726	4.99	4.138
Mg	3.190	2.80	3.095
Si	1.657	2.20	5.654

структуре А нефти I главным образом преобладают частицы размером 0.1–0.3 мкм (см. рис. 2, г), а максимум в распределении наноагрегатов в макроструктуре А нефтей II и III приходится на более мелкие частицы (0.05–0.15 мкм), при этом их доля в макроструктуре А нефти II выше (см. рис. 2, д, е).

Согласно литературным данным [6, 14, 18, 19, 41, 43], состав наноагрегатов А характеризуется наличием пачечных структур, образованных ароматическими листами, по краям которых расположены парафиновые цепи. Упорядоченная укладка ароматических листов, обусловленная преимущественно стекинговыми π – π -взаимодействиями между ареновыми фрагментами типа face-to-face и взаимодействиями между функциональными группами типа edge-to-face, обеспечивает формирование пачечной кристаллоподобной структуры [6, 28]. В случае неупорядоченной укладки ароматических листов, обусловленной наличием развитого алкильного обрамления, которое за счет стерических взаимодействий ограничивает образование структурированных пачек, формируются пачки неструктурированной (аморфной) структуры.

ПЭМ-изображения, полученные при большем разрешении (см. рис. 2, ж–м), свидетельствуют, что во всех исследуемых образцах присутствуют аморфные структуры. Наличие пачек (кристаллитов) явно проявляется только для наноагрегатов А нефти II (см. рис. 2, л). Преобладание аморфных структур в составе наноагрегатов А нефтей I и III может быть связано с большим содержанием в молекулах асфальтенов этих нефтей алифатических фрагментов.

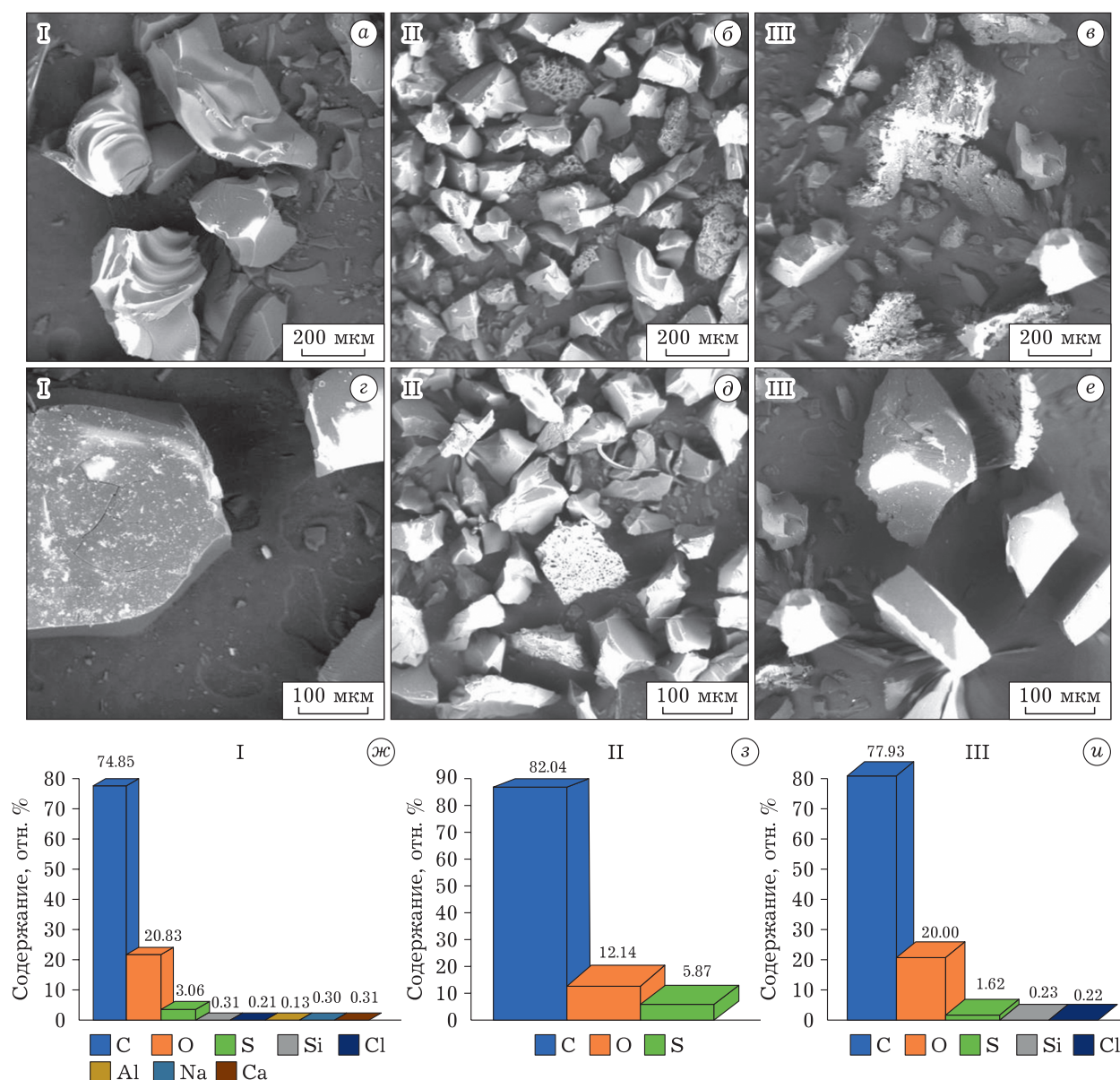


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ асфальтенов тяжелых нефтей I–III в разрешении 200 мкм (а–в) и 100 мкм (г–е), а также распределение элементов (отн. %) на поверхности асфальтенов тяжелых нефтей I–III по данным метода СЭМ-ЭДС (ж–и). Здесь и на рис. 2–5: I – нефть месторождения Ашальчинское; II – нефть месторождения Усинское; III – нефть месторождения Нурлатское.

Использование метода РФА позволило получить информацию о размерах наноагрегированных молекул исследуемых А. Как следует из рис. 3, дифрактограммы всех образцов А имеют профили с тремя широкими пиками. Первый пик (γ -полоса) в диапазоне углов $19\text{--}21^\circ$ по 2θ соответствует наличию в наноагрегатах А насыщенных (нафthenовых и/или ациклических) структур, второй пик (полоса 002) в диапазоне углов $25\text{--}26^\circ$ по 2θ соответствует наличию кристаллоподобных пачечных образований, третий пик (полоса 100) в диапазоне углов $40\text{--}45^\circ$ по 2θ

относится к плоской структуре ароматических листов в наноагрегатах макромолекул А [3, 41, 42]. Интенсивность пиков в областях $\sim 20^\circ$ и 26° по 2θ на кривых, полученных в результате деконволюции основных полос, показывает, что в макроструктуре А количество насыщенных фрагментов уменьшается, а доля ароматических структур, напротив, возрастает в ряду нефтей I $\rightarrow$ III $\rightarrow$ II.

Из данных табл. 4 видно, что пачечное ядро наноагрегированных образований в макроструктуре исследуемых А имеет близкую толщину

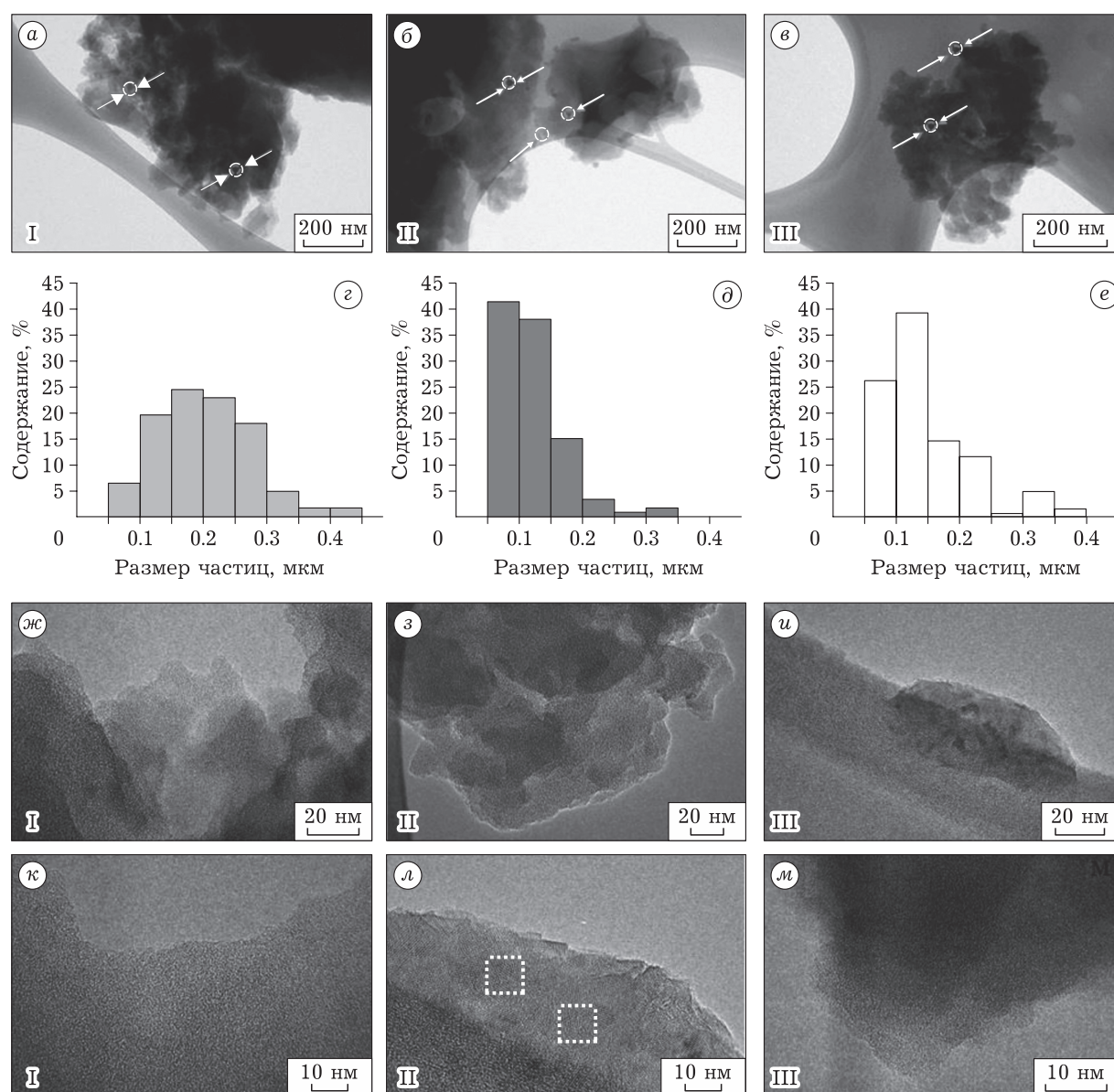


Рис. 2. ПЭМ-изображение частиц асфальтенов тяжелых нефтей I–III в разрешении 200 нм (а–в), 20 нм (ж–и) и 10 нм (к–м), а также распределение частиц по размерам (г–е).

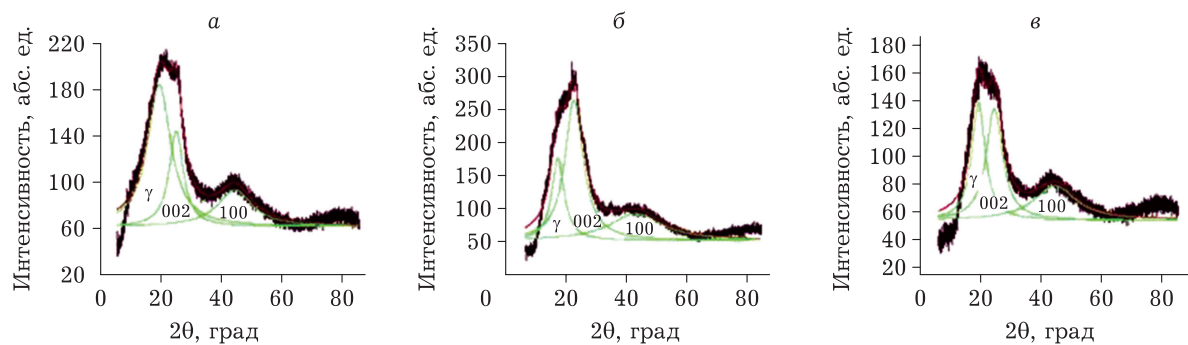


Рис. 3. Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов тяжелых нефтей I (а), II (б) и III (в).

ТАБЛИЦА 4

Параметры макроструктуры асфальтенов (А) тяжелых нефтей по данным рентгенофазового анализа

Образец	Показатель							
	$d_m, \text{\AA}$	$d_r, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	M	$L_a, \text{\AA}$	N_a	f_a	φ_a
А нефти I	3.61	4.66	14.37	4.98	12.64	4.74	0.29	0.15
А нефти II	4.03	5.30	11.16	3.77	8.46	3.17	0.71	0.44
А нефти III	3.65	4.63	12.47	4.42	10.61	3.98	0.54	0.38

Примечание. d_m – расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке; d_r – расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алкильными цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках; L_a – средний диаметр ароматического слоя; L_c – средняя высота пачки ароматических слоев; M – число ароматических слоев в пачке; N_a – среднее число ароматических колец в слое; f_a – степень ароматичности молекул асфальтенов; φ_a – доля атомов углерода в пачечных структурах

($L_c = 11.16\text{--}14.37 \text{\AA}$) пачки, которая содержит четыре–пять ароматических слоев ($M = 3.77\text{--}4.98$) со средним диаметром (L_a) от 8.46 до 12.64 $\text{\AA}$. Расстояние между ароматическими слоями не превышает 4 $\text{\AA}$ ($d_m = 3.61\text{--}4.03 \text{\AA}$). Один слой вмещает в себя от трех до пяти ароматических колец ($N_a = 3.17\text{--}4.74$). Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на большем расстоянии ($d_r = 4.63\text{--}5.30 \text{\AA}$), чем ароматические слои. Полученные количественные значения параметров, характеризующих макроструктуру исследуемых А, согласуются с опубликованными в литературе значениями параметров, установленных для А тяжелых нефтей [13, 19, 47]. В то же время следует отметить, что минимальные значения параметров L_c , L_a , M , N_a и максимальные значения параметра d_m и d_r характерны для макромолекул А нефти II. Также для них определены и максимальные значения параметров, характеризующих степень ароматичности ($f_a = 0.71$) их молекул и степень пачечной организованности углеродных атомов ($\varphi_a = 0.44$). Величины этих параметров свидетельствуют о большой степени кристалличности макромолекул А нефти Тимано-Печорской НГП по сравнению с макромолекулами А нефтей Волго-Уральской НГП. В то же время для А нефтей Волго-Уральской НГП размеры кристаллитов уменьшаются по мере погружения вмещающих отложений. Об этом свидетельствуют более низкие значения параметров L_c и L_a для А нефти III по сравнению с этими параметрами для А нефти I [12].

Как было показано ранее [40], образующие наноагрегаты молекулы исследуемых А различаются по средним структурно-групповым характеристикам (см. табл. 2). Так, в ряду тяжелых нефтей I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III общие размеры (C_o)

усредненных молекул А становятся меньше. Наблюдаемые изменения обусловлены уменьшением числа атомов углерода в ароматических (C_a) и нафтеновых (C_n) структурных фрагментах усредненных молекул и, как следствие, снижением их общей цикличности за счет уменьшения числа как ароматических (K_a), так и нафтеновых колец (K_n). По числу атомов С в парафиновых фрагментах выделяется усредненная молекула А нефти III. Количество углеродных атомов в ее алкильных заместителях почти втрое больше, чем количество таких атомов в структуре усредненных молекул А нефтей I и II. По расчетным данным, усредненные молекулы исследуемых А преимущественно трехблочные (m_a). При этом в состав А нефтей I и II попадают молекулы, построенные из четырех блоков (35 и 8 отн. % соответственно), а в составе А нефти III могут присутствовать двублочные молекулы (39 отн. %).

Скелет средних структурных блоков во всех случаях построен из полициклического ядра, содержащего ароматические и нафтеновые кольца, и алкильных фрагментов. Однако по общей цикличности (K_o^*) и содержанию углеродных атомов в алкильных фрагментах (C_n^*) структурные блоки усредненных молекул исследуемых А различаются (см. табл. 2). Так, средний структурный блок молекул А нефти III характеризуется самым низким общим числом колец в нафтеноароматической системе ($K_o^* = 6.54$ против 9.39 и 7.28) и самым высоким числом атомов углерода в алкильных заместителях ($C_n^* = 5.32$ против 1.59 и 1.69). Наблюдаются различия и в составе полициклической системы средних структурных блоков. При практически равном количестве ароматических колец (K_a^*), в структурном блоке усредненных молекул А нефтей I и II содержится почти вдвое больше нафтеновых циклов, чем в структурном блоке

усредненной молекулы А нефти III (K_n^*). С ароматическим ядром в структурных блоках усредненных молекул исследуемых А связано более четырех алифатических атомов углерода (C_{α}^*), что предполагает его внутреннее расположение в нафтеноароматической системе [39].

Парафиновые атомы углерода в средних структурных блоках молекул А нефтей I и II входят в состав терминальных метильных групп ($C_n^* = C_{\gamma}^*$). Это указывает на преимущественное содержание в молекулах А этих нефтей коротких алкильных заместителей (метильных, этильных). Среднее число атомов углерода в парафиновых фрагментах средних структурных блоков молекул А нефти III ($C_n^* = 5.32$) намного больше их числа в терминальных метильных группах ($C_{\gamma}^* = 1.83$), что может свидетельствовать о значительной доле в структуре асфальтенов этой нефти длинных линейных или слаборазветвленных алкильных заместителей.

Из распределения гетероатомов следует (см. табл. 2), что структурные блоки усредненных молекул исследуемых А близки по содержа-

нию азота (N^*), но различаются по содержанию серы (S^*) и кислорода (O^*). На долю азотсодержащих структурных блоков приходится 48–55 % от общего числа блоков в усредненных молекулах А. Серой богаче структурные блоки А нефти III, а кислородом – структурные блоки А нефти II. При этом каждый структурный блок усредненной молекулы А нефти III содержит один атом серы, а 34 % структурных блоков усредненной молекулы А нефти II могут содержать по три атома кислорода.

Методом химической деструкции установлено, что в структуре А тяжелых нефтей присутствуют фрагменты, связанные через –C–S– и –C–O–мостики. Как следует из данных табл. 5, –C–O– и –C–S–связанные фрагменты в молекулах всех образцов представлены сложной смесью насыщенных и ароматических углеводородов и гетероорганических соединений. Среди обоих типов “связанных” соединений установлены алканы нормального и разветвленного строения, *n*-алкилциклопентаны, *n*-алкилциклогексаны, гопаны, стераны, *n*-алкилбензолы, *n*-алкилтолуо-

ТАБЛИЦА 5

Соединения, идентифицированные в продуктах химической деструкции сульфидных и эфирных связей в молекулах асфальтенов (А) тяжелых нефтей

Соединения, <i>m/z</i>	C–S–связи			C–O–связи		
	А нефти I	А нефти II	А нефти III	А нефти I	А нефти II	А нефти III
Алифатические углеводороды						
<i>n</i> -Алканы, 57, 71	$C_{14}-C_{30}$	$C_{14}-C_{32}$	$C_{16}-C_{32}$	$C_{13}-C_{27}$	$C_{14}-C_{30}$	$C_{16}-C_{32}$
Разветвленные алканы, 57, 71	$C_{16}-C_{30}$	$C_{16}-C_{25}$	–	$C_{13}-C_{24}$	$C_{13}-C_{24}$	–
Изопреноиды, 57, 71	C_{18}, C_{20}	C_{18}, C_{20}	C_{18}, C_{20}	C_{18}, C_{20}	C_{18}, C_{20}	C_{18}, C_{20}
<i>n</i> -Алкилциклопентаны, 68,69	$C_{15}-C_{24}$	$C_{13}-C_{22}$	–	$C_{14}-C_{24}$	$C_{12}-C_{21}$	–
<i>n</i> -Алкилциклогексаны, 82, 83	$C_{15}-C_{24}$	$C_{13}-C_{22}$	–	$C_{12}-C_{23}$	$C_{12}-C_{21}$	–
Гопаны, 191	$C_{27}, C_{29}-C_{35}$	$C_{27}, C_{29}-C_{32}$	$C_{29}-C_{32}$	$C_{27}, C_{29}-C_{32}$	$C_{27}, C_{29}-C_{35}$	$C_{27}, C_{29}-C_{32}$
Стераны, 217	C_{27}, C_{29}	$C_{27}-C_{31}$	C_{27}, C_{29}	C_{27}, C_{29}	C_{27}, C_{28}, C_{30}	C_{27}, C_{29}
Ароматические углеводороды						
<i>n</i> -Алкилбензолы, 91, 92	$C_{16}-C_{28}$	$C_{15}-C_{23}$	$C_{17}-C_{29}$	$C_{11}-C_{24}$	$C_{14}-C_{26}$	$C_{17}-C_{29}$
<i>n</i> -алкилтолуолы, 105	$C_{16}-C_{26}$	$C_{15}-C_{22}$	–	$C_{13}-C_{18}$	$C_{16}-C_{24}$	–
<i>n</i> -алкилсилолы, 119	$C_{15}-C_{22}$	$C_{15}-C_{22}$	–	–	C_{17}, C_{18}	–
Фенилалканы, 91	$C_{17}-C_{19}$	$C_{17}-C_{19}$	$C_{17}-C_{29}$	$C_{17}-C_{29}$	$C_{17}-C_{19}$	$C_{17}-C_{29}$
Дифенилы, 154+14	C_1, C_2	C_1-C_3	C_1, C_2	–	C_0	–
Нафталины, 128+14	C_0-C_3	C_1, C_2	C_1, C_2	C_0-C_3	–	–
Фенантроны, 178+14	C_0-C_4	C_0-C_3	C_0, C_1	C_0-C_3	–	–
Гетероатомные соединения						
<i>n</i> -Алкилтиофены, 97	–	$C_{14}-C_{22}$	–	–	$C_{14}-C_{22}$	–
Дибензотиофены, 184+14	C_0-C_3	C_0	C_0	C_0, C_1	C_0	C_0
Алифатические одноосновные кислоты, 60	C_{14}, C_{16}, C_{18}	C_{14}, C_{16}, C_{18}	C_{16}, C_{18}	C_{14}, C_{16}, C_{18}	C_{14}, C_{16}, C_{18}	C_{16}, C_{18}
Этиловые эфиры алкановых кислот, 88	–	–	–	C_{18}, C_{20}	$C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$	C_{16}, C_{18}, C_{20}

Примечание. Прочерк – не идентифицировано.

лы, фенилалканы, различающиеся местом присоединения фенильного ядра к углеродной цепи, дибензотиофены и *n*-алкановые кислоты. В составе “эфиросвязанных” фрагментов дополнительно идентифицированы этиловые эфиры *n*-алкановых кислот, а в составе “серосвязанных” фрагментов – дифенилы, нафталины, фенантроны. Анализ масс-спектров пиков в хроматограммах продуктов разрушения эфирных и сульфидных связей в молекулах А нефти III, реконструированных по соответствующему набору характеристических молекулярных ионов (m/z 68 + 69, 82 + 83, 105, 119), позволяет полагать, что в этих образцах моноциклические нафтенны, *n*-алкилтолуолы и *n*-алкилксилолы не обнаружены. Отличительной особенностью образцов А пермокарбоновой нефти является присутствие в их структуре в связанном виде *n*-алкилтиофенов состава $C_{14}-C_{22}$.

Одноименные продукты химической деструкции связей различаются по их молекулярно-массовому распределению. В качестве примера на рис. 4 приведено распределение *n*-алканов в продуктах деструкции эфирных и сульфидных связей в молекулах исследуемых А. Видно, что максимум молекулярно-массового распределения *n*-алканов в продуктах разрушения –C–O– и –C–S–мостиков в молекулах А нефтей Волго-Уральской НГП по мере погружения вмещающих отложений сдвигается в более высокомолекулярную область (см. рис. 4, а, г и в, е). При этом состав *n*-алканов, идентифицируемых в продуктах деструкции А нефти Тимано-Печорской НГП, характеризуется наличием соединений с большим числом атомов углерода в молекуле (рис. 4, б, д).

Анализ продуктов реакции окислительной деструкции C_a в молекулах А позволяет получить информацию о наличии и составе алкильных цепей, ковалентно связанных в структуре А с ароматическим ядром их молекул, о наличии и длине полиметиленовых мостиков, соединяющих два ароматических блока, а также о характере конденсации ароматических колец [31–36]. Согласно данным ГХ-МС-анализа, основными представителями окисленных соединений в составе продуктов RICO всех образцов А тяжелых нефтей являются монокарбоновые алкановые кислоты нормального и разветвленного строения, α,ω -дикарбоновые кислоты и нафтенные кислоты, идентифицированные в форме их метиловых эфиров (m/z 74, 88, 98 и 191 соответственно).

Образование монокарбоновых кислот указывает на наличие в структуре исследуемых А боковых парафиновых цепей, непосредственно присоединенных к бензольному кольцу. Большую часть идентифицированных кислот составляют линейно построенные жирные кислоты состава $C_{10}-C_{33}$. Это позволяет сделать вывод, что алкильные цепи нормального строения являются основными структурными фрагментами молекул исследуемых А. В качестве таких фрагментов выступают боковые цепи с числом атомов углерода от 9 до 32. При сходстве качественного состава *n*-алкановых кислот исследуемые образцы различаются по их молекулярно-массовому распределению. Так, особенностью образца А нефти II является сдвиг молекулярно-массового распределения идентифицированных соединений в область низкомолекулярных гомологов состава C_8-C_{15} .

Присутствие в смеси жирных кислот соединений разветвленного строения указывает на то, что в макроструктуре исследуемых А, наряду с *n*-алкильными фрагментами, непосредственно связаны с ароматическим ядром также 2-метилалканы состава C_9-C_{30} и изопреноидные алканы состава C_{15} , C_{19} и C_{20} .

Двухосновные кислоты, идентифицированные как α,ω -дикарбоновые кислоты, являются продуктами окислительной деструкции ароматических колец, соединенных между собой несколькими линейно связанными атомами углерода. Их сходный состав ($C_{11}-C_{24}$) свидетельствует, что исследуемые А не различаются по числу атомов углерода в полиметиленовых цепочках $(-CH_2-)_n$, связывающих ароматические фрагменты в их макроструктуре. Распределение дикарбоновых кислот в продуктах окисления А симбатно распределению нормальных монокарбоновых кислот. Для образцов А нефтей Волго-Уральской НГП также наблюдается сходный характер молекулярно-массового распределения насыщенных дикарбоновых кислот, а для образца А нефти Тимано-Печорской НГП – сдвиг молекулярно-массового распределения в низкомолекулярную область.

Нафтенные кислоты представлены трициклическими и пентациклическими соединениями (рис. 5). Их образование указывает на присутствие в структуре исследуемых А связанных с ароматическим кольцом типичных биомаркеров – хейлантанов и гопанов. Сравнивая соответствующие масс-хроматограммы можно заключить, что А характеризуются сходным составом нафтенных кислот, но различаются по

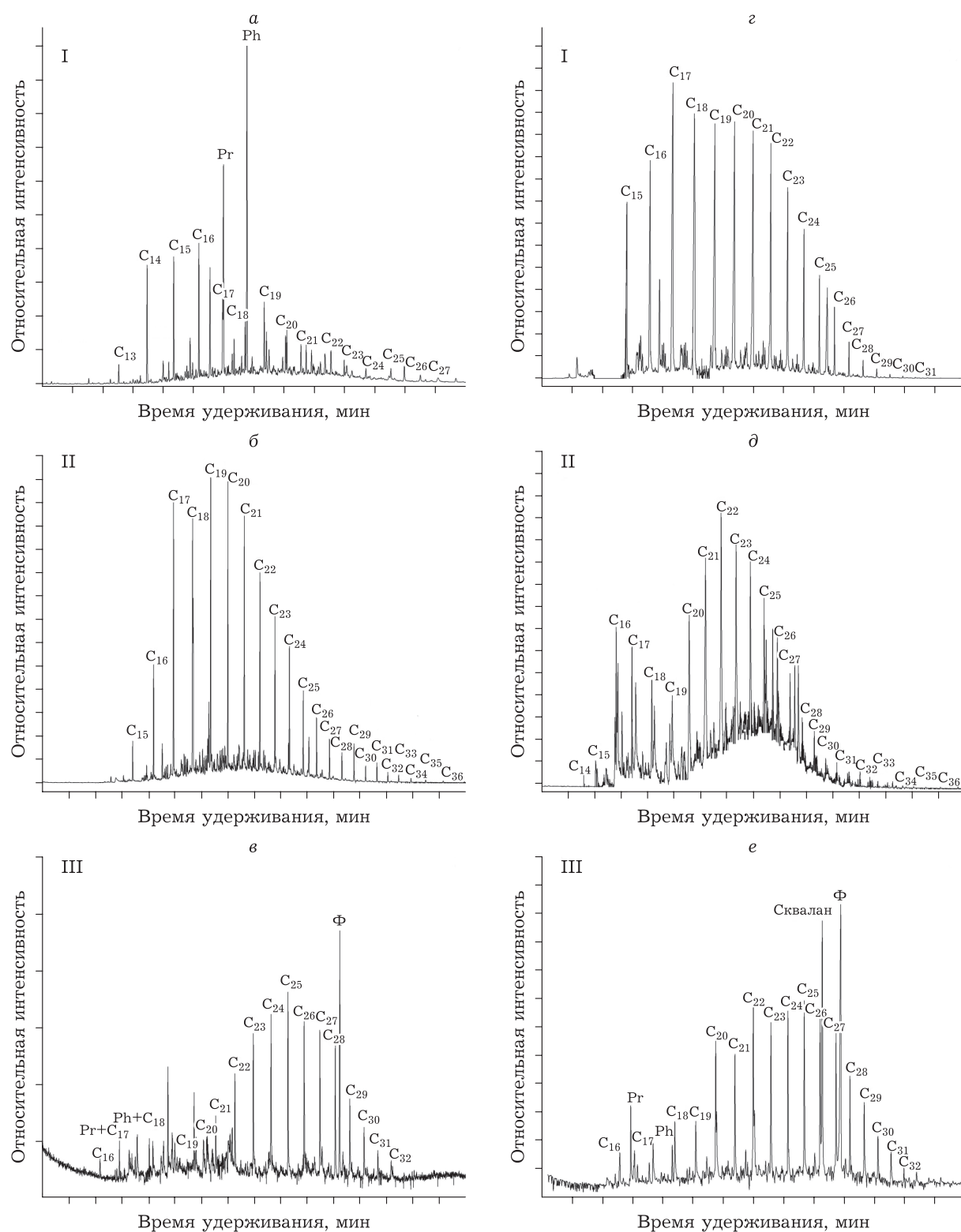


Рис. 4. Распределение *n*-алканов в продуктах деградации эфирных (а-в) и сульфидных связей (г-е) в молекулах асфальтенов тяжелых нефтей I-III. Pr – пристан; Ph – фитан; Ф – фталат.

их количественному соотношению. Трициклические кислоты всех исследуемых образцов представлены соединениями состава C₂₂–C₂₄, а пентациклические кислоты – соединениями со-

става C₂₇, C₂₉–C₃₃. Однако среди нафтеновых кислот А пермокарбонной нефти доминируют пентациклические кислоты, а среди нафтеновых кислот А девонской нефти – трициклические

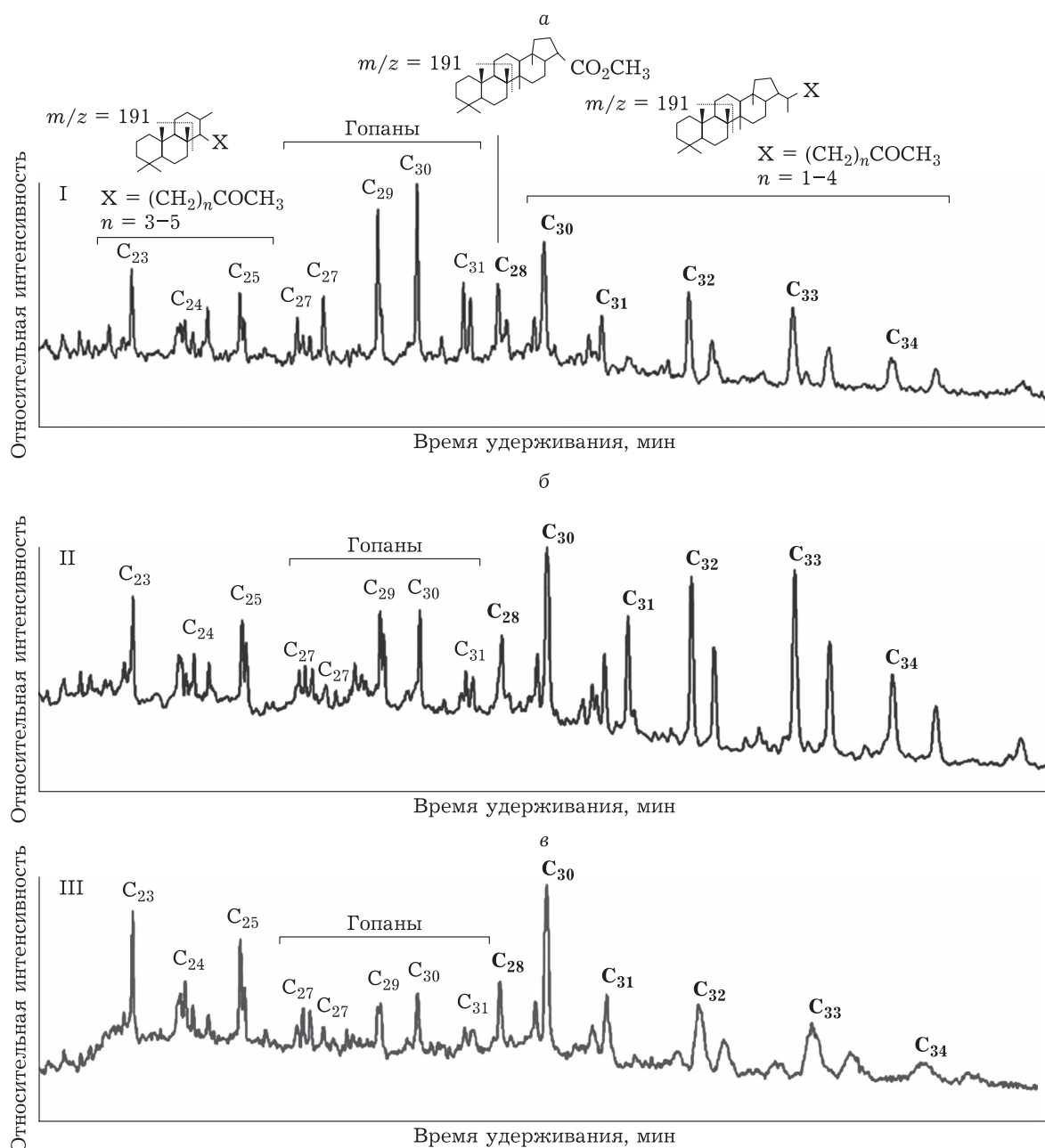


Рис. 5. Масс-хроматограммы по m/z 191 RICO-продуктов асфальтенов тяжелых нефтей I (а), II (б) и III (с).

кислоты. Для А нефти пермских отложений наблюдается самое низкое содержание обоих типов идентифицированных кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена структурная организация асфальтеновых веществ тяжелых палеозойских нефтей, отобранных в различных нефтегазодобывающих областях, различающихся возрастом вмещающих отложений (пермь, пермокарбон и девон) и содержанием компонентов и гетероатомов.

Показано, что:

1. Исследуемые асфальтены преимущественно аморфны, без явно проявляющихся упорядоченных стекинг-образований, но имеют различную морфологию поверхности. Для асфальтенов нефти из пермских отложений характерна гладкая поверхность, обусловленная наличием макромолекулярных структур, образованных частицами (наноагрегатами) неправильной формы с размерами преимущественно 0.1–0.3 мкм, для асфальтенов нефтей из пермокарбонной и девонской залежей – рыхлая и

пористая поверхность и более мелкие размеры наноагрегатов (преимущественно 0.05–0.15 мкм). Выявленные различия наиболее ярко проявляются для асфальтенов пермокарбоновой нефти.

2. Кристаллиты исследуемых асфальтенов имеют сходные значения параметров, характеризующих толщину, средний диаметр и количество ароматических слоев в их пачечном ядре, расстояние между ароматическими слоями и насыщенными фрагментами, но различаются по величине параметров, характеризующих степень ароматичности молекул асфальтенов и степень пачечной организованности углеродных атомов. Более высокие значения этих параметров для макромолекул асфальтенов пермокарбоновой нефти свидетельствуют о большой степени их кристалличности.

3. При переходе от пермских к девонским отложениям средняя молекулярная масса асфальтенов снижается, меньше становятся и общие размеры их усредненных молекул. Это связано со снижением в их составе количества структурных блоков, которые становятся более компактными за счет снижения общего числа колец в нафтеноароматической системе, главным образом нафтеновых. При этом возрастает число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурных блоков их усредненных молекул. Наиболее ярко изменения структурных параметров молекул проявляются для асфальтеновых компонентов нефти из девонских отложений. Значительные количества гетероатомов в составе структурных блоков усредненных молекул асфальтенов указывают на то, что гетероароматические ядра играют важную роль в формировании асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей.

4. В структуре асфальтенов тяжелых нефтей присутствуют фрагменты, связанные через сульфидные, эфирные, метиленовые и полиметиленовые мостики. Среди соединений, связанных в молекулах асфальтенов как эфирными, так и сульфидными мостиками, присутствуют *n*-алканы, *n*-алкилциклопентаны, *n*-алкилциклогексаны, гопаны, *n*-алкилбензолы, *n*-алкилтолуолы, *n*-алкановые кислоты и дибензотиофены. Отличительной особенностью молекул асфальтенов пермокарбоновой нефти является наличие в их структуре “связанных” *n*-алкилтиофенов. Одни и те же представители “серосвязанных” и “эфиросвязанных” насыщенных и ароматических угле-

водородов в структуре молекул асфальтенов тяжелых нефтей имеют сходный состав, но различный характер молекулярно-массового распределения. Непосредственно с нафтеноароматическим ядром макромолекул асфальтенов связаны нормальные и разветвленные алканы, трициклические и пентациклические терпаны. Так же в структуре молекул асфальтенов присутствуют ароматические фрагменты, связанные через длинные полиметиленовые мостики.

Результаты проведенного исследования указывают на важную роль природы исходного нефтематеринского вещества и катагенных превращений нефтяных систем в формировании состава и структуры нефтяных компонентов.

Полученные данные могут быть использованы при создании новых технических решений переработки тяжелых нефтей и при прогнозировании качества нефтепродуктов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Лядов А. С., Петрухина Н. Н. Добыча и переработка тяжелых нефтей – проблемы и перспективы (обзор) // Журн. приклад. химии. 2018. Т. 91, № 12. С. 1683–1692.
2. Wang D., Li Y., Jin L., Hao K., Wei B., Yao D., Hu H. Integrated process for partial oxidation of heavy oil and *in-situ* reduction of red mud // Appl. Catal., B. 2019. Vol. 258. Art. 117944.
3. Mullins O. C. The modified Yen model // Energy Fuels. 2010. Vol. 24, No. 4. P. 2179–2207.
4. Tanaka R., Sato E., Hunt J. E., Winans R. E., Sato S., Takanohashi T. Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering // Energy Fuels. 2004. Vol. 18, No. 4. P. 1118–1125.
5. Mullins O. C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A. E., Barré L., Andrews A. B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowitz 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.
6. Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80, № 10. С. 1034–1050.
7. Zuo P., Qu S., Shen W. Asphaltenes: separations, structural analysis and applications // J. Energy Chem. 2019. Vol. 34. P. 186–207.
8. Gharbi K., Benyounes K., Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: a literature review // J. Pet. Sci. Eng. 2017. Vol. 158. P. 351–360.
9. Rashid Z., Wilfred C. D., Gnanasundaram N., Arunagiri A., Murugesan T. A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation // J. Pet. Sci. Eng. 2019. Vol. 176. P. 249–268.
10. Kamkar M., Natale G. A review on novel applications of asphaltenes: a valuable waste // Fuel. 2021. Vol. 285. Art. 19272.

11. Tirado A., Félix G., Al-Muntaser A. A., Chemam M. S., Yuan C., Varfolomeev M. A., Ancheyta J. Molecular asphaltene transformations during aquathermolysis of heavy crude oil: analysis of the literature data // *Energy Fuels*. 2023. Vol. 37, No. 11. P. 7927–7944.
12. Hemmati-Sarapardeh A., Dabir B., Ahmadi M., Mohammedi A. H., Husein M. M. Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: the roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 264. P. 410–424.
13. Salehzadeh 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.
14. Yang T., Deng W., Zhu Y., Zhang S., Liu Y., Zhang X., Yang C., Li W., Wang Y. The influences of compositional and structural evolutions of asphaltenes on coking behavior during slurry-bed hydrocracking // *Fuel*. 2022. Vol. 325. Art. 124839.
15. AlHumaidan F. S., Rana M. S., Tanoli N. J., Lababidi H. M. S., Al-Najdi N. A. Changes in asphaltene surface topography with thermal treatment // *Arabian J. Chem.* 2020. Vol. 13, No. 5. P. 5377–5389.
16. Alhreez M., Wen D. Molecular structure characterization of asphaltene in the presence of inhibitors with nanoemulsions // *RSC Adv.* 2019. Vol. 34, No. 9. P. 19560–19570.
17. Nguyen N. T., Kang K. H., Lee C. W., Kim G. T., Park S., Park Y.-K. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C₅-isolated asphaltene // *Fuel*. 2019. Vol. 235. P. 677–686.
18. Sheng Q., Wang G., Jin N., Husein M. M., Gao J. Three-level structure change of asphaltenes undergoing conversion in a hydrogen donor solvent // *Fuel*. 2019. Vol. 255. Art. 115736.
19. 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.
20. Бурдельная Н. С., Борисова Л. С., Бушнев Д. А., Ильченко А. А. Значение молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов для геохимических исследований (обзор) // *Петролеумика*. 2023. Т. 3, № 1. С. 35–56.
21. Fergoug T., Bouhadda Y. Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from ¹H & ¹³C NMR analysis // *Fuel*. 2014. Vol. 115. P. 521–526.
22. AlHumaidan F. S., Hauser A., Rana M. S., Lababidi H. M. S. NMR characterization of asphaltene derived from residual oils and their thermal decomposition // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 4. P. 3812–3820.
23. Ok S., Mal T. K. NMR spectroscopy analysis of asphaltenes // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 11. P. 10391–10414.
24. Antipenko V. R., Fedyaeva O. N., Grin'ko A. A., Vostrikov A. A. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water // *Pet. Chem.* 2020. Vol. 60, No. 6. P. 668–674.
25. Ramirez-Pradilla J. S., Rubiano J., Rojas-Ruiz F. A., Orrego-Ruiz J. A. Architecture of miscellaneous asphaltenes: a molecular odyssey // *Fuel*. 2024. Vol. 371, Part B. Art. 132081.
26. Qian K. Molecular characterization of heavy petroleum by mass spectrometry and related techniques // *Energy Fuels*. 2021. Vol. 35, No. 22. P. 18008–18018.
27. Shi Q., Zhang Y., Chung K. H., Zhao S., Xu C. Molecular characterization of fossil and alternative fuels using electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: recent advances and perspectives // *Energy Fuels*. 2021. Vol. 35, No. 22. P. 18019–18055.
28. Hassanzadeh M., Abdouss M. A comprehensive review on the significant tools of asphaltene investigation. Analysis and characterization techniques and computational methods // *J. Pet. Sci. Eng.* 2022. Vol. 208, Part D. Art. 109611.
29. Gray M. R., Chacón-Patiño M. L., Rodgers R. P. Structure-reactivity relationships for petroleum asphaltenes // *Energy Fuels*. 2022. Vol. 36, No. 8. P. 4370–4380.
30. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages // *Energy Fuels*. 1997. Vol. 11, No. 6. P. 1171–1187.
31. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strausz O. P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 248–265.
32. Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers // *Org. Geochem.* 2016. Vol. 91. P. 3–15.
33. Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 9. P. 7971–7982.
34. Mojelsky T. W., Montgomery D. S., Strausz O. P. Ruthenium(VIII) catalyzed oxidation of high molecular weight components of Athabasca oil sand bitumen // *AOSTRA Journal of Research*. 1985. Vol. 2, No. 2. P. 131–137.
35. Shi Q., Wang J., Zhou X., Xu C., Zhao S., Chung K. H. Ruthenium ion-catalyzed oxidation for petroleum molecule structural features: a review // *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures* / C. Xu, Q. Shi (Eds.). Cham: Springer, 2016. P. 71–91.
36. Cheshkova T. V., Kovalenko E. Yu., Sagachenko T. A., Min R. S., Golushkova E. B. Composition of petroleum asphaltenes derived from ruthenium-catalyzed oxidation // *Mendelev Commun.* 2022. Vol. 32, No. 1. P. 139–141.
37. Poveda J. C., Molina D. R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy // *J. Pet. Sci. Eng.* 2012. Vol. 84–85. P. 1–7.
38. Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24, № 4. С. 450–459.
39. Головки А. К., Камьянов В. Ф., Огородников В. Д. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53, № 12. С. 1786–1795.
40. Гerasimova Н. Н., Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А., Мин Р. С., Огородников В. Д. Состав смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов тяжелых нефтей // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2022. Т. 333, № 9. С. 128–136.
41. Yen T. F., Erdman J. G., Pollack S. S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Anal. Chem.* 1961. Vol. 33, No. 11. P. 1587–1594.
42. Dickie J. P., Yen T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // *Anal. Chem.* 1967. Vol. 39, No. 14. P. 1847–1852.
43. Камьянов В. Ф., Бодрaя Н. В., Сивирлилов П. П., Унгер Ф. Г., Филимонова Т. А., Чернявский В. Н. Рентгенодифракци-

- онный анализ смолисто-асфальтеновых компонентов западносибирской нефти // Нефтехимия. 1989. Т. 29, № 1. С. 3–13.
44. Дмитриев Д. Е., Головкин А. К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.2010 г.
45. Gondal M. A., Siddiqui M. N., Nasr M. M. Detection of trace metals in asphaltenes using an advanced laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique // Energy Fuels. 2010. Vol. 24, No. 2. P. 1099–1105.
46. Михайлова А. Н., Каюкова Г. П., Вахин А. В., Гареев Б. И. Микроэлементный состав нефтяных экстрактов и асфальтенов из пород высокоуглеродистых доломитовых отложений Татарстана // Нефтехимия. 2022. Т. 62, № 2. С. 216–230.
47. Kayukova G. P., Gubaidullin A. T., Petrov S. M., Romanov G. V., Petrukhnina N. N., Vakhin A. V. Changes of asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // Energy Fuels. 2016. Vol. 30, No. 2. P. 773–783.

Поступила в редакцию 01.11.2024

Принята к публикации 20.11.2024