

УДК 54-77:544.777:547-304.9:547.912

ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ НА СТРОЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ КЛАСТЕРОВ АСФАЛЬТЕНОВ И ДИНАМИКУ ПРОЦЕССА АГРЕГАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

© 2019 г. Ю. В. Ларичев^{1, 2, *}, Е. Ю. Коваленко³, О. Н. Мартьянов^{1, 2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

³Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*E-mail: ylarichev@gmail.com

Поступила в редакцию 04.04.2019 г.

После доработки 01.07.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

С использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) исследовано влияние азотсодержащих соединений на строение первичных кластеров асфальтенов, изменение их строения и размерных характеристик. Показано, что добавление азотсодержащих оснований приводит к частичному разрушению первичных агрегатов асфальтенов и появлению в растворе большего числа разупорядоченных “некомпактных” фрагментов, что изменяет динамику всего процесса агрегации. Азотсодержащие основания также провоцируют изменение типа упаковки первичных частиц асфальтенов, что способствует образованию более рыхлой вторичной структуры агрегатов асфальтенов.

Ключевые слова: асфальтены, малоугловое рентгеновское рассеяние, азотсодержащие нефтяные основания, надмолекулярная структура

DOI: 10.1134/S0028242119060108

Устойчивая тенденция к уменьшению запасов легких нефтей в мире в настоящее время все больше стимулирует поиск и разработку эффективных технологий добычи и переработки тяжелых нефтей [1–3]. Одной из существенных проблем на пути к снижению себестоимости целевых процессов является высокая вязкость тяжелых нефтей, затрудняющая их транспортировку. Добавление более легких нефтей или нефтяных фракций для уменьшения вязкости может привести к неконтролируемой агрегации асфальтенов и последующему образованию отложений [4–8]. Особенно часто потеря стабильности дисперсной углеводородной системы и образование отложений происходит при смешивании так называемых “несовместимых” нефтей [9–11]. Это явление крайне нежелательно в случае совместной транспортировки различных типов нефтей и/или подготовки многокомпонентного углеводородного сырья для процессов каталитической переработки [6, 7].

Несмотря на колоссальные усилия многих нефтедобывающих компаний, детальный механизм формирования отложений в тяжелых нефтях и их смесях остается открытым вопросом [12, 13], а условия потери стабильности нефтяных систем – по-прежнему слабо прогнозируемы [14].

Асфальтены, относящиеся к одной из самых тяжелых нефтяных фракций, играют ключевую роль в образовании отложений в нефтяных системах. Являясь сложными полициклическими соединениями, углеродный скелет которых включает нафтеновые, ароматические и гетероароматические циклы с алифатическими заместителями, асфальтены склонны к самопроизвольной агрегации с образованием наночастиц [15]. В различных растворителях асфальтены определенных типов нефтей могут формировать коллоидный раствор частиц (агрегатов), размер и форма которых (плоские, вытянутые, фракталоподобные частицы) будут определяться характеристиками индивидуальных молекул асфальтенов [16–24]. При изменении внешних условий (температура, давление) или химического состава нефтяной системы [4, 25] асфальтены могут коагулировать с образованием крупных агрегатов, что в конечном итоге будет приводить к образованию отложений.

Известно, что повышение концентрации асфальтенов и алифатических углеводородов (УВ) в нефтяной смеси при прочих равных условиях способствует формированию отложений, тогда как присутствие смол и ароматических УВ стабилизирует асфальтены и препятствует их осаждению [8, 10, 11]. Несмотря на указанную тенден-

цию, экспериментально подтвержденную многими авторами, приходится признать, что механизм стабилизации асфальтенов и их агрегатов смолами на атомно-молекулярном уровне по-прежнему остается открытым вопросом во многом из-за сложного состава как самих асфальтенов, так и смол [10, 26, 27].

Считается, что молекулы смол могут выступать в роли ПАВ для коллоидных асфальтеносодержащих частиц, предотвращая их агрегацию в растворе [10]. Известно, что концентраты гетероатомных N-, S- и O-соединений, выделенных из нефтяных смол и других тяжелых фракций, в той или иной степени обладают депрессорными свойствами [28, 29]. Известно также, что азотсодержащие полярные основания – смесь производных пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолинов, азапиренов и др. соединений, кроме депрессорных свойств, также существенно уменьшают тенденцию к осадкообразованию асфальтенов в нефтях [28, 29]. В связи с вышесказанным представляется важным изучить механизм и проанализировать влияние азотсодержащих оснований (АО), присутствующих в смолах, на процессы кластеризации асфальтенов на начальных этапах формирования их агрегатов.

В данной работе анализ кривых МУРР позволил выявить принципиальную роль азотсодержащих компонентов в механизме формирования разных типов асфальтеносодержащих агрегатов. Оказалось, что различное содержание азотсодержащих оснований (при корректном учете других компонентов системы) приводит к увеличению доли “некомпактных” частиц на начальных этапах процесса кластеризации асфальтенов и, соответственно, к различной динамике всего процесса агрегации асфальтенов. Полученные данные вносят определенную ясность в сложные агрегационные процессы, происходящие в нефтяных дисперсных системах, и имеют предсказательную силу для определения условий их стабильности, что является принципиальным с точки зрения поиска и разработки эффективных процессов добычи и переработки тяжелых компонентов нефтей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высоко- и низкомолекулярные АО выделяли из предварительно деасфальтизированной тяжелой высокосмолистой высокосернистой нефти Усинского месторождения (№ скв. 8145) последовательной обработкой газообразным хлористым водородом и уксуснокислым раствором серной кислоты [29].

Выходы асфальтенов, смол, высокомолекулярных АО (ВМ АО) и низкомолекулярных АО (НМ АО) из исходной нефти составили 8.2, 22.0, 4.2 и 1.2% соответственно.

Выделенные АО различаются молекулярными массами и структурными параметрами средних молекул. Так, средняя молекулярная масса (по данным криоскопии в бензоле) ВМ АО составила 1300 а.е.м., а НМ АО – 550 а.е.м. Компоненты ВМ АО преимущественно состоят из трехблочных молекул, в основе которых лежит полициклическая структура, построенная из трех ароматических и пяти нафтеновых колец. Алкильные заместители в структурных блоках содержат не более двух углеродных атомов, входящих в состав только метильных групп. Средние молекулы НМ АО преимущественно моноблочны, построены из двух ароматических и четырех нафтеновых циклов. В алифатическом замещении содержится в среднем около шести углеродных атомов, которые входят в состав длинных разветвленных алкильных цепей [29].

Полученные концентраты АО растворяли в бензоле и добавляли в тяжелую нефть Усинского месторождения, в результате чего было приготовлено по три образца с различным содержанием, соответственно, высокомолекулярных и низкомолекулярных азотсодержащих оснований. Массовое соотношение “высокомолекулярные АО/нефть” в образцах 1, 2 и 3 составляло: 1/20, 1/10 и 1/5; соотношение “низкомолекулярные АО/нефть” в образцах 4, 5 и 6 составляло, соответственно, 3/200, 3/100, 3/50. Для достижения равновесного состояния полученные образцы нефти с введенными азотсодержащими основаниями выдерживали в течение 24 ч. После этого из нефтей по стандартной методике [29] (при $T = 70\text{--}100^\circ\text{C}$ в 40-кратном избытке петролейного эфира) извлекали асфальтены. Полученные таким образом асфальтены были обозначены как В1, В2 и В3 и Н4, Н5 и Н6 в соответствии с номерами образцов нефтей с соответствующим количеством высокомолекулярных и низкомолекулярных азотсодержащих оснований, соответственно. В результате введения в нефть дополнительных количеств высоко-, низкомолекулярных АО их содержание было увеличено в 50, 100 и 200 раз, соответственно, по сравнению с исходной нефтью. Исходные асфальтены выделенные из нефти без какого либо обогащения АО обозначены как А0.

Введение в нефть НМ АО не приводит к значительному росту выхода асфальтенов. Их максимальный выход при добавках НМ АО в нефть составил 8.9%. Тогда как добавление ВМ АО приводит к заметному увеличению выхода асфальтеновых компонентов. В случае образцов В1, В2 и В3 выходы асфальтенов составляли 8.1, 15.3 и 25.6% соответственно.

Полученные образцы были исследованы методом МУРР в твердом виде и в виде 5.0%-ного раствора по массе в толуоле. Для регистрации кривых МУРР использовали дифрактометр S3

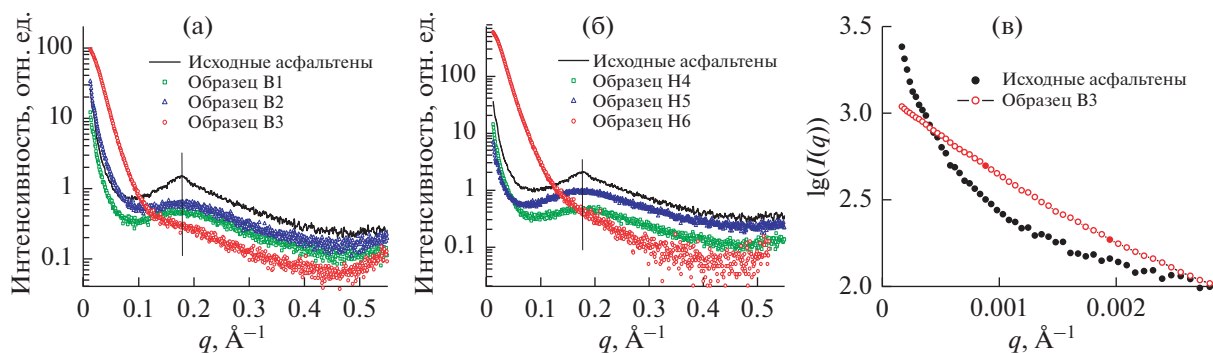


Рис. 1. Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния исходных асфальтенов (АО) и асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти после добавления различного количества азотистых оснований (АО) в тяжелую нефть. Все образцы изучены в виде твердых порошков: (а) соотношение “высокомолекулярные АО/нефть” в образцах: В1 – 1/20, В2 – 1/10, В3 – 1/5; (б) соотношение “низкомолекулярные АО/нефть”: Н4 – 3/200, Н5 – 3/100, Н6 – 3/50; (в) сопоставление кривых для исходных асфальтенов АО и образца В3 в координатах Гинье.

MICRO (HECUS) с точечной коллимацией и медным излучением (CuK_α 50 W). Измерения рентгенограмм проводили в интервале векторов q от 0.01 до 0.6 $1/\text{Å}$, где $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Образцы для исследования помещали в стеклянный капилляр длиной в 1.5 мм с толщиной стенок 0.1 мм. Для обработки экспериментальных данных и получения распределения частиц по размерам использовали пакет программ ATSAS [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые МУРР исходных асфальтенов и асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти после добавления различного количества АО в тяжелую нефть в соответствии с процедурой, описанной выше. На кривой рассеяния исходных асфальтенов наблюдается пик ($q = 0.176$ $1/\text{Å}$), который свидетельствует о существовании некоторой “надмолекулярной” структуры, образованной путем агрегации первичных частиц асфальтенов. Это согласуется с известными данными об иерархичной структуре асфальтенов: наноагрегаты асфальтенов (первичные асфальтеновые частицы), образующиеся путем стекинговых взаимодействий между индивидуальными молекулами асфальтенов, способны формировать более крупные вторичные частицы, которые в свою очередь могут входить в состав более крупных глобул [16, 21, 31].

Развитые ранее [17, 22, 23, 32] подходы к анализу кривых МУРР в различных координатах с учетом форм-факторов асфальтенов и их агрегатов позволили определить, что характерный размер первичной частицы в исходных асфальтенах составляет порядка 4.0 нм, а минимальный размер вторичных агрегатов асфальтенов имеет на порядок большую величину.

Действительно, пересчет величины $q = 0.176$ $1/\text{Å}$, описывающей положение пика на дифракто-

грамме в межплоскостные расстояния d (где $d = 2\pi/q$) приводит к значению $d = 3.6$ нм, которое можно отнести к размеру усредненной первичной частицы асфальтенов в упаковке вторичного агрегата. С другой стороны, радиус инерции (R_G) вторичных частиц асфальтенов, определенный из экспериментальной кривой МУРР по методу Гинье, составляет $R_G = 15.0$ нм, что в приближении сферической формы частиц [33] приводит к минимальному размеру вторичных агрегатов асфальтенов около 39 нм. Таким образом, размеры вторичных и первичных частиц асфальтенов отличаются как минимум в 10 раз. Исходя из этой разницы с учетом упаковки частиц в агрегате, можно оценить, что в состав вторичного агрегата может входить порядка 600–700 первичных частиц асфальтенов.

Следует отметить, что введение азотистых оснований в нефть на уровне менее 20 мас. % для высокомолекулярных и менее 6 мас. % в случае низкомолекулярных соединений, не приводит к существенному изменению размеров вторичных агрегатов. Только в случае введения большего количества АО (образцы В3 и Н6) происходит существенное изменение вида кривой поглощения: полностью исчезает малоугловой пик, отвечающий за упорядочение первичных частиц и происходит значительное уменьшение радиуса инерции вторичных агрегатов (рис. 1). Например, для образца В3, в случае наибольшего содержания высокомолекулярных АО наблюдается уменьшение размеров вторичных агрегатов в 2.7 раза ($R_G = 5.6$ нм) по сравнению с исходным образцом асфальтенов, о чем свидетельствует изменение тангенса угла наклона кривой в координатах Гинье (рис. 1в), который, как известно, прямо пропорционален значению радиуса инерции частиц.

Наблюдаемый эффект может быть обусловлен как уменьшением размеров первичных асфальте-

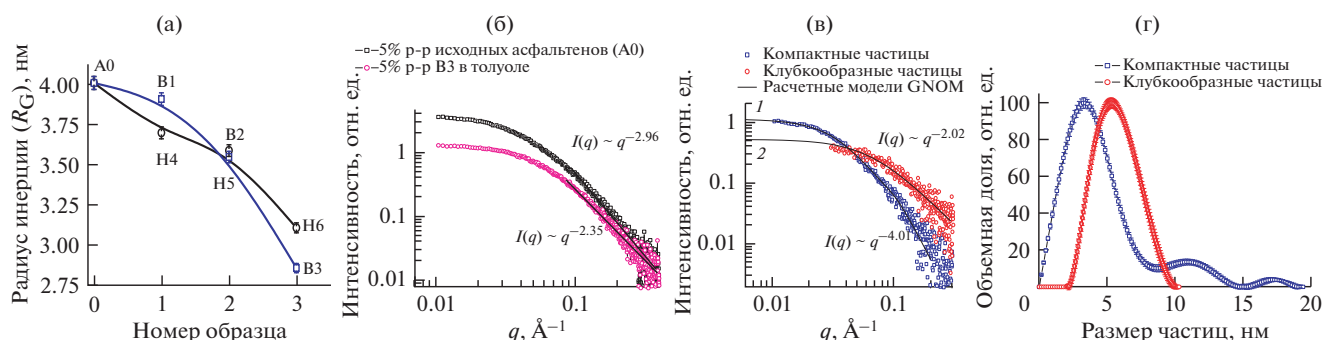


Рис. 2. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния для растворов асфальтенов: (а) величины радиусов инерции первичных частиц асфальтенов для 5.0%-ных растворов исходных асфальтенов (образец А0) и образцов В1-В3 и Н4-Н6 в толуоле; (б) кривые МУРР раствора исходных асфальтенов (А0) и образца В3 в толуоле (5 мас. %); (в) компоненты МУРР (1 и 2), полученные с использованием метода сингулярного разложения, соответствующие компактным и клубкообразным частицам; (г) соответствующие функции распределения частиц по размерам.

новых частиц, так и изменением структуры их упаковки во вторичных агрегатах. Существенно более высокая интенсивность рассеяния в случае образцов В3 и Н6 позволяет предположить, что ключевым фактором наблюдаемых изменений является более рыхлая упаковка первичных частиц в составе вторичного агрегата. Увеличение порового пространства рассеивающей частицы приводит к усилению интенсивности малоуглового рассеяния, за счет увеличения разницы в плотности рассеивающих неоднородностей [33]. Наблюдаемое увеличение объема пор свидетельствует об изменении типа упаковки первичных частиц асфальтенов – вторичная структура агрегатов становится более рыхлой, содержит меньшее количество первичных частиц и характеризуется меньшим координационным числом для первичных частиц асфальтенов. Это и приводит к полному исчезновению особенности (пика) в кривых МУРР, соответствующих упорядоченной надмолекулярной структуре (рис. 1). Можно ожидать, что формирование более рыхлой вторичной структуры асфальтенов при введении в них АО, будет влиять на прочность асфальтенсодержащих отложений на макроуровне, что имеет большую практическую значимость при их удалении.

Возникает вопрос, а меняется ли при этом структура первичных частиц асфальтенов? Для более детального анализа строения и размерных характеристик первичных агрегатов асфальтенов были изучены 5.0 мас. % растворы образцов асфальтенов в толуоле, что позволило проанализировать рассеяние от первичных асфальтенсодержащих частиц. При растворении асфальтенов в толуоле их вторичная структура разрушается и в образовавшемся растворе присутствуют только первичные частицы асфальтенов. Величина радиуса инерции первичных частиц для раствора исходных асфальтенов в толуоле (А0) составила 4.0 нм (рис. 2а). По данным МУРР обогащение

асфальтенов азотсодержащими основаниями приводит к уменьшению радиуса инерции первичных частиц, причем, при небольших концентрациях наиболее эффективны низкомолекулярные АО, а при высоких – высокомолекулярные АО.

Как было показано нами ранее [17], численный анализ данных МУРР позволяет определять распределение агрегатов асфальтенов по размерам при условии, что известен форм-фактор частиц. Оценку форм-фактора можно сделать, используя аппроксимацию кривой МУРР при больших углах рассеяния степенной функцией вида $I(q) \sim q^{-x}$, где значение x лежит в диапазоне от 1 до 4. В зависимости от величины x наблюдаемое малоугловое рентгеновское рассеяние можно отнести к частицам разной формы: значение $x = 4.0$ соответствует компактным (сфероподобным) частицам; значения x в диапазоне от 2.0 до 4.0 могут соответствовать частицам различной формы – дискообразным частицам, частицам, имеющим форму вытянутого эллипсоида (соотношение осей < 20), частицам с плотным ядром и рыхлой оболочкой, частицам имеющим форму гауссовой цепи, частицам с фрактальной размерностью, а также их различным комбинациям; значение $x = 1.0$ соответствует сильно вытянутым нитевидным частицам (соотношение длины к ширине $> 10^3$) [33, 34].

Для 5.0%-ного раствора по массе исходных асфальтенов в толуоле (А0) величина $x = 2.96$ (рис. 2б). При добавлении АО происходит последовательное уменьшение величины x . При этом минимальное значение $x = 2.35$ наблюдается для образца В3 (рис. 2в). Можно предположить, что добавка АО приводит к частичному разрушению первичных агрегатов и появлению в растворе большего числа разупорядоченных “некомпактных” фрагментов. Другими словами, в зависимости от содержания АО в растворе могут присутствовать частицы разной формы. Наибольший

эффект уменьшения радиуса инерции частиц асфальтенов наблюдается при добавлении высокомолекулярных АО. Для низкомолекулярных АО данный эффект менее выражен, что можно связать с меньшим содержанием низкомолекулярных АО по сравнению высокомолекулярными АО при обогащении нефтей при приготовлении образцов. Нельзя также исключать, что низкомолекулярные АО слабее связаны с агрегатами асфальтенов и в отличие от высокомолекулярных АО, могут легче “вымываться” в раствор.

Проведенный нами анализ с использованием так называемого сингулярного разложения [30] показал, что число независимых компонент равно двум, как для набора кривых МУРР (А0, В1, В2, В3, Н1, Н2 и Н3), так и для наборов (А0, В1, В2, В3) и (А0, Н1, Н2, Н3). Поскольку, вне зависимости от типа введенных АО, для исследуемых растворов асфальтенов число независимых компонент не меняется, то можно сделать предположение о сходном механизме дезагрегации асфальтенов при добавках НМ и ВМ АО.

Для выделения независимых компонент была использована процедура получения разностных кривых МУРР. Так, путем вычитания экспериментально наблюдаемой кривой МУРР от 5.0%-ного раствора помассе образца В3 из кривой рассеяния раствора исходных асфальтенов (образец А0) можно получить разностную кривую (1) (рис. 2в), для которой величина $x = 4.01$, что соответствует компактным частицам с четкими границами раздела фаз. Далее, вычитая полученную разностную кривую (1), соответствующую компактным частицам ($x = 4.01$), из кривой МУРР раствора образца В3, можно найти кривую (2), характеризующуюся величиной $x = 2.02$ (рис. 2в), которая типична для частиц типа “рыхлого клубка” или гауссовой цепи¹. Таким образом, изменение величины x для наблюдаемых кривых МУРР в диапазоне от 2.96 до 2.35 для образцов асфальтенов, полученных из тяжелых нефтей при добавлении в них разного количества высокомолекулярных и низкомолекулярных АО, однозначно указывает на изменение доли компактных частиц (компактных агрегатов асфальтенов) и рыхлых частиц, типа “клубков” или гауссовых цепей и т.п. Причем увеличение количества введенных АО приводит к росту относительного количества рыхлых агрегатов асфальтенов.

Полученное разложение экспериментальных кривых МУРР на компоненты позволяет найти распределения частиц по размерам с разными

форм-факторами. В качестве примера на рис. 2г приведены полученные распределения по размерам для компактных и рыхлых частиц, которые присутствуют во всех образцах в различном соотношении. Видно, что в растворах присутствуют компактные частицы с размерами в диапазоне от 1 до 20 нм, в то время как рыхлые частицы характеризуются более узкой функцией распределения со средним размером ~6 нм. Становится ясно, что многокомпонентность асфальтенов, формирующаяся в присутствии азотсодержащих оснований, существенно затрудняет интерпретацию кривых малоуглового рентгеновского рассеяния и может приводить к неоднозначным результатам в случае поверхностного анализа полученных экспериментальных данных.

Обнаружение асфальтеновых частиц различной морфологии может иметь непосредственное отношение к обсуждаемому в литературе вопросу о том, какую же все-таки структуру имеют молекулы асфальтенов – “архипелаг” или “континент” [35, 36]. Действительно, молекулы асфальтенов со структурой “архипелаг” с большей вероятностью будут агрегироваться с образованием первичной частицы со структурой “рыхлый клубок” или гауссова цепь, тогда как для молекул асфальтенов со структурой “континент” за счет стекинга более логично ожидать образования именно компактных частиц.

Увеличение концентрации АО в нефти, приводящее к увеличению доли “некомпактных” асфальтеносодержащих частиц, может приводить и к изменению динамики всего процесса агрегации асфальтенов. Изменение концентрации АО в локальном окружении асфальтенов может сделать более выгодным определенный тип стекинговых взаимодействий между индивидуальными молекулами асфальтенов. Например, в случае планарного стекинга между системами сопряженных ароматических колец будут образовываться преимущественно компактные частицы, в то время как при т.н. стекинге *T*-типа [37], когда взаимодействие происходит между системой сопряженных ароматических колец и алифатическим фрагментом другой молекулы асфальтенов, протекает преимущественно образование рыхлых частиц, типа “клубков” или гауссовых цепей.

Полученные результаты хорошо согласуются с уже известными данными. Ранее было показано, что разбавление нефтей *n*-гептаном в зависимости от относительного содержания в них смол и асфальтенов способно приводить к росту агрегатов разной формы [32]. Проведенное моделирование агрегации асфальтенов методом молекулярной динамики также указывает на наличие различных типов стекинга между индивидуальными молекулами в агрегатах асфальтенов [37]. По всей вероятности, смолы, а точнее содержа-

¹ Значение величины $x = 2$ также может соответствовать и частицам, имеющим плоскую форму. Но построение данной кривой МУРР в координатах $(I(q) \cdot q^2; q^2)$ [17, 33] для определения радиуса инерции толщины возможной плоской частицы показано нулевое значение данной величины. Поэтому этим предположением о возможном наличии плоских частиц в системе можно пренебречь.

щиеся в них АО, способны оказывать существенно влияние на тип стекинга при формировании наночастиц асфальтенов и формирующихся из них агрегатов, который и предопределяет их форму, строение, склонность к образованию отложений и, возможно, характеристики асфальтеносодержащих осадков на макроскопическом уровне. Рост концентрации азотсодержащих оснований в нефти провоцирует образование более рыхлых агрегатов асфальтенов. При осаждении из раствора рыхлые клубкообразные частицы уже не способны сформировать плотную упаковку, характеризующуюся каким-либо порядком надмолекулярной структуры. При этом низкомолекулярные и высокомолекулярные азотсодержащие основания действуют схожим образом, способствуя в разной степени переходу от компактных асфальтеносодержащих частиц к более рыхлым клубкообразным агрегатам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследовано влияние азотсодержащих оснований на размер и форму асфальтенов, а также на механизм их кластеризации в растворах и твердом виде. Показано, что различное содержание в нефти предварительно выделенных концентратов АО может приводить к различной динамике процесса агрегации асфальтенов. Оказалось, что введение азотсодержащих оснований в исходную нефть на уровне 20 мас. % приводит к изменению типа упаковки первичных частиц асфальтенов – вторичная структура агрегатов становится более рыхлой и содержит относительно меньшее количество первичных частиц.

Проведен детальный анализ строения и размеров характеристик первичных агрегатов асфальтенов. По данным МУРР добавление азотсодержащих оснований приводит к уменьшению радиуса инерции первичных частиц, причем наибольший эффект наблюдается при добавлении высокомолекулярных АО. Добавление азотсодержащих оснований приводит к частичному разрушению первичных агрегатов и появлению в растворе большего числа разупорядоченных “некомпактных” фрагментов. В зависимости от содержания АО в растворе могут присутствовать частицы разного типа – компактные или рыхлые, чье относительное содержание изменяется в зависимости от типа и концентрации АО. Подобную “бимодальность” формы частиц асфальтенов необходимо учитывать при корректном анализе исходных экспериментальных данных МУРР.

В целом, полученные нами результаты указывают на схожий механизм действия низко- и высокомолекулярных АО на процессы агрегации асфальтенов. Увеличение содержания АО способствует переходу от компактных асфальтеносодержащих

частиц к более рыхлым клубкообразным агрегатам, изменяя динамику всего процесса агрегации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00119).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ларичев Юрий Васильевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1172-7515>

Коваленко Елена Юрьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9224-1482>

Мартыанов Олег Николаевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9999-8680>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N.* // *J. Supercritical Fluids*. 2010. V. 55. P. 217.
2. *Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Shalygin A.S., Martyanov O.N.* // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. № 2. P. 2117.
3. *Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N.* // *Catalysis Today*. 2019. in press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.066>
4. *Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T.* // *Oilfield Review*. 2007. V. 19. № 2. P. 22.
5. *Mullins O.C.* *Asphaltenes, Heavy Oils and Petrochemicals*. Springer: NY, 2007. 669 p.
6. *Chilingarian G.V., Yen T.F.* *Asphaltenes and Asphalts*. Elsevier Science: Amsterdam, Netherlands, 1994. Vol. 1.
7. *Simanzhenkov V., Idem R.* // *Crude Oil Chemistry*. CRC Press. 2003. 402 p.
8. ASTM D6560, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products; ASTM International: West Conshohocken. PA. 2012. <http://www.astm.org/Standards/D6560.htm>.
9. *Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G.* // *Energy and Fuels*. 2015. V. 29. P. 7114.
10. *Wiehe I.A., Kennedy R.J.* // *Energy and Fuels*. 2000. V. 14. P. 56.
11. *Guzmán R., Ancheyta J., Trejo F., Rodríguez S.* // *Fuel*. 2017. V. 188. P. 530.
12. *Gabrienko A.A., Morozov E.V., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G.* // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 2646.
13. *Morozov E.V., Martyanov O.N.* // *Applied Magnetic Resonance*. 2016. V. 47. P. 223.
14. *Morozov E.V., Trukhan S.N., Larichev Yu.V., Subramani V., Gabrienko A.A., Kazarian S.G., Martyanov O.N.* // In:

- Proceedings of 248th National Meeting of the American Chemical Society. San Francisco. CA. 2014. P. 531.
15. *Gabrienko A.A., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2014. V. 32. P. 243.
 16. *Sheu E.Y.* // In: Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleumics (Eds. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G.). Springer: NY, 2007. P. 353.
 17. *Larichev Yu.V., Nartova A.V., Martyanov O.N.* // Adsorption Science and Technology. 2016. V. 34. P. 244.
 18. *Gawrys K., Blankenship G., Kilpatrick P.* // Langmuir. 2006. V. 22. P. 4487.
 19. *Gawrys K., Kilpatrick P.* // J. Colloid. Interface Sci. 2005. V. 288. P. 325.
 20. *Hoepfner M., Vilas Boas Favero C., Haji-Akbari N., Fogler H.S.* // Langmuir 2013. V. 29. P. 8799.
 21. *Eyssautier J., Espinat D., Gummel J., Levitz P., Vecerra M., Shaw J., Barre L.* // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 2680.
 22. *Тузигов Ф.В., Ларичев Ю.В., Борисова Л.С., Кожевников И.В., Мартьянов О.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 291.
 23. *Мартьянов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Kazarian S.G.* // Успехи химии. 2017. Т. 86 № 11. С. 999.
 24. *Eyssautier J., Levitz P., Espinat D., Jestin J., Gummel J., Grillo I., Barre L.* // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 6827.
 25. *Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G.* // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 4750.
 26. *Anisimov M.A., Ganeeva Yu.M., Gorodetskii E.E., Deshabo V.A., Kosov V.I., Kuryakov V.N., Yudin D.I., Yudin I.K.* // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 10. P. 6200.
 27. *Нелюбов Д.В., Семихина Л.П., Важенин Д.А., Меркульев И.А.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 143.
 28. *Прозорова И.В., Лоскутова Ю.В., Коваленко Е.Ю., Мин П.С., Небогина Н.А.* // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2009. № 3. С. 96.
 29. *Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин П.С.* // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 3. С. 119.
 30. *Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 277.
 31. *Mullins O.C.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2179.
 32. *Larichev Yu.V., Martyanov O.N.* // J. of Petroleum Science and Engineering. 2018. V. 165. P. 575.
 33. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* // Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
 34. *Bale H.D., Schmidt P.W.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 596.
 35. *Chacon-Patino M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P.* // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 13509.
 36. *Alvarez-Ramírez F., Ruiz-Morales Y.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 1791.
 37. *Wang, J., Ferguson, A.L.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 8016.