#### УДК 665.6.033.28

# ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОКОНДЕНСИРОВАННЫХ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

© 2021 г. Ю. Ю. Борисова<sup>1,\*</sup>, Л. И. Мусин<sup>1</sup>, Д. Н. Борисов<sup>1</sup>, М. Р. Якубов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Татарстан, 420111 Россия <sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Татарстан, 420088 Россия \*E-mail: uborisova@gmail.com

> Поступила в редакцию 13 мая 2020 г. После доработки 20 февраля 2021 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

В работе приведены результаты экстракционного фракционирования нефтяных асфальтенов с использованием смеси толуол/ацетон. Показано, что подобный метод позволяет выделять из асфальтенов полиароматические структуры с различными характеристиками и прогнозировать ряд параметров их состава и структурных свойств – величину молекулярной массы, конденсированность, алифатичность, количество парамагнитных центров, содержание металлов. В результате показано, что при дробном фракционировании смесью толуол/ацетон (60/40) из нефтяных асфальтенов выделяется 47.4 мас. % полиароматических структур с повышенной конденсированностью. Такие асфальтеновые структуры можно рассматривать как предшественники графена и использовать для получения различных углеродных материалов.

Ключевые слова: тяжелая нефть, асфальтены, фракционирование, структура, материалы

DOI: 10.31857/S0028242121030023

В соответствии с современными представлениями асфальтены – высокомолекулярные полиароматические гетероатомные соединения нефти, проявляющие сложные коллоидные свойства [1]. В большинстве традиционных нефтей содержание асфальтенов не превышает нескольких процентов, но при переходе к тяжелых нефтям и природным битумам может достигать 20 мас. % и более [2, 3].

Строение молекул асфальтенов предполагает сочетание поликонденсированных нафтеноароматических и алкильных структур, наличие гетероатомов – серы, кислорода и азота, а также металлокомплексов ванадила и никеля [1–5]. В процессе изучения этих объектов были предложены основные молекулярные структуры асфальтенов – типы «Island, или Остров» (а) и «Archipelago, или Архипелаг» (б) (рис. 1). По мере появления новых современных методов исследования, молекулярные характеристики асфальтенов менялись и выяснялось, что они состоят из относительно небольших молекул преимущественно с одним полиароматическим ядром типа «Island». Недавно был предложен третий тип структур асфальтенов «Aryl-linked core, или Арил-связанное ядро» (рис. 1в), который был зафиксирован методом атомно-силовой микроскопии [6].

Особенностями структуры нефтяных асфальтенов обусловлен практический интерес исследователей для создания на их основе новых материалов (сорбентов, катализаторов, ионитов и др.) [7–21]. Из-за наличия поликонденсированного ароматического каркаса асфальтены можно рассматривать в качестве предшественника графена и использовать для получения различных углеродных материалов [14–21]. Применяются различные методы для синтеза высокопористых углеродных адсорбционных материалов [15, 16], углеродных волокон и микросфер [17–19], графеновых нанолистов [20, 21].

Для асфальтенов характерны сложные агрегационные, дисперсионные, эмульгирующие, ко-



Рис. 1. Структуры асфальтенов типа «Island» (a), «Archipelago» (б) [5] и «Aryl-linked core» (в) [6].

агулирующие, амфифильные и другие свойства, вызывающие большие трудности в разделении и идентификации структур. До сих пор нет четкого понимания взаимосвязи молекулярной структуры и свойств из-за огромного разнообразия молекулярного состава этих соединений. Поэтому разделение асфальтеновых молекул на фракции – хороший инструмент для анализа структур и оценки их практической применимости.

Наиболее простые и эффективные методы разделения асфальтенов были обобщены ранее в нашей обзорной статье [22]. Использование полярных растворителей при экстракционном фракционировании, таких как ацетон, N-метилпирролидон и N,N-диметилформамид (ДМФА) позволяет получать фракции асфальтенов с достаточно большими структурными различиями по величине конденсированности, алифатичности и молекулярно-массовому распределению [23-30]. Особый интерес представляет исследование особенностей состава и свойств продуктов фракционирования асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия и никеля, для переработки которых может использоваться процесс деасфальтизации. Получаемый при этом нецелевой концентрат асфальтенов может рассматриваться в качестве сырья для экстракционного выделения полиароматических компонентов с повышенной конденсированностью.

В настоящей работе на примере асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения

(Татарстан) проведено их дробное фракционирование с использованием смеси толуол/ацетон и исследованы структурные характеристики полученных фракций.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены выделяли 40-кратным избытком *н*-гексана. Через 24 ч полученный осадок отфильтровывали и отмывали *н*-гексаном в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя.

Фракционирование асфальтенов осуществляли аналогично методике [23] бинарным растворителем толуол/ацетон. Асфальтены растворяли в толуоле (5 мас. %), после чего добавляли к раствору 20 мас. % ацетона. Через 24 ч проводили центрифугирование и отделяли фракцию асфальтенов 80/20. Затем в фильтрате увеличивали долю ацетона на 10 мас. %, выдерживали 24 ч и снова центрифугировали и отделяли фракцию. Процедуру выделения фракций повторяли по содержанию ацетона в смеси с шагом 10 мас. % при достижении соотношения растворителей 10/90 (толуол/ацетон). Из остаточной фракции асфальтенов также удаляли растворитель.

ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре JFS-183V в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> (Bruker, Германия). Образцы готовили в таблетках с KBr. Интенсивности характеристичных полос рассчитывали от базовой линии. Далее по интенсивностей полученным величинам рассчитывали спектральные коэффициенты: Ал =  $(D_{720}+D_{1375})/D_{1600}$ \_ алифатичность,  $= D_{1380}/D_{720}$  – разветвленность, Ар Рз Кнл =  $D_{1600}/D_{720+1380}$  ароматичность,  $D_{1600}/D_{740+860}$  – конденсированность, Ок =  $D_{1700}/D_{1600}$  – окисленность, ОС<sub>1</sub> =  $D_{1030}/D_{1600}$  – осерненность (сульфоксиды),  $OC_2 = D_{1160}/D_{1600}$  – осерненность (сульфонаты). Спектры обрабатывали и анализировали с использованием программного обеспечения OPUS Version 6.5 (Bruker Optik GmbH, Германия).

Масс-спектры с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) были получены с помощью масс-спектрометра Ultra Flex III TOF / TOF (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия) в линейном режиме с лазером Nd: YAG  $(\lambda = 355 \text{ нм}, \text{частота } 100 \, \Gamma \text{ц})$ . Спектры были получены при ускоряющем напряжении 25 кВ и задержке ускорения 30 нс, энергии лазерного излучения в импульсе 50 мкДж. Итоговый масс-спектр был сформирован за счет многократного облучения лазером кристалла (250 лазерных импульсов). Использовалась металлическая мишень MTP AnchorChip<sup>TM</sup>. На мишень последовательно наносили и упаривали 0.5 мкл 1%-ного раствора матрицы в толуоле и 0.5 мкл 0.1%-ного раствора образца в толуоле. В качестве матрицы использовали 1,8,9-тригидроксиантрацен. Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Для описания изменений фракций асфальтенов использовали расчет молекулярной массы, соответствующей максимуму на масс-спектре (M<sub>max</sub>). Для этого на масс-спектре визуально определяли максимум, после чего в программе MS Excel строили фрагмент масс-спектра в диапазоне m/z от -500 до +500относительно визуального максимума. Затем к построенному фрагменту добавлялась линия тренда с отображением уравнения на графике (применялась полиномиальная функция 3-ей степени). По полученному уравнению рассчитывали значение *m/z*, соответствующее наивысшей точке линии тренда (M<sub>max</sub>).

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре SE/X-2544 (Radiopan, Польша). Для анализа использовали ампулы из кварцевого стекла с внутренним диаметром 3 мм, которые фиксировали

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

в центре резонатора ЭПР-спектрометра. Ампулы плотно заполняли образцом на высоту 13–14 мм, что соответствует области максимальной чувствительности резонатора. Количество свободных стабильных радикалов (ССР) оценивалось по интенсивности одиночной линии в центре спектра (g = 2.003). Количество ванадиловых комплексов (ВК) оценивалось по интенсивности линии +1/2, находящейся по соседству с линией от ССР в области более слабого магнитного поля. Содержание ССР и ВК в отн. спин/г определяли на основании сравнения интенсивности линий исследуемого образца с интенсивностью сигнала эталона.

Содержание ванадия и никеля определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на спектрометре «МГА-1000» с электротермический атомизацией (Люмэкс, Россия).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фракционирование асфальтенов, растворенных в толуоле (5 мас. %), осуществляли при постепенном увеличении доли флокулянта (ацетона) с последующим отделением высадившейся фракции центрифугированием. Выход фракции 60/40 составил 47.4 мас. %, что существенно больше по сравнению с другими фракциями (табл. 1). В работе [23], где аналогичным образом осуществляли фракционирование, не представлены данные по выходу фракций, однако в работе [24] имеются результаты для асфальтенов из вакуумного остатка. Авторами этой работы также получена фракция 60/40 (толуол/ацетон) с максимальным выходом (66 мас. %), что объясняется достижением пороговой концентрации ацетона в смеси, которая приводит к нарушению коллоидной устойчивости наименее полярных асфальтеновых структур с высокой конденсированностью.

В табл. 1 представлены данные о выходе фракций асфальтенов, максимуме молекулярной массы  $M_{\rm max}$  масс-спектра, содержании парамагнитных компонентов (ССР и ВК) по ЭПР-спектрам, а также содержании ванадия и никеля методом ААС.

При сравнении масс-спектров выявлено, что для исходных асфальтенов наблюдается самое высокое значение  $M_{\rm max}$ , а для фракций значения во всех случаях меньше (табл. 1). Кроме того, происходит снижение полидисперсности для фракций и смещение

Фракции асфальтенов, толуол/ацетон	Выход, мас. %	$M_{\rm max}, m/z$	Содержание				
			ССР	ВК	V	Ni	
			×10 <sup>18</sup> отн.сп.г.		мас. %		
Исходные	100.0	1655	79.3	22.5	0.180	0.018	
80/20	0.4	1307	77.3	20.6	0.180	0.023	
70/30	3.9	1594	84.2	18.5	0.178	0.022	
60/40	47.4	1534	176.1	35.1	0.187	0.023	
50/50	15.9	1365	90.8	19.3	0.181	0.020	
40/60	7.7	1318	82.2	20.3	0.112	0.016	
30/70	3.4	1403	89.4	21.3	0.097	0.010	
20/80	1.8	1358	42.7	19.7	0.096	0.010	
10/90	1.7	1078	55.3	15.0	0.114	0.014	
Остаточные	17.8	843	12.4	25.2	0.120	0.008	

Таблица 1. Характеристика асфальтенов и их фракций



Рис. 2. МАЛДИ-спектры исходных асфальтенов (а), фракции 60/40 (б) и остаточной фракции (в).

максимума масс-спектра  $M_{\rm max}$  в область меньших масс по мере увеличения растворимости фракции. Аналогичная тенденция по снижению полидисперности и значениям молекулярных масс описывается и в работах [23, 24]. Авторы связывают это с агрегированием молекул асфальтенов и отмечают, что для нефракционированных асфальтенов процесс более выражен. С увеличением растворимости асфальтенов доля высокомолекулярных молекул или агрегатов в их составе уменьшается, что приводит к снижению молекулярной массы и полидисперсности. Спектры МАЛДИ для исходных асфальтенов, фракции 60/40 и остаточной фракции представлены на рис. 2.

Использование ЭПР при исследовании асфальтенов традиционно связано с регистрацией интенсивных сигналов двух типов. В асфальтенах, как правило, регистрируется интенсивный спектр комплексов ванадила VO<sup>2+</sup> (ВК), которые выступают в роли естественных парамагнитных зондов. Кроме того, наблюдается синглет парамагнитных частиц ССР, который относят к неспаренным электронам углеродных π-систем, что отражает степень конденсированности полиароматических структур асфальтенов [32]. На форму линий ССР в спектре также оказывает влияние локальное окружение парамагнитного центра, которое может меняться от фракции к фракции. О взаимосвязи ВК и ССР ранее сообщалось в работах [32-35] на основе выявленных особенностей их спиновой релаксации в нефтяных асфальтенах.

Согласно данным ЭПР и ААС, фракция 60/40 имеет самое высокое содержание ССР, ВК и вана-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

дия (табл. 1, рис. 3), что можно связать с отделением самых конденсированных полиароматических структур, жестко связанных с металлокомплексами ванадила. В обзоре [5] авторы указывают, что асфальтены такого типа («Island») в большинстве случаев характеризуются высоким содержанием металлов и азота, низкой растворимостью в ароматических растворителях и высокой молекулярной массой. Во всех полученных фракциях асфальтенов соотношение ванадия к никелю остается примерно одинаковым с аналогичным показателем для исходных асфальтенов. Таким образом, при фракционировании асфальтенов тяжелой нефти с повышенным содержанием ванадия и никеля наблюдается общая тенденция концентрирования соответствующих металлокомплексов во фракциях 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 и остаточной.

Согласно литературным данным [23, 26–28], в остаточной фракции содержатся самые низкомолекулярные асфальтены с полярными кислород-, азот- и серосодержащими группами, и самой низкой ароматичностью. А высокая растворимость остаточной фракции связана с большим вкладом полярных и водородных связей между молекулами асфальтенов и молекулами ацетона. Так, максимум молекулярный массы  $M_{\rm max}$  на масс-спектре для остаточной фракции асфальтенов составил *m*/*z* 843 (табл. 1), что существенно меньше по сравнению с результатами для исходных асфальтенов *m*/*z* 1655, соответственно. Содержание ССР для этой фракции также самое низкое (12.4, табл. 1) – самая низкая конденсированность полиароматических структур, а содержание ВК составляет 25.23 отн.сп.г. Такое высокое значение связано с способностью полярных растворителей экстрагировать адсорбированные ванадилпорфирины [36]. Авторы работы [23] также отмечают концентрирование свободных ванадилпорфиринов ацетоном в остаточную фракцию и фиксируют максимальную интенсивность полосы Соре в УФ-спектре для этой фракции. В МАЛДИ-спектрах интенсивные пики свободных ванадилпорфиринов [36] наблюдаются в области масс *m/z* 450-700 (рис. 2).

Идентификация структуры алифатической части асфальтенов крайне сложна из-за многокомпонентности и разнообразия молекулярных структур. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и ИК-спек-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



**Рис. 3.** Данные ЭПР по содержанию парамагнитных центров (ССР и ВК) для исходных асфальтенов и их фракций.

троскопию с Фурье преобразованием (FT-IR) обычно используют для расчета структурных особенностей алифатической части, но нет прямых методов определения длины алкильных цепей [23–30].

В работах [23, 24] расчетными методами установлено, что в остаточной фракции самое низкое содержание H<sub>β</sub>- и H<sub>ν</sub>-водородов алкильных или циклоалкильных заместителей в β-и у-положении относительно ароматических колец. Данные же, касающиеся содержания самых длинных алкильных заместителей, отличаются. Авторы [23] показали, что фракция, выделенная из асфальтенов нефти Майя, при содержании 60 мас. % ацетона в смеси толуол/ацетон содержит молекулы с самым длинными алкильными заместителями порядка 30 атомов углерода. В работе [24] самое высокое содержание Н<sub>в</sub>- и Н<sub>ν</sub>-алкильных или циклоалкильных заместителей зафиксировано во фракции, выделенной из вакуумного остатка при содержании ацетона 80 мас. % в смеси толуол/ацетон.

В табл. 2 представлены спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии, которые характеризуют структуру полученных фракций асфальтенов. Спектральные коэффициенты указывают на высокую алифатичность фракции 80/20 (толуол/ацетон). Данные по алифатичности данной фракции не представлены в работах [23, 24] в виду того, что выход фракции был близ-

Фракции асфальтенов, толуол/ацетон	Ал	Ар	Рз	Кнд	Ок	OC <sub>1</sub>	OC <sub>2</sub>
Исходные	1.30	0.57	6.54	1.32	0.85	0.92	0.84
80/20	2.95	0.34	1.83	1.11	0.60	1.69	2.04
70/30	1.28	0.77	6.32	2.10	0.76	0.63	0.74
60/40	1.92	0.78	3.69	2.75	0.27	0.53	0.66
50/50	1.91	0.52	3.87	1.21	0.35	0.75	0.79
40/60	2.24	0.45	3.88	1.23	0.53	0.82	0.81
30/70	1.36	0.73	3.37	1.51	0.31	0.57	0.49
20/80	2.69	0.37	2.95	0.94	0.50	1.03	0.76
10/90	1.37	0.73	4.64	0.98	0.64	0.64	0.70
Остаточные	1.75	0.52	4.73	0.78	0.45	0.68	0.57

Таблица 2. Спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии для исходных асфальтенов и их фракций

ким к нулю. Также высокая алифатичность наблюдается для фракций, выделенных при содержании ацетона 80 мас. % (фракция 20/80) и 60 мас. % (фракция 40/60) в смеси растворителей толуол/ацетон, как это отмечалось в работах [23, 24].

В целом, данные, полученные методом ИК-спектроскопии, позволяют судить об общей алифатичности фракции асфальтенов. Не исключено, что часть алкильных структур является терминальными ациклическими, а другая часть — циклоалифатическими, которые сочленены с ароматическими фрагментами в молекулах.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты дробного фракционирования асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти, с использованием смеси растворителей толуол/ацетон. Проведено исследование особенностей состава и свойств полученных фракций асфальтенов методами масс-спектрометрии МАЛДИ, ИК-спектроскопии, ЭПР, атомно-абсорбционной спектрометрии.

Показано, что наибольший выход (47.4 мас. %) среди всех полученных фракций имеет фракция 60/40 (толуол/ацетон). Согласно данным ЭПР и ААС фракция 60/40 имеет самое высокое содержание ВК, ССР и ванадия, что связано с концентрированием в этой фракции самых конденсированных полиароматических структур, жестко связанных с металлокомплексами ванадила. По данным МАЛ-ДИ, значение максимума молекулярной массы  $(M_{\rm max})$  этой фракции изменилось незначительно, по сравнению с исходными асфальтенами, но значительно снизилась полидисперсность. Остаточная фракция асфальтенов имеет самое низкое значение максимума молекулярной массы ( $M_{\rm max}$ ) и конденсированности полиароматических структур по данным ЭПР и ИК-спектроскопии. Спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии, указывают на повышенную алифатичность и пониженную ароматичность для фракций 80/20, 20/80 и 40/60.

Выделение и использование асфальтеновых фракций с повышенной поликонденсированностью и полиароматичностью (таких как фракция 60/40) в качестве углеродного источника будет способствовать синтезу углеродных материалов с низкой долей аморфной фазы и улучшению качества материалов на их основе.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Борисова Юлия Юрьевна, ORCID: http://orcid. org/0000-0003-1677-3668

Мусин Ленар Инарикович, ORCID: http://orcid. org/0000-0002-8318-8293

Борисов Дмитрий Николаевич, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-3755-7764

Якубов Махмут Ренатович, ORCID: http://orcid. org/0000-0003-0504-5569

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов ФИЦ «Казанский Научный Центр РАН» за проведенные исследования.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ:

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение №19-13-00178).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в данной статье.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mullins O.C. The asphaltenes // Annu. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 4. P. 393–418. https://doi.org/10.1146/annurevanchem-061010-113849
- Adams J.J. Asphaltene adsorption. A literature review // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 5. P. 2831–2856. https:// doi.org/10.1021/ef500282p
- Yakubov M.R., Sinyashin K.O., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Borisova Yu.Yu. Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins // Petrol. Chem+. 2017. V. 57. № 10. P. 849–854. https://doi. org/10.1134/S096554411710019X
- 4. Zuo P., Qu S., Shen W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications // J. of Energy Chem. 2019. V. 34. P. 186–207. DOI:10.1016/j. jechem.2018.10.004
- Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 993–1008. https://doi.org/10.1070/ RC2011v080n10ABEH004174
- Schuler B., Zhang Y., Liu F., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Gross L., Mullins O.C. Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications // Energy Fuels. 2020. V. 34. № 12. P. 15082–15105. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00874
- Поконова Ю.П. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Ленинград: Изд. ЛГУ, 1980. 171 с.
- Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Milordov D.V. Structural-group composition and properties of heavy oil asphaltenes modified with sulfuric acid // Petrol. Sci. Technol. 2016. V. 34. № 22. P. 1805–1811. https://doi.org/10.1080/109 16466.2016.1230751
- Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Sinyashin K.O., Milordov D.V., Mironov N.A. Composition and sorption properties of asphaltene sulfonates // Petrol. Sci. Technol. 2017. V. 35. № 22. P. 2152–2157. https://doi.org/ 10.1080/10916466.2017.1387564
- 10. Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Galikhanov M.F., Borisov D.N., Yakubov M.R. Heavy

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

oil residues: Application as a low-cost filler in polymeric materials // C. E. J. 2019. V. 5. № 12. P. 2554–2568. https://doi.org/10.28991/cej-2019-03091432

- Chen F, Zhu Q., Li S., Xu Z., Sun X., Zhao S. The function of poly aromatic nuclei structure for adsorption of vanadyl/nickel etioporphyrin on asphaltene/graphene // Fuel Process. Technol. 2018. V. 174. P. 132–141. https:// doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.021
- Atta A.M., Abdullah M., Al-Lohedan H.A., Mohamed N.H. // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 2. P. 187–190. https://doi.org/10.3390/nano9020187
- Ignatenko V.Y., Kostina Y.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. Oxidative functionalization of asphaltenes from heavy crude oil // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 11. P. 1835–1840. https://doi.org/10.1134/S1070427218110149
- Danumah C., Myles A.J., Fenniri H. Graphitic Carbon Nanoparticles from Asphaltenes // MRS Online Proceedings Library Archive. 2011. V. 1312. P. 473–479. https://doi.org/10.1557/opl.2011.1186
- Rabeea M.A., Zaidan T.A., Ayfan A.H., Younis A.A. High porosity activated carbon synthesis using asphaltene particles // Carbon Lett. 2020. V. 30. № 2. P. 199–205. https://doi.org/10.1007/s42823-019-00086-0
- 16. Han Z., Kong S., Cheng J., Sui H., Li X., Zhang Z., He L. Preparation of efficient carbon-based adsorption material using asphaltenes from asphalt rocks // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 32. P. 14785–14794. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.9b02143
- Qin F., Jiang W., Ni G., Wang J., Zuo P., Qu S., Shen W. From coal-heavy oil co-refining residue to asphaltenebased functional carbon materials // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 4. P. 4523–4531. https://doi. org/10.1021/acssuschemeng.9b00003
- Natarajan A., Mahavadi S.C., Natarajan T.S., Masliyah J.H., Xu Z. Preparation of solid and hollow asphaltene fibers by single step electrospinning // J. Eng. Fiber. Fabr. 2011. V. 6. № 2. P. 1–6. https://doi. org/10.1177/155892501100600201
- Wang X., Guo J., Xu B., Yang X. Monodisperse carbon microspheres synthesized from asphaltene // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 113. № 2–3. P. 821–823. https:// doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.053
- Li Y., Chen Q., Xu K., Kaneko T., Hatakeyama R. Synthesis of graphene nanosheets from petroleum asphalt by pulsed arc discharge in water // Chem. Eng. J. 2013. V. 215. P. 45–49. https://doi.org/10.1016/j. cej.2012.09.123
- Xu C., Ning G., Zhu X., Wang G., Liu X., Gao J., Wei F. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers // Carbon. 2013. V. 62. P. 213–221. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.059
- 22. Musin L.I., Foss L.E., Shabalin K.V., Nagornova O.A., Borisova Y.Y., Borisov D.N., Yakubov M.R. Simple

methods for the separation of various subfractions from coal and petroleum asphaltenes // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 6523–6543. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.9b03283

- Buenrostro-Gonzalez E., Andersen S.I., Garcia-Martinez J.A., Lira-Galeana S. Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media // Energy Fuels. 2002. V. 16. P. 732–741. https://doi. org/10.1021/ef0102317
- Morantes L.R., Percebom A.M., Mejia-Ospino E. On the molecular basis of aggregation and stability of Colombian asphaltenes and their subfractions // Fuel. 2019. V. 241. P. 542–549. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2018.12.028
- Zheng C., Zhu M., Zareie R., Zhang D. Characterisation of subfractions of asphaltenes extracted from an oil sand using NMR, DEPT and MALDI-TOF // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 168. P. 148–155. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2018.05.002
- Carvalho V.V., Vasconcelos G.A., Tose L.V., Santos H., Cardoso F., Fleming F., Romao W., Vaz B.G. Revealing the chemical characterization of asphaltenes fractions produced by N-methylpyrrolidone using FTIR, molecular fluorescence, <sup>1</sup>H NMR, and ESI (±) FT-ICR MS // Fuel. 2017. V. 210. P. 514–526. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2017.08.098
- Daaou M., Bendedouch D., Modarressi A., Rogalski M. Properties of the polar fraction of Hassi-Messaoud asphaltenes // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 5672–5678. https://doi.org/10.1021/ef300573d
- Daaou M., Modarressi A., Bendedouch D., Bouhadda Y., Krier G., Rogalski M. Characterization of the nonstable fraction of Hassi-Messaoud asphaltenes // Energy Fuels. 2008. V. 22. P. 3134–3142. https://doi.org/10.1021/ ef800078u
- Zhang J., Tian Y., Qiao Y., Yang C., Shan H. Structure and reactivity of Iranian vacuum residue and its eight groupfractions // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 8. P. 8072– 8086. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01327

- Liang W., Que G. H., Chen Y. Chemical composition and structure of vacuum residues of Chinese crudes II. Average structure of vacuum residues and their fractions // Acta Pet. Sin. (Pet. Process. Sect.). 1991. V. 7. № 4. P. 1–11.
- Palacio D.C, Orrego-Ruiz J.A., Barrow M.P., Cabanzo R., Mejía-Ospino E. Analysis of the molecular weight distribution of vacuum residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry // Fuel. 2016. V. 171. P. 247–252. https:// doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.058
- 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 // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 11. P. 999–1023. https://doi. org/10.1070/RCR4742
- 33. Trukhan S.N., Kazarian S.G., Martyanov O.N. Electron spin resonance of slowly rotating vanadyls–effective tool to quantify the sizes of asphaltenes in situ // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 1. P. 387–394. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.6b02572
- 34. Gal'tsev V.E., Grinberg O.Y., Ratov A.N., Nemirovskaya G.B., Emel'anova A.S. Formation in crude oils of diamagnetic associates of the paramagnetic centers of polyaromatic structures with vanadyl complexes // Petrol. Chem. 1995. V. 35. № 1. P. 35–39.
- Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V., Gracheva I.N., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Orlinskii S.B. Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields (3.4 T) // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 6942–6946. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.6b00983
- Yakubov M.R., Abilova G.R., Sinyashin K.O., Milordov D.V., Tazeeva E.G., Yakubova S.G., Borisova Y.Y. Isolation of porphyrins from heavy oil objects // Phthalocyanines and Some Current Applications. 2017. P. 153–168. https://doi.org/10.5772/intechopen.68436