

УДК 665.6.033.28

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ (СООБЩЕНИЕ 2)

© 2024 г. Т. В. Чешкова^{1*}, А. А. Гринько², Р. С. Мин¹, Т. А. Сагаченко¹

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, 634055 Россия

² Сургутский государственный университет, Сургут, 628400 Россия

* E-mail: chtv12@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 13.05.2024

С использованием методов химической деструкции и хроматомасс-спектрометрии идентифицированы соединения, связанные через эфирные и сульфидные мостики в смолах, выделенных из жидких продуктов термолита асфальтенов тяжелой высокосмолистой нефти Усинского месторождения при 300°C и 450°C. Установлено, что в структуре смол, выделенных при 450°C в отличие от смол, выделенных при 300°C, преобладают соединения, содержащие гетероатомы (S, N и O). Особенности распределения «связанных» фрагментов в образцах смол, выделенных при данных температурах термолита, могут свидетельствовать, что в составе асфальтенов тяжелой усинской нефти присутствуют молекулы, различающиеся по природе и расположению сульфидных и эфирных мостиков

Ключевые слова: асфальтены; термолит; смолы; химическая деструкция; структурные фрагменты; состав

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-82; EDN: GTNVNI

Эффективность процессов переработки тяжелого углеводородного сырья в значительной степени зависит от объема и глубины информации о природе изменений, которые происходят в структуре его высокомолекулярных компонентов, в частности асфальтенов, при термическом воздействии [1–6]. В рамках таких исследований особый интерес представляют работы, направленные на характеристику строения исходных асфальтенов и продуктов их превращений в термических процессах. Получаемые результаты позволяют выявить основные направления термических превращений асфальтеновых компонентов и получить информацию о термической стабильности структурных фрагментов их молекул.

Ранее показано, что термическая деструкция асфальтенов усинской нефти в автоклаве в атмосфере инертного газа при температурах 160, 200, 250, 300, 450 и 650°C сопровождается образованием газов, жидких продуктов и продуктов, нерастворимых в хлороформе и горячем бензоле, условно названных коксом [7]. Выявлены особенности состава ароматических углеводородов и сероорганических соединений масел, полученных из асфальтенов при различных температурах [8, 9], описаны структур-

но-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных из жидких продуктов термолита [10].

Наиболее детальные сведения о строении макромолекул асфальтенов можно получить с помощью методов их направленного расщепления на фрагменты, поддающиеся идентификации, но хранящие информацию об исходной структуре, а в некоторых случаях и о форме связанности. К таким методам относится химическая деструкция макромолекул асфальтенов, которая позволяет установить детали «блоков», участвующих в их построении, в частности, получить данные о наличии C–S, C–O мостиковых связей в их структуре. С использованием данного метода получена информация о составе структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в макромолекулах асфальтенов, выделенных из жидких продуктов термолита исходных асфальтенов усинской нефти [11].

Предлагаемое исследование посвящено характеристике структурных фрагментов молекул смол, образующихся в процессе термического разложения макромолекул асфальтенов.

Совокупность данных об особенностях состава продуктов термолита макромолекул асфальтенов

имеет значение для детализации их строения, выявления закономерностей структурных преобразований в термических процессах, а также для прогноза качественного состава получаемых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы: растворители (99.9%) *n*-гексан, бензол, хлороформ, тетрагидрофуран, приобретены у АО «Экос-1» (Россия), метанол и этанол — у АО «Вектон» (Россия), тетрагидроборат натрия, 98% и алюмогидрид лития, 97% — у ABCR GmbH Co KG (Германия), трибромид бора, 99% — у ABCR ORGANICS (Германия), хлорид никеля(II) 6-водный — у ООО «Ekotec» (Россия).

Силикагель АСК (0.25–0.50 мм) приобретен у Hong Kong Chemical Corp (Гонг Конг).

Объекты исследования — смолы, выделенные из жидких продуктов конверсии асфальтенов нефти Усинского месторождения в условиях лабораторного термолиза при 300°C (С-300) и 450°C (С-450). Согласно [7], данные температуры соответствуют началу интенсивной (300°C) и максимальной (450°C) степени термического разложения асфальтенов. Термокрекингу подвергали образец асфальтенов, общая характеристика которого приведена в работе [11]. Подробное описание методики осуществления процесса изложено в работе [12].

Выделение смол осуществляли из деасфальтенизированных жидких продуктов термической деструкции асфальтенов методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК. Образцы С-300 и С-450 элюировали смесью этанола с бензолом в объемном отношении 1 : 1 после десорбции масел смесью *n*-гексана с бензолом в объемном отношении 7 : 3.

Химическую деструкцию С–S- и С–О-связей в образцах С-300 и С-450 осуществляли с помощью бориды никеля и триборида бора, используя методики, детально описанные в [13, 14].

Жидкие продукты химической деструкции анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на магнитном хроматомасс-спектрометре DFS фирмы «Thermo Scientific». Условия анализа, подходы к сбору и обработке результатов ГХ-МС исследования приведены в [14].

Для выявления особенностей состава структурных фрагментов в молекулах С-300 и С-450 в работе использованы результаты исследования состава одноименных структурных фрагментов в молекулах асфальтенов, выделенных из усинской нефти (А) и жидких продуктов их термолиза при 300 и 450°C (образцы А-300 и А-450 соответственно) [11]. Общая схема исследования приведена на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ количественного распределения продуктов конверсии исходных асфальтенов показал, что в условиях эксперимента при повышении температуры выход жидких продуктов снижается (с 97.67 до 43.12 мас%), но содержание в их составе С-300 и С-450 не меняется и составляет 1.97 мас%.

С использованием метода химической деструкции установлено, что в структуре С-300 и С-450, аналогично образцам А, А-300 и А-450, присутствуют фрагменты, связанные сульфидными и эфирными мостиками. По данным ГХ-МС-анализа они представлены насыщенными и ароматическими углеводородами и гетероорганическими соединениями.

Как следует из данных таблицы, структурные фрагменты, связанные в молекулах С-300 через эфирные мостики, представлены *n*-алканами, гопанами, нафталином, этиловыми эфирами *n*-алкановых кислот, дибутил-, диизобутил- и диизооктиловыми эфирами 1,2-бензолдикарбоновой кислоты. Среди соединений, связанных через сульфидные мостики, идентифицированы *n*-алканы, нафталины, *n*-алкановые кислоты, этиловые и изопропиловые эфиры *n*-алкановых кислот, а также диметилловый эфир 1,4-бензолдикарбоновой кислоты, метилгептиловый, метилнониловый и пентилгептиловый эфиры 1,2-бензолдикарбоновой кислоты.

Состав продуктов деструкции С–S- и С–О-связей в молекулах С-450 существенно отличается от состава одноименных структурных фрагментов в молекулах С-300.

Так структурные фрагменты, содержащие эфирную группу в молекулах С-450, представлены только гетероорганическими соединениями, набор которых значительно шире такого набора гетероорганических соединений в молекулах С-300. Среди них, наряду с этиловыми эфирами *n*-алкановых кислот, дибутил-, диизобутил- и диизооктиловыми эфирами 1,2-бензолдикарбоновых кислот, присутствуют *n*-алкановые кислоты, их изопропиловые эфиры, диэтиловый, дипропиловый и дипентилловый эфиры 1,2-бензолдикарбоновых кислот, а также дибензотиофен, фенолы (рис. 2), метоксибензолы, дибензосульфен, алкиламины и бензохинолины. О наличии в составе асфальтенов тяжелых нефтей алкиламидов и бензохинолинов сообщается также в работе [15].

В составе структурных фрагментов, содержащих сульфидную группу в молекулах С-450, кроме *n*-алканов, фенилалканов, нафталинов, *n*-алкановых кислот, их этиловых и изопропиловых эфиров, дибутил-, диизобутил- и диизооктилового эфиров 1,2-бензолдикарбоновой кислоты, дополнительно

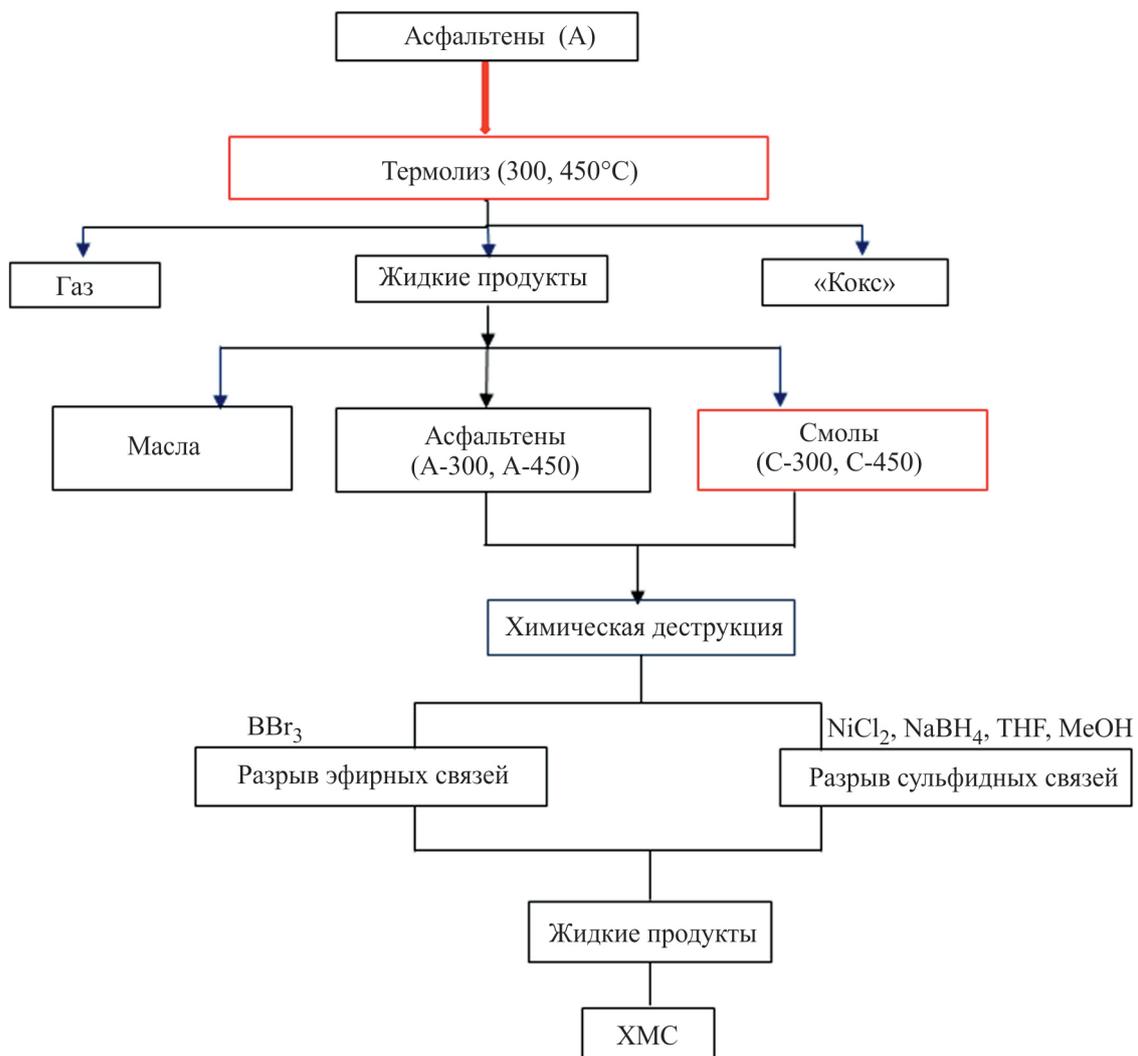


Рис. 1. Общая схема исследования

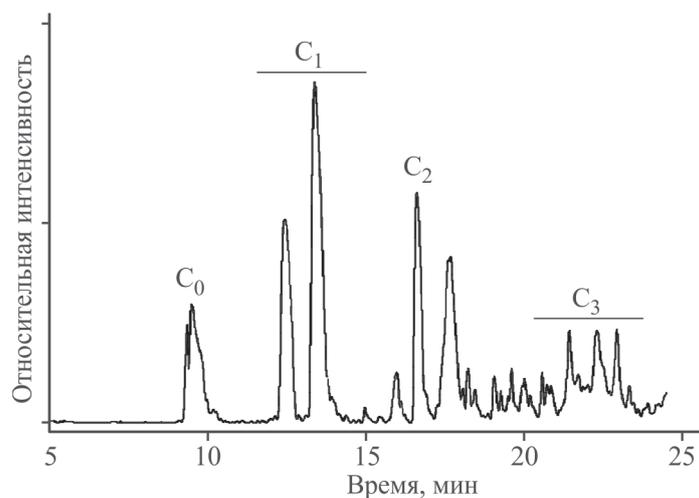


Рис. 2. Распределение фенолов в продуктах деструкции эфирных связей в молекулах смол С-450 по ионам m/z 94, 108, 122, 136. C_0 и C_1 , C_2 , C_3 — фенол, метил-, диметил- и триметилфенолы.

Таблица. Соединения, идентифицированные в продуктах химической деструкции эфирных (C-O) и сульфидных (C-S) связей в молекулах асфальтенов усинской нефти (А) и в асфальгенах (А-300 и А-450) и смолах (С-300 и С-450), образовавшихся в процессе термического разложения

Соединения, m/z	А			А-300			А-450			С-300			С-450		
	С-О	С-S	С-О	С-О	С-S	С-О	С-О	С-S	С-О	С-S	С-О	С-S	С-О	С-S	С-О
Алифатические углеводороды															
<i>n</i> -Алканы, 57, 71	C ₁₄ -C ₃₀	C ₁₄ -C ₃₂	C ₁₆ -C ₃₄	C ₁₂ -C ₂₈	C ₁₄ -C ₃₆	C ₁₂ -C ₂₉	C ₁₆ -C ₃₄	C ₁₄ -C ₃₂	не идент.						
Циклопентаны, 68, 69	C ₁₂ -C ₁₉	C ₁₅ -C ₂₄	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Циклогексаны, 82, 83	C ₁₄ -C ₂₇	C ₁₅ -C ₂₄	не идент.	C ₁₂ -C ₂₇	C ₁₆ -C ₂₇	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Хейлантаны, 191	C ₂₃ -C ₂₉	C ₂₃ -C ₂₆	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Гопаны, 191	C ₂₇ , C ₂₉ - C ₃₂	C ₂₇ , C ₂₉ - C ₃₂	C ₂₇ , C ₂₉ - C ₃₅	не идент.	не идент.	не идент.	C ₂₇ , C ₂₉ - C ₃₅	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Стераны, 217	C ₂₁ , C ₂₂ , C ₂₇ , C ₂₈ , C ₃₀	C ₂₁ , C ₂₂ , C ₂₇ , C ₂₉ - C ₃₁	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Ароматические углеводороды															
Алкилбензолы, 91	C ₁₄ -C ₂₆	C ₁₅ -C ₂₃	не идент.	C ₁₁ -C ₁₉	не обр.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Фенилалканы, 91	C ₁₇ -C ₁₉	C ₁₇ -C ₁₉	не идент.	не идент.	C ₁₇ -C ₁₉	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Фенилалканы, 105	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	C ₁₆ -C ₁₉	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Фенилалканы, 119	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	C ₁₇ -C ₁₈	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Алкилтолуолы, 105	C ₁₆ -C ₂₄	C ₁₅ -C ₂₂	не идент.	C ₁₁ -C ₁₉	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Алкилксилолы, 119	C ₁₇ , C ₁₈	C ₁₅ -C ₂₂	не идент.	C ₁₁ -C ₁₄	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Алкилтриметилбен- золы, 133	не идент.	C ₁₅ -C ₂₂	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Нафталины, 128 +14	не идент.	C ₁ -C ₂	не идент.	C ₀ -C ₄	C ₀ -C ₂	не идент.	не идент.	C ₃ , C ₄	не идент.						
Дифенилы, 154 +14	C ₀	C ₁ -C ₃	не идент.	C ₀ -C ₁	C ₀ -C ₂	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Фенантрены, 178+14	не идент.	C ₀ -C ₃	C ₀	C ₀	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Гетероорганические соединения															
Алкилтиофены, 97	C ₁₄ -C ₂₂	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
Дибензотиофен, 184	не идент.	C ₀	C ₀	C ₀	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.
<i>n</i> -Алифатические кислоты, 60	не идент.	C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈	не идент.	C ₁₅ -C ₁₉	не идент.	C ₁₄ -C ₁₈	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.

Таблица. Продолжение

Соединения, m/z	A		A-300		A-450		C-300		C-450	
	C-O	C-S	C-O	C-S	C-O	C-S	C-O	C-S	C-O	C-S
	Этиловые эфиры кислот, 88	C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀	не идент.	не идент.	C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀	C ₁₄ -C ₂₆	C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀	C ₁₈ , C ₂₀ , C ₂₂	C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀	C ₁₃ -C ₂₆
Изопропиловые эфиры кислот, 102	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	C ₁₇	C ₁₇ , C ₁₉	C ₁₇ , C ₁₉
Фенолы, 94 +14	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	C ₀ -C ₃	не идент.
Метоксибензолы, 122 + 14	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	C ₁ , C ₂	не идент.
Дибензосульфид, 216	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	C ₀	не идент.
Бензохинолины, 193	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	C ₁	не идент.
Алкиламиды, 59	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	не идент.	C ₁₆ , C ₁₈ , C _{22:1}	не идент.
Эфиры бензолдикарбоновых кислот, 149 + 14	C ₁₆ , C ₂₄	C ₁₆ , C ₂₄	C ₁₆ , C ₂₄	C ₁₆ , C ₂₄	C ₁₂ , C ₁₆ , C ₂₄	C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₆ , C ₂₄	C ₁₆ , C ₂₄	C ₁₀ , C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀ , C ₂₄	C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₄	C ₁₀ , C ₁₆ , C ₂₄

идентифицированы гопаны, алкилбензолы, фенилалканы, фенантроны, дибензотиофен и диметилловый эфир 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (таблица).

Особенностью соединений С-450, связанных через сульфидные мостики, является более широкий набор *n*-алкановых кислот, а особенностью соединений, связанных через эфирные мостики — более широкий набор этиловых эфиров и эфиров бензолдикарбоновых кислот (таблица).

На рис. 3 приведено распределение этиловых эфиров *n*-алкановых кислот в продуктах разрыва С–О- и С–S-связей в образце С-450. В составе соединений, связанных через эфирные мостики, идентифицированы этиловые эфиры состава С₁₃–С₂₆, а в составе соединений, связанных через сульфидные мостики — только состава С₁₈ и С₂₀. При этом в обоих случаях доминирует гомолог С₁₈.

Сравнительный анализ данных, представленных в таблице, позволил выявить сходство и различия в

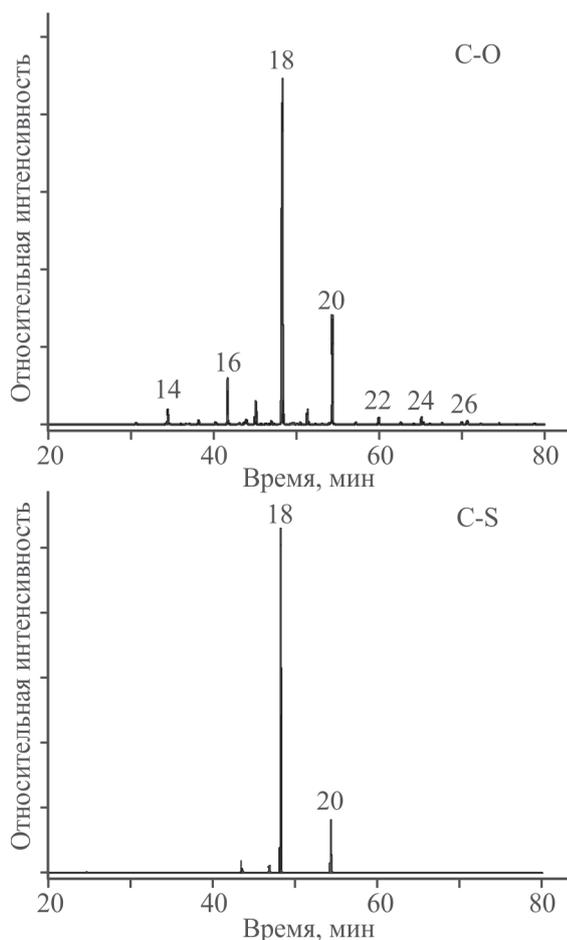


Рис. 3. Распределение этиловых эфиров *n*-алкановых кислот в продуктах деструкции С–О- и С–S-связей в молекулах вторичных смол (С-450). Цифры — число атомов углерода в алкильной цепи этиловых эфиров *n*-алкановых кислот.

составе структурных фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики в молекулах С-300 и С-450 и в молекулах А, А-300 и А-450. Так качественный состав соединений в молекулах С-300 близок к набору соединений в структуре А и А-300. Это может свидетельствовать о том, что идентифицированные в продуктах химической деструкции С-300 соединения, так же, как и продукты химической деструкции молекул А-300, являются периферийными фрагментами молекул А и связаны в их структуре через наименее термически устойчивые функциональные группы — сложноэфирные, дисульфидные и сульфидные. Повышение температуры приводит к разрушению мостиков, сшивающих структурные фрагменты макромолекул А, следствием чего в продуктах химической деструкции С-450, аналогично образцу А-450, возрастает доля соединений, связанных через эфирные мостики. При этом продукты разрушения эфирных связей в молекулах С-450 богаче гетероорганическими соединениями, а продукты разрушения связи С–S — насыщенными и ароматическими углеводородами, чем продукты разрушения одноименных мостиковых связей в молекулах А-450.

Эта особенность состава фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики в структуре молекул С-450 и А-450, может свидетельствовать о наличии в асфальтенах тяжелой усинской нефти молекул с различной структурной организацией — типа «остров» и «архипелаг» (island and archipelago) [16–21].

Достаточно широкий набор кислородсодержащих соединений, установленных в составе гетероатомных структурных фрагментов С-450, позволяет предположить, что источником их образования являются асфальтеновые молекулы типа архипелаг [22].

Нельзя также исключать, что в составе смол могут присутствовать соединения, захваченные макромолекулами исходных асфальтенов на ранней стадии формирования их структуры [11, 23, 24]. При начальной температуре термолиза (300°C) в первую очередь происходит деструкция лабильных С–S- и С–О-связей (сульфидных, сложноэфирных) периферийных структурных фрагментов макромолекул асфальтенов. При более жестких условиях терморекинга (450°C) в процесс деструкции вовлекаются не только лабильные связи, но и более прочные С–О-связи простых эфиров, С–S-связи насыщенных и ароматических циклов и связи С_{ar}-С. Совокупность этих термодеструктивных процессов способствует высвобождению механически захваченных соединений, которые становятся участниками селективных химических реакций, генерируя, в частности, разнообразный набор эфиров. О наличии среди соединений, окклюдируемых асфальтенами,

структур, содержащих эфирную и сложноэфирную группы, сообщается в работе [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом химической деструкции показано, что в структуре смол, выделенных из жидких продуктов терморекинга асфальтенов усинской нефти при 300°C и 450°C, присутствуют фрагменты, связанные сульфидными и эфирными мостиками. Набор «связанных» фрагментов зависит от температурных условий конверсии исходного образца асфальтенов. При повышении температуры в составе продуктов химической деструкции смол возрастает доля гетероорганических соединений.

Сходный набор соединений, связанных через эфирные и сульфидные мостики в структурах исходных асфальтенов и асфальтенов и смол, выделенных из жидких продуктов их термического разложения при 300°C, может свидетельствовать о том, что они являются периферийными фрагментами молекул исходного образца и связаны в их структуре через наименее термически устойчивые функциональные группы — сложноэфирные, дисульфидные и сульфидные.

Выявленные различия в составе структурных фрагментов асфальтенов и смол, выделенных из жидких продуктов термического разложения асфальтенов усинской нефти при 300°C и 450°C, могут быть обусловлены различиями в составе и структурной организации исходного образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят с.н.с. лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН П. Б. Кадычагова за анализ образцов методом ГХ–МС.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чешкова Татьяна Викторовна, к.х.н., с.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

Гринько Андрей Алексеевич, к.х.н., с.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8597-8475>

Мин Рауса Сергеевна, д.х.н., гл.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Сагаченко Татьяна Анатольевна, д.х.н., вед.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jin N., Wang G., Han S., Meng Y., Xu C., Gao J. Hydroconversion behavior of asphaltenes under liquid-phase hydrogenation conditions // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. N 4. P. 2594–2603. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02765>
2. Leon A. Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R. V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J. J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 4. P. 3868–3877. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00078>
3. Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H. Heavy crude oil upgrading using nanoparticles by applying electromagnetic technique // *Fuel*. 2018. V. 232. P. 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.023>
4. Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Воронцовская Н. Г. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 2. С. 172–183. <https://doi.org/10.31857/S0028242121020052> [Korneev D. S., Pevneva G. S., Voronetskiy N. G. Effects of the composition and molecular structure of heavy oil asphaltenes on their reactivity in thermal decomposition processes // *Petroleum Chemistry*. 2021. V. 61. N 2. P. 152–161. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158>].
5. Nguyen N. T., Kang K. H., Seo P. W., Kang N., Pham D. V., Kim G. T., Park S. Влияние водорода и дисперсных катализаторов на гидрокрекинг нефти, деасфальтированной фракцией / *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 2. С. 195–208. <https://doi.org/10.31857/S0028242121020076>
6. Nguyen N. T., Kang K. H., Kang N., Pham D., Ahn C., Tae K. G., Park S. Hydrocracking of C₅-isolated asphaltene and its fractions in batch and semi-batch Reactors // *Energies*. 2020. V. 13. N 17. P. 4444. <https://doi.org/10.3390/en13174444>
7. Гринько А. А., Головкин А. К. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19. № 3. С. 327–334.
8. Гринько А. А., Мин Р. С., Сагаченко Т. А., Головкин А. К. Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 4. С. 249–255. [Grin'ko A. A., Min R. S., Sagachenko T. A.,

- Golovko A. K.* Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock // *Petroleum Chemistry*. 2012. V. 52. N 4. P. 221–227.
<https://doi.org/10.1134/S0965544112020077>.
9. *Гринько А. А., Мин Р. С., Сагаченко Т. А., Головки А. К.* Состав ароматических углеводородов продуктов термолитиза смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20. № 2. С. 205–209.
10. *Головки А. К., Гринько А. А.* Структурные превращения нефтяных смол и их фракций при термолитизе // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 4. С. 391–398.
<https://doi.org/10.1134/S002824211804007X>
[*Golovko A. K., Grin'ko A. A.* Structural transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. N 8. P. 599–606.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118080078>].
11. *Чешикова Т. В., Гринько А. А., Мин Р. С., Сагаченко Т. А.* Структурные превращения асфальтенов тяжелой нефти при термическом воздействии // *Петролеомика*. 2022. Т. 2. № 1. С. 99–106.
<https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-99>
[*Cheshkova T. V., Min R. S., Sagachenko T. A., Grinko A. A.* Structural Transformations of Heavy Oil Asphaltenes in the Course of Heat Treatment // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. N 2. P. 214–221].
12. *Антипенко В. Р., Гринько А. А., Головки А. К., Меленевский В. Н.* Сравнительная характеристика нерастворимых продуктов автоклавного термолитиза смол и асфальтенов усинской нефти // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329. № 6. С. 106–117 [Antipenko V. R., Grinko A. A., Golovko A. K., Melenevsky V. N. Comparative characteristics of insoluble products of autoclave thermolysis of resins and asphaltenes of Usinsk oil // *Bul. Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.* 2018. V. 329. N 6. P. 106–117].
13. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P.* Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages // *Energy Fuels*. 1997. V. 11. N 5. P. 1171–1187.
<https://doi.org/10.1021/ef970027c>
14. *Сергун В. П., Чешикова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С.* Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 13–18.
<https://doi.org/10.7868/S0028242115040103>
[*Sergun V. P., Cheshkova T. V., Sagachenko T. A., Min R. S.* Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of usa heavy oil // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. N 1. P. 10–15.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115060109>].
15. *Strausz O. P., Mojelsky T. W., Lown E. M.* The Molecular-structure of Asphaltene — an Unfolding Story // *Fuel*. 1992. V. 71. N 12. P. 1355–1363.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90206-4)
16. *Chacón-Patiño M. L., BlankopTirado C., Orrego-Ruiz J. A., Gomez-Escudero A., Combariza M. Y.* Tracing the Compositional Changes of Asphaltenes after Hydroconversion and Thermal Cracking Processes by High-Resolution Mass Spectrometry // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. N 10. P. 6330–6341.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01510>
17. *Groenzin H., Mullins O. C.* Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // *Energy Fuels*. 2000. V. 14. N 3. P. 677–684.
<https://doi.org/10.1021/ef990225z>
18. *Mullins O. C.* The Modified Yen Model // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. N 4. P. 2179–2207.
<https://doi.org/10.1021/ef900975e>
19. *Mullins O. C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A. E., Barre L., Andrews A. B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowitz R., Cooper T., Orbulescu, J., Leblanc R. M., Edwards J., Zare R. N.* Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. N 7. P. 3986–4003.
<https://doi.org/10.1021/ef300185p>
20. *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.7b002873>
21. *Chacón-Patiño M. L., Rowland S. M., Rodgers R. P.* Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 9. P. 9106–9120.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01765>
22. *Chacón-Patiño M. L., Smith D. F., Hendrickson C. L., Marshall A. G., Rodgers R. P.* Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. N 3. P. 301–3030.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04288>
23. *Ganeeva Yu. M., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Yusupova T. N.* Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. N 3. P. 2493–2505.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022>
24. *Pan Ch., Geng A., Liao Z., Xiong Y., Fu J., Sheng G.* Geochemical characterization of free versus asphaltene-sorbed hydrocarbons in crude oil: implications for migration related compositional fractionations. // *Marine and Petroleum Geology* 2002. V. 19. № 5. P. 619–632.
[https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(02\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(02)00031-4)