

УДК 6265.637:66.09
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4686
Шифр специальности ВАК: 1.4.12

Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения (сообщение 1)

Т.В. Чешкова¹✉, Т.А. Сагаченко¹, К.А. Чередниченко², А.С. Вишневич², Р.С. Мин¹

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск

² Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Россия, г. Москва

✉ chtv12@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью получения информации о химической природе смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов мазута нефти Крапивинского месторождения для выбора оптимальных технических решений его рационального использования. *Цель:* изучить строение макромолекул асфальтенов, структуру смолистых веществ и молекулярный состав масляных компонентов мазута нефти Крапивинского месторождения. *Методы:* просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, ¹H ЯМР-спектроскопия, структурно-групповой анализ, химическая деструкция, хроматомасс-спектрометрия. *Результаты.* С использованием комплекса физико-химических методов исследования охарактеризована структура смолисто-асфальтеновых веществ и молекулярный состав масел мазута, полученного в процессе атмосферной перегонки нефти Крапивинского месторождения в лабораторных условиях. Показано, что асфальтены мазута имеют преимущественно аморфную структуру, обусловленную наличием в их макромолекулах развитого алкильного обрамления. Усредненные молекулы асфальтенов состоят из трех структурных блоков, основу которых составляют триареновые ядра, сконденсированные с четырьмя–пятью нафтеновыми циклами. Такие нафтеноароматические образования обрамляют только метильные заместители. Усредненные молекулы смол мазута преимущественно одноблочные. Их структурные блоки более компактны за счет меньшего числа ароматических и нафтеновых колец в нафтеноароматической системе. Особенностью усредненных молекул смол является также наличие в блоках относительно длинных алкильных заместителей. Установлено, что в структуре асфальтенов и смол мазута присутствуют фрагменты, связанные между собой или с нафтеноароматическим ядром их макромолекул сульфидными и эфирными мостиками. В составе обоих типов связанных фрагментов идентифицированы н-алканы, н-алкилциклогексаны и гопаны. Среди фрагментов, связанных через сульфидные мостики, дополнительно идентифицированы н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы и н-алкановые кислоты, среди фрагментов, связанных через эфирные мостики, – этиловые эфиры н-алкановых кислот. Структурной особенностью смол является наличие в составе обоих типов связанных фрагментов фенилалканов с различным положением фенильного заместителя и в составе фрагментов, связанных через сульфидные мостики, – стеранов и фенантронов. В составе масел мазута присутствуют н-алканы, н-алкилциклогексаны, гопаны, стераны, н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы, алкилнафталины и алкилфенантроны.

Ключевые слова: мазут, смолы, асфальтены, масляные компоненты, состав, структура

Благодарности: Авторы выражают благодарность Владимиру Даниловичу Огородникову, кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории физико-химических методов анализа ИХН СО РАН, за подготовку образцов для анализа методом ЯМР; Петру Борисовичу Кадычагову, кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН, за регистрацию спектров ГХ/МС. Авторы также благодарят Галину Александровну Томсон, ведущего инженера лаборатории физико-химических методов анализа ИХН СО РАН, за определение элементного состава образцов.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН (приборы: FT-IR спектрометр «Nicolet 5700»; ЯМР–Фурье AVANCE AV 400, Bruker).

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

Для цитирования: Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения (сообщение 1) / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, К.А. Чередниченко, А.С. Вишневич, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 124–137. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4686

UDC 6265.637:66.09
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4686

Characteristics of fuel oil from the Krapivinskoe field (Part 1)

T.V. Cheshkova¹✉, T.A. Sagachenko¹, K.A. Cherednichenko², A.S. Vishnevich², R.S. Min¹

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

² Russian State University of Oil and Gas (National Research University) named after I.M. Gubkin,
Moscow, Russian Federation

✉ chtv12@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to obtain information about the chemical nature of the resin-asphaltene and oil components of atmospheric residue from distillation of crude oil produced at the Krapivinskoe field in order to select optimal technologies for its rational utilization. **Aim.** To study the structures of asphaltene macromolecules and resin substances and the molecular composition of the oil components of atmospheric residue from distillation of crude oil produced at the Krapivinskoe field. **Methods.** Transmission electron microscopy, X-ray phase analysis, IR spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy, structural group analysis, chemical destruction, gas chromatography-mass spectrometry. **Results.** The structure of resin-asphaltene substances and the molecular composition of atmospheric residue obtained in the course of atmospheric distillation of oil from the Krapivinskoe field in laboratory conditions have been characterized using a complex of physicochemical research methods. It was found out that asphaltenes of atmospheric residue have a predominantly amorphous structure because of the presence of a developed alkyl chain configuration in their macromolecules. Mean asphaltene molecules consist of three structural blocks, which basis is triarene cores condensed with four to five naphthenic rings. These naphthenoaromatic systems neighbor upon methyl substituents only. The mean molecules of atmospheric residue resins are predominantly single-block. Their structural blocks are more compact due to the smaller number of aromatic and naphthenic rings in the naphthenoaromatic system. A feature of mean resin molecules is also the presence of relatively long alkyl substituents in the blocks. It was established that the structure of asphaltenes and atmospheric residue resins contains fragments linked to each other or to the naphthenoaromatic core of their macromolecules through sulfide and ether bridges. In both types of 'linked' fragments, n-alkanes, n-alkylcyclohexanes and hopanes were identified. Among the fragments linked through sulfide bridges, n-alkylbenzenes, n-alkylmethylbenzenes and n-alkanoic acids were additionally identified, while ethyl esters of n-alkanoic acids were identified among fragments linked through ether bridges. A structural feature of the atmospheric residue resins is the presence of phenylalkanes with different positions of the phenyl substituent in both types of bridge-linked compounds. Steranes and phenanthrenes are present in the composition of compounds linked through sulfide bridges. The oil components of atmospheric residue contain n-alkanes, n-alkylcyclohexanes, hopanes, steranes, n-alkylbenzenes, n-alkylmethylbenzenes, alkylnaphthalenes and alkylphenanthrenes.

Keywords: fuel oil, resins, asphaltenes, oil components, composition, structure

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Vladimir D. Ogorodnikov, Cand. Sc. Senior Researcher of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis of IPC SB RAS, for preparing samples for PMR analysis. The authors are grateful to Petr B. Kadychagov, Cand. Sc., Senior Researcher of the Laboratory of Natural Oil Transformations of IPC SB RAS, for registration of GC/MS spectra. The authors thank Galina A. Thomson, Lead Engineer of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis of IPC SB RAS, for determining the elemental composition of the samples. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number of RTD Project 121031200185-6). The studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the TSC SB RAS (instruments: Bruker AVANCE AV400Fourier NMR Spectrometer).

For citation: Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Cherednichenko K.A., Vishnevich A.S., Min R.S. Characteristics of oil atmospheric residue from the Krapivinskoe field (Part 1). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 124–137. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4686

Введение

Мазуты – остаточные продукты атмосферной перегонки нефти – применяют главным образом в качестве топлива для котельных установок, промышленных печей и паровых котлов [1]. Одной из причин, сдерживающих использование мазутов для

дальнейшей переработки, является высокое содержание в них высокомолекулярных гетероатомных компонентов – асфальтенов (до 20 мас. %) и смол (до 40 мас. %) [2]. Для повышения эффективности существующих базовых технологий переработки остаточных фракций и разработки инновационных

технических решений их рационального использования необходимы исследования, направленные на получение и обобщение информации о превращениях смолисто-асфальтовых веществ (САВ) и масляных компонентов мазутов в термических и термокаталитических процессах. Интерес к таким работам связан с тем, что поведение асфальтенов, смол и масляных компонентов в процессах облагораживания остаточных фракций во многом определяет эффективность применяемых технологий и качество получаемых нефтепродуктов. Начальным этапом таких исследований является изучение химической природы САВ и масляных компонентов исходных остаточных фракций.

В настоящей работе обсуждаются особенности структуры макромолекул асфальтенов, состава и структуры смолистых веществ и молекулярный состав масляных компонентов мазута из нефти Крапивинского месторождения. Внимание к характеристике мазута данной нефти обусловлено тем, что сегодня на Крапивинском месторождении (оцениваемые запасы 36,5 млн т) ведется стабильная добыча жидких углеводородов. Получение информации о строении асфальтенов, смол и масляных компонентов остатка первичной переработки крапивинской нефти имеет значение для выбора оптимальных технических решений его рационального использования.

Экспериментальная часть

Образец мазута (>360 °С) получен в лабораторных условиях в процессе фракционирования нефти на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85.

Асфальтены (А) выделяли из мазута путем осаждения сорокакратным (по объему) избытком н-гексана.

Для получения смол (С) и масел (М) деасфальтированный мазут разделяли методом колонной жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном силикагеле марки АСК (0,25–0,50 мм) при отношении адсорбента к разделяемому образцу 100 к 1 по массе. Сначала элюировали масла смесью н-гексана с бензолом в объемном отношении 7:3, а затем смолы – смесью этанола с бензолом в объемном отношении 1:1.

Для исследования структурной организации А использовали просвечивающую электронную микроскопию с высоким разрешением (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), спектрометрию протонного магнитного резонанса (¹Н ЯМР), структурно-групповой анализ (СГА) и химическую деструкцию. С помощью этих аналитических методов можно получить информацию о пространственной организации макромолекул асфальтенов [3, 4], о геометрических размерах и количественном содержании квазикристаллических пачечных образова-

ний в их структуре [5–7], об основных параметрах распределения атомов водорода в различных структурных фрагментах их молекул [5, 7, 8], об общих размерах и степени ароматичности молекул асфальтенов и смол, числе ароматических и нафтеновых колец в их нафтеноароматической системе и среднем числе атомов углерода в боковых алкильных заместителях [9, 10], о наличии и качественном составе фрагментов, связанных в структуре асфальтенов и смол через С–S, С–О и С–С мостики [11, 12].

Для анализа С использовали ИК-спектроскопию, СГА и химическую деструкцию, для анализа масляных компонентов – метод хромато- и масс-спектрометрии (ГХ-МС), как наиболее информативный метод определения молекулярного состава нефтяных систем [13–15].

Элементный состав образцов определяли на автоматическом анализаторе «Vario EL Cube».

Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле.

Анализ структуры А выполнен методом ПЭМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа «JEM-2100 UHR (JEOL)» с максимальным увеличением до ×1500000 и разрешением изображения 0,19 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед анализом образцы А растирали в агатовой ступке и диспергировали ультразвуком в н-гептане. Каплю полученной твердожидкой 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 микрофотографий ПЭМ с помощью программного интерфейса Image-Pro Plus 7.0.

РФА анализ А выполнен на дифрактометре «Bruker D8 Discover» (CuK_α излучение, λ=1,54184 Å), оборудованном 2D-детектором. Дифракционные картины (2θ=5–80°) регистрировались при комнатной температуре. Образцы А располагали на плоском держателе таким образом, что ось волокна была перпендикулярна падающему рентгеновскому пучку, и анализировали как в неподвижном состоянии, так и во время вращения в собственной плоскости. Фазы определяли с использованием базы данных Объединенного комитета по стандартам на порошковую дифракцию [JCPDS-ICDD Database].

Спектры ¹Н ЯМР регистрировали на ЯМР-Фурье спектрометре «AVANCE AV 300» фирмы Bruker при частоте резонанса на ядрах ¹Н 300 МГц, используя в качестве растворителя дейтерированный хлороформ, а в качестве стандарта – тетраметилсилан.

Исходя из площадей сигналов в соответствующих областях полученных спектров, были определены: N_{ar} – доля протонов, содержащихся в ароматических структурах (6,6–8,5 м.д.); N_{α} – доля протонов у атома углерода в α -положении алкильных заместителей ароматических структур (2,2–4,0 м.д.); N_{β} – доля протонов в метиленовых группах алифатических фрагментов молекул (1,1–2,1 м.д.); N_{γ} – доля протонов в концевых метильных группах алкильных фрагментов молекул (0,3–1,1 м.д.).

Метод СГА основан на сочетании результатов интегрирования спектров 1H ЯМР с измеренными значениями средних молекулярных масс и данными определения элементного состава [16–18].

Расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул исследуемых образцов А и С осуществлен по программе, зарегистрированной в Роспатенте (Федеральная служба России по интеллектуальной собственности) [19]. В ходе проведенных расчетов определены: число атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) фрагментах усредненной молекулы; число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a), которые представляют собой нафтоароматические 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^*) и число атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_p^*) 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}^*).

ИК-спектры смол регистрировали с помощью F-IR спектрометра «Nicolet 5700» в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Анализировали пленки, полученные из раствора $CHCl_3$. Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation.

Химическая деструкцию сульфидных и эфирных связей в молекулах асфальтенов и смол осуществляли с помощью бориды никеля и трибромид бора по методикам, описанным в работе [20]. Разрыв сульфидных связей проводили в среде тетрагидрофурана и метанола, разрыв эфирных связей – в среде хлороформа при температуре 60 °С. Жидкие продукты химической деструкции анализировали методом ГХ-МС.

ГХ-МС анализ жидких продуктов деструкции САВ и масел выполнен на приборе «Thermo Scientific DFS». Энергия ионизирующих электронов 70 eV, температура ионизационной камеры 270 °С, температура интерфейса 270 °С, температура инжектора 250 °С. Для хроматографического разделения использовали колонку DB-5MS длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, с толщиной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе 0,8 мл/мин. Программа термостата: начальная температура 80 °С (3 мин), подъем до 300 °С (4 °С/мин), выдержка при конечной температуре 30 мин. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 Da. Реконструкцию молекулярно-массового разделения (масс-хроматограмм) различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному ионному току с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные и компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлена общая характеристика образца мазута крапивинской нефти, полученного в процессе ее первичной переработки в лабораторных условиях.

Как следует из приведенных данных, исследуемый остаток характеризуется высокой плотностью, значительным содержанием смол, асфальтенов и серы. Более высокие значения этих параметров, по сравнению со значениями одноименных параметров для исходной нефти (ρ^{20}_4 867 kg/m^3 , содержание асфальтенов 2,6, смол 8,8 и серы 1,05 мас. %) [20], обусловлено удалением светлых дистиллятов с низким содержанием гетероатомов.

Характеристика асфальтенов мазута

Исследования, выполненные с использованием метода ПЭМ, показали, что макромолекулярные образования А мазута крапивинской нефти состоят в основном из частиц (наноагрегатов) неправильной формы (рис. 1, а). Из распределения таких частиц по размерам следует, что в макроструктуре исследуемых А главным образом преобладают наноагрегаты размером 0,2–0,3 мкм, с максимальным содержанием частиц 0,23–0,24 мкм (рис. 1, б).

Таблица 1. Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения

Table 1. Characterization of fuel oil from Krapivinskoe oil field

Выход остатка >360 °С, мас. % Residue yield >360 °С, wt %	ρ^{20}_4 , кг/м ³ kg/m ³	Содержание, мас. %/Content, wt %						
		C	H	N	S	асфальтены asphaltenes	смолы resins	масла oils
51,44	955	83,63	10,85	0,39	1,90	5,23	9,37	85,40

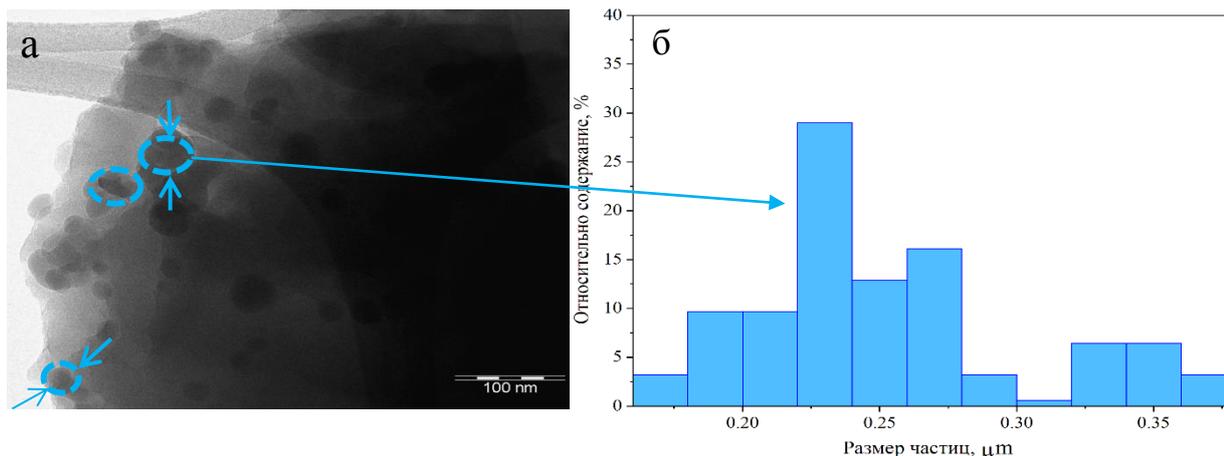


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ асфальтенов мазута (а) в разрешении 100 нм и распределение частиц по размерам (б)
Fig. 1. Transmission electron microscopy (TEM) micrograph of fuel oil asphaltenes (a) at 100 nm resolution and particle size distribution (b)

Согласно литературным данным [3–5, 7], в составе наноагрегатов асфальтенов присутствуют пачечные структуры, образованные ароматическими листами, по краям которых расположены парафиновые цепи. Упорядоченная укладка ароматических листов, обусловленная преимущественно стеклинговыми π - π взаимодействиями между ареновыми фрагментами и взаимодействиями между функциональными группами, обеспечивает формирование пачечной кристаллоподобной структуры [21, 22]. В случае неупорядоченной укладки ароматических листов, обусловленной наличием развитого алкильного обрамления, которое за счет стерических взаимодействий ограничивает образование структурированных пачек, формируются пачки неупорядоченной (аморфной) структуры.

Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения (рис. 2) свидетельствуют о наличии в А мазута из крапивинской нефти как аморфных (рис. 2, а, I),

так и кристаллоподобных структур (рис. 2, а, II). Расстояние между слоями ароматических листов в кристаллоподобных структурах составляет 0,277–0,298 нм. Присутствие аморфных структур выражено наиболее ярко, что подтверждает данные о существенном вкладе парафиновых фрагментов в макроструктуру асфальтенов крапивинской нефти [23]. Упорядоченные образования менее заметны. Они находятся на периферии наноагрегатов и в виде отдельных включений в аморфную структуру. Такой характер распределения упорядоченных структур может быть обусловлен деструкцией насыщенных фрагментов в молекулах асфальтенов нефти в процессе ее первичной перегонки [24].

Использование метода РФА позволило получить информацию о размерах наноагрегатов макромолекул исследуемых А. На рис. 3 приведены дифрактограмма и кривые деконволюции основных полос для А мазута крапивинской нефти.

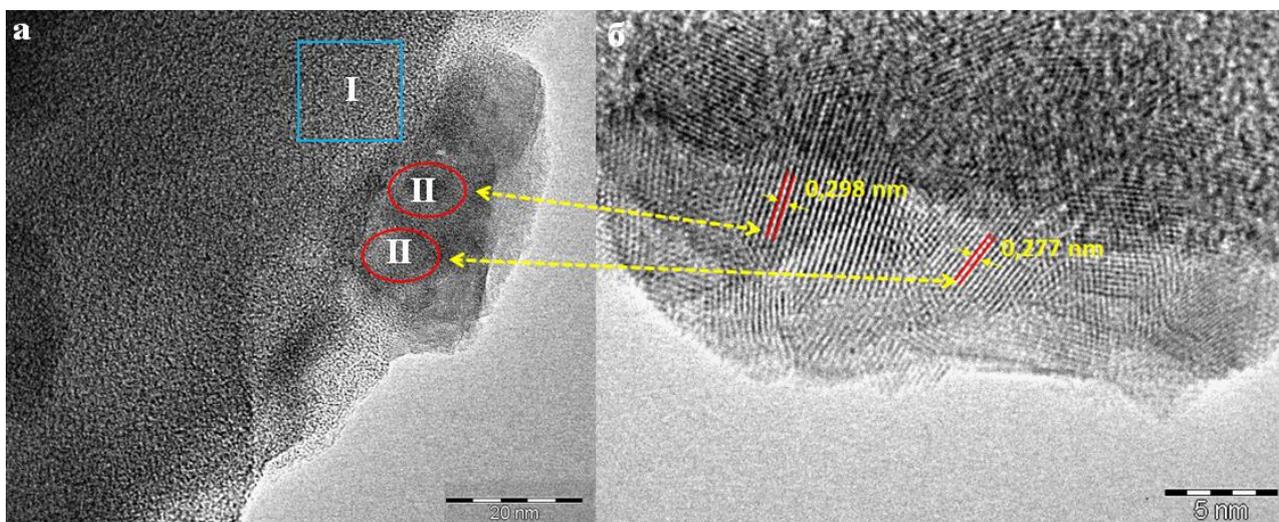


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ асфальтенов мазута в разрешении 20 нм (а) и 5 нм (б)
Fig. 2. TEM micrographs of fuel oil asphaltenes at resolution of 20 nm (a) and 5 nm (b)

Как видно, дифрактограмма исследуемых А имеет профиль с тремя широкими пиками. Первый пик (γ -полоса) в диапазоне углов $2\theta \sim 19\text{--}21^\circ$ соответствует наличию в наноагрегатах А насыщенных (нафтеновых и/или ациклических) структур, второй пик (002-полоса) в диапазоне углов $2\theta \sim 25\text{--}26^\circ$ соответствует наличию кристаллоподобных пачечных образований, третий пик (100-полоса) в диапазоне углов $2\theta \sim 40\text{--}45^\circ$ относится к плоской структуре ароматических листов в наноагрегатах макромолекул А [25].

Согласно данным, приведенным в табл. 2, кристаллиты в макроструктуре исследуемых А сложены из образований средним диаметром $L_a=12,64 \text{ \AA}$, ассоциированных в кристаллоподобные пачки из пяти ароматических слоев ($M=4,98$) общей толщиной $L_c=14,37 \text{ \AA}$ при расстоянии между отдельными ароматическими слоями $d_m=3,61 \text{ \AA}$. Один слой вмещает в себя до пяти ароматических колец ($N_a=4,74$). Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на большем расстоянии, чем ароматические слои ($d_r=5,26 \text{ \AA}$). Полученные количественные значения параметров, характеризующих макроструктуру А мазута крапивинской нефти, согласуются с опубликованными в литературе значениями параметров, установленных для А остаточных фракций [26]. В то же время следует отметить, что более высокие значения параметров L_c и L_a для исследуемых А могут свидетельствовать о больших размерах их кристаллитов [27].

По данным СГА, углеродный скелет макромолекул А мазута крапивинской нефти состоит из ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурных фрагментов (табл. 3).

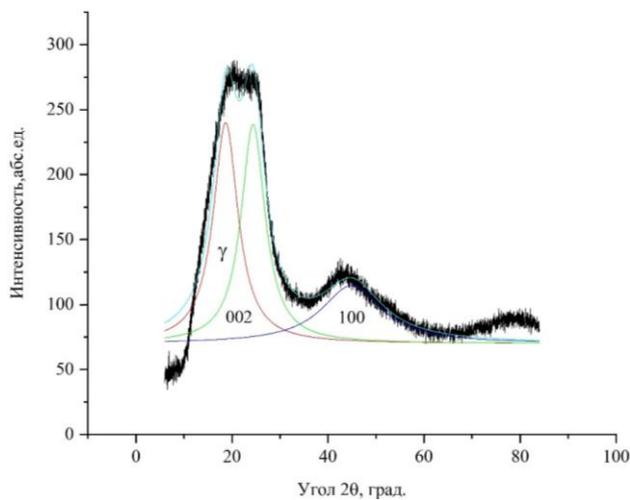


Рис. 3. Дифрактограмма и кривые деконволюции основных полос для А мазута крапивинской нефти

Fig. 3. Diffractogram and deconvolution curves of the main bands for A fuel oil of Krapivinskaya oil

Таблица 2. Параметры кристаллитов наноагрегатов А мазута из нефти Крапивинского РФА

Table 2. Parameters of crystallites of nanoaggregates А of Krapivinskaya fuel oil according to XRD data

Образец Sample	Показатели/Indicators					
	$d_m, \text{ \AA}$	$d_r, \text{ \AA}$	$L_c, \text{ \AA}$	M	$L_a, \text{ \AA}$	N_a
Асфальтены/Asphaltenes	3,61	5,26	14,37	4,98	12,64	4,74

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;

d_m – distance between neighbouring aromatic layers in a pack; d_r – distance between saturated structural fragments (nearby alkyl chains or naphthene rings) in packs; L_a – average diameter of an aromatic layer; L_c – average height of a pack of aromatic layers; M – number of aromatic layers in a pack; N_a – average number of aromatic rings in a layer.

Таблица 3. Физико-химические характеристики и расчетные значения структурных параметров усредненных молекул асфальтенов и смол мазута из нефти Крапивинского месторождения

Table 3. Physicochemical characteristics and calculated values of structural parameters of averaged molecules of asphaltene and resins of fuel oil from the Krapivinskoe field

Параметры Index	Асфальтены Asphaltenes	Смолы Resins
Средняя молекулярная масса Average molecular mass	1408	400
Элементный состав, мас. % Elemental composition, wt %	C	83,3
	H	7,3
	N	1,2
	S	2,3
	O	5,9
Число атомов в усредненной молекуле Amount of atoms in an average molecule	C_a	42,7
	C_n	50,5
	C_p	4,6
	$C\alpha$	14,8
	$C\gamma$	4,6
Число структурных блоков в усредненной молекуле Number of structural blocks in an averaged molecule	m_a	3,1
		1,3
Параметры средних структурных блоков Parameters of average structural blocks	Ko^*	8,2
	Ka^*	3,4
	$Kнас^*$	4,8
	C^*	31,7
	Sp^*	1,5
	$C\alpha^*$	4,8
	$C\gamma^*$	1,5
	N^*	0,39
	S^*	0,33
	O^*	1,70

Усредненные молекулы исследуемых А преимущественно трехблочные ($m_a=3,1$). Структурные блоки достаточно крупные ($C^*=31,7$) и высокоциклические ($Ko^*=8,2$). По расчетным данным в каждом из них сконденсировано по 3,4 ароматических и 4,8 нафтеновых цикла. С ароматическим ядром в структурном блоке усредненной молекулы исследуемых А связано более четырех алифатических атомов углерода ($C_a^*=4,8$), что может указывать на внутреннее расположение ароматических колец в нафтеноароматической системе [28]. Алкильное обрамление усредненных молекул А мазута развито слабо. На каждый структурный блок приходится лишь по 1,5 парафиновых атома углерода (C_n^*), которые входят в состав только метильных заместителей ($C_n^*=C_n^*=1,5$). Что касается гетероатомного состава структурных блоков, то 39 % от их общего числа содержат атом азота ($N^*=0,39$), 33 % структурных блоков – атом серы ($S^*=0,33$) и каждый структурный блок содержит до двух атомов кислорода ($O^*=1,70$).

Известно [29], что азот в макромолекулах асфальтенов присутствует главным образом в составе гетероароматических фрагментов. Сера и кислород могут присутствовать как в составе гетероциклов, так и в составе сульфидных и эфирных мостиков, через которые осуществляется связь отдельных структурных фрагментов между собой или с поликонденсированным ядром их макромолекул [11, 12, 20]. Лабильные сульфидные (алкилсульфидные, дисульфидные) и эфирные (сложноэфирные) связи подвергаются деструкции уже в относительно мягких термических условиях атмосферной перегонки нефтей [30]. В связи с этим можно полагать, что большая часть атомов азота, серы и кислорода структурных блоков макромолекул А мазута входит в состав наиболее термостабильных пиридиновых, индольных, тиофеновых и фурановых циклов.

С использованием метода химической деструкции установлено, что в структуре А мазута крапивинской нефти присутствуют фрагменты, связанные между собой или с нафтеноароматическим ядром их макромолекул сульфидными и эфирными мостиками. По данным ГХ-МС анализа оба типа связанных фрагментов представлены смесью насыщенных и ароматических углеводородов и гетероорганических соединений (табл. 4). В обоих случаях в составе связанных фрагментов идентифицированы н-алканы, алкилциклогексаны и гопаны. Среди фрагментов, связанных через сульфидные мостики, дополнительно идентифицированы н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы и н-алкановые кислоты, а среди фрагментов, связанных через эфирные мостики, – этиловые эфиры н-алкановых кислот.

Таблица 4. Соединения, идентифицированные в жидких продуктах химической деструкции эфирных (C–O) и сульфидных (C–S) связей в молекулах асфальтенов и смол мазута из крапивинской нефти

Table 4. Compounds identified in liquid products of the chemical destruction of ether and sulfide bonds in the molecules of asphaltenes and fuel oil resins from Krapivinskaya oil

Соединения Compounds	Асфальтены Asphaltenes		Смолы Resins	
	C–O	C–S	C–O	C–S
н-алканы, m/z 71 n-alkanes	C ₂₀ –C ₃₃	C ₁₇ –C ₃₃	C ₁₄ –C ₃₆	C ₁₆ –C ₃₄
н-алкилциклогексаны, m/z 82 n-cyclohexanes	C ₂₁ –C ₂₆	C ₁₈ –C ₂₆	C ₁₇ –C ₂₆	C ₁₆ –C ₂₅
гопаны, m/z 191 gopans	C ₂₇ , C ₂₉ –C ₃₃	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₀	C ₂₉ –C ₃₃	C ₃₀ , C ₂₉ –C ₃₃
стераны, m/z 217 steranes	–	–	–	C ₂₈ , C ₂₉
н-алкилбензолы, m/z 92 n-alkylbenzenes	–	C ₁₇ –C ₂₂	–	C ₁₅ –C ₃₄
н-алкилметилбензолы, m/z 106 n-alkylmethylbenzenes	–	C ₁₇ –C ₂₂	–	C ₁₇ –C ₂₅
фенилалканы, m/z 91 phenylalkanes	–	–	C ₁₇ –C ₁₉	C ₁₇ –C ₁₉
метиловые эфиры н-алкановых кислот, m/z 74 methyl esters of n-alkane acids	–	C ₁₇ –C ₁₉ , C _{19:1}	–	C ₁₅ –C ₂₅
этиловые эфиры н-алкановых кислот, m/z 88 ethyl esters of n-alkane acids	C ₁₈ , C ₂₀	–	C ₁₄ –C ₂₀	–

Следует отметить, что насыщенные углеводороды, определенные в составе жидких продуктов деструкции эфирных и сульфидных связей, имеют сходное распределение, но различаются по молекулярному составу. Так, н-алканы и н-алкилмоноциклоалканы, связанные через сульфидные мостики, отличаются от одноименных соединений, связанных через эфирные мостики, повышенным относительным содержанием низкомолекулярных гомологов, а полициклические алканы – более низкой долей одноименных структур. В качестве примера на рис. 4 приведено распределение н-алканов, идентифицированных в продуктах разрушения сульфидных и эфирных связей в молекулах А мазута.

Характеристика смол мазута

Как следует из данных табл. 2, средняя ММ смол исследуемого образца мазута крапивинской нефти существенно ниже, чем у его асфальтеновых компонентов. Это различие обусловлено особенностями структуры усредненных молекул, изученных С. Так, усредненные молекулы С содержат меньше углеродных атомов в ароматических (C_a) и нафтеновых (C_n) циклах и больше в парафиновых структурах (C_p). Особенностью усредненной молекулы С является меньшее количество структурных блоков ($m_a=1,3$) и их меньшие размеры.

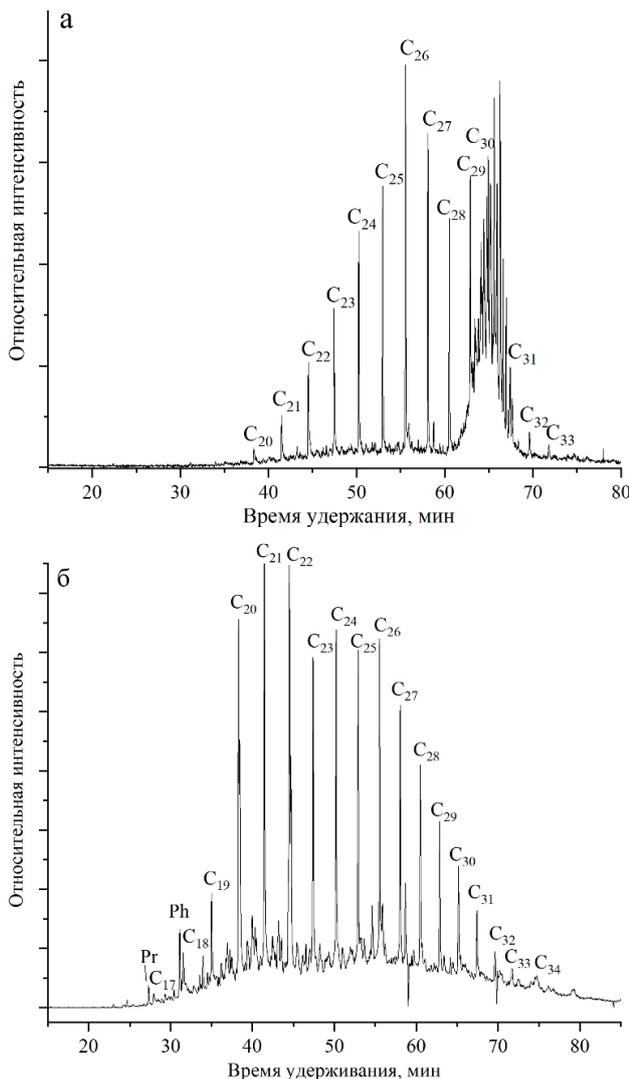


Рис. 4. Масс-хроматограммы по m/z 71 (n -алканы) продуктов деструкции эфирных (а) и сульфидных (б) связей в молекулах асфальтенов мазута Крапивинской нефти (цифры – количество атомов углерода)

Fig. 4. Mass chromatograms of n -alkanes by m/z 71 ion of degradation products of ether (a) and sulfide (b) bonds in asphaltene molecules of Krapivinskaya oil fuel oil (numbers – number of carbon atoms)

Структурный блок усредненной молекулы С представлен трициклическим нафтеноароматическим образованием ($K_o^*=2,8$), в котором сочетаются преимущественно два ароматических ($K_a^*=1,7$) и один ($K_n^*=1,1$) нафтеновый цикл. Значение C_a^* меньше 4 (2,4) свидетельствует о том, что, при наличии только одного насыщенного кольца, ароматическое ядро занимает крайнее положение в нафтеноароматической системе [28]. Важной особенностью усредненных молекул С мазута является наличие в них развитого алкильного обрамления. На каждый структурный блок этих молекул приходится в среднем девять парафиновых атомов угле-

рода ($C_n^*=8,9$), из которых только два в составе метильных заместителей ($C_\gamma^*=2,0$). Большая часть парафиновых атомов углерода формирует относительно длинные алкильные заместители линейного или слаборазветвленного строения.

Из распределения гетероатомов по структурным блокам усредненных молекул исследуемых С следует, что доля азотсодержащих и серосодержащих структурных блоков в них ниже, чем в усредненных молекулах А, и составляет, соответственно, 19 % ($N^*=0,19$) и 23 % ($S^*=0,23$). По содержанию кислорода структурные блоки С близки к структурным блокам А. Они также могут содержать до двух атомов кислорода ($O^*=1,50$).

По данным качественной ИК-спектроскопии атомы кислорода могут присутствовать в структуре С мазута в составе функциональных групп кислот (3300–3100, 1730–1700 cm^{-1}) и простых и/или сложных эфиров («эфирная полоса» 1300–1100 cm^{-1}), атомы серы – в составе функциональной группы сульфоксидов (1070–1030 cm^{-1}), атомы азота в структуре пиридиновых циклов (перегиб при 1560 cm^{-1}).

Результаты, полученные с использованием метода химической деструкции, свидетельствуют о том, что в С мазута, аналогично А, присутствуют фрагменты, связанные в их структуре через сульфидные и эфирные мостики. Набор соединений, идентифицированных в продуктах деструкции сульфидных и эфирных связей С, сходен с набором соединений, идентифицированных в продуктах деструкции одноименных связей в структуре А. В С мазута среди обоих типов связанных соединений также присутствуют близкие по распределению n -алканы, n -алкилциклогексаны и гопаны, среди соединений, связанных через сульфидные мостики – n -алкилбензолы, n -алкилтолуолы и n -алкановые кислоты, а среди соединений, связанных через эфирные мостики – этиловые эфиры n -алкановых кислот. К отличительным особенностям С следует отнести присутствие в составе обоих типов связанных соединений C_{17} – C_{19} фенилалканов с различным положением фенильного заместителя и в составе соединений, связанных через сульфидные мостики, – C_{28} , C_{29} стеранов и C_0 , C_1 фенантронов (табл. 4).

Из сравнения соответствующих масс-хроматограмм следует, что распределение соединений, идентифицированных в продуктах деструкции С, аналогично распределению одноименных соединений в продуктах деструкции А. Среди n -алканов и n -алкилциклогексанов, связанных через сульфидные мостики, также выше доля низкомолекулярных соединений, а среди гопанов, связанных через эфирные мостики, выше доля одноименных гомологов. При этом одни и те же представители

насыщенных и ароматических углеводородов С характеризуются большим числом атомов углерода в основной цепи или в алкильных заместителях. В качестве примера на рис. 5 приведено распределение н-алкилбензолов в составе продуктов деградации сульфидных связей в молекулах А (рис. 5, а) и С (рис. 5, б).

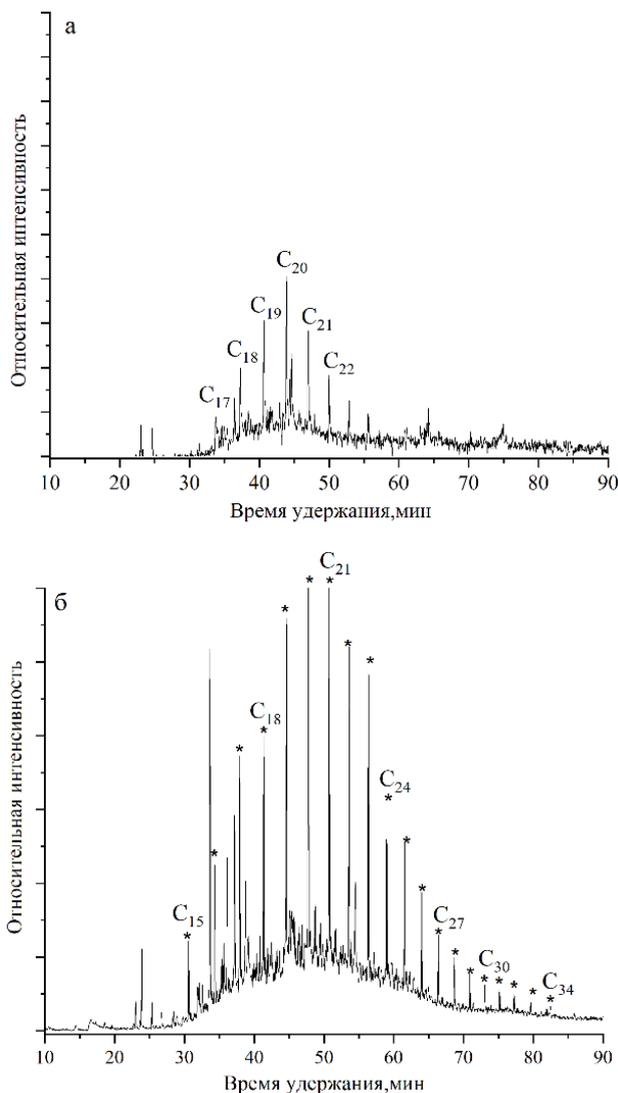


Рис. 5. Масс-хроматограммы по m/z 92 (н-алкилбензолы) продуктов деградации сульфидных связей в молекулах асфальтенов (а) и смол (б) мазута Крапивинской нефти [цифры (*) – количество атомов углерода]

Fig. 5. Mass chromatograms by m/z 92 (n-alkylbenzenes) of products of destruction of sulfide bonds in molecules of asphaltenes (a) and resins (b) of Krapivinskaya oil fuel oil [digits (*) – number of carbon atoms]

Характеристика масел мазута

По данным ГХ-МС анализа, в составе М мазута крапивинской нефти присутствуют алканы, н-

алкилциклогексаны, гопаны, стераны, моно-, би- и трициклические ароматические углеводороды. Алканы представлены гомологическим рядом н-алканов состава от C_{20} до C_{35} с унимодальным молекулярно-массовым распределением и максимумами на C_{23} и C_{24} . Среди н-алкилциклогексанов идентифицирован гомологический ряд соединений от C_{20} до C_{30} с максимальным содержанием гомологов C_{21} – C_{26} . Стераны представлены соединениями состава C_{27} – C_{31} , гопаны – соединениями состава C_{27} , C_{29} – C_{35} . Максимум в распределении обоих типов соединений приходится на гомологи C_{30} . Среди ароматических углеводородов установлены C_{20} – C_{29} н-алкилбензолы, C_{20} – C_{29} н-алкилметилбензолы, C_1 – C_2 нафталины (m/z 142, 156) и C_3 – C_5 фенантрены (m/z 206, 220, 234). Качественный состав углеводородов, идентифицированных в маслах мазута, в значительной степени идентичен углеводородному составу масел исходной крапивинской нефти [31]. Однако характер молекулярно-массового распределения одноименных соединений различается. Так, особенностью н-алканов мазута является отсутствие в их составе низкомолекулярных гомологов (рис. 6). Такое различие может быть связано, в частности, с термическим разрушением слабых ковалентных связей в структуре высокомолекулярных компонентов нефти и, как следствие, с отщеплением низкомолекулярных фрагментов, которые переходят в масла, получаемые при ее первичной перегонке.

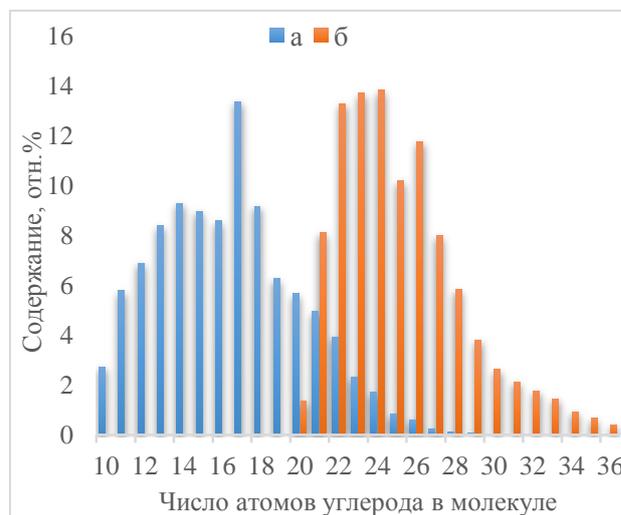


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в маслах нефти (а) и мазута (б)

Fig. 6. Molecular weight distribution of n-alkanes in oil (a) and fuel oil (б)

Заключение

Проведено изучение структуры смолисто-асфальтеновых веществ и молекулярного состава

масел мазута, получаемого в процессе атмосферной перегонки нефти Крапивинского месторождения.

Показано, что:

- асфальтены мазута преимущественно аморфны. Кристаллоподобные образования менее заметны. Их проявление на периферии наноагрегатов и в виде отдельных включений в аморфную структуру может быть обусловлено деструкцией насыщенных фрагментов в молекулах асфальтенов нефти в процессе ее первичной перегонки;
- кристаллиты макромолекул асфальтенов образованы кристаллоподобными пачками, сложены из пяти ароматических слоев общей толщиной 14,37 Å при расстоянии между отдельными ароматическими слоями 3,61 Å и количестве ароматических колец в слое, близком к пяти (4,74). Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на расстоянии 5,26 Å;
- усредненные молекулы асфальтенов состоят преимущественно из трех структурных блоков, основу которых составляют октациклические образования, в которых сочетаются три ароматических и четыре–пять нафтеновых цикла. Ароматические кольца расположены внутри нафтоароматической системы. Алкильное обрамление усредненных молекул асфальтенов мазута развито слабо. На каждый структурный блок приходится лишь по 1,5 парафиновых атома углерода, которые входят в состав только метильных заместителей. Особенностью усредненных молекул смол является меньшее количество структурных блоков и их меньшие размеры, обусловленные более низким числом ароматических и нафтеновых колец в нафтоароматической системе. Ароматическое ядро в нафтоароматической системе среднего структурного блока смол занимает крайнее положение. Важной особенностью усредненных молекул смол мазута является также наличие в них развитого алкильного обрамления. Большая часть парафиновых атомов углерода формирует относительно длинные алкильные заместители линейного или слаборазветвленного строения.

Что касается распределения атомов азота, серы и кислорода по структурным блокам усредненных молекул асфальтенов и смол, в случае асфальтенов значительное их количество входит в состав наиболее термостабильных пиридиновых, индольных,

тиофеновых и фурановых циклов, а в случае смол – в состав функциональных групп кислот, простых и/или сложных эфиров и сульфоксидов и пиридиновых циклов.

- в молекулах асфальтенов и смол мазута присутствуют соединения, связанные в их структуре через сульфидные и эфирные мостики. Оба типа связанных соединений представлены н-алканами, н-алкилциклогексанами и гопанами. Среди соединений, связанных через сульфидные мостики, дополнительно идентифицированы н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы и н-алкановые кислоты, а среди фрагментов, связанных через эфирные мостики, – этиловые эфиры н-алкановых кислот. Структурной особенностью смол мазута является наличие в составе обоих типов связанных соединений фенолалканов с различным положением фенильного заместителя и в составе соединений, связанных через сульфидные мостики, – стеранов и фенантронов. Н-алканы и н-алкилциклогексаны, связанные в асфальтенах и смолах мазута через сульфидные мостики, отличаются от одноименных соединений, связанных через эфирные мостики, повышенным относительным содержанием низкомолекулярных гомологов, а полициклические алканы – более низкой долей одноименных структур. При этом одни и те же представители насыщенных и ароматических углеводородов смол характеризуются большим числом атомов углерода в основной цепи или в алкильных заместителях.
- в составе масел мазута идентифицированы н-алканы, н-алкилциклогексаны, гопаны, стераны, н-алкилбензолы, н-алкилметилбензолы, алкилнафталины и алкилфенантроны. Отсутствие в составе насыщенных углеводородов низкомолекулярных гомологов частично может быть связано с термическим разрушением слабых ковалентных связей в структуре высокомолекулярных компонентов нефти и, как следствие, с отщеплением низкомолекулярных фрагментов, которые переходят в масла, получаемые при ее первичной перегонке.

Полученные данные о составе и строении компонентов мазута нефти Крапивинского месторождения могут быть использованы при выборе технологий его углубленной переработки и прогнозирования качества получаемых нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов / под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.
2. Копытов М.А., Головки А.К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 83–86.
3. Changes in asphaltene surface topography with thermal treatment / F.S. AlHumaidan, M.S. Rana, N.J. Tanoli, H.M.S. Lababidi, N.A. Al-Najdi // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 13. – № 5. – P. 5377–5389. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.016>
4. The influences of compositional and structural evolutions of asphaltenes on coking behavior during slurry-bed hydrocracking / T. Yang, W. Deng, Y. Zhu, S. Zhang, Y. Liu, X. Zhang, C. Yang, W. Li, Y. Wang // Fuel. – 2022. – Vol. 325. – P. 124839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124839>
5. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C5-isolated asphaltene / N.T. Nguyen, K.H. Kang, C.W. Lee, G.T. Kim, S. Park, Y.K. Park // Fuel. – 2019. – V. 235. – P. 677–686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
6. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Macrostructural parameters of asphaltene nanoaggregates in natural asphaltite and in its supercritical water conversion products // Petroleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61. – № 7. – P. 787–793. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544121070069>
7. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions / M. Salehzadeh, M.M. Husein, C. Ghotbi, B. Dabir, V. Taghikhani // Fuel. – 2022. – Vol. 324. – P.124525. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>
8. Molecular structure and solubility determination of asphaltenes / S. Ok, M. Mahmoodinia, N. Rajasekaran, M.A. Sabti, A. Lervik, T.S. Van Erp, R. Cabriolu // Energy Fuels. – 2019. – Vol. 33. – № 9 – P. 8259–8270. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01737>
9. 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. Grin'ko // Petroleum Chemistry. – 2020. – Vol. 60. – № 6. – P. 668–674. DOI: <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X>
10. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцов Н.Г. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – № 2. – С. 172–183. DOI: 10.31857/S0028242121020052
11. 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. <https://doi.org/10.1021/ef970027c>
12. 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. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef980235k>
13. Физико-химические свойства и генезис асфальтенов оренбургской области / В.Ю. Керимов, Г.Н. Гордадзе, А.Л. Лапидус, М.В. Гируц, Р.Н. Мустаев, Э.М. Мовсумзаде, Ф.Г. Жагфаров, М.В. Захарченко // Химия твердого топлива. – 2018. – № 1. – С. 59–67.
14. Каширцев В.А. Углеводороды, окклюзированные асфальтенами // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59. – № 8. – С. 1211–1219. DOI: 10.15372/GiG20180806
15. Kumar S., Dutta S. Utility of comprehensive GC×GC-TOFMS in elucidation of aromatic hydrocarbon biomarkers // Fuel. – 2021. – Vol. 283. – P. 118890. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118890>
16. Poveda J.C., Molina D.R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – Vol. 84–85. – P. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005>
17. Копытов М.А., Головки А.К. Изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтей в процессе первичной переработки // Нефтехимия. – 2017. – № 1. – С. 41–48.
18. Sviridenko N.N., Krivtsov Ye.B., Golovko A.K. Changes in the molecular structure of resins and asphaltenes of natural bitumen during thermal cracking // Chemistry for Sustainable Development. – 2018. – Vol. 26. – № 2. – P. 179–186. DOI: <https://doi.org/10.15372/CSD20180210>
19. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г.
20. 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. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
21. 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.
22. Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity) // Heliyon. – 2022. – Vol. 8. – № 12. – P. e12170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170>
23. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 3) / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 59–66.
24. Групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термолитического распада асфальтенов нефти Усинского месторождения / Д.С. Корнеев, В.Н. Меленевский, Г.С. Певнева, А.К. Головки // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 2. – С. 130–136. DOI:10.7868/S002824211802003X
25. Mullins O.C. The modified Yen model // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – № 4. – P. 2179–2207. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef900975e>

26. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study / F.S. AlHumaidan, A. Hauser, M.S. Rana, H.M.S. Lababidi, M. Behbehani // *Fuel*. – 2015. – Vol. 150. – P. 558–564. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076>
27. Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: the roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation / A. Hemmati-Sarapardeh, B. Dabir, M. Ahmadi, A.H. Mohammadi, M.M. Husein // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – Vol. 264. – P. 410–424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.061>
28. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin // *Russian Geology and Geophysics*. – 2012. – Vol. 53. – № 12. – P. 1374–1381. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010>
29. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Азотсодержащие основания битуминозных нефтей // *Химия твердого топлива*. – 2023. – № 2–3. – С. 41–46. DOI: 10.31857/S0023117723020044
30. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головко А.К. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °С // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 101–117. DOI: 10.17516/1998-2836-0110
31. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломоева, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–55.

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; <https://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

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; <https://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Кирилл Алексеевич Чередниченко, старший научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 65, корп. 1. cherednichenko.k@gubkin.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

Александра Сергеевна Вишневич, студент кафедры физической и коллоидной химии, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 65, корп. 1. al.vishnevich@yandex.ru

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; <https://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Поступила в редакцию: 08.05.2024

Поступила после рецензирования: 08.07.2024

Принята к публикации: 28.10.2024

REFERENCES

1. Akhmetov S.A., Serikov T.P., Kuzeyev I.R., Bayazitov M.I. *Technology and equipment of oil and gas refining processes*. St Petersburg, Nedra Publ., 2006. 868 p. (In Russ.)
2. Kopytov M.A., Golovko A.K. Thermal cracking of fuel oil in the presence of magnetic fractions of energy ash microspheres. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 3, pp. 83–86. (In Russ.)
3. 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 Journal of Chemistry*, 2020, vol. 13, no. 5, pp. 5377–5389. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.016>
4. Yang T., Deng W., Zhu Y., Zhang S., Liu Y., Zhang X., Yang C., W. Li, Y. Wang. The influences of compositional and structural evolutions of asphaltenes on coking behavior during slurry-bed hydrocracking. *Fuel*, 2022, vol. 325, p. 124839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124839>
5. 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, pp. 677–686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
6. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Macrostructural parameters of asphaltene nanoaggregates in natural asphaltite and in its supercritical water conversion products. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 7, pp. 787–793. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544121070069>
7. 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, p. 124525. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>

8. Ok S., Mahmoodinia M., Rajasekaran N., Sabti M.A., Lervik A., Van Erp T.S., Cabriolu R. Molecular structure and solubility determination of asphaltenes. *Energy Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 8259–8270. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01737>
9. Antipenko V.R., Fedyeva O.N., Vostrikov A.A., Grin'ko 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. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X>
10. Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G. Effects of the composition and molecular structure of heavy oil asphaltenes on their reactivity in thermal decomposition processes. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 2, pp. 152–161. (In Russ.) DOI: [10.31857/S0028242121020052](https://doi.org/10.31857/S0028242121020052)
11. 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. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef970027c>
12. 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. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef980235k>
13. Kerimov V.Yu., Gordadze G.N., Lapidus A.L., Giruts M.V., Mustaev R.N., Movsumzade E.M., Zhagfarov F.G., Zakharchenko M.V. Physico-chemical properties and genesis of asphaltites of the Orenburg region. *Solid Fuel Chemistry*, 2018, no. 1, pp. 59–67. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.7868/S00231177>
14. Kashirtsev V.A. Hydrocarbons occluded by asphaltenes. *Russian Geology and Geophysics*, 2018, vol. 59, no. 8, pp. 975–982. (In Russ.) DOI: [10.15372/GiG20180806](https://doi.org/10.15372/GiG20180806)
15. Kumar S., Dutta S. Utility of comprehensive GC×GC-TOFMS in elucidation of aromatic hydrocarbon biomarkers. *Fuel*, 2021, vol. 283, p. 118890. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118890>
16. Poveda J.C., Molina D.R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 84–85, pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005>
17. Kopytov M.A., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 39–47. (In Russ.) DOI: [10.7868/S0028242116060137](https://doi.org/10.7868/S0028242116060137)
18. Sviridenko N.N., Kriyvtsov Ye.B., Golovko A.K. Changes in the molecular structure of resins and asphaltenes of natural bitumen during thermal cracking. *Chemistry for Sustainable Development*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 179–186. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.15372/CSD20180210>
19. Dmitriev D.E., Golovko A.K. Certificate of state registration of computer programme QMR no. 2010612415, 06.04.10. (In Russ.)
20. 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. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
21. Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nanoaggregates: structure, phase transformations, influence on the properties of oil systems. *Russian Chemical Reviews*, 2011, vol. 80, no. 10, pp. 1034–1050. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
22. Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). *Heliyon*, 2022, vol. 8, no. 12, p. e12170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170>
23. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Chemical composition of oil of the Krapivinskoye field (report 3). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 7, pp. 59–66. (In Russ.)
24. Korneev D.S., Melenevskii V.N., Pevneva G.S., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 3, pp. 179–185. (In Russ.) DOI: [10.7868/S002824211802003X](https://doi.org/10.7868/S002824211802003X)
25. Mullins O.C. The modified Yen model. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 4, pp. 2179–2207. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
26. AlHumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel*, 2015, vol. 150, pp. 558–564. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076>
27. Hemmati-Sarapardeh A., Dabir B., Ahmadi M., Mohammadi 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. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 264, pp. 410–424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.061>
28. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, no. 12, pp. 1374–1381. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010>
29. Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Nitrogen-containing bases of bituminous oils. *Solid Fuel Chemistry*, 2023, no. 2–3, pp. 41–46. (In Russ.) DOI: [10.31857/S0023117723020044](https://doi.org/10.31857/S0023117723020044)
30. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of heavy oil asphaltenes at 120 °C. *Journal of Siberian Federal University. Series: Chemistry*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 101–111. (In Russ.) DOI: [10.17516/1998-2836-0110](https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110)
31. Torlomoyeva A.E., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Chemical composition of oil from the Krapivinskoe field. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 2, pp. 48–55. (In Russ.)

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, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. chtv12@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

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

Kirill A. Cherednichenko, Senior Researcher, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 65, bld. 1, Leninsky avenue, Moscow, 119991, Russian Federation. cherednichenko.k@gubkin.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

Alexandra S. Vishnevich, Student, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 65, bld. 1, Leninsky avenue, Moscow, 119991, Russian Federation. al.vishnevich@yandex.ru

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, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. rsm@ipc.tsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Received: 08.05.2024

Revised: 08.07.2024

Accepted: 28.10.2024