

УДК 665.613+617:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4296
Шифр специальности ВАК РФ 02.00.13

Изучение состава высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения

Т.В. Чешкова, Д.В. Остапенко, Е.Ю. Коваленко✉, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск

✉kovalenko@ipc.tsc.ru

Аннотация. *Актуальность* работы обусловлена необходимостью расширения объема данных о составе и строении асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей, которые имеют значение для создания новых и модернизации существующих технологий переработки нетрадиционного углеводородного сырья. *Цель:* изучить структурные фрагменты в составе макромолекул асфальтенов битуминозных нефтей Ашальчинского, Усинского и Нурлатского месторождений с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения. *Объект:* фракции высокомолекулярных асфальтенов, составляющих основную массу асфальтеновых компонентов ашальчинской, усинской и нурлатской нефтей (94,1; 92,1 и 95,0 отн. %). *Методы:* элементный анализ, криоскопия в бензоле, селективная химическая деструкция связей $C_{ар}-C$ с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения, хроматомасс-спектрометрия. *Результаты.* Установлено, что в структуре высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей Ашальчинского, Усинского и Нурлатского месторождений присутствуют фрагменты, связанные с ядром их молекул через мостики $C_{ар}-C$, и соединения, захваченные в полые ячейки макромолекулярных образований асфальтенов в процессе крекинга керогена. Из анализа продуктов окисления следует, что ковалентно связанные фрагменты представлены n-алканами состава C_8-C_{32} , алканами разветвленного строения (2-метилалканами состава C_9-C_{30} и изопреноидами состава C_{15}, C_{19}, C_{20}), $C_{22}-C_{24}$ хейлантанами, $C_{27}, C_{29}-C_{33}$ гопанами и длинноцепочечными алкильными мостиками (C_9-C_{30}), соединяющими ароматические блоки. Большую часть фрагментов, связанных мостиками $C_{ар}-C$, составляют алканы линейного строения парафиновые цепи. Среди окклюдированных соединений идентифицированы типичные биологические маркеры – n-алканы и гопаны.

Ключевые слова: высокомолекулярные асфальтены, окисление, катализируемое ионами рутения, ковалентно связанные структурные фрагменты, окклюдированные соединения, состав

Благодарности: Авторы выражают благодарность кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук Петру Борисовичу Кадычагову за регистрацию хроматомасс-спектров.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Для цитирования: Изучение состава высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения / Т.В. Чешкова, Д.В. Остапенко, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 36–45. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4296

UDC 665.613+617:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4296

Study of the composition of high molecular asphaltenes of bituminous oils using ruthenium ion-catalyzed oxidation reaction

T.V. Cheshkova, D.V. Ostapenko, E.Yu. Kovalenko[✉], T.A. Sagachenko, R.S. Min

Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

[✉]kovalenko@ipc.tsc.ru

Abstract. Relevance. Conditioned by the need to expand the amount of data on composition and structure of the asphaltene constituents of heavy oils. The data are important for creation of new and modernization of existing technologies for processing unconventional hydrocarbon raw materials. **Aim.** To study the composition of structural fragments in macromolecules of asphaltenes of bituminous oils from the Ashalchinskoe, Usinskoe, and Nurlatskoe oilfields using the ruthenium ion-catalyzed oxidation. **Object.** Fractions of high-molecular asphaltenes, which make up the bulk of the asphaltene constituents of the Ashalchinskoe, Usinskoe, and Nurlatskoe oils (94.1; 92.1 and 95.0 rel. %). **Methods.** Elemental analysis, cryoscopy in benzene, selective chemical destruction of C_{ar}-C bonds using a ruthenium ion-catalyzed oxidation, gas chromatography-mass spectrometry. **Results.** It has been established that the structure of high-molecular asphaltenes of bituminous oils from the Ashalchinskoe, Usinskoe, and Nurlatskoe oilfields contains fragments bound to the core of their molecules through C_{ar}-C bridges and compounds trapped in the hollow cells of macromolecular entities of asphaltenes during kerogen cracking. It follows from the analysis of the oxidation products that the covalently bonded fragments are represented by C₈-C₃₂ n-alkanes, branched C₉-C₃₀ alkanes (2-methylalkanes and C₁₅, C₁₉, C₂₀ isoprenoids), C₂₂-C₂₄ cheilanthanes, C₂₇, C₂₉-C₃₃ hopanes and long chain alkyl bridges (C₉-C₃₀) connecting aromatic blocks. Most of the fragments linked by C_{ar}-C bridges are linear alkanes. Typical biological markers, i. e. n-alkanes and hopanes were identified among the occluded compounds.

Keywords: high-molecular asphaltenes, ruthenium ion-catalyzed oxidation, covalently bound structural fragments, occluded compounds, composition

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Petr B. Kadychagov, Cand. Sc., senior researcher of the Laboratory of Natural Oil Transformations of Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, for GC/MS spectra registration.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number of RTD Project 121031200185-6).

For citation: Cheshkova T.V., Ostapenko D.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Study of the composition of high molecular asphaltenes of bituminous oils using ruthenium ion-catalyzed oxidation reaction. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 36–45. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4296

Введение

Данная работа является продолжением исследований по характеристике асфальтеновых компонентов нефтяных дисперсных систем, результаты которых имеют важное значение для решения фундаментальных и прикладных проблем нефтехимии, связанных с генезисом нефтей, их добычей, транспортировкой и переработкой [1–4]. В статье приведены данные о строении асфальтенов, полученные с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения (reaction the ruthenium ion-catalyzed oxidation – *RICO*). В основе реакции лежит селективное окисление атомов углерода ароматических циклов до двуокиси углерода и/или карбоксильных групп без разрушения алифатических и нафтеновых структурных фрагментов асфальтеновых молекул. Анализ образующихся про-

дуктов окисления позволяет получить информацию о наличии и составе алкильных цепей, ковалентно связанных в структуре асфальтенов с ароматическим ядром их молекул; о наличии и длине полиметиленовых мостиков, соединяющих ароматические блоки в макромолекулах асфальтенов, о характере конденсации ароматических колец [5–10]. Также в результате реакции селективного окисления ароматического углерода может быть получена информация о составе соединений, окклюзированных макромолекулами асфальтенов на ранних стадиях формирования нефтяных систем [11, 12].

Ранее метод *RICO* был использован для характеристики высокомолекулярных асфальтенов легкой нефти Крапивинского месторождения [12], составляющих основную массу ее асфальтеновых компонентов. Было показано, что ковалентно свя-

занные фрагменты в составе макромолекул асфальтенов крапивинской нефти представлены н-алканами, ароматическими структурами бифенильного типа и нафталинами, расположенными в периферийной части асфальтеновых молекул, а соединения, захваченные в полые ячейки макромолекулярных образований асфальтенов, – н-алканами, стеранами и терпанами.

В предлагаемой работе метод *RICO* использован для характеристики высокомолекулярных асфальтенов тяжелых нефтей. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что в общем объеме добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья доля нефтей, богатых асфальтеновыми компонентами, неуклонно растет. Получение информации об особенностях строения асфальтенов нетрадиционных нефтей имеет значение для развития представлений о химической природе асфальтеновых веществ нефтяных дисперсных систем и разработки технических решений переработки тяжелого углеводородного сырья.

Экспериментальная часть

Объекты исследования – высокомолекулярные асфальтены нефтей Ашальчинского (I), Усинского (II) и Нурлатского (III) месторождений, отобранных из пермской (I), пермо-карбоновой (II) и девонской (III) залежей палеозойского комплекса Волго-Уральской (I, III) и Тимано-Печорской (II) нефтегазоносных провинций. Данные нефти относятся к классу битуминозных ($\rho=978,0; 971,5$ и $964,0$ кг/м³), высокосернистых ($S=3,89; 1,98$ и $4,70$ % мас.) и характеризуются высоким содержанием асфальтенов (6,40; 7,60 и 11,09 % мас.).

Подготовка образцов к анализу включала стадии выделения асфальтенов (А) из нефтей осаждением 40-кратным количеством петролейного эфира с температурой кипения 40–70 °С и их последующее экстракционное фракционирование на высоко- и низкомолекулярные компоненты горячим ацетоном [13, 14].

Разрушение связей $C_{ар}-C$ в образцах высокомолекулярных асфальтенов осуществляли по методике [15], согласно которой к навеске асфальтенов (0,3 г), растворенной в смеси четыреххлористого углерода (30 мл) и ацетонитрила (20 мл), добавляют воду (20 мл), метапериодат натрия (3,4 г) и хлорид Ru (III) (10 мг) и перемешивают на магнитной мешалке в течение 24 часов при комнатной температуре. По окончании реакции смесь органической и водной фаз разделяют на делительной воронке. Водную фазу исчерпывающе экстрагируют четыреххлористым углеродом. Экстракт объединяют с органической фазой, полученный раствор промывают водой, осушают сульфатом натрия, растворитель отгоняют. Полученный концентрат органиче-

ских соединений метилируют избытком раствора $BF_3/MeOH$ (12 %).

Анализ продуктов окислительной деструкции осуществляли методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на магнитном хроматомасс-спектрометре DFS фирмы Thermo Scientific. Условия получения спектров, их обработки и подходы к идентификации соединений приведены в работе [14].

Результаты и их обсуждение

Как следует из данных, приведенных в таблице, относительное содержание высокомолекулярных асфальтенов в составе асфальтеновых компонентов ашальчинской, усинской и нурлатской нефтей составляет 94,1; 92,1 и 95,0 % соответственно. При сопоставимых значениях относительного содержания в составе исходных асфальтенов исследуемые образцы различаются по молекулярной массе, содержанию гетероатомов и степени водородной ненасыщенности молекул. Так, высокомолекулярные асфальтены нефти I (AI) характеризуются самым высоким значением измеренной средней молекулярной массы, а высокомолекулярные асфальтены нефти III (AIII) – самым низким значением средней молекулярной массы, самым высоким содержанием серы и повышенной степенью водородной ненасыщенности. Высокомолекулярные асфальтены нефти II (AII) по значению средней молекулярной массы занимают промежуточное положение, но характеризуются самым высоким содержанием кислорода. Различия в физико-химических характеристиках исследуемых образцов могут быть связаны с химической природой исходных нефтей, которая в значительной степени определяет состав и структуру их асфальтеновых агломератов [4, 11].

Согласно данным ГХ-МС анализа, в составе продуктов *RICO* всех образцов высокомолекулярных асфальтенов присутствуют окисленные и неокисленные соединения. Основными представителями окисленных соединений являются монокарбоновые алкановые кислоты нормального и разветвленного строения, α,ω -дикарбоновые кислоты и нафтеновые кислоты, идентифицированные в форме их метиловых эфиров (m/z 74, 88, 98 и 191 соответственно). Образование монокарбоновых кислот указывает на наличие в структуре исследуемых асфальтенов боковых парафиновых цепей, непосредственно присоединенных к бензольному кольцу. Из рис. 1, на котором приведены масс-хроматограммы по селективным ионам m/z 74+88+98+191 окисленных соединений AI, AII и AIII, следует, что большую часть идентифицированных кислот составляют линейно построенные жирные кислоты состава C_8-C_{32} . Эти данные позволяют сделать вывод, что алкильные цепи нормального строения являются основными структур-

ными фрагментами молекул высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей, связанными в их структуре мостиками $C_{ар}-C$. В качестве таких фрагментов выступают боковые цепи с числом атомов углерода от 9 до 30 в AI и AII и от 8 до 32 в AIII. Однако при сходстве качественного состава н-алкановых кислот исследуемые образцы различаются по их молекулярно-массовому распределению. Так, особенностью образца AII является сдвиг молекулярно-массового распределения идентифицированных соединений в область низкомолекулярных гомологов состава C_8-C_{15} .

Следует отметить, что среди н-алкановых кислот доминируют стеариновая (C_{16}) и пальмитиновая

(C_{18}) кислоты. Их высокое содержание может быть связано с тем, что часть этих кислот присутствует в составе соединений, окклюдированных асфальтенами. В процессе селективного окисления сложная структура асфальтеновых макромолекул разрушается и закупоренные в ней кислоты высвобождаются [16, 17].

Присутствие в смеси жирных кислот соединений разветвленного строения указывает на то, что в макроструктуре исследуемых высокомолекулярных асфальтенов AI–AIII, наряду с н-алкильными фрагментами, непосредственно связаны с ароматическим ядром 2-метилалканы состава C_9-C_{30} и изопреноидные алканы состава C_{15}, C_{19} и C_{20} (рис. 2).

Таблица. Характеристика высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей

Table. Characteristics of high-molecular asphaltenes of bituminous oils

Образец Sample	Содержание в нефти, % мас. Content in oils, wt %	Средняя молекулярная масса, а.е.м. Average molecular mass, amu	Содержание, % мас. Content, wt %					H/C _{at}
			C	H	N	S	O	
AI	6,02	1700	80,17	7,68	1,56	5,38	5,21	1,15
AII	7,00	1500	78,92	6,86	1,14	3,42	9,66	1,04
AIII	10,54	1247	79,69	7,82	1,68	7,45	3,36	1,18

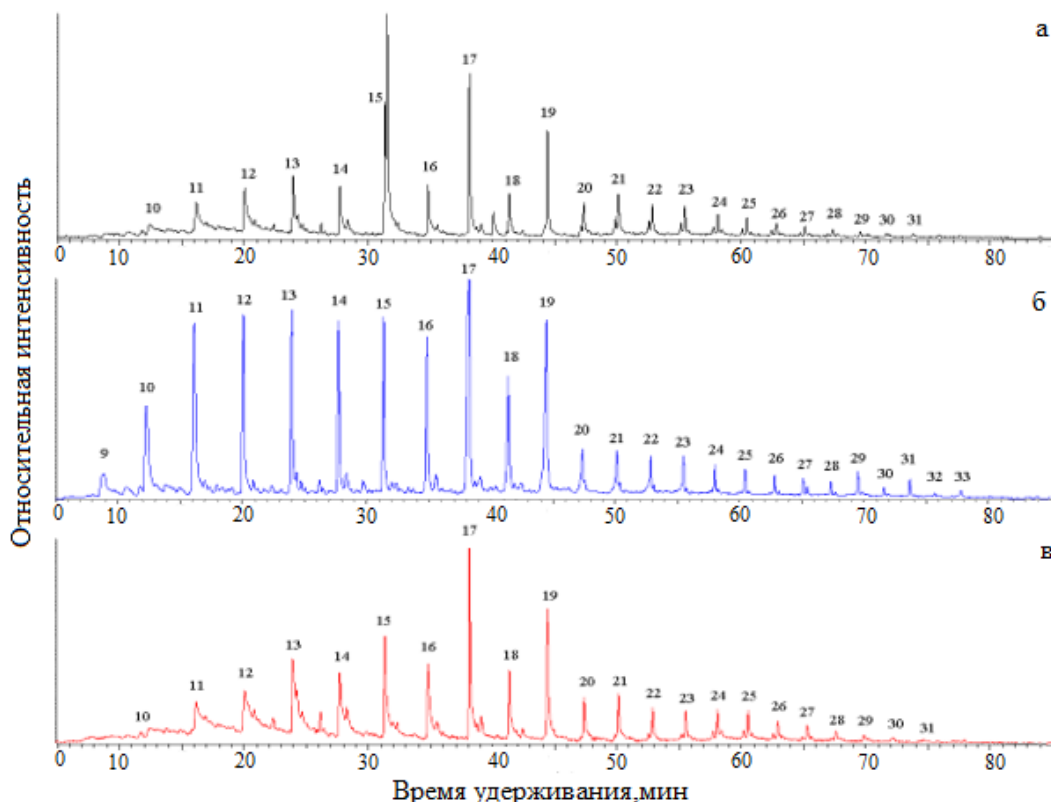


Рис. 1. Масс-хроматограммы по селективным ионам m/z 74+88+98+191 продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей I (а), II (б) и III (в); 9–33 – метиловые эфиры монокарбоновых кислот (цифры – количество атомов углерода)

Fig.1. GC-MS chromatograms for selective ions at m/z 74+88+98+191 of RICO products of high molecular asphaltenes of bituminous oils I (a), II (b) and III (c); methyl esters of monocarboxylic acids are numbered from 9 to 33 (the figures indicate the number of carbon atoms)

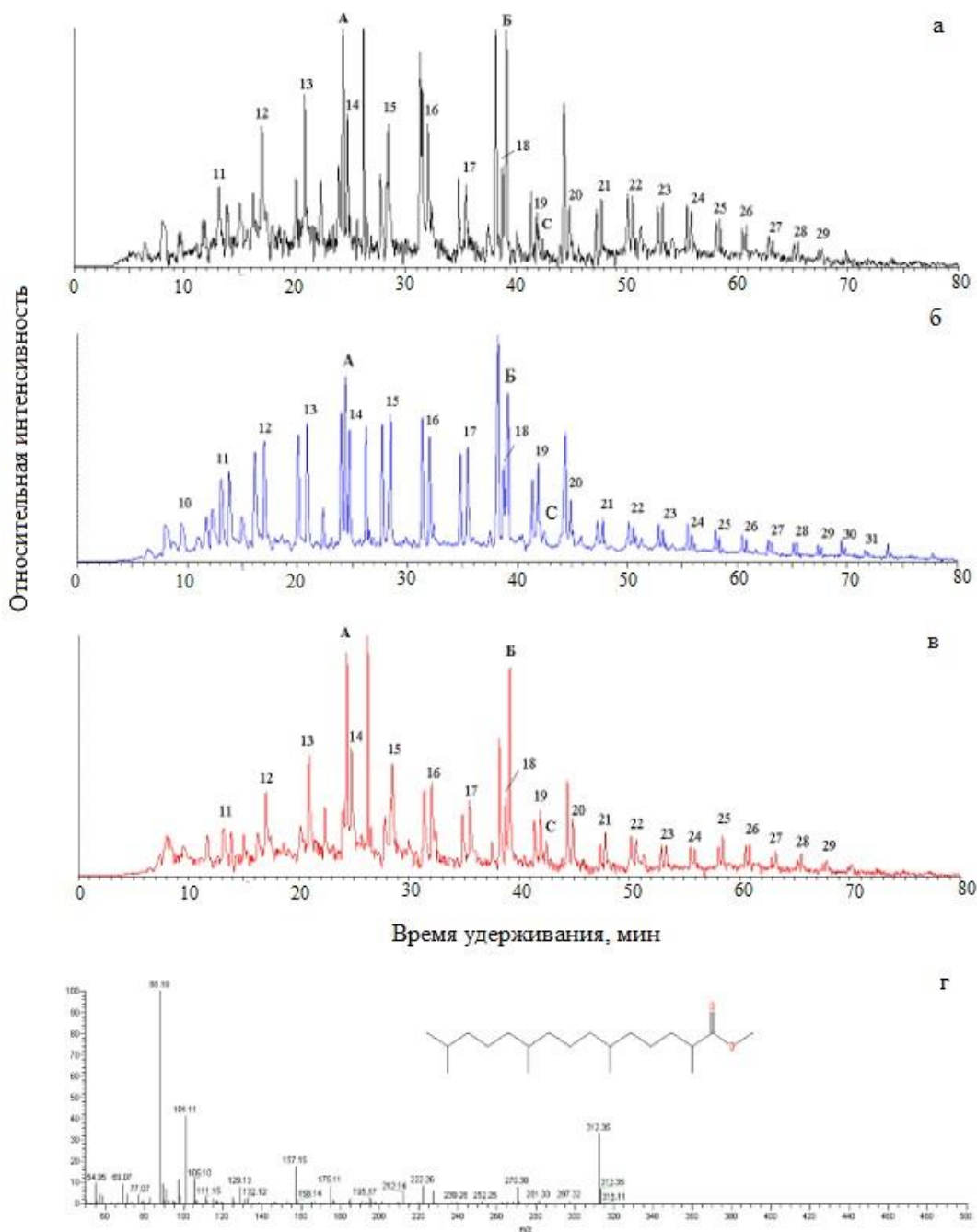


Рис. 2. Масс-хроматограммы по m/z 88 продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей I (а), II (б) и III (в) 10–31 – метиловые эфиры 2-метилзамещенных n -алкановых кислот; А, Б и С – метиловые эфиры изопреноидных кислот и масс-спектр метилового эфира 2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекановой кислоты (пик Б) (г)

Fig. 2. GC-MS chromatogram at m/z for 88 products of RICO of high molecular weight asphaltenes of bituminous oils I (a), II (b), and III (c), where methyl esters of 2-methyl-substituted n -alkanoic acids are numbered from 10 to 31. A, B and C are methyl esters of isoprenoid acids and a mass spectrum of methyl ester of 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecanoic acid (peak B) (d)

Двухосновные кислоты, идентифицированные как α,ω -дикарбоновые кислоты, являются продуктами окисления связи $C_{ар}-C$ ароматических колец, соединенных между собой несколькими линейно связанными атомами углерода. Исследуемые ас-

фальтены практически не различаются по числу атомов углерода в полиметиленовых цепочках $(-CH_2)_n$, связывающих ароматические блоки в их макроструктуре. На это указывает сходный состав α,ω -дикарбоновых кислот – $C_{11}-C_{23}$, $C_{11}-C_{26}$ и $C_{11}-C_{23}$,

соответственно, для продуктов деструкции макромолекул АI, АII и АIII. Наличие длинных полиметиленовых цепочек между ароматическими единицами может свидетельствовать о присутствии в составе асфальтенов битуминозных нефтей макромолекул асфальтенов типа «архипелаг» [16].

Распределение дикарбоновых кислот в продуктах окисления высокомолекулярных асфальтенов симбатно распределению нормальных монокарбоновых кислот. Для образцов АI и АIII также наблюдается сходный характер молекулярно-массового распределения насыщенных дикарбоновых кислот, а для образца АII – сдвиг молекулярно-массового распределения в низкомолекулярную область. В качестве примера на рис. 3 приведено распределение идентифицированных насыщенных дикарбоновых кислот в продуктах окисления образцов АI и АII, из которого следует, что в составе насыщенных дикарбоновых кислот образца АII увеличивается относительное содержание соединений состава C_{11} – C_{17} .

Нафтеновые кислоты, идентифицированные в продуктах селективного окисления высокомолекулярных асфальтенов АI–АIII, представлены три-

циклическими и пентациклическими соединениями (рис. 4). Их образование указывает на присутствие в структуре исследуемых асфальтенов связанных с ароматическим кольцом типичных биомаркеров – хейлантанов и гопанов. Ранее было установлено, что данные биомаркерные углеводороды могут находиться в структуре высокомолекулярных асфальтенов также в составе фрагментов, связанных с ароматическим ядром их молекул через сульфидные и эфирные мостики [14].

Из сравнения соответствующих масс-хроматограмм следует, что высокомолекулярные асфальтены битуминозных нефтей характеризуются сходным составом нафтеновых кислот, но различаются по их количественному соотношению. Трициклические кислоты всех исследуемых образцов представлены соединениями состава C_{22} – C_{24} , а пентациклические кислоты – соединениями состава C_{27} , C_{29} – C_{33} . Однако среди нафтеновых кислот образца АII доминируют пентациклические кислоты, а среди нафтеновых кислот образца АIII – трициклические кислоты. Для образца АI наблюдается самое низкое содержание обоих типов идентифицированных кислот.

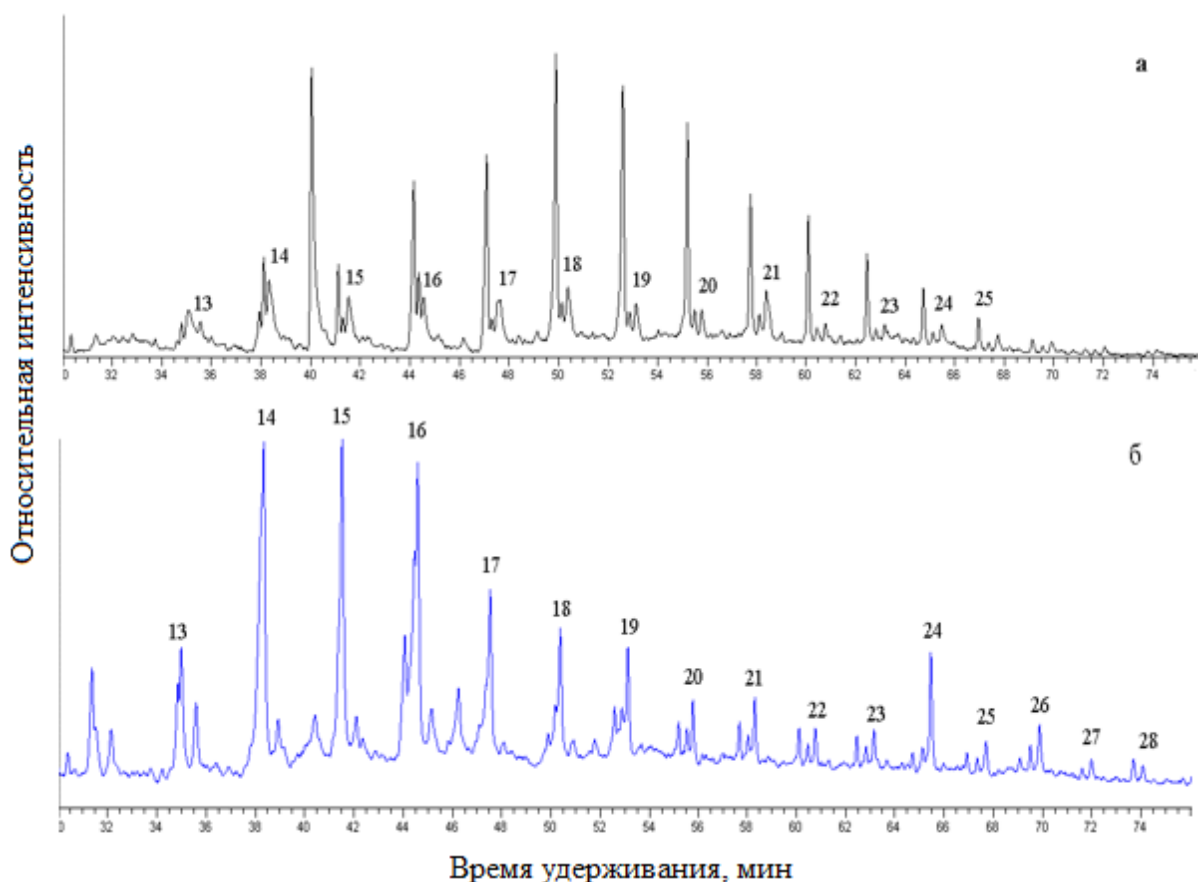


Рис. 3. Масс-хроматограммы по m/z 98 продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей I (а) и II (б)

Fig. 3. GC-MS chromatograms of at m/z of 98 products of RICO of high molecular weight asphaltenes of bituminous oils I (a) and II (б)

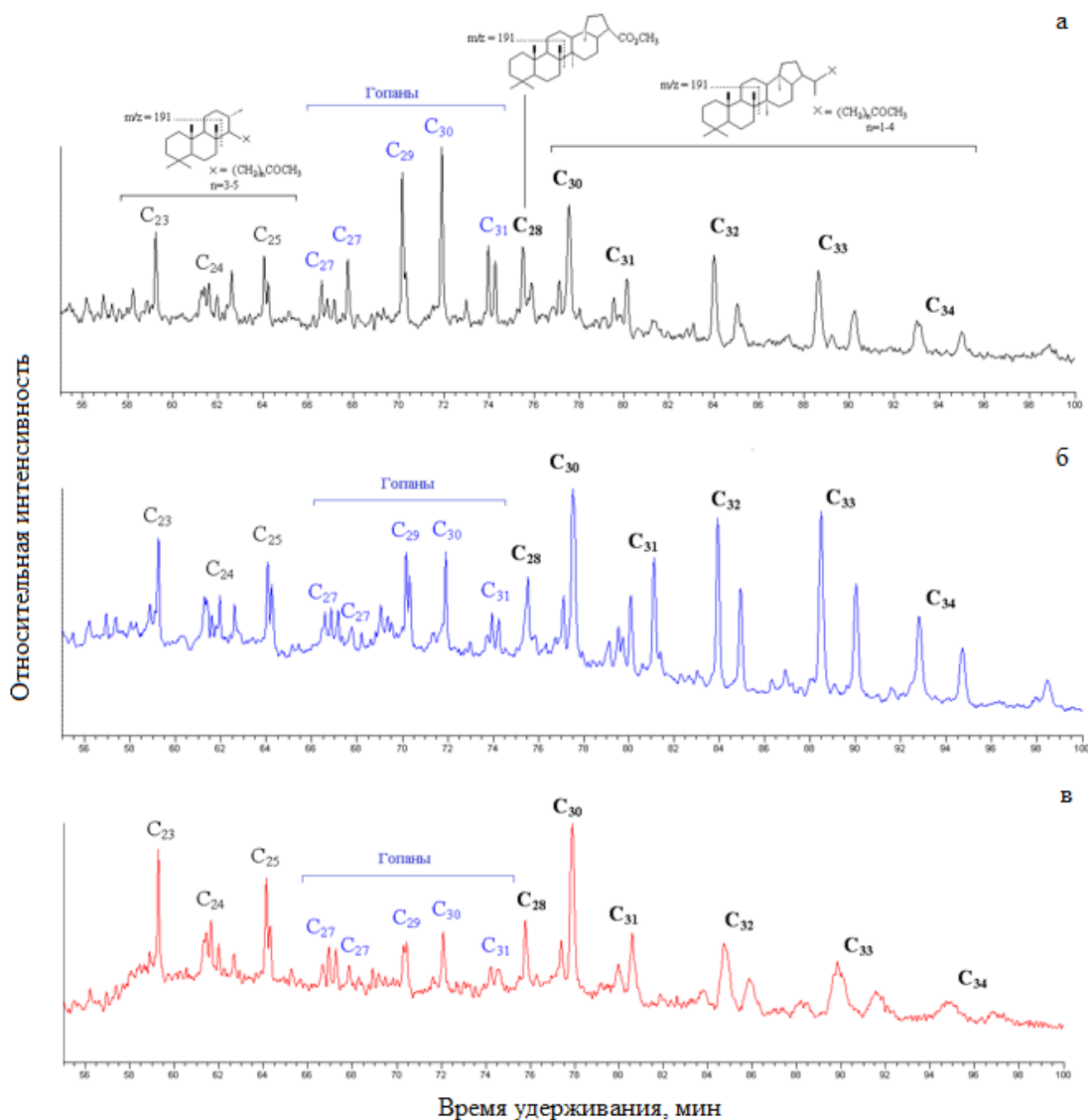


Рис. 4. Масс-хроматограммы по m/z 191 продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей I (а), II (б) и III (в)
Fig. 4. GC-MS chromatograms at m/z of 191 products of RICO of high molecular weight asphaltenes of bituminous oils I (а), II (б) and III (в)

Неокисленные продукты RICO во всех исследованных образцах представлены реликтовыми углеводородами – *n*-алканами и пентациклическими терпанами (гопанами) [18]. По составу алканов нормального строения высокомолекулярные асфальтены битуминозных нефтей не различаются. Во всех образцах *n*-алканы представлены гомологическим рядом высокомолекулярных углеводородов состава C₁₉–C₃₃. О наличии высокомолекулярных гомологов в составе *n*-алканов, окклюзированных макромолекулами асфальтенов тяжелых нефтяных дисперсных систем, сообщается также в работах [19, 20]. Что касается распределения гопанов (m/z 191, рис. 4), то в продуктах хемоллиза всех образцов они представлены соединениями состава C₂₇, C₂₉–C₃₁.

Заключение

Обобщение полученных результатов позволило сделать следующее заключение.

Метод RICO является полезным инструментом в исследовании структуры высокомолекулярных гетероатомных компонентов тяжелых нефтей. Его использование позволило установить, что в составе асфальтенов битуминозных нефтей присутствуют нормальные и разветвленные алканы, трициклические и пентациклические терпаны, непосредственно соединенные с ароматическим ядром их молекул, и ароматические блоки, связанные длинными полиметиленовыми мостиками. Наличие таких мостиковых связей указывает на возможное присутствие в составе высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей молекул асфальтенов типа

«архипелаг». В продуктах химической деструкции исследуемых асфальтенов преобладает гомологичный ряд жирных кислот. Это может свидетельствовать о том, что линейные алкильные цепи являются основными компонентами, связанными в структуре высокомолекулярных асфальтенов тяжелых нефтей через $C_{ар}-C$ мостики.

Высокомолекулярные асфальтены битуминозных нефтей характеризуются сходным качественным составом идентифицированных кислот, но различаются по молекулярно-массовому распределению моно- и дикарбоновых кислот нормального

строения и по соотношению трициклических и пентациклических нафтеновых кислот.

Выявленные различия, вероятнее всего, отражают специфику строения молекул исследуемых асфальтенов, обусловленную предысторией исходных нефтей и глубиной их диа- и катагенных преобразований. В составе соединений, захваченных в межслоевые пространства сложной структуры высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей, идентифицированы типичные биологические маркеры – *n*-алканы и гопапы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Acevedo S., Castillo J. Asphaltenes: aggregates in terms of A1 and A2 or island and archipelago structures // *ACS Omega*. – 2023. – № 8. – P. 4453–4471. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06362> (дата обращения: 10.06.2023).
2. The hysteresis of asphaltene-trapped saturated hydrocarbons during thermal evolution / P. Fang, J. Wu, F. Chen, Y. Wang, X. Wang, K. Liu, M. Zhou // *Fuel*. – 2022. – Vol. 329. – P. 125374–125384. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125374> (дата обращения: 10.06.2023).
3. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water / V.R. Antipenko, O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.A. Grinko // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60. – № 6. – P. 668–674. URL: <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X> (дата обращения: 10.06.2023).
4. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головкин А.К. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °C // *Журнал Сибирского федерального университета*. – 2019. – Химия. – № 12. – С. 101–117. URL: <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110> (дата обращения: 10.06.2023).
5. Mojelsky T.W., Montgomery D.S., Strausz O.P. Ruthenium (VIII) catalyzed oxidation of high molecular weight components of Athabasca oil sand bitumen // *AOSTRA J. Res.* – 1985. – Vol. 2. – P. 131–141.
6. Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes / T.W. Mojelsky, T.M. Ignasiak, Z. Frakman, D.D. McIntyre, E.M. Lown, D.S. Montgomery, O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1992. – Vol. 6. – № 1. – P. 83–96. URL: <https://doi.org/10.1021/ef00031a013> (дата обращения: 10.06.2023).
7. Ma A., Zhang S., Zhang D. Ruthenium-ion-catalyzed oxidation of asphaltenes of heavy oils in Lunnan and Tahe oilfields in Tarim Basin, NW China // *Organic Geochemistry*. – 2008. – Vol. 39. – № 11. – P. 1502–1511. URL: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.07.016> (дата обращения: 10.06.2023).
8. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagang vacuum residue and its supercritical fluid extraction and fractions (SFEFs) / Z.G. Zhang, S.H. Guo, S. Zhao, G.X. Yan, L.Q. Song, L.B. Chen // *Energy Fuels*. – 2009. – Vol. 23. – № 1. – P. 374–385. URL: <https://doi.org/10.1021/ef8006883> (дата обращения: 10.06.2023).
9. Ruthenium ion-catalyzed oxidation for petroleum molecule structural features: a review / Q. Shi, J. Wang, X. Zhou, C. Xu, S. Zhao, K.H. Chung // *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures. Structure and Bonding* / Eds. C. Xu, Q. Shi. – Cham: Springer, 2016. – Vol. 168. – 182 p. URL: https://doi.org/10.1007/430_2015_180 (дата обращения: 10.06.2023).
10. Composition of petroleum asphaltenes derived from ruthenium-catalyzed oxidation / T.V. Cheshkova, E.Yu. Kovalenko, T.A. Sagachenko, R.S. Min, E.B. Golushkova // *Mendeleev Communications*. – 2022. – Vol. 32. – № 1. – P. 139–141. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.045> (дата обращения: 10.06.2023).
11. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers / L.R. Snowdon, J.K. Volkman, Z.R. Zhang, G.L. Tao, P. Liu // *Organic Geochemistry*. – 2016. – Vol. 91. – P. 3–15. URL: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005> (дата обращения: 10.06.2023).
12. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 5) / Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 7–14. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3343> (дата обращения: 10.06.2023).
13. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. Hogg, O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1997. – Vol. 11. – № 5. – P. 1171–1187. URL: <https://doi.org/10.1021/ef970027c> (дата обращения: 10.06.2023).
14. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Y. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Energy Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – № 9. – P. 7971–7982. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285> (дата обращения: 10.06.2023).
15. Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution / P. Peng, J. Fu, G. Sheeng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1999. – Vol. 13. – № 2. – P. 266–277. URL: <https://doi.org/10.1021/ef980235k> (дата обращения: 10.06.2023).
16. Ali M.F., Siddiqui M.N., Al-Hajji A.A. Structural studies on residual fuel oil asphaltenes by RICO method // *Petroleum Science and Technology*. – 2004. – Vol. 22. – P. 631–645. URL: <https://doi.org/10.1081/LFT-120034205> (дата обращения: 10.06.2023).
17. Ruthenium ion catalytic oxidation depolymerization of lignite under ultra-low dosage of RuCl₃ catalyst and separation of the organic products with inorganic salts / Q. Wang, Y. Zhang, M. Wang, J. Hao, S. Le, Q. Liu, N. Li, H. Zhou // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 7. – P. 4351–4360. URL: <https://doi.org/10.1039/d2ra08302g> (дата обращения: 10.06.2023).

18. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: a review / B. Cheng, J. Zhao, C.P. Yang, Y.K. Tian, Z.W. Liao // *Energy Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – № 9. – P. 8823–8832. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00454> (дата обращения: 10.06.2023).
19. Thermal evolution of adsorbed/occluded hydrocarbons inside kerogens and its significance as exemplified by one low-matured kerogen from Santanghu Basin, Northwest China / B. Cheng, J. Du, Y. Tian, H. Liu, Z. Liao // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 6. – P. 4529–4536. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00218> (дата обращения: 10.06.2023).
20. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field / Y.M. Ganeeva, E.E. Barskaya, E.S. Okhotnikova, T.N. Yusupova // *Energy Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – № 3. – P. 2493–2505. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022> (дата обращения: 10.06.2023).

Информация об авторах

Татьяна Викторовна Чешкова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. chtv12@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

Дарья Васильевна Остапенко, аспирант лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, проспект Академический, 4. darya.ostapenko@icloud.com; <http://orcid.org/0009-00082-8827-7229>

Елена Юрьевна Коваленко, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. kovalenko@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0001-9224-1482>

Татьяна Анатольевна Сагаченко, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. dissovet@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Раиса Сергеевна Мин, доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. rsm@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Поступила в редакцию: 18.06.2023

Поступила после рецензирования: 11.07.2023

Принята к публикации: 08.11.2023

REFERENCES

1. Acevedo S., Castillo J. Asphaltenes: aggregates in terms of A1 and A2 or island and archipelago structures. *ACS Omega*, 2023, no. 8, pp. 4453–4471. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06362> (accessed 10 June 2023).
2. Fang P., Wu J., Chen F., Wang Y., Wang X., Liu K., Zhou M. The hysteresis of asphaltene-trapped saturated hydrocarbons during thermal evolution. *Fuel*, 2022, vol. 329, pp. 125374–125384. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125374> (accessed 10 June 2023).
3. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Grinko A.A. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 6, pp. 668–674. Available at: <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X> (accessed 10 June 2023).
4. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of asphaltenes in heavy oils at a temperature of 120 °C. *Journal of the Siberian Federal University*, 2019, Chemistry, no. 12, pp. 101–117. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110> (accessed 10 June 2023).
5. Mojelsky T.W., Montgomery D.S., Strausz O.P. Ruthenium (VIII) catalyzed oxidation of high molecular weight components of Athabasca oil sand bitumen. *AOSTRA J. Res.*, 1985, vol. 2, pp. 131–141.
6. Mojelsky T.W., Ignasiak T.M., Frakman Z., McIntyre D.D., Lown E.M., Montgomery D.S., Strausz O.P. Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes. *Energy Fuels*, 1992, vol. 6, no. 1, pp. 83–96. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef00031a013> (accessed 10 June 2023).
7. Ma A., Zhang S., Zhang D. Ruthenium-ion-catalyzed oxidation of asphaltenes of heavy oils in Lunnan and Tahe oilfields in Tarim Basin, NW China. *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, no. 11, pp. 1502–1511. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.07.016> (accessed 10 June 2023).
8. Zhang Z.G., Guo S.H., Zhao S., Yan G.X., Song L.Q., Chen L.B. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagang vacuum residue and its Supercritical Fluid Extraction and Fractions (SFEFs). *Energy Fuels*, 2009, vol. 23, no. 1, pp. 374–385. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef8006883> (accessed 10 June 2023).
9. 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. Structure and Bonding. Eds. C. Xu, Q. Shi. Cham, Springer, 2016. Vol. 168, 182 p. Available at: https://doi.org/10.1007/430_2015_180 (accessed 10 June 2023).
10. Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S., Golushkova E.B. Composition of petroleum asphaltenes derived from ruthenium-catalyzed oxidation. *Mendeleev Composition*, 2022, vol. 32, no. 1, pp. 139–141. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.045> (accessed 10 June 2023).

11. Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z.R., Tao G.L., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 2016, vol. 91, pp. 3–15. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005> (accessed 10 June 2023).
12. Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., T.A. Sagachenko, R.S. Min. Chemical composition of oil from a chemical deposit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 7–14. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3343> (accessed 10 June 2023).
13. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strauaz O. P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages. *Energy Fuels*, 1997, vol. 11, no. 5, pp. 1171–1187. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef970027c> (accessed 10 June 2023).
14. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., 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, pp. 7971–7982. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285> (accessed 10 June 2023).
15. Peng P., Fu J., Sheeng G., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strauaz O.P. Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution. *Energy Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 266–277. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef980235k> (accessed 10 June 2023).
16. Ali M.F., Siddiqui M.N., Al-Hajji A.A. Structural studies on residual fuel oil asphaltenes by RICO method. *Petroleum Science and Technology*, 2004, vol. 22, pp. 631–645. Available at: <https://doi.org/10.1081/LFT-120034205> (accessed 10 June 2023).
17. Wang Q., Zhang Y., Wang M., Hao J., Le S., Liu Q., Li N., Zhou H. Ruthenium ion catalytic oxidation depolymerization of lignite under ultra-low dosage of RuCl₃ catalyst and separation of the organic products with inorganic salts. *RSC Advances*, 2023, vol. 7, pp. 4351–4360. Available at: <https://doi.org/10.1039/d2ra08302g> (accessed 10 June 2023).
18. Cheng B., Zhao J., Yang C.P., Tian Y.K., Liao Z.W. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: a Review. *Energy Fuels*, 2017, vol. 31, no. 9, pp. 8823–8832. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00454> (accessed 10 June 2023).
19. Cheng B., Du J., Tian Y., Liu H., Liao Z. Thermal evolution of adsorbed/occluded hydrocarbons inside kerogens and its significance as exemplified by one low-matured kerogen from santanghu Basin, Northwest China. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4529–453. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00218> (accessed 10 June 2023).
20. Ganeeva Y.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavlly oil field. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 3, pp. 2493–2505. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022> (accessed 10 June 2023).

Information about the authors

Tatyana V. Cheshkova, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. chvt12@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

Darya V. Ostapenko, Postgraduate Student, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. darya.ostapenko@icloud.com; <http://orcid.org/0009-00082-8827-7229>

Elena Yu. Kovalenko, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. kovalenko@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0001-9224-1482>

Taryana A. Sagachenko, Dr. Sc., Leading Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. dissovet@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Raisa S. Min, Dr. Sc., Head of the Laboratory of Heteroorganic Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. rsm@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Received: 18.06.2023

Revised: 11.07.2023

Accepted: 08.11.2023