УДК 665.7 +543.421/429/84+543.544.3

СОСТАВ НЕФТЯНЫХ СМОЛ, ИНГИБИРУЮЩИХ ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРЕ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА В ДЕКАНЕ, ОБРАБОТАННОГО УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ПОЛЕМ

© 2022 г. А. В. Морозова, Г. И. Волкова*, Е. Б. Кривцов

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, 634055 Россия * E-mail: galivvol@yandex.ru

Поступила в редакцию 2.06.2021 г. После доработки 14.07.2021 г. Принята к публикации 29.12.2021 г.

Исследовано влияние ультразвука и природы нефтяных смол на состав дисперсионной среды (рафинатов), выделенных из 6 мас. %-ного раствора нефтяного парафина в декане в результате процесса осадкообразования. Независимо от типа нефтяных смол (бензольные или спиртобензольные) или их комплексного действия с ультразвуком в парафиновой фракции рафинатов снижается содержание *н*-алканов и увеличивается изоалканов, в составе парафиновой фракции преобладают *н*-алканы вплоть до $C_{29}H_{60}$ по сравнению с исходным образцом. Установлено, что в рафинате, полученном после отделения осадка из раствора нефтяного парафина в декане, остаются бензольные и спиртобензольные смолы с более низкой молекулярной массой. В бензольных и спиртобензольных смолах, выделенных из рафинатов, существенно снижается содержание нафтеновых и ароматических колец. Бензольные смолы, выделенные из рафинатов, характеризуются более высоким содержанием парафинового утлерода и суммарным содержанием гетероатомов, чем исходные смолы. Спиртобензольные смолы, оставшиеся в рафинате, напротив, содержат значительно меньше парафиновых атомов углерода, а суммарное содержание гетероатомов практически не меняется относительно исходных смол. Комплексная обработка практически не влияет на структурно-групповые параметры смол, оставшихся в рафинате. На основе структурно-группового анализа предложены гипотетические структурные формулы бензольных и спиртобензольных смол.

Ключевые слова: бензольные смолы; спиртобензольные смолы; раствор нефтяного парафина в декане; структурно-групповой анализ; ультразвуковая обработка

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-40, EDN: DQPBPY

В настоящее время в балансе добычи нефтей наблюдается тенденция к увеличению доли тяжелых углеводородов, в которых содержание смолисто-асфальтеновых компонентов достигает 40 мас. % и более. В последнее время исследователи уделяют большое внимание изучению структуры асфальтенов, а нефтяные смолы исследуются в значительно меньшей степени. Тем не менее, анализируя опубликованные работы можно выделить некоторые характерные черты строения нефтяных смол. Нефтяные смолы неоднородны по составу и представляют собой сложную смесь соединений, которые различаются физико-химическими свойствами [1–8]. Нефтяные смолы тяжелых и легких нефтей имеют свои особенности [9, 10], но в основном представляют собой конденсированные системы, содержащие типичные для нефтей гетероциклы, в углеводородной части которых содержатся ароматические и нафтеновые циклы, парафиновые цепочки. Большинство молекул нефтяных смол включают один—три структурных блока, каждый из которых содержит один—три ароматических и до пяти нафтеновых циклов в таких сочетаниях, что общее число колец в блоке не превышает пять—щесть. Большую часть нефтяных смол составляют химически нейтральные вещества, меньшую — вещества кислого характера. В зависимости от вида смолы могут отличаться большей или меньшей ароматичностью. В первом случае преобладают ароматические кольца и короткие боковые цепи, во втором — длинные боковые цепи и нафтеновые кольца [11].

Отдельные работы посвящены изучению влияния смол на структурно-механические характеристики углеводородных систем. Процесс кристаллизации

твердых углеводородов в нефтяном сырье замедляется в присутствии смолистых веществ, являющихся природными депрессорами вязкости и температуры застывания [12, 13].

В работе [14] показано, что добавка бензольных смол эффективно снижает вязкостно-температурные характеристики раствора нефтяного парафина в декане: наблюдается значительное снижение вязкости, энергии активации вязкого течения, удельной энергии разрушения дисперсной системы и температуры застывания. Исследован структурно-групповой состав бензольных (БС) и спиртобензольных (СБС) нефтяных смол, используемых в качестве модифицирующих добавок раствора нефтяного парафина в декане. Бензольные смолы характеризуются более высоким содержанием нафтеновых и ароматических структур и меньшим алифатических фрагментов.

В данной работе продолжены исследования свойств раствора нефтяного парафина в декане, имитирующего поведение высокопарафинистой дисперсной системы, в присутствии нефтяных смол до и после комплексного воздействия, включающего ультразвуковую обработку (УЗО) и последующее введение нефтяных смол. Цель работы — исследование состава и структуры компонентов, формирующих дисперсионную среду (рафинат) после проведения процесса осадкообразования в растворе нефтяного парафина в декане, обработанного ультразвуком, и выявление структурных фрагментов молекул нефтяных смол, ингибирующих процесс осадкообразования.

Экспериментальная часть

Реактивы. Для проведения исследований использованы следующие реактивы: нефтяной парафин (НАФАТА, Россия), н-декан (АО «ЭКОС-1», Россия), н-гексан (АО «ЭКОС-1», Россия), бензол (АО «ЭКОС-1», Россия), этанол (Vekton JSC, Russia) и силикагель АСА (0.25–0.50 мм) (Hong Kong Chemical Corporation, Hong Kong).

Объекты исследования. Нефтяные смолы выделяли из деасфальтизата высокосмолистой нефти с использованием жидкостно-адсорбционной хроматографии. Деасфальтизат разделяли на фракции в экстракторе Сокслета на силикагеле, активированном при 200°С в течение 3 ч. Фракционирование проводили в следующем порядке: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, БС и СБС. Фракцию насыщенных углеводородов десорбировали с силикагеля н-гексаном. Затем смесью 95:5 = гексан:бензол (об. %) элюировали ароматические соединения. БС десорбировали с силикагеля бензолом, СБС — смесью бензол:эта-

нол = 50:50 об. %. Смеси вещество–растворитель упаривали на роторном испарителе, а выделенные смолы затем помещали в вакуумную печь до полного высыхания (60°C, 48 ч).

Для исследований готовили 6 мас. %-ный раствор нефтяного парафина в декане (НП-д) (исходный раствор). В полученный раствор добавляли 0.3 мас. %. БС или СБС, а также проводили комплексное воздействие на раствор. Комплексное воздействие включает УЗО раствора с помощью ультразвукового дезинтегратора УЗДН 2Т (частота 22 кГц, интенсивность поля 18 Вт/см²) в течение 10 мин с последующим добавлением 0.3 мас. % смол. Подробное описание условий и параметров УЗО приведено в работе [15].

Для выявления особенностей структуры смол, способных удерживать парафиновые углеводороды, в раствор НП-д вносили БС/СБС или осуществляли комплексную обработку (УЗО + БС)/(УЗО + СБС). Чтобы оценить ингибирующую способность нефтяных смол, а также влияние комплексного воздействия, проводили процедуру осадкообразования, а затем выделяли парафиновую фракцию (ПФР) и соответствующие смолы из рафинатов. Осадкообразование проводили на установке, разработанной на основе метода «холодного стержня». Условия проведения эксперимента: температура стержня и теплоносителя составляли 8 и 30°C соответственно, время эксперимента 1 ч, навеска образца 40 г [15]. После отделения осадка полученный рафинат сорбировали на силикагеле и разделяли на алканы, ароматические и нафтеновые углеводороды, БС или СБС (в зависимости от типа добавленных смол) согласно методике, описанной выше. В работе были использованы следующие обозначения: БС-1 и СБС-1 — бензольные и спиртобензольные смолы, выделенные из рафинатов, полученных после добавки к раствору НП-д только нефтяных смол; БС-2 и СБС-2 – нефтяные смолы, выделенные из рафинатов после комплексного воздействия на раствор НП-д.

Методы исследования. ПФР и нефтяные смолы исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры ПФР снимали в таблетках КВг. Образцы смол готовили методом высушенной капли. Смолы растворяли в небольшом количестве хлороформа, после чего по капле наносили раствор на одну из пластинок, испаряя растворитель после каждой порции. ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения ОМNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation. Для определения относительного содержания структурных фрагментов использовали следующие характеристические по-

МОРОЗОВА А. В. и др.

лосы поглощения (п. п.): 1700 см $^{-1}$ — С=О-группы (в том числе, в сложных эфирах — 1730 см $^{-1}$ и амидах — 1650 см $^{-1}$), 1600 см $^{-1}$ — С=С-связи ароматического кольца, 1465 см $^{-1}$ — алифатические С=H-связи, 1380 см $^{-1}$ — С=С-группы, 1030 см $^{-1}$ — S=О-группы, 720 см $^{-1}$ — (С=СН=СН=СН=СРУППЫ в алифатических структурах с = 4. Относительное содержание структурного фрагмента оценивали по спектральному коэффициенту, рассчитанному из отношения интегральной оптической плотности, соответствующей характеристической плотности, использованной как внутренний стандарт [16].

ПФР растворяли в толуоле и определяли индивидуальный состав насыщенных углеводородов с использованием высокотемпературного газового хроматографа «Хромос 1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB-1HT (фаза — полидиметилсилоксан) длиной 15 м с внутренним диаметром 0.25 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Хроматограммы получали в режиме линейного программирования температуры от 80 до 390°С со скоростью нагрева 15 град/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 30 мин.

Структурно-групповой анализ (СГА) нефтяных смол проводили на основе данных протонного магнитного резонанса, элементного анализа и молекулярной массы. Анализ распределения протонов в смолах проводили согласно спектрам, полученным на ¹H ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE III HD 400 фирмы Bruker (Германия). Спектры записывали в растворах CDCl₃, химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре [17]. Элементный состав исследуемых образцов определяли на элементном анализаторе Vario El Cube. Молекулярные массы (MM) смол измеряли методом криоскопии в нафталине (концентрация смол 0.5-0.7 мас. %) с использованием прибора «Крион», разработанного в ИХН СО РАН. По данным СГА построены гипотетические структурные формулы молекул нефтяных смол с использованием программы Compaq Visual Fortran 6.6 [18, 19], которая основана на применении алгоритма расчетов по методу Монте-Карло.

Результаты и их обсуждение

Характеристика парафиновой фракции рафинатов. Для характеристики структуры молекул, входящих в состав ПФР, проведен их анализ методом ИК-спектроскопии. ПФР, выделенная из рафината после УЗО раствора НД-д, характеризуется более высоким содержанием парафиновых структур с дли-

Таблица 1. Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах парафиновой фракции рафинатов

	Положение полосы поглощения, см ⁻¹			
ПФР	720	1380		
	Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , отн. ед.			
Исходная	0.264	0.417		
+ y 3O	0.276	0.421		
+БС	0.209	0.678		
$+\lambda 3O + PC$	0.222	0.727		
+СБС	0.200	0.705		
$+\lambda3O + CPC$	0.202	0.726		

ной метиленовых цепочек больше четырех (табл. 1). Добавка нефтяных смол как к исходному, так и обработанному ультразвуком раствору, приводит к снижению содержания *н*-алканов и увеличению изоалканов.

Методом ГХ в составе ПФР идентифицированы H-алканы состава C_{13} - C_{38} . Характер молекулярно-массового распределения (ММР) н-алканов как в исходном, так и в обработанных образцах мономодальный, однако наблюдается смещение максимума ММР μ -алканов на $C_{25}H_{52}$ после УЗО и $C_{26}H_{54}$ после добавки нефтяных смол и комплексного воздействия (рис. 1). После УЗО раствора в рафинате обнаружено большее количество H-алканов состава C_{13} - C_{26} , а после добавки нефтяных смол и комплексного воздействия — н-алканов С23-С28 по сравнению с исходным образцом. В присутствии СБС в рафинате остается больше *н*-алканов C_{23} – C_{28} , чем с добавкой БС, что, вероятно, связано со структурными особенностями нефтяных смол. Комплексное воздействие нивелирует выявленные различия в распределении н-алканов.

Характеристика нефтяных смол. Для того, чтобы установить структурные фрагменты молекул смол, которые оказывают большее влияние на процессы ингибирования в нефтеподобных системах, обработанных ультразвуком, исследованы смолы, выделенные из рафинатов, и проведено сравнение их структуры с исходными.

Значение средней ММ исходных БС в 1.4 раза меньше, чем СБС (табл. 2). По данным элементного анализа БС отличаются от СБС несколько большей водородоненасыщенностью (отношение Н/С, табл. 2) и меньшим суммарным содержанием гетероэлементов (особенно S и O).

Согласно результатам СГА, усредненная молекула БС содержит один—два блока (m_a), восемь колец,

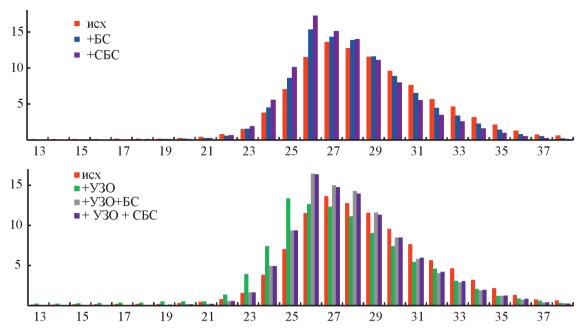


Рис. 1. Влияние способа обработки раствора НП-д на молекулярно-массовое распределение *н*-алканов в составе парафиновой фракции рафинатов.

из которых три ароматические и пять нафтеновые. Степень замещенности высокая (0.6), но несколько ниже по сравнению с СБС. Фактор ароматичности в усредненной молекуле БС выше, чем в СБС. Значения Сα и Сγ указывают на то, что усредненная молекула БС содержит алкильные заместители с длиной цепи не более двух-трех атомов углерода. Усредненная молекула СБС состоит из двух структурных блоков, содержит восемь-десять колец, три-четыре из которых ароматические и пять-шесть -нафтеновые. Степень замещенности высокая (0.7): в среднем на 1 кольцо приходится больше трех заместителей (алифатические фрагменты или нафтеновые кольца) [20]. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (Сп) в усредненной молекуле СБС в 3 раза выше, чем в БС. Выявленные особенности в структуре нефтяных смол, по-видимому, обусловливают различие в ингибирующей активности БС и СБС. Более легкие усредненные молекулы БС, которые содержат значительно меньше атомов углерода в алифатических заместителях и структурных фрагментов, содержащих гетероатомы, по сравнению с СБС, в большей степени способны удерживать молекулы нефтяного парафина в дисперсионной среде.

Около 70% нефтяных смол, выделенных из рафинатов, становятся одноблочными. Это приводит к тому, что молекулярная масса БС-1, БС-2, СБС-1, СБС-2 снижается в 1.2 и 1.5 раз для БС и СБС соответственно. Общее число колец в выделенных смолах уменьшается до пяти—шести, что на три кольца (одно ароматическое и два нафтеновых) меньше,

чем в усредненных молекулах исходных нефтяных смол. Содержание гетероатомов и парафиновых атомов углерода (C_{Π}) в усредненных молекулах БС-1, БС-2 увеличивается по сравнению с БС. В СБС-1 и СБС-2 количество гетероатомных структур не изменяется, значение параметра C_{Π} уменьшается относительно СБС. Степень замещенности ароматических ядер во всех образцах практически не изменяется.

Значения ММ и содержание гетероэлементов в усредненных молекулах нефтяных смол, выделенных из рафинатов (БС-1, БС-2, СБС-1, СБС-2), различаются между собой в меньшей степени, чем эти параметры в исходных БС и СБС. При сближении значений ММ (БС-1, БС-2, СБС-1, СБС-2) уравнивается содержание как ароматических (Ка), так и нафтеновых колец (Кн) в усредненных молекулах этих смол, а алифатические заместители в СБС-1 и СБС-2 остаются значительно длиннее, чем в БС-1 и БС-2. Согласно полученным данным, а также результатам, представленным в работе [15], можно предположить, что эффективно ингибируют процесс осадкообразования нефтяные смолы с определенным соотношением структурных параметров. По-видимому, структура молекул БС в большей степени соответствуют таким оптимальным соотношениям по сравнению с СБС. Например, согласно значениям расчетных параметров (табл. 2) в БС, оставшихся в рафинате, отношение числа атомов C_a/C_n и C_H/C_n составляет 1 и 1.8, а в СБС — 0.5 и 0.9 соответственно. Таким образом, при равном соотношении ароматических и парафиновых атомов MOPO3OBA A. В. и др.

Таблица 2. Расчетные параметры структуры нефтяных смол, выделенных из высокосмолистой нефти и рафинатов

Показатели		Образец					
		БС	БС-1	БС-2	СБС	СБС-1	СБС-2
Молекулярная масса, а.е.м.		600	485	510	860	560	605
Элементный состав, мас. %	С	84.1	79.6	80.4	81.2	76.4	77.2
	Н	9.3	9.4	9.3	9.7	9.5	9.6
	N	0.7	1.1	1.2	0.6	1.0	1.0
	S	1.0	2.3	2.2	2.2	3.9	4.0
	О	4.9	7.6	6.9	6.3	9.2	8.2
Число атомов в средней молекуле	С	42.0	32.1	33.9	58.2	37.4	38.8
	Н	55.4	45.0	46.7	83.1	55.6	57.7
	N	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	S	0.2	0.4	0.3	0.6	0.7	0.8
	0	1.9	2.3	2.2	3.3	3.2	3.1
	H/C	1.32	1.40	1.38	1.42	1.49	1.49
Число углеродных атомов разного типа в	Ca	13.3	8.6	10.1	15.4	8.2	9.0
средней молекуле	Сн	21.5	15.0	14.8	21.5	13.7	13.3
	Сп	7.2	8.5	9.1	21.2	15.4	16.5
	C_{α}	6.1	4.7	5.0	8.0	4.9	5.2
	C_{γ}	3.41	2.7	2.9	5.4	3.7	3.8
Кольцевой состав	Ко	8.1	5.6	5.9	8.9	5.5	5.5
	Ка	2.9	2.0	2.3	3.6	2.1	2.3
	Кнас	5.2	3.6	3.6	5.3	3.4	3.3
Распределение атомов С, %	fa	31.7	26.9	29.7	26.5	22.0	23.2
	f _n	51.0	46.7	43.8	37.0	36.7	34.2
	f_{Π}	17.2	26.5	26.6	36.5	41.2	42.6
Степень замещенности	σ_a	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6
Число блоков в молекуле	ma	1.5	1.3	1.3	1.7	1.3	1.3

углерода и более высоком — нафтеновых, нефтяные смолы проявляют большую ингибирующую способность, чем при равном количестве парафиновых и нафтеновых атомов углерода и меньшем ароматических.

Расчетные параметры, представленные в табл. 2, позволили построить гипотетические структурные формулы молекул нефтяных смол (рис. 2).

Использование данных ИК-спектроскопии позволяет получить дополнительную информацию о структурно-групповом составе усредненных молекул нефтяных смол. Согласно полученным значениям спектральных коэффициентов, представленным в табл. 3, БС содержат большее количество ароматических структур, в то время как содержание С—О-групп (в том числе в амидах), степень али-

фатичности (720 + 1380/1600) и разветвленности (1380/1465) ниже, чем в СБС. Для образцов БС-1 и БС-2 наблюдаются более низкое значение степени алифатичности, а содержание С=О-групп, степень ароматичности и разветвленности выше, чем в исходных БС. При сравнении образцов БС-1 и БС-2 видно, что БС-1 характеризуются более высокими значениями степени алифатичности, но имеется тенденция к снижению ароматичности, разветвленности и содержания С=О-групп. Степени алифатичности и ароматичности смол СБС-1 и СБС-2 снижаются по сравнению с исходными СБС, а содержание С=О-групп увеличивается. При сравнении образцов СБС-1 и СБС-2 видно, что смолы СБС-1 обладают более низким значениями степени алифатичности и разветвленности, содержат большее количество

Рис. 2. Усредненные формулы молекул нефтяных смол.

C=О-групп, в то время как степень ароматичности в СБС-1 немного выше, чем в СБС-2.

По данным СГА и ИК-спектроскопии рассчитано суммарное содержание гетероатомов (O, S, N) в исследуемых смолах (рис. 3). Тенденции изменения суммарного содержания гетероатомов, полученных с использованием этих независимых методов, одинаковы: в БС-1 и БС-2 содержится больше, а в СБС-1 и СБС-2 несколько меньше гетероатомов, чем в исходных БС и СБС соответственно.

46 МОРОЗОВА А. В. и др.

Смолы	Положение полосы поглощения, cm ⁻¹						
	720 + 1380/1600*	1730	1700	1650	1600	1380	
		Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , отн. ед.**					
БС	2.21	0.22	0.27	0.18	0.33	0.60	
БС-1	2.12		0.55	0.31	0.39	0.67	
БС-2	1.99	_	0.57	0.28	0.42	0.67	
СБС	2.38	0.41	0.29	0.30	0.28	0.63	
СБС-1	2.27	_	0.52	0.33	0.24	0.62	
СБС-2	2.31	_	0.58	0.33	0.23	0.63	

Таблица 3. Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах смол

^{**} Отн. ед. — относительные единицы.

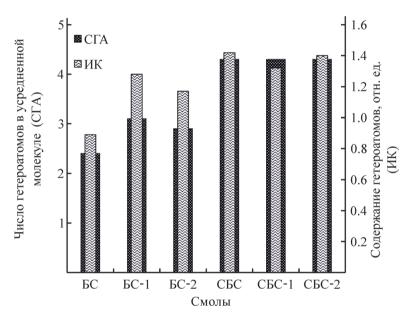


Рис. 3. Суммарное содержание гетероатомов в усредненных молекулах нефтяных смол.

Заключение

Выявлено, что после добавки нефтяных смол и комплексного воздействия в рафинате (согласно данным ИК-спектроскопии) увеличивается количество изоалканов. Независимо от типа введенных смол (БС или СБС) или их комплексного действия с ультразвуком, изменяется распределение *н*-алканов в составе парафиновой фракции рафинатов. Для всех образцов характерно смещение максимума ММР и преобладание *н*-алканов вплоть до С₂₉Н₆₀ по сравнению с исходным образцом.

Установлено, что исходные БС и СБС при практически равной ароматичности и степени замещенности ароматических колец отличаются значениями средней молекулярной массы, содержанием гете-

роатомов и длиной алифатических заместителей. Нефтяные смолы, выделенные из рафинатов после отделения осадка нефтяного парафина, имеют близкие значения не только степени ароматичности, разветвленности, но и содержат более близкое число гетероатомов, одинаковое количество колец и блоков в усредненной молекуле. Описанные закономерности позволяют сделать предположение о том, что существует оптимальная структура нефтяных смол, которая способствует ингибированию процесса осадкообразования. По-видимому, для бензольных смол характерно такое соотношение степени ароматичности, алифатичности и содержания гетероатомов, которое делает их более эффективными ингибиторами процесса осадкообразования по сравнению с СБС.

^{*} Степень алифатичности.

Значительное увеличение степени ингибирования осадкообразования после комплексного воздействия можно объяснить диспергированием надмолекулярных образований нефтяного парафина ультразвуковым полем и последующей сорбцией нефтяных смол на кристаллах парафинов высокой дисперсности, что приводит к повышению седиментационной устойчивость дисперсной системы при понижении температуры.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Морозова Анастасия Владимировна, аспирант, E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6381-9468

Волкова Галина Ивановна, к.х.н., с.н.с., E-mail: galivvol@yandex.ru,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3986-8555

Кривцов Евгений Борисович, к.х.н., с.н.с., E-mail: john@ipc.tsc.ru,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5994-0388

Список литературы

- 1. Воронецкая Н. Г., Певнева Г. С., Корнеев Д. С., Головко А. К. Влияние асфальтенов на направленность термических превращений углеводородов тяжелой нефти // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 183—191. https://doi.org/10.31857/S0028242120020100 [Voronetskaya N. G., Pevneva G. S., Korneev D. S., Golovko A. K. Influence of asphaltenes on the direction of thermal transformations of heavy oil hydrocarbons // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. N 2. P. 166—173. https://doi.org/10.1134/S0965544120020103].
- 2. *Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И.* Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1983. 237 с.
- 3. *Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В.* Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
- 4. *Сергиенко С. Р.* Очерк развития химии и переработки нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 310 с.
- 5. *Golovko A. K., Grin'ko A.vA*. Structural transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. N 8. P. 599–606. https://doi.org/10.1134/s0965544118080078

- 6. Gordadze G. N., Giruts M. V., Poshibaeva A.vR., Poshibaev V. V., Gayanova A. A., Postnikov A. V., Postnikova O. V. Study of the structure of benzene- and alcohol-benzene-extractable resins and kerogen of rock organic matter (by example of Bazhenovo Formation Rocks from the North of the Gyda Peninsula) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. N 11. P. 1177–1189.
- 7. Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р.vC. Состав и строение смолистых компонентов тяжелой нефти месторождения Усинское // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 33–40. https://doi.org/10.7868/S0028242117010051 [Cheshkova T. V., Kovalenko E. Y., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Composition and structure of resinous components of heavy oil from the oilfield Usinscje // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. N 1. P. 31–38. https://doi.org/10.1134/S0965544117010054].
- 8. Li T., Xu J., Zou R., Feng H., Li L.; Wang J. Y., Cohen Stuart M. A., Guo X. Resin from Liaohe Heavy Oil: Molecular Structure, Aggregation Behavior, and Effect on Oil Viscosity // Energy Fuels 2018. V. 32. N 1. P. 306—313. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03279
- 9. Герасимова Н. Н., Чешкова Т. В., Голушкова Е. Б., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Состав и структура смолистых компонентов легкой и тяжелых нефтей // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 110. С. 155–164.
- Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: Their composition and structure // Energy & Fuels. 2019. V. 33. N 9. P. 7971–7982.
 - https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285
- 11. Головко А. К., Горбунова Л. В., Камьянов В. Ф. Закономерности в структурно-групповом составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей // Журн. геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 3. С. 364–374.
- 12. *Yudina N. V., Loskutova Yu. V.* Formation of organic deposits in model petroleum systems // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. N 6. P. 693–698. https://doi.org/10.1134/S0965544120060110
- 13. Beshagina E. V., Yudina N. V., Loskutova Yu. V., Krutey A. A. Paraffin blockage specificsin model petroliferous systems // Procedia Chemistry. 2014. V. 10. 229–235. https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.039
- 14. *Morozova A. V., Volkova G. I.* Effect of the Petroleum Resin Structure on the Properties of a Petroleum-Like System // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. N 10. P. 1153–1160. https://doi.org/10.1134/S0965544119100086
- 15. *Морозова А. В., Волкова Г. И.* Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на свойства нефтеподобной системы // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 5. С. 508–514. https://doi.org/10.15372/KhUR20202570 [*Morozova A. V., Volkova G. I.* The effect of petroleum resins and ultrasonic treatment on the properties of a

МОРОЗОВА А. В. и др.

petroleum-like system. Chem. Sustain. Dev. 2020. V. 28. P. 494–500. https://doi.org/10.15372/KhUR20202570].

- 16. Петрова Л. М., Аббакумова Н. А., Фосс Т. Р., Романов Г. В. Структурные особенности фракций асфальтенов и нефтяных смол // Нефтехимия. 2011. Т. 51. N 4. C. 262–266 [Petrova L. M., Abbakumova N. A., Foss T. R., Romanov G. V. Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 252–256. https://doi.org/10.1134/S0965544111040062].
- 17. Огородников В. Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей Инструментальные методы исследования нефти. Под ред. Г. В. Иванова. Новосибирск: Наука, 1987. 496 с.
- 18. Patrakov Yu. F., Fedyaeva O. N., Kamyanov V. F. A structural model of the organic matter of barzas

- liptobiolith coal // Fuel. 2005. V. 84 (2–3). P. 189–199. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021
- 19. Дмитриев Д. Е., Головко А. К. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118–125 [Dmitriev D. E., Golovko A. K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. N 2. P. 106–113. https://doi.org/10.1134/S0965544110020040].
- 20. Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б. Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля // Нефтехимия. 2020. Т. 60. N 3. C. 377—383. https://doi.org/10.31857/S0028242120030089 [Iovik Y. A., Krivtsov E. B. Thermal transformations of sulfur-containing components of oxidized vacuum gas oil // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. N 3. P. 341–347. https://doi.org/10.1134/S0965544120030081].