

УДК 004.942: 541.6: 543.4-5: 665.6-403/-405:66.014

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ: ОТ ХИМИИ НЕФТИ К ПЕТРОИНФОРМАТИКЕ

© 2021 г. Р. З. Сафиева*, В. Д. Мишин

Российский государственный университет (НИУ) нефти и газа имени И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия
* E-mail: safieva.r@gubkin.ru

Поступила в редакцию 05.02.2019 г.

После доработки 16.10.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Описаны принципиально отличные научные подходы к формированию знаний о нефтяных системах (аналитический, коллоидно-химический, модельный, хемоинформационный) независимо от хронологических этапов их появления на исторической арене. Аналитический подход, исторически будучи первым, сегодня с развитием петролеомики, становится источником цифровых данных о детальном химическом составе нефтяных систем, что особенно значимо для развития информационного подхода — петроинформатики. С позиций системного анализа именно петроинформатика вбирает в себя достижения всех других подходов, поскольку при наличии исходных цифровых данных о детальном составе, получаемых методами петролеомики, параметрах коллоидно-дисперсной структуры и референтных свойствах представительного набора образцов нефтяных систем, можно ожидать, что применение хеометрики и математических методов многомерного анализа данных позволит осуществлять достоверный прогноз в отношении практически важных референтных свойств новых образцов нефтяных систем. Приведен пример сравнительной обработки математическими методами многомерных данных для ограниченной выборки российских нефтей.

Ключевые слова: подход; нефтяные дисперсные системы; асфальтены; фазовые переходы; синергетика; хеометрика; петролеомика; петроинформатика

DOI: 10.1134/S2782385721010016

Следуя принципам системного анализа, предполагающего установление взаимосвязей между отдельными составными элементами любой системы, в качестве таких элементов рассматривается уровень знаний о нефтяных системах, соответствующий отдельным подходам в их эволюционном развитии.

Анализ значимых зарубежных (с числом цитирований от 170 до 679) и российских публикаций (с гораздо меньшим числом цитирований по ряду причин, отнюдь не связанных с их научной значимостью) в области нефтяных систем за весь период их исследований показывает, что они посвящены преимущественно асфальтеносодержащим дисперсиям [1–8], а также поведению последних в конкретных нефтетехнологических процессах [9–13]. Согласно данным American Chemical Society (ACS) обнаруживается ряд важных подробностей: по ключевому слову «асфальтены» насчитывается более 3400 работ, начиная с 1894 г. (оказывается, после

известной работы Ф. Б. Буссенго 1837 г. о выделении асфальтенов был почти 50-летний разрыв), а по ключевому слову «наноасфальтены» — первая работа датируется 1981 г., начиная с 1996 г., таких работ уже 205. При этом по совокупности ключевых слов: «асфальтены + нано + фрактал» обнаруживается всего 37 работ, среди авторов которых следует отметить публикации М. Хоупфнера с коллегами [14]. Как известно, понятие фрактал в приложении к асфальтеносодержащим системам, представляющих собой самый многочисленный тип нефтяных дисперсных систем (НДС), позволяет оценить топологический параметр их структуры — фрактальную размерность [15]. Это предварительный статистический анализ исследовательской активности в области интересующей нас темы.

Большое количество работ до конца XX в., включая труды российских «отцов»-основателей (Д. И. Менделеева, В. Н. Ипатьева, С. С. Наметкина,

А. А. Петрова и др.) — в основном работы в рамках аналитического подхода, которые посвящены выявлению первичных сведений о химическом составе нефтяных систем и его изменениям под действием внешних факторов (температуры, давления, катализатора). Отдавая историческую дань этим основополагающим работам, надо отметить их определяющую роль для развития аналитического подхода в химии нефти и ее практических приложений в области разведки нефти и газа, разработки нефтегазовых месторождений и нефтедобычи, нефтегазопереработки и нефтехимии, что отмечено в неоднократно переизданном учебнике проф. В. Д. Рябова.¹

В данной статье уделяется внимание реалиям современного аналитического подхода к исследованию нефтяных систем — петролеомике, позволяющей получить избыточную информацию о химическом составе нефтяных систем, и физическим теориям, повлиявшим на развитие представлений о коллоидной структуре НДС на микро- и наноуровне.

Так, именно начальные стадии фазообразования в нефтяных системах, на которых формируются наночастицы новой фазы, предопределяют контролируемое протекание нефтетехнологических процессов, а в ряде случаев и возможные осложнения, их сопровождающие (например, образование нежелательных отложений [16]).

Высокоцитируемую (562 цитирования) статью Т. Йена с соавторами [17] можно назвать одной из первых, в которой содержится информация о наноструктуре асфальтенов, хотя в 1961 г. наноструктура как понятие еще не было известно и наноасфальтены тогда обозначали как ультрадисперсные частицы.

Детализация и выявление закономерностей о составе и поведении НДС позволяет разработать пути регулирования свойств и управления ими. Внимание исследователей, как правило, направлено на исследование состава и свойств нефтяных систем на различных стадиях природного и технологического углеродного цикла: от созревания и залегания нефти в пласте (на этой стадии НДС исторически принято обозначать как пластовый флюид или *reservoir fluid*), до добычи и транспортировки частично дегазированной нефти, именуемой *live oil*, и переработки уже подготовленной нефти, известной как *dead oil*, включая свойства нефтепродуктов при их применении и утилизации отработанных нефтепродуктов. По сути пластовая нефть, проходя свой жизненный цикл из пласта на дневную поверхность и далее на НПЗ, постепенно преобразуется из полигетерогенной композиционной дисперсной системы (жидкостной

эмульсии, содержащей в дисперсном состоянии газ, асфальтены, соли, механические примеси) в условно дегазированную и почти полностью обезвоженную нефть, которая при поступлении на установку АВТ НПЗ представляет собой асфальтеносодержащую дисперсию определенного уровня дисперсности. Уже архаичной стала история о сомнениях исследователей относительно нано-дисперсного строения асфальтеносодержащих систем в каталитических процессах нефтепереработки и российскими учеными достигнуты заметные успехи в гидроконверсии нефтяных остатков с участием неорганических нанокатализаторов [13]. Кратко можно сказать, что стремление к управлению свойствами нефтяной системы при ее пребывании в пласте, трубе или технологическом аппарате — поиск эффективных способов управления ее метастабильным состоянием вблизи условий, соответствующих возможным фазовым превращениям первого [16] и второго [18] рода.

Инструментарий петролеомики позволяет детализировать наши знания о химическом составе нефтяных систем и обнаружить на два-три порядка больше соединений в нефтяных системах по сравнению с известными аналитическими методиками прошлого века. Применение других современных физико-химических методов исследований открывает новые возможности характеристики параметров фрактальной структуры [14, 19] и молекулярно-массового распределения (ММР) наноасфальтенов [20] нефтяных систем.

Хемонформационный подход (петроинформатика) предполагает применение методов многомерного анализа данных (МАД) к соответствующей базе исходных цифровых данных о составе, структуре и свойствах нефтяных систем, что предопределяет развитие прикладных направлений науки о нефти, которые в перспективе можно отнести к категории «мейнстрим».

В этой связи представляется актуальным с позиций системного анализа рассмотреть эволюцию представлений о нефтяных асфальтеносодержащих системах с момента открытия природной дисперсной фазы нефтей — асфальтенов (1837 г.) до настоящего времени.

Эволюция научных знаний о нефтяных системах

Эволюция подходов к развитию представлений о нефтяных системах корреспондирует прежде всего с фундаментальными открытиями в области физики и химии, а также отмечена ключевыми событиями и определенными достижениями.

¹ Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М.: ИД «ФОРУМ»: ИНФА-М, 2019. 335 с.

С момента открытия нефтяных асфальтенов и критики дисперсоидологии как псевдонаучного направления в коллоидной химии прошло достаточно времени, прежде чем наряду с аналитическим подходом при исследовании нефтяных систем научным сообществом был принят во внимание коллоидно-химический подход.

Представления о строении и структуре НДС с точки зрения современных физических концепций связаны прежде всего с изначальным присутствием или образованием при фазовых переходах наноструктур асфальтенов и их эволюцией в открытых системах. Нобелевский лауреат Ж.-П. де Жен дал многофазным гетерогенным средам название «мягкие» материалы (soft materials), к их числу относят и НДС. Между свойствами «мягких» материалов и их организацией на нано-, микро-, мезо- и макроуровне существует значительная корреляция. Разнообразие структурных элементов и наличие спектра величин энергий межмолекулярных взаимодействий (ММВ) обуславливают морфологическое разнообразие надмолекулярных структур на всех масштабах. Эти процессы самосборки и самоорганизации определили основы нанохимии как физическую химию ММВ. Открытость систем предполагает возможность формирования пространственно-временных структур в рамках синергетического подхода, разработанного другим нобелевским лауреатом И. Пригожиным. Состояние «мягких» объектов определяется стремлением систем к упорядочению под действием сил ММВ (притяжения) и разупорядочивающим фактором — стремлением любой системы к дезинтеграции, распаду, хаосу. Именно эта конкуренция порядка и хаоса определяет состояние «мягких» объектов. Межмолекулярные силы приводят к значительному разнообразию надмолекулярных структур (сложных структурных единиц — ССЕ, такой термин и соответствующая концепция были предложены проф. З. И. Сюняевым в 80-х гг. XX в. в науке о нефти) в НДС. Суть этой концепции, изложенной в высокоцитируемой книге (466 цитирований) [21], заключается в том, что под действием внешних факторов при технологических процессах нефтегазового цикла, сопровождающихся фазовыми переходами в нефтяных системах (табл. 1), происходит изменение дисперсной структуры и нелинейное экстремальное изменение физико-химических свойств НДС и показателей процессов (табл. 2). В рамках предложенной гипотезы, революционной для своего времени, о динамической модели изменения соотношения толщин ядра и сольватной оболочки ССЕ находили возможное объяснение процессы нелинейного изменения макроскопических регистрируемых практически значимых свойств НДС. Размерные эффекты в

НДС различного типа и состава описаны в работах многих авторов.

В то же время отметим, что современный аппарат науки о фракталах использует свои способы описания динамических процессов, не предполагающие исследования изменений состава и самой структуры дисперсных частиц, рассматривая их как малые геометрические объекты заданного размера и неизменного состава в n -мерном пространстве.

Действительно, с позиций системного анализа нефтяная система является сложной, поскольку состоит из большого числа элементов, взаимосвязанных и взаимодействующих между собой, часто в неравновесных условиях. Фундаментальное свойство сложных самоорганизующихся НДС — непрерывная многоуровневая сборка и перестройка сложных асфальтеновых наноагрегатов (ССЕ) под воздействием как техногенных, так и природных факторов, включающих условия созревания нефти. Для обработки результатов роста наночастиц асфальтенов, который можно моделировать с помощью метода Монте-Карло, активно используется фрактальная геометрия [14, 15, 19].

Согласно результатам компьютерного моделирования, фрактальные системы при внешней хаотичности и кажущейся неупорядоченности имеют внутренний порядок. Фрактальная размерность наноагрегата имеет дробное значение в отличие от привычной исследователю-экспериментатору целочисленной размерности дисперсных частиц и отражает степень заполнения топологического пространства. Чем она меньше, тем более мягкой (рыхлой) становится нанодисперсия, тем вероятнее перестройка ее внутренней структуры и элементов самой структуры, тем менее значительно внешнее воздействие, которое может вызвать структурное изменение. Наиболее информативен для этих целей метод импульсной ЯМР-релаксации [22]. Данным методом автором работы [19] впервые был сделан нетривиальный вывод, что фрактальная размерность структуры асфальтеновых агрегатов является интегральным генетическим признаком дифференциации природных нефтей. Это своего рода «индикатор созревания»: установлено, что фрактальная размерность коррелирует с возрастом залегания нефтей и монотонно увеличивается вниз по разрезу (группы 1–3 в табл. 3). Сопоставление полученных данных показывает, что параметры фрактальности нефтей с термобарическими условиями их созревания на различных ярусах каменноугольного периода (в течение десятка млн. лет и более!) различаются не столь значительно, однако параметры фрактальности нефтей каменноугольных отложений уже существенно (на 30%) отличаются от нижезалегающих

Таблица 1. Классификация технологических процессов добычи, транспортировки и переработки нефти и свойств нефтепродуктов по типам фазовых превращений (сокращения: Г — газ, ж — жидкость, т — твердое тело)

Тип фазового превращения добычи нефти	Физико-химические явления в технологических процессах			Свойства нефтей (н) и нефтепродуктов (н/п)
	добычи нефти	транспортировки нефти	переработки нефти	
I род	Без изменения хим. состава фаз	Образование отложений на поверхности зерен горных пород, элементах конструкции скважины и технологического оборудования (ж/т); Выпадение осадков солей в поровых каналах пласта (ж/т); обратимые фазо-вые превращения пластовой нефти при изменении	Образование парафиновых пробок при перекачке высокозастигивающих нефтей (ж/т)	Температура застывания и помутнения (ж/т); Фракционный состав (ж/г/ж); температура вспышки н/п (ж/г); давление насыщенных паров (г/ж) Давление насыщения нефти газом (ж/г) Давление начала конденсации (г/ж)
	С изменением хим. состава фаз	Р/УТ-условий (ж/т, г/т, г/ж) Выделение газа из нефти при внутрипластовом горении (г/ж) Кольматация пор породы за счет отложений асфальтенов при кислотной обработке пласта (ж/т)	Каталитические процессы (ж/т); производство окисленного битума (ж/т)	Термоокислительная стабильность топлив и масел (г/ж)
	Без изменения хим. состава фаз	Получение микромульсий для закачки в пласт (ж/ж); диспергирование нефти (отмыв) при щелочной обработке (т/ж); —	Селективная очистка масляных фракций, деасфальтизация нефтяных остатков пропаном (ж/ж) Гидроконверсия нефтяных остатков (ж/т), коксование (образование мезофаз в жидко-кристаллическом состоянии), получение нефтяных пеков (ж/т)	Определение группового состава бензинов методом анилин-овых точек (ж/ж); температура размягчения пеков (ж/т) —
II род	С изменением хим. состава фаз	—	—	—

Таблица 2. Взаимосвязь параметров НДС

Параметры НДС (нано- и микроуровень)		Внешние факторы	Параметры НДС (макроуровень)	
Степень дисперсности, толщины поверхностных слоев, размерные эффекты, дипольные моменты, времена релаксации	←	PVT-условия, добавка (ПАВ), pH среды, смешение, физические поля	→	Вязкость, устойчивость, поверхностное натяжение, фрактальная размерность, температуры фазовых переходов

Таблица 3. Фрактальная размерность асфальтеносодержащих систем — нативных нефтей Пермского края

Номер группы нефтей	Система	Ярус	Геологический возраст, млн. лет	Фрактальная размерность, ед.	Средняя плотность ядра, кг/м ³	Средняя пористость ядра, %
1	Каменно-угольная	Башкирский С 2в	308–316	1.604	974	39.1
2		Визейский С 1v	328–342	1.676	1109	30.7
3		Турнейский С 1s	345–356	1.774	1199	25.1
4	Девонская	Фаменский D 3frs	357–364	2.223	1274	20.4
Среднее значение для всей выборки				1.701	1139	28.8

нефтей девонского периода. Это пример формирования гипотезы относительно ранее не описанного и неизвестного механизма эволюции нефтей как частного случая самоорганизующихся систем. На примере представительной выборки нефтей показано, что нелинейное уменьшение фрактальной размерности по мере увеличения радиуса сложных структурных единиц характеризует перестройку последних и влияет на макросвойства нефтей (табл. 4).

При нефтетехнологических процессах, протекающих в иных временных интервалах, нет, как правило, задачи исследования изменений фрактальной структуры асфальтеносодержащих систем, в центре внимания исследователей — взаимосвязь изменений состава, дисперсности и макросвойств исходного сырья с целью регулирования внешними воздействиями технологических параметров: выхода и свойств получаемых продуктов (выход

и качество нефтепродуктов, степень деэмульсации при обезвоживании нефти на промысле или НПЗ, дебет скважин при добыче нефти и т. д.). При этом важным становится вопрос контроля технологических свойств нефтяных систем в процессе их производства. Ответ на этот технологический вызов появился с развитием в XXI в. технологии PAT (Process Analytical Technology) [23], предполагающей систему автоматических датчиков контроля за качеством потоков сырья и продуктов для обеспечения бесперебойного режима работы технологических установок. Эта технология постепенно внедряется и в нефтяную практику [24]. Обратим внимание на особую важность онлайн-мониторинга с целью предупреждения отложений нежелательных компонентов (парафинов [25,26], свободной пластовой воды [27], газогидратов [28]), вызывающих осложнения, при морской транспортировке и подготовке

Таблица 4. Взаимосвязь фрактальной размерности и содержания асфальтенов в нефтях (на примере выборки из 353 нефтей Пермского края)

Код интервала	Интервал радиуса ядра, нм	Содержание асфальтенов, мас. %	Средняя фрактальная размерность, ед.	Количество точек (образцов нефтей)
A	5.8–9.5	0.1–0.4	2.959	9
B	10–20	0.4–1.7	2.057	78
C	21–29	1.8–3.0	1.861	43
D	30–65	4.0–10.0	1.768	223

многофазного углеводородного флюида в трубопроводных линиях оборудования подводных добычных комплексов (ПДК).

Отметим, что уровень информированности о надмолекулярной структуре НДС в момент формирования коллоидно-химической концепции был недостаточным для ее полного принятия и широкого применения при интерпретации результатов исследований и на практике. Однако с ее появлением многие исследователи смогли предложить убедительную трактовку получаемых ими экспериментальных данных нелинейного изменения свойств НДС. Одновременно возник настойчивый интерес к исследованиям в области дисперсного состояния асфальтеносодержащих дисперсий.

Такие исследования — постоянный предмет обсуждения в рамках Международной конференции «Фазовое поведение и отложения» («Petroleum Phase Behavior and Fouling» или кратко PetroPhase) [29], впервые состоявшейся в 1999 г.

Сегодня ретроспективно можно говорить об изучении нефтяных систем с позиций аналитического, коллоидно-химического, модельного и хемоинформационного подходов (табл. 5). До начала XXI в. рассматривали в основном следующие подходы к изучению нефтяных систем: аналитический — с использованием приемов физической, органической и аналитической химии; коллоидно-химический — с применением преимущественно методов физической и коллоидной химии. Модельный подход возник как попытка избежать сложностей, связанных с исследованием многокомпонентных асфаль-

теносодержащих систем [16, 30, 31]. В начале XXI в. стали активно обсуждать возможность предсказания свойств нефтяных систем на основе цифровых данных петролеомики об их составе [32, 33], хотя одна из первых работ по цифровым образам нефтей на основе хроматографических данных датируется 1979 г. [34]. Рассмотрим концептуально суть и различия этих сосуществующих параллельно подходов.

Аналитический подход к исследованию НДС

Традиционная задача качественного и количественного анализа многокомпонентной нефтяной системы решается с позиций аналитического подхода — разделения смеси на компоненты и их идентификации, определения количественного содержания исходных компонентов. Для этого используют разнообразные постоянно совершенствуемые приемы разделения этих смесей и идентификации выделенных соединений (хроматографические, спектральные, экстракционные и др.). В этой связи следует упомянуть обстоятельный обзор современных методов молекулярной и ионной масс-спектрометрии для анализа многокомпонентных нефтяных смесей [35].

Если обратиться к истории обнаружения новых соединений в нефтях, то необходимо отметить важные события. В 1933 г. было открыто ранее неизвестное химикам соединение — родоначальник гомологического ряда полиэдрических алициклических углеводородов алмазоподобного строения — адамантан, который позже был синтезирован [36].

Таблица 5. Основные подходы к изучению НДС

Временной интервал	Подход	Главные черты
С 1837 г. по наст. время	Аналитический	— определение химического состава нефти — идентификация компонентов нефти, — «отпечатки пальцев» (fingerprinting) — петролеомика
Вторая половина 20 в. по наст. время	Коллоидно-химический	— исследование нано- и микроструктуры НДС — фазовые переходы в НДС — размерные эффекты — регулирование свойств НДС дозированными внешними воздействиями
С 1984 по наст. время	Модельный	— структурно-групповой анализ — синтез модельных высокомолекулярных соединений — аналогов ВМС нефти — модельные нефти
С 1980 по наст. время	Информационный (хемо-метрический)	— формирование массива косвенных (спектральных, хроматографических) и референтных данных — многомерный анализ данных (МАД) — петроинформатика

Значение открытия адамантана в нефти заключается в том, что оно способствовало развитию исследований в области генезиса нефти и химии органических полиэдранов как самостоятельного направления в синтетической органической химии. Другим примером может быть обнаружение в 1952 г. в нефтях алкенов [37].

Одно из ярких достижений аналитического подхода в XXI в. — открытие в нефтях тетрамерных нафтенных кислот (ТНК) в отличие от давно известных одноосновных нафтенных кислот [38]. Чуть подробнее остановимся на открытии ТНК. При морской транспортировке нефтей в Северном море возникали осложнения, связанные с образованием особенно устойчивых нафтенатных отложений, которые включают комплексные соли, состоящие из преобладающего катиона водной фазы — кальция и нафтенных кислот нефтяной фазы, содержащей сшиватели, как выяснилось — это нафтенные кислоты с четырьмя карбоксильными группами. Доказано, что ТНК являются главным компонентом, который провоцирует отложения АСПО в морских трубопроводах ПДК. На рис. 1 представлена структура ТНК, установленная норвежскими исследователями.

Другие блестящие примеры торжества аналитического подхода современного периода — результаты исследований в области петролеомики: еще в 90-х гг. прошлого столетия появились работы [39, 40], предвещающие прорыв в области исследований сложных многокомпонентных углеводородных систем. Первое сообщение о новом научном на-

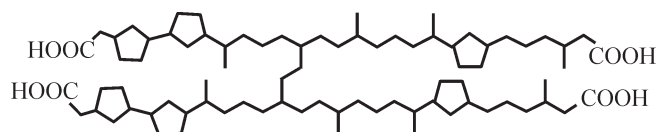


Рис. 1. Структура молекулы тетрамерных нафтенных кислот (C_{80}) [38] (Copyright@2006, RSC).

правлении — петролеомике — сделал ее основатель А. Маршалл на самой известной в мире конференции по аналитической химии Pittcon в 2003 г. [41]. Методом масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС ИЦР ФП, или FT ICR MS) было показано присутствие в нефтях нескольких десятков тысяч соединений, что иллюстрируется впервые полученным в лаборатории А. Маршалла масс-спектре Южно-Американской тяжелой нефти (рис. 2) [42]. Для обработки полученных данных в виде двумерной диаграммы с поправкой на молекулярную массу Кендрика был использован метод, предложенный в знаковой работе [43], а в его основе лежало представление о том, что нефтяная система представляет собой непрерывное распределение молекулярных масс исходных компонентов (по Бодушинскому) [44].

Интерпретация масс-спектров молекул нефтяных систем, полученных методами МС ИЦР ФП, представляет собой многопараметрическую задачу, для решения которой применяют статистические методы. В итоге применения различных аналитических методик МС ИЦР ФП, использующих мягкие методы ионизации органических молекул, охарак-

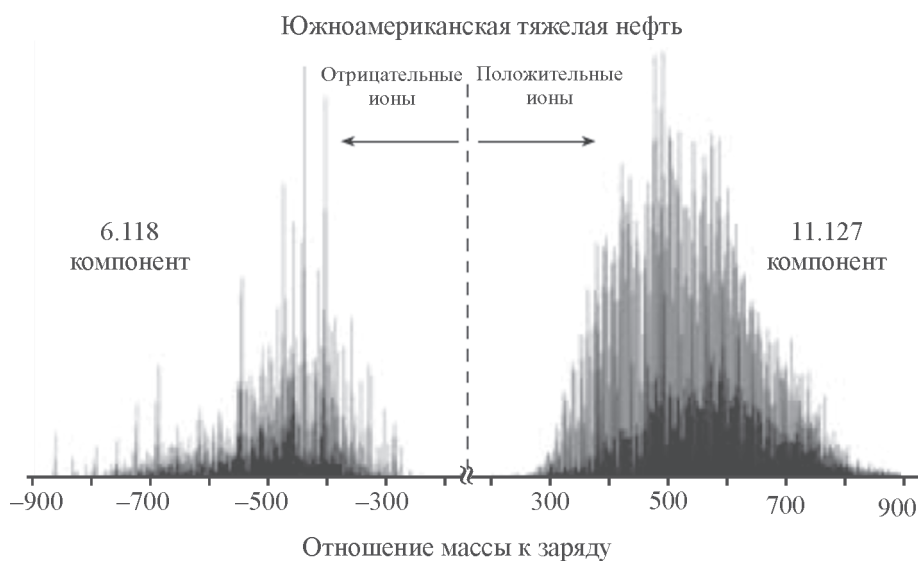


Рис. 2. Пример одного из первых масс-спектров, включающий более 17 тыс. разрешенных отрицательно и положительно заряженных компонентов для образца Южно-Американской высоковязкой нефти (Венесуэла) (масс-спектр зарегистрирован в Национальной лаборатории в университете штата Флорида) [42] (Copyright@2002, ACS).

теризованы десятки и сотни тысяч молекулярных структур индивидуальных компонентов нефтяных систем [45–49]. Для молекулярной идентификации многокомпонентных смесей предлагаются различные методы и программные решения, например [50].

Параллельно в стремлении установить природу и структуру асфальтенов исследователи-аналитики применяли принцип подражания природе путем построения гипотетических молекул асфальтенов, основы расчета которых заложены в работе [30]. При этом было установлено, что различия химического состава таких гипотетических молекул асфальтенов — недостаточная причина для объяснения изменений физико-химических, в первую очередь реологических, свойств нефтей как асфальтеносодержащих систем. Это и стало одной из предпосылок для рассмотрения нефтяных систем с коллоидно-химических позиций. Следуя принципу системного анализа и не останавливаясь на хронологически более ранних работах, в которых были обозначены другие предпосылки изменений в подходах к интерпретации результатов аналитических исследований, обратим внимание в следующем разделе на избранные (более поздние) работы, в которых успешно и именно с коллоидно-химических позиций трактуются результаты исследований для значительной выборки НДС различного типа.

Коллоидно-химический подход к исследованию НДС

В рамках коллоидно-химического подхода при изучении НДС рассматриваются следующие вопросы: классификация НДС по основным признакам дисперсного состояния; коллоидно-химические свойства НДС — устойчивость, реологические и электрофизические; межфазные явления на границах раздела фаз; фазовые и структурные превращения в нефтяных системах при различных условиях пребывания: в пласте, на дневной поверхности, в технологическом аппарате и применении по назначению в виде нефтепродуктов, отвечающих определенным техническим требованиям (ГОСТ, ТУ).

Дисперсное состояние является характерным для нефтяных систем как при нахождении их в пласте, так и в процессах добычи, транспортировки, переработки и других технологических операций с ними. К нефтяным дисперсным системам относятся практически все виды природного углеводородного сырья (газовые гидраты, газоконденсаты, нефти, мальты, битумы); разные типы нефтепродуктов — от моторных топлив до коксов; химические реаген-

ты на углеводородной основе и технологические жидкости, применяющиеся в нефтепромышленной химии и т. д. На рис. 3 представлен «вектор» дисперсности, характеризующий нефтяные системы, «нацеленный» по направлению от наноразмеров к макрофазе. Степень дисперсности является одним из важнейших количественных показателей НДС, определяющих их физико-химические и технологические свойства. Однако опытные данные об истинной дисперсности НДС весьма противоречивы в связи с отсутствием неразрушающих их структуру методов исследования. В большинстве методов используются растворители, что существенно искажает истинные размеры частиц дисперсной фазы НДС — асфальтенов.

В связи со сложностью исследований основного признака дисперсных систем — размеров частиц в таких сложных многокомпонентных системах как нативные нефти, часто прибегают к исследованиям их растворов. Склонность асфальтенов к ассоциации, хорошо изученная группой соавторов-руководителей R@D научно-исследовательских центров ведущих мировых нефтегазовых компаний [5], проявляется в виде одного из двух возможных сценариев агрегации дисперсных частиц асфальтенов в толуольном растворе по мере роста их концентрации. Первый сценарий ведет к образованию связнодисперсной структуры геля, а второй — свободнодисперсной неустойчивой системы, склонной к расслоению. Комплексом физико-химических методов, включая метод МС ИЦР ФП, было показано [52], что примерно 90% асфальтенов в гептоле (смесь гептана и толуола в определенной пропорции) ассоциированы: при средней молекулярной массе неассоциированных асфальтенов 850 г/моль кривая молекулярно-массового распределения асфальтеновых наноагрегатов простирается до 30 000 г/моль со средними значениями от 10 000 до 20 000 г/моль. Диаметр этих наноагрегатов колеблется по данным разных методов от 5–9 нм до 20 нм. Вывод авторов данной работы такой: асфальтены в гептоле представляют собой слабоструктурированные высокополидисперсные наноагрегаты с низкой фрактальной размерностью, что коррелирует с результатами работ других авторов [14, 19].

Если ранее различия в асфальтенах из одной нефти выявляли с помощью комбинации разных растворителей и осадителей [53, 54], то другой путь дифференциации асфальтенов, основанный на способности к адсорбции на различных границах раздела фаз «нефть–вода» и «нефть–твердое тело», названный расширенным методом группового анализа [55], позволил выделить подфракции поверхностно-активных во фракции исходных асфальтенов.

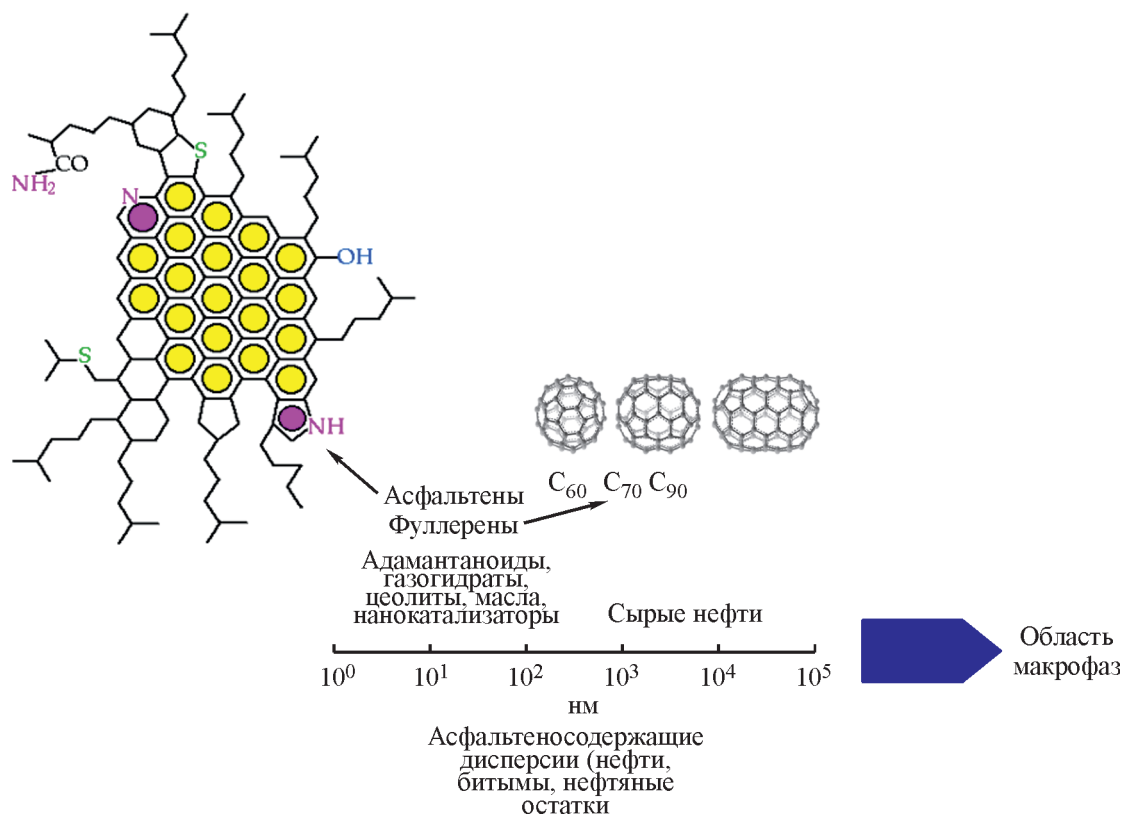


Рис. 3. «Вектор» дисперсности нефтяных дисперсных систем.

Расширенный метод группового анализа объясняет результаты более ранней работы [56] о разделении обширной выборки из 390 извлеченных (dead oils) нефтей на две группы, для которых не характерны часто цитируемые сильные корреляции свойств (плотность, вязкость, температура застывания) с содержанием асфальтенов. Предположение о том, что такое подразделение нефтей на два типа наиболее вероятно связано с деасфальтизацией посредством естественной геохромографии нефти в ходе миграции и приводит к селективному удалению поверхностно-активной подфракции асфальтенов, является ярким примером адекватной коллоидно-химической интерпретации результатов геохимических исследований асфальтеноносодержащих систем.

Детальные исследования дисперсности асфальтенов проведены во многих работах методом динамического рассеяния света, однако во всех случаях объектами исследований были модельные растворы асфальтенов, предварительно выделенные из нефтей [5, 6]. Для оценки дисперсности реальных НДС предпочтительны исследования без нарушения естественного состояния асфальтенов осаждением/агрегированием, а таких работ до открытия метода фракционирования частиц по размерам путем разделения в поперечном силовом поле (Field Flow

Fractionation, FFF) [57], предложенного проф. Гиддингсом, не проводили. Этот метод позволяет разделять с высоким разрешением частицы в коллоидном диапазоне размеров (1–1000 нм).

В работе [20] показано, что нефти с большим разбросом по исходному содержанию асфальтенов (от 0.5 до 14 мас. %) хорошо различимы по профилю молекулярно-массового распределения асфальтенов методом FFF, при этом исследования проведены для толуольных растворов нефтей.

Модельный подход к исследованию нефтяных систем

Осознавая сложность состава и структуры асфальтеноносодержащих систем, исследователи параллельно и активно развивали подход к их изучению, условно названный нами модельным.

В основе модельного подхода применяют два основных приема. Первый прием заключается в построении гипотетической модели — структуры усредненной молекулы асфальтенов на основе данных элементного состава, молекулярной массы, ^1H и ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии, в реальности в нефти не существующей, но отвечающей результатам измерений вышеназванными методами [30]. Можно

указать работы, в которых активно используют данный прием [58, 59].

Второй прием состоит в приготовлении моделей нефти или модельных синтетических нефтей с применением синтезированных соединений, содержащих обычно присутствующие в природных асфальтенах функциональные группы и ароматические кольца, с целью устранения рисков от неопределенности многокомпонентного состава природных асфальтенов в реальных нефтях. На рис. 4 приведен пример синтезированных молекул моделей асфальтенов.

Оба подхода демонстрируют поиск адекватных приемов по созданию «удобных» для исследователей моделей, которые максимально соответствуют реальным образцам нефтей, но лишены их «недостатков», связанных с отсутствием необходимых сведений о структуре и составе многокомпонентных нефтяных систем. Модельный подход был неизбежным этапом, отражающим затруднения экспериментаторов при объяснении причин расхождения между результатами исследований реальных и модельных систем, длился почти 50 лет, сосуществовал с коллоидно-химическим подходом и предшествовал исторически появлению хемонформационного подхода.

Наглядной иллюстрацией актуальности модельного подхода является американский патент 2019 года [60], в котором авторы с целью подбора катализатора для деструкции макромолекул нефти и снижения ее вязкости описали общую схему применения аналитических и квантово-механических методов для определения наиболее вероятной структуры молекулы асфальтенов.

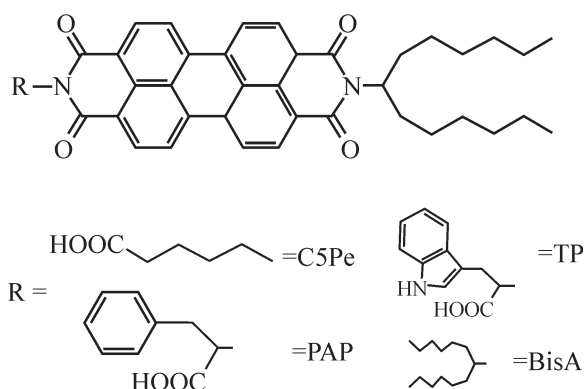


Рис. 4. Примеры моделей асфальтенов, полученные в лаборатории Угельстад Норвежского института науки и технологий. Соотношение ароматической и алифатической частей фиксировано, а радикал R представлен поверхностно-активными полярными компонентами (C5Pe, TP, PAP) и неполярным (BisA) [16, 31]. (Copyright © 2015 Elsevier B. V.)

Хемонформационный подход к исследованию нефтяных систем

Современный этап развития представлений о НДС связан с развитием петролеомики и петроинформатики. Благодаря пионерским работам А. Маршалла (рис. 2), а также других исследователей в области анализа химического состава нефтяных систем методами МС ИЦР ФП, охарактеризованы детально представительные выборки нефтей и тяжелых нефтяных фракций [33, 35, 39–43, 45–51, 61–65]. Асфальтеносодержащие фракции, ранее недоступные для детального анализа на молекулярном уровне, стали объектом пристального внимания. В статье [46] предложено положить конец многолетней дискуссии [7, 66] относительно значений молекулярной массы асфальтенов и их отнесения к одной из известных структур («остров» или «архипелаг») и показано, что молекулярная масса асфальтенов колеблется от 250 до 1200 у. е., а асфальтены представлены молекулами обеих структур, преобладание определенной структуры связано с происхождением асфальтенов.

Обстоятельный обзор [51] разворачивает картину становления петролеомики как хронологическую ленту событий, начиная с момента применения концепции KMD (дефекта масс Кендрика) к анализу нефтей в 1992 г. и заканчивая настоящим моментом, когда можно утверждать об идентификации сотен тысяч компонентов в тяжелых нефтяных остатках. В этой связи следует обратить внимание на следующие две статьи анализа высококонцентрированных асфальтеносодержащих дисперсий с применением метода МС ИЦР ФП. Krajewski и др. [62] для образца асфальта достигли рекордных значений: 170 000 идентифицированных пиков и брутто-формул, что позволило на основании данных элементного состава для 126 264 соединений установить молекулярные массы в диапазоне от 200 до 1000 Дальтон. Следующий рекорд принадлежит Palacio Lozano D.C. с сотр. [63], идентифицировавших в тяжелых нефтяных остатках 244 779 уникальных молекул.

Благодаря открывшейся возможности достаточно полной характеристики высокомолекулярных компонентов нефтей становится возможным находить корреляцию и надежно предсказывать их свойства и поведение в условиях химических процессов и превращений. А это уже область петроинформатики, которую можно характеризовать как применение методов математической обработки для массивов многомерных данных нефтяных систем, при этом метод МС ИЦР ФП позволяет решить такую сложную задачу как детальная характеристика одного

из массивов, представляющего собой химический состав многокомпонентных нефтяных систем.

Известно, что принципиальный компонентный анализ (РСА) для понижения размерности многомерных данных и иерархический кластерный анализ (НСА) являются главными в арсенале статистических методов МАД. Включение в цифровую базу данных таких показателей референтных свойств нефтяных систем, например как определенные пороговые значения, характеризующие нежелательные явления на начальных этапах фазовых превращений (точки онсет), открывает возможности классификации и дискриминации исходных образцов нефтяных систем с созданием библиотеки градуировочных моделей. Градуировочные модели позволяют проводить заблаговременную диагностику, например, в отношении предсказания о возможном развитии нежелательных явлений. Впервые термин «петроинформатика» мы встречаем в работе японских авторов 2017 г. в связи с описанием результатов процесса гидрообессеривания легкого газойля термического крекинга на основе данных детализированного химического состава сырья [67]. Именно в этой статье сообщается об информационной платформе петроинформатики (PIP) при центре JPEC (Japan Petroleum Energy Center/ Японский энергетический центр), которая включает в себя большие базы данных элементного состава, физических свойств и характеристик реакционной способности различных

фракций нефти. В настоящее время согласно [68] количество зарегистрированных нефтяных молекул в JPEC превышает 25 млн, их физико-химические свойства рассчитываются с использованием метода парциальных вкладов (например, температуры фазовых переходов: кипения и плавления), а также вычислительных методов квантовой химии (например, энергия образования, теплоемкость и др.). С использованием этой базы данных показано решение двух прикладных задач: моделирования гидрообессеривания нефтяного сырья и образования асфальтеновых отложений из нефтяного сырья при повышенных температурах.

Рис. 5 иллюстрирует принцип того, что формирование массивов данных (Big data), включающих информацию о детальном химическом составе нефтяных компонентов, позволяет оценить реакционную способность этих компонентов в отдельных химических реакциях и смоделировать кинетику их протекания. Эти реакции определяют суть и эффективность технологических процессов, например, процесса гидрообессеривания нефтей, в том числе, и тяжелых.

Есть очевидные предпосылки того, что петроинформатика на основе цифровых данных петролеомики о детализированном химическом составе нефтяных систем и референтных свойствах, позволит не только предсказывать свойства новых образцов известного состава, но и прогонзировать явления,

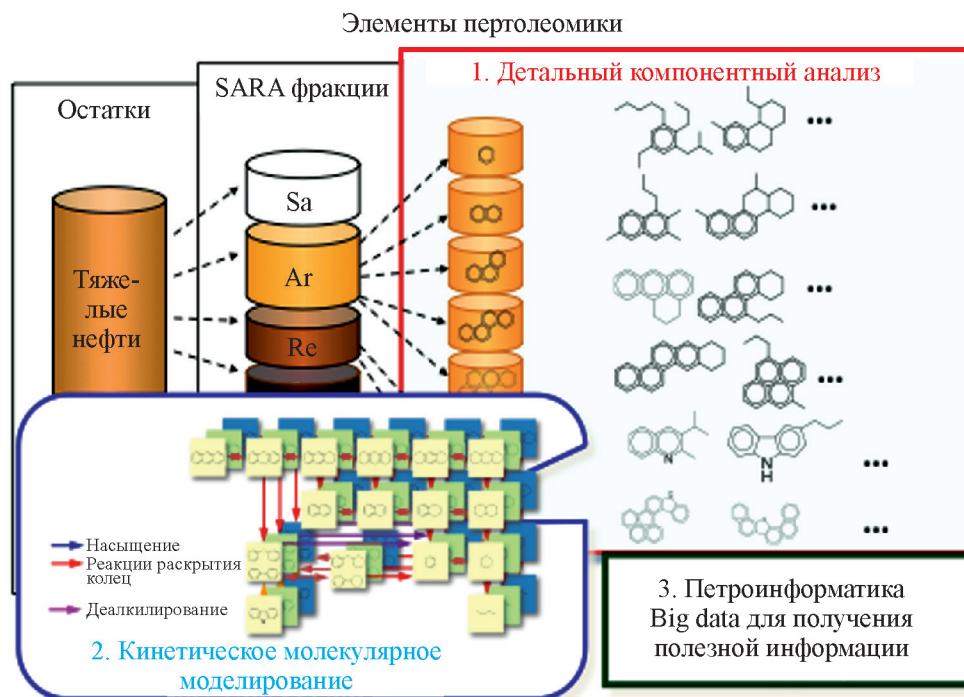


Рис. 5. Схема возможного применения петроинформатики для оценки реакционной способности компонентов в реакциях гидрообессеривания [67, 68].

сопряженные с фазовыми превращениями нефтяных систем. Анализ работы ПДК показывает, что до половины экономии инвестиционных и операционных расходов при морской добыче и транспортировке нефти связано именно с предупреждением протекания нежелательных явлений фазообразования [25, 26]. Указанные направления в области исследований НДС, по мнению авторов, можно отнести к категории «мейнстрим».

В последнее время появились работы, в которых предпринимаются различной степени успешности попытки анализа свойств нефтей методами хемометрического анализа, направленные на создание экспресс-методов анализа и предсказания свойств нефтей с использованием спектральных образов исследуемых образцов, измеренных методами МЦ ИЦР ФП, БИК-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и др. [65, 69–82]. Одна из первых успешных попыток классификации нефтей и точного отнесения их к геологическим зонам залегания на основе исследования малой выборки нефтей из 14 образцов методами МЦ ИЦР ФП предпринята в работе [71]. Корейские исследователи на примере выборки из 20-ти нефтей показали, что на основе данных МЦ ИЦР ФП и референтных данных по содержанию гетероатомов (общего серы, азота, кислорода), кислотному числу, плотности, выходу дистиллята при атмосферном давлении можно получить хорошие корреляции по коэффициенту Спирмена [70]. Следует отметить работу бразильских авторов [81] по применению хемометрического подхода к анализу свойств представительной выборки из более, чем 100 нефтей, охарактеризованных методом ПМР, что позволило получить валидные модели по предсказанию практически важных свойств (плотности, температуры начала выпадения парафинов WAT, вязкости и

др.). При исследовании представительной выборки российских нефтей были получены надежные предсказательные модели для ряда свойств [73–74]. В данной работе в качестве примера приведены сравнительные результаты применения различных математических методов: Partial least squares (PLS), Linear regression, K-nearest neighbors (kNN), Support vector machine (SVM), Least Absolute Shrinkage and Selection Operator (LASSO) [83], при обработке многомерных спектральных данных, полученных методом БИК-спектроскопии, для ограниченной выборки российских дегазированных нефтей (12 образцов) и построенные с их помощью градуировочные модели для определения референтных значений при н. у. кинематической вязкости нефтей (рис. 6, 7).

Потенциал подобного подхода может быть выявлен при применении методов МАД к данным химического состава нефтей на молекулярном уровне, что стимулирует создание в будущем цифровой классификации нефтей, имеющей предсказательное значение в отношении референтных свойств новых образцов нефтей. Относительно существующих классификаций можно отметить, что они основаны на использовании больших баз референтных данных, некоторые из классификаций имеют историческое значение или носят констатирующий характер, другие — призваны решать задачи оптимизации технологических процессов на основе измеряемых стандартными методами референтных данных (табл. 6). Анализ зарубежных публикаций [84] показывает существование баз данных нефтей, таких как Crude Oil Analysis Database, баз компаний Statoil и Total, для которых предусмотрена интеграция в системы автоматизированного проектирования нефтеперерабатывающих предприятий HYSYS и AspenPlus и реализованы различные инструменты

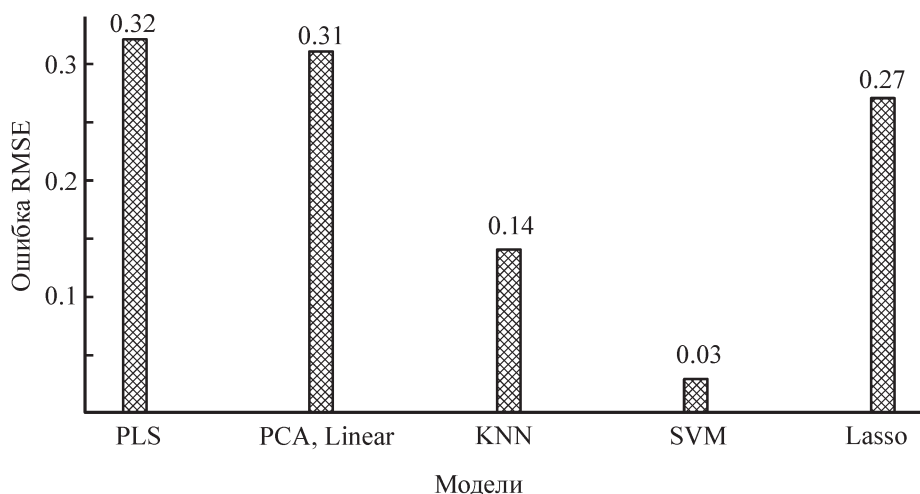


Рис 6. Сравнение среднеквадратичных ошибок (RMSE) рассмотренных моделей для референтных данных кинематической вязкости нефтей, единица измерения $\text{мм}^2/\text{с}$.

Таблица 6. Классификации нефтей

Тип классификации	Принцип классификации	Принцип диагностики
Химическая	Преимущественное содержание в нефти определенного типа углеводородов	По составу
Геохимическая	Содержание в нефти биомаркеров (изопреноидов) (по А. А. Петрову)	По составу
Техническая	ГОСТ Р 51858–2002	По референтным свойствам
Технологическая	ГОСТ 38.1197–80	По референтным свойствам
Crude oil assay	Зарубежный аналог технологической классификации	
Цифровая классификация	Петроинформатика	Предиктивная аналитика

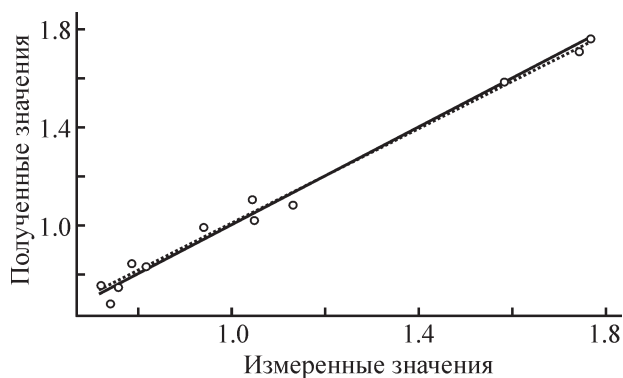


Рис 7. Вид наилучшей градуировочной модели, полученной методом SVM, для референтных данных кинематической вязкости, по обем осям размерность $\text{мм}^2/\text{с}$.

сравнительного анализа и оптимизации технологических операций. Российскими коллегами Института химии нефти СО РАН охарактеризованы образцы нефтей с различных глубин и месторождений преимущественно Сибирского региона России, а также Казахстана и других стран СНГ [85]. Эта коллекция насчитывает более двух тысяч образцов нефтей с известным химическим составом и физико-химическими свойствами и может оказаться чрезвычайно востребованной для целей создания пока несуществующей цифровой классификации нефтей, обладающей предсказательным потенциалом в отношении референтных свойств новых образцов нефтей и их нефтяных фракций.

Заключение

В результате системного анализа развития представлений о НДС показано, что как аналитический подход, к которому не хронологически, но по сути относится и модельный подход, включая петролемику, так и коллоидно-химический подход, развивающий представления о фрактальной природе

асфальтеносодержащих систем, предшествовали формированию петроинформатики — хемоинформационного подхода, на пороге которого находятся современные исследователи нефтяных систем. Петролемика представлена как наиболее информативный возможный источник многомерных цифровых данных о детальном химическом составе нефтяных систем, который может быть сформирован при применении метода ИЦР МС ФП, однако на данном этапе ограниченно применяющийся для анализа состава нефтей. Приведен пример сравнения эффективности использования различных математических методов в предсказании референтных свойств при анализе многомерных спектральных и референтных данных для ограниченной выборки российских нефтей.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность за конструктивное обсуждение вопросов петроинформатики и перспектив ее развития в России с зав. кафедрой автоматизированных систем управления Губкинского университета, проф., д.т.н., ушедшим из жизни 4 мая 2020 г., Леонидом Ивановичем Григорьевым, который являлся научным руководителем соавтора данной статьи — Виктора Дмитриевича Мишина.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Сафиева Равиля Загидулловна, д.т.н., проф., <https://orcid.org/0000-0002-1774-4175>

Мишин Виктор Дмитриевич, аспирант, <https://orcid.org/0000-0001-8327-5322>

Список литературы

- Mullins O. C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A. E., Barré L., Andrews A. B., Lepkowitz R. Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. N 7. P. 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
- Speight J. G. (2004). Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum // *Oil & gas science and technology*. 2004. V. 59. N 5. P. 467–477. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004032>
- Spiecker P. M., Gawrys K. L., Kilpatrick P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions // *J. of colloid and interface science*. 2003. V. 267. N 1. P. 178–193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00641-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00641-6)
- Gray M. R., Tykwinski R. R., Stryker J. M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. N 7. P. 3125–3134. <https://doi.org/10.1021/ef200654p>
- Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Mullins O. C. Asphaltenes—problematic but rich in potential // *Oilfield Review*. 2007. V. 19. N 2. P. 22–43. <https://doi.org/10.3390/pr8111504>
- 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. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
- Evdokimov I. N. Colloidal asphaltenes–non-extinct «Dinosaurs» in native petroleum // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. N 9. P. 8440–8447. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01993>
- Martyanov O. N., Larichev Y. V., Morozov E. V., Trukhan S. N., Kazarian S. G. The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ // *Russian Chemical Reviews*. 2017. V. 86. N 11. P. 999–1023. <https://doi.org/10.1070/RCR4742>
- Rana M. S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. 2007. V. 86. N 9. P. 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
- Глаголева О. Ф., Капустин В. М. Физико-химические аспекты технологии первичной переработки нефти (обзор) // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 1. С. 3–10 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. N 1. P. 3–10]. <https://link.springer.com/journal/11494/volumes-and-issues/58-8>. <https://doi.org/10.7868/S002824211801001X>
- Martínez-Palou R., de Lourdes Mosqueira M., Zapata-Rendón B., Mar-Juárez E., Bernal-Huicochea C., de la Cruz Clavel-López J., Aburto J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. // *J. of petroleum science and engineering*. 2011. V. 75. N 3–4. P. 274–282. <https://doi.org/10.2523/IPTC-19999-MS>
- Hasan S. W., Ghannam M. T., Esmail N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation // *Fuel*. 2010. V. 89. N 5. P. 1095–1100. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>
- Хаджиев С. Н. Наногетерогенный катализ — новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 1. С. 3–16 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. N 1. P. 3–16]. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544111010063>. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010063>
- Headen T. F., Hoepfner M. P. Predicting asphaltene aggregate structure from molecular dynamics simulation: comparison to neutron total scattering data // *Energy & Fuels*. 2019. T. 33. N 5. P. 3787–3795. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03196>
- Ролдугин В. И. Фрактальные структуры в дисперсных системах // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 10. С. 931–959. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n10ABEH000805>
- Simon S., Ruwoldt J., Sjöblom J. A critical update of experimental techniques of bulk and interfacial components for fluid characterization with relevance to well fluid processing and transport // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 277. P. 102–210. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102120>
- Yen T. F., Erdman J. G., Pollack S. S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Analytical chemistry*. 1961. V. 33. N 11. P. 1587–1594. <https://doi.org/10.1021/ac60179a039>
- Федяева О. Н., Востриков А. А. Перспективы использования сверхкритической воды в качестве химически активной и экологически безопасной среды для переработки тяжелого углеводородного сырья // *Вестник РФФИ*. 2017. Т. 1. С. 114–127. <https://doi.org/10.1021/ef990177i>
- Злобин А. А. Влияние фрактальной размерности асфальтеновых агрегатов на макросвойства нативной нефти // *Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. 2018. Т. 17. № 2. С. 136–151. <http://dx.doi.org/10.15593/2224-9923/2015.17.5>
- Новиков Е. А., Сергеев Ю. А., Санжаров В. В., Сафиева Р. З., Винокуров В. А. Применение методов многомерного анализа для характеристики дегазированных нефтей на основе данных фракционирования наночастиц нативных асфальтенов в поперечном температурном поле // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 39–53 [Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. N 1. P. 34–47]. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544119010122>. <http://dx.doi.org/10.1134/S002824211901012X>
- Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия. 1990. 224 с.
- Dearing T. I., Thompson W. J., Rechsteiner C. E., Marquardt B. J. Characterization of crude oil products using data fusion of process Raman, infrared, and nuclear magnetic resonance (NMR) spectra // *Applied Spectroscopy*. 2011. V. 65. N 2. P. 181–186. <https://doi.org/10.1366%2F10-05974>
- Bakeev K. A. (ed.). Process analytical technology: spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries. Hoboken,

- NJ, USA, — John Wiley & Sons, 2010. 576 p. <https://doi.org/10.1002/9780470689592>
24. *Chen P., Chu X.* Development of rapid analytical technologies in crude and heavy oil // *J. of Instrumental Analysis*. 2012. V. 31. N 9. P. 1191–1198. <https://doi.org/10.1109/MCS.2006.252833>
 25. *Halstensen M., Arvoh B. K., Amundsen L., Hoffmann R.* Online estimation of wax deposition thickness in single-phase sub-sea pipelines based on acoustic chemometrics: A feasibility study // *Fuel*. 2013. V. 105. P. 718–727. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.004>
 26. *Huang Z., Zheng S., Fogler H. S.* Wax deposition: experimental characterizations, theoretical modeling, and field practices. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b18482>
 27. *Maru, W., Sherman, Robert E.* Optimized hydrocarbon sampling methodology and equipment in the presence of basic sediment and water// 63rd Annual ISA-Analysis Division Symposium, April 22–26. 2018. Galveston, TX, USA. <https://doi.org/10.2118/141470-MS>
 28. Kelland M.A. et al. Control of hydrate formation by surfactants and polymers //SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 1994. <https://doi.org/10.2118/28506-MS>
 29. <https://petrophase2017.sciencesconf.org/resource/page/id/10>. (Дата обращения 12.04.2020).
 30. *Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф.* Особенности применения новой расчетной схемы структурно-группового анализа компонентов нефти // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 460–468 [*Petrol. Chemistry*. 1984. V. 24. N 1. P. 450–459].
 31. *Sjoblom J., Simon S., Xu Z.* Model molecules mimicking properties of asphaltenes: A powerful tool to understand key oil process phenomena // *Adv. Colloid Interface Sci*. 2015. V. 218. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.002>
 32. *Hur M., Kim S., Hsu C.* *Petroinformatics* // Springer Handbook of Petroleum Technology. Cham: Springer, 2017. P. 173–198.
 33. *Hur M., Ware R. L., Park J., McKenna A. M., Rodgers R. P., Nikolau B. J., Wurtele E. S., Marshall A. G.* Statistically significant differences in composition of petroleum crude oils revealed by volcano plots generated from ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. N 2. P. 1206–1212. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03061>
 34. *Clark H. A., Jurs P. C.* Classification of crude oil gas chromatograms by pattern recognition techniques // *Analytical Chemistry*. 1979. V. 51. N 6. P. 616–620. <https://doi.org/10.1021/ac50042a008>
 35. *Gutiérrez Sama S., Farenc M., Barrère-Mangote C., Lobinski R., Afonso, C., Bouyssière B., Giusti P.* Molecular Fingerprints and Speciation of Crude Oils and Heavy Fractions Revealed by Molecular and Elemental Mass Spectrometry: Keystone between Petroleomics, Metallopetroleomics, and Petrointeractomics // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. N 4. P. 4593–4605. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03218>
 36. *Bendoraitis J. G., Brown B. L., Hepner L. S.* Isolation and identification of isoprenoids in petroleum // In: «World Petroleum Congress». Frankfurt/Main, Germany, June. 1963. P. 19–26.
 37. *Putscher R. E.* Isolation of olefins from Bradford crude oil // *Analytical Chemistry*. 1952. V. 24. N 10. P. 1551–1558. <https://doi.org/10.1021/ac60070a008>
 38. *Lutnaes B., Brandal Ø, Sjöblom J., Krane J.* Archaeal C 80 isoprenoid tetraacids responsible for naphthenate deposition in crude oil processing // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2006. V. 4. N 4. P. 616–620. <https://doi.org/10.1039/B516907K>
 39. *Hsu C. S., Liang Z., Campana J. E.* Hydrocarbon Characterization by ultra-high resolution fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Anal. Chem*. 1994. V. 66. P. 850–855. <https://doi.org/10.1021/ac00078a015>
 40. *Guan S., Marshall A. G., Scheppele S. E.* Resolution and chemical formula identification of aromatic hydrocarbons and aromatic compounds containing sulfur, nitrogen, or oxygen in petroleum distillates and refinery streams // *Anal. Chem*. 1996. V. 68. N 1. P. 46–71. <https://doi.org/10.1021/ac9507855>
 41. *Marshall A. G., Rodgers R. P.* Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis // *Accounts of Chemical Research*. 2004. V. 37. N 1. P. 53–59. <https://doi.org/10.1021/ar020177t>
 42. *Hughey C. A., Rodgers R. P., Marshall A. G.* Resolution of 11 000 compositionally distinct components in a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil // *Analytical Chemistry*. 2002. V. 74. N 16. P. 4145–4149. <https://doi.org/10.1021/ac020146b>
 43. *Hughey C. A., Hendrickson C. L., Rodgers R. P., Marshall A. G., Qian K.* Kendrick mass defect spectrum: a compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra // *Analytical Chemistry*. 2001. V. 73. N 19. P. 4676–4681. <https://doi.org/10.1021/ac010560w>
 44. *Boduszynski M. M.* Composition of heavy petroleums. 1 Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400. degree. F (760. degree. C) // *Energy & Fuels*. 1987. V. 1. N 1. P. 2–11. <https://doi.org/10.1021/ef00001a001>
 45. *Marshall A. G., Rodgers R. P.* Petroleomics: chemistry of the underworld // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008. V. 105. N 47. P. 18090–18095. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805069105>
 46. *Chacón-Patiño M. L., Rowland S. M., Rodgers R. P.* Advances in asphaltene petroleomics. Part 1: asphaltenes are composed of abundant island and archipelago structural motifs // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. N 12. P. 13509–13518. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
 47. *Klein G. C., Kim S., Rodgers R. P., Marshall A. G., Yen A.* Mass spectral analysis of asphaltenes. II. Detailed

- compositional comparison of asphaltene deposit to its crude oil counterpart for two geographically different crude oils by ESI FT-ICR MS // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. N 5. P. 1973–1979.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
48. Hsu C. S., Hendrickson C. L., Rodgers R. P., McKenna A. M., Marshall A. G. Petroleomics: advanced molecular probe for petroleum heavy ends // *J. of mass spectrometry*. 2011. V. 46. N 4. P. 337–343.
<https://doi.org/10.1002/jms.1893>
49. Panda S. K., Andersson J. T., Schrader W. Characterization of supercomplex crude oil mixtures: what is really in there? // *Angewandte Chemie*. 2009. V. 121. N 10. P. 1820–1823.
<https://doi.org/10.1002/anie.200803403>
50. Suzuki T., Katano K., Tanaka R., Teratani S. // Patent US № 16/340 883. 2019.
51. Lozano D. C. P., Thomas M. J., Jones H. E., Barrow M. P. Petroleomics: Tools, Challenges, and Developments // *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2020. V. 13. P. 405–430. <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-anchem-091619-091824>.
<https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-091619-091824>
52. Yarranton H. W., Ortiz D. P., Barrera D. M., Baydak E. N., Barre L., Eyssautier J., Zeng H., Xu Z., Dechaine G., Becerra M., Shaw J. M., McKenna A. M., Mapolelo M. M., Bohne C., Yang Z., Oake J. On the size distribution of self-associated asphaltene // *Energy & Fuels*. 2013. V. 27. N 9. P. 5083–5106.
<https://doi.org/10.1021/ef400729w.s001>
53. Hotier G., Robin M. Effects of different diluents on heavy oil products: measurement, interpretation, and a forecast of asphaltene flocculation // *Revue de l'IFP*. 1983. V. 38. P. 101–119. <https://doi.org/10.2516/ogst:1983007>
54. Andersen S. I., Speight J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 1999. V. 22. N 1–3. P. 53–66.
[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00057-6)
55. Qiao P., Harbottle D., Tchoukov P., Masliyah. J., Sjoblom J., Liu Q., Xu Z. Fractionation of Asphaltenes in Understanding Their Role in Petroleum Emulsion Stability and Fouling // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. N 4. P. 3330–3337.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02401>
56. Evdokimov I. N. Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content // *Fuel*. 2005. V. 84. N 1. P. 13–28.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.05.005>
57. Field Flow Fractionation Handbook / Ed. by Schimpf M. E., Caldwell K., Giddings J. P. Wiley, 2000. 592 p.
58. Гринько А. А., Головки А. К. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 3. С. 204–213 [*Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. N 1. P. 192–202].
<https://doi.org/10.1134/S0965544111030066>
59. Галимова Г. А., Юсупова Т. Н., Ибрагимова Д. А., Якупов И. Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. № 20. С. 60–64.
60. Verma M., Venkataraman P., Pradhan S., Shammai H. M., Billups W. E., Wellington S. // Patent US. No. 10, 287, 510. 2019.
61. Ставицкая А. В., Константинова М. Л., Сафиева Р. З. Анализ продуктов озонирования сернистых соединений методом масс-спектрометрии ультра-высокого разрешения // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 4. С. 386–392 [*Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. N 4. P. 623–628]. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544116020146>.
<https://doi.org/10.1134/S0965544116020146>
62. Krajewski L. C., Rodgers R. P., Marshall A. G. 126 264 Assigned chemical formulas from an atmospheric Pressure photoionization Fourier transform positive ion cyclotron resonance mass spectrum // *Anal. Chem*. 2017. V. 89. N 21. P. 11318–11324.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02004>
63. Palacio Lozano D. C., Gavard R., Arenas-Diaz J. P., Thomas M. J., Stranz D. D., Mejia-Ospino E., Guzman A., Spencer S. E., Rossell D., Barrow M. P. Pushing the analytical limits: new insights into complex mixtures using mass spectra segments of constant ultrahigh resolving power // *Chem. Sci*. 2019. V. 10. N 29. P. 6966–6978. <https://doi.org/10.1039/C9SC02903F>
64. Santos J. M., Wisniewski Jr. A., Eberlin M. N., Schrader W. Comparing Crude Oils with Different API Gravities on a Molecular Level Using Mass Spectrometric Analysis. Part 1: Whole Crude Oil // *Energies*. 2018. V. 11. N 10. P. 2766–2770.
<https://doi.org/10.3390/en11102766>
65. Farmani Z., Schrader W. A. Detailed Look at the Saturate Fractions of Different Crude Oils Using Direct Analysis by Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry (UHRMS) // *Energies*. 2019. V. 12. N 18. P. 3455–3456.
<https://doi.org/10.3390/en12183455>
66. Евдокимов И. Н., Фесан А. А., Лосев А. П. Мономеры и молекулярные агрегаты асфальтенов — заблуждения и факты // *Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности*. 2017. С. 58–59.
67. Nguyen T. T. H., Shogo T., Ryuzo T., Akira E., Masahiko H. Development of a structure-based lumping kinetic model for light gas oil hydrodesulfurization // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. N 5. C. 5673–5681.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00360>
68. Katano K., Takahashi Y., Sato K., Tsuji K., Hayasaka T., Nakamura T., Inamura K. Prospect of Petroleomics as a Tool for Changing Refining Technologies // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2020. V. 63. N 3. P. 133–140.
<https://doi.org/10.1627/jpi.63.133>
69. Aske N., Kallevik H., Sjöblom J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-

- infrared spectroscopy // *Energy & Fuels*. 2001. V. 15. N 5. P. 1304–1312. <https://doi.org/10.1021/ef010088h>
70. Hur M., Yeo I., Kim E., No M. H., Koh J., Cho Y. J., Kim S. Correlation of FT-ICR mass spectra with the chemical and physical properties of associated crude oils // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. N 10. P. 5524–5532. <https://doi.org/10.1021/ef1007165>
71. Chiaberge S., Fiorani T., Savoini A., Bionda A., Ramello S., Pastori M., Cesti P. Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra // *Fuel processing technology*. 2013. V. 106. P. 181–185. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.023>
72. Christensen J. H., Tomasi G. Practical aspects of chemometrics for oil spill fingerprinting // *J. of Chromatography A*. 2007. V. 1169. N 1–2. С. 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.077>
73. Филатов В. М., Сафиева Р. З. Хемометрические методы анализа продукции нефтепереработки и нефтехимии // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2009. № 9. С. 33–39.
74. Лобачев А. Л., Фомина Н. В., Монахова Ю. Б. Идентификация нефтей Самарской области с использованием метода главных компонент и факторного дискриминантного анализа // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология*. 2015. Т. 15. № 1. С. 23–27.
75. Khanmohammadi M., Garmarudi A. B., de la Guardia M. Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2012. V. 35. P. 135–149. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.12.006>
76. Alizadeh B., Alipour M., Chehrizi A., Mirzaie S. Chemometric classification and geochemistry of oils in the Iranian sector of the southern Persian Gulf Basin // *Organic Geochemistry*. 2017. V. 111. P. 67–81. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.05.006>
77. Vieira A. P., Portela N. A., Neto Á. C., Lacerda V., Romão W., Castro E. V. R., Filgueiras P. R. Determination of physicochemical properties of petroleum using ^1H NMR spectroscopy combined with multivariate calibration // *Fuel*. 2019. V. 253. P. 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.028>
78. Vieira L. V., Rainha K. P., de Castro E. V. R., Filgueiras P. R., Carneiro M. T. W., Brandão G. P. Exploratory data analysis using API gravity and V and Ni contents to determine the origins of crude oil samples from petroleum fields in the Espírito Santo Basin (Brazil) // *Microchemical J*. 2016. V. 124. P. 26–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.011>
79. Rodrigues R. R., Rocha J. T., Oliveira L. M. S., Dias J. C. M., Müller E. I., Castro E. V., Filgueiras P. R. Evaluation of calibration transfer methods using the ATR-FTIR technique to predict density of crude oil // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2017. V. 166. P. 7–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.04.007>
80. Bagheri Garmarudi A., Khanmohammadi M., Ghafoori Fard H., de la Guardia M. Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics // *Fuel*. 2019. 236, 1093–1099. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.013>
81. Duarte L. M., Filgueiras P. R., Silva S. R., Dias J. C., Oliveira L. M., Castro E. V., de Oliveira M. A. Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude oil by ^1H NMR spectroscopy associated to chemometric approach // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 660–669. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.049>
82. Weigel S., Stephan D. The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods // *Fuel*. 2017. V. 208. P. 655–661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.048>
83. Bishop C. M. *Pattern Recognition and Machine Learning*. Cambridge: Springer, 2006. 738 p.
84. Петрухина Н. Н., Максимов А. Л. Актуализация информации о российских нефтях — путь к решению проблемы неоптимального компаундирования нефтяного сырья // *Тезисы докладов Международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций*. 2018. P. 788. <http://oilmuseum.ipc.tsc.ru>. Дата обращения 12.04.2020 г.