

ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ

УДК 665.6.03:665.64:665.617:543.44

ПАРАМЕТРЫ МАКРОСТРУКТУРЫ НАНОАГРЕГАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА И ПРОДУКТОВ ЕГО КОНВЕРСИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

© 2021 г. В. Р. Антипенко^{1,*}, О. Н. Федяева^{2,**}, А. А. Востриков²

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*E-mail: avr@ipc.tsc.ru

² Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

**E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2020

После доработки 11 января 2021

Принята к публикации 12 апреля 2021

С помощью рентгенофазового анализа исследованы параметры макроструктуры асфальтенов, выделенных из природного высокосернистого асфальтита и жидких продуктов его конверсии в потоке сверхкритической воды (СКВ) при 400°C, 30 МПа без и в присутствии добавок цинка и алюминия. Из результатов анализа следует, что в асфальтенах, выделенных из продуктов СКВ-конверсии, толщина упаковки L_c и число ароматических слоев M уменьшается по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита. В то же время, почти в 3 раза увеличивается степень их ароматичности $f_{ар}$ и средний диаметр ароматических слоев L_a , возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a . В присутствии добавок металлов различия проявляются в большей степени. Это обусловлено тем, что при окислении цинка и алюминия сверхкритической водой, протекающем с выделением тепла, увеличивается локальная температура реактантов, а также генерируется активный водород, препятствующий рекомбинации радикальных фрагментов.

Ключевые слова: высокосернистый природный асфальтит, сверхкритическая вода, асфальтены, рентгенофазовый анализ, параметры макроструктуры

DOI: 10.31857/S0028242121040109

Вовлечение в ресурсную базу нефтяной отрасли нарастающих объемов тяжелых нефтей и природных битумов, характеризующихся аномально высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), вызывает необходимость учета фазового состояния и коллоидно-дисперсных свойств при их переработке. Одним из способов переработки тяжелого углеводородного сырья с повышенным содержанием САВ может стать его конверсия в потоке сверхкритической воды (СКВ) при 400°C, 30 МПа в присутствии добавок алюминиевой и цинковой стружки [1]. Предложенная схема оказалась более эффективной [2, 3] для получения жидких и летучих продуктов из высокосернистого

природного асфальтита, содержащего 81.9 мас. % САВ, чем автоклавная СКВ-конверсия [4]. Нами показано [5], что существенное снижение молекулярной массы смол и асфальтенов в продуктах его СКВ-конверсии по сравнению с компонентами исходного асфальтита обусловлено уменьшением в молекулах количества структурных блоков. Они становятся более компактными за счет снижения в них количества колец, преимущественно, нафтеновых, а также числа атомов углерода в алифатических заместителях. Кроме того, зарегистрировано увеличение доли ароматических атомов углерода и уменьшение степени замещения ароматического ядра. Перечисленные изменения могут сказывать-

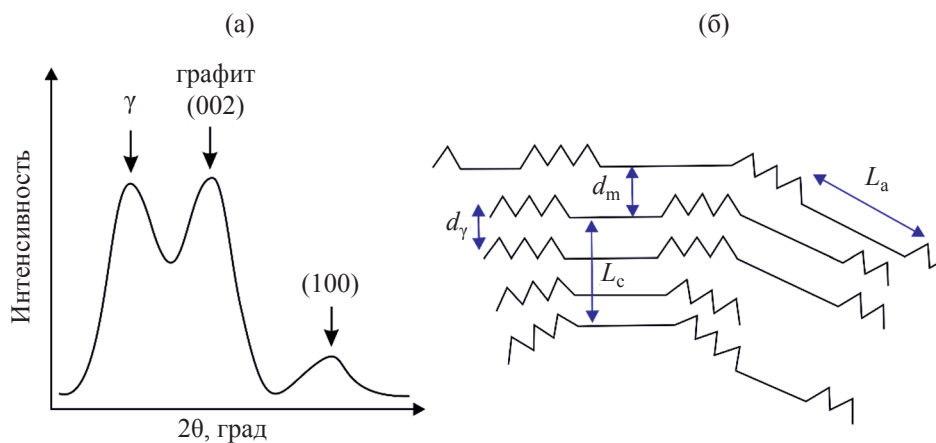


Рис. 1. Типичная дифрактограмма асфальтенов (а); модель макроструктуры агрегатов асфальтенов по данным [7, 8]: прямые линии соответствуют конденсированным ароматическим структурам, зигзаг структуры показывают алкильные цепи и нафтеновые кольца (б).

ся на эксплуатационных свойствах полученных жидких продуктов, в частности, на устойчивости к осаждению асфальтенов [6], которая, в свою очередь, обусловлена структурными особенностями смол и асфальтенов и характером их надмолекулярной организации.

Один из методов определения параметров макроструктуры наноагрегатов нефтяных асфальтенов – рентгенофазовый анализ (РФА). Широкое распространение для характеристики нефтяных компонентов, в том числе, асфальтенов этот метод получил после публикации основополагающей работы [7], в которой проведено отнесение основных полос в дифрактограмме нефтяных асфальтенов и смол к элементам макроструктуры их агрегатов (пачек, кристаллитов), предложены формулы для расчета некоторых параметров. Представления о пачечном строении нефтяных асфальтенов окончательно сформированы в работе [8]. Позднее [9] были предложены и обоснованы представления о трехуровневой структурной организации асфальтенов (молекула, наноагрегат, кластер наноагрегатов) и предпочтительных методах их анализа на каждом уровне.

Модель макроструктуры агрегатов асфальтенов, предложенная в [7, 8], и типичная дифрактограмма асфальтенов показаны на рис. 1. Как правило, на дифрактограмме имеется широкая полоса в области $2\theta = 19^\circ\text{--}20^\circ$ (γ -полоса), соответствующая наличию в них насыщенных (алифатических и на-

фтеновых) структур, полоса в области $2\theta = 25^\circ\text{--}26^\circ$ (002-полоса), соответствующая наличию графитоподобных пачечных образований (стэков, наноагрегатов), и более слабая полоса в области $40^\circ\text{--}45^\circ$ (100-полоса), характеризующая наличие конденсированных ароматических слоев. Из положения и интенсивности γ - и 002-полос рассчитывается расстояние между насыщенными структурными фрагментами ароматических слоев (d_γ) и расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке (d_m). По значению полной ширины 002- и 100-полос на полувысоте их максимума, соответственно, определяется высота пачки ароматических слоев перпендикулярно их плоскости (L_c) и диаметр ароматического слоя (L_a). Исходя из значений L_c и L_a , рассчитывается число ароматических слоев в пачке (M) и среднее число ароматических колец в слое (NO_a). Отношение площади 002-полосы и суммы площадей 002- и γ -полос характеризует степень ароматичности молекул асфальтенов (f_{ap}). Наконец, по значению f_{ap} может быть оценена доля атомов углерода, организованных в пачки (φ_a).

Среди объектов, родственных нефти, методом РФА были изучены нефтяные битумы [10], асфальтены продуктов ожижения углей [11], асфальтены и смолы сырых нефтей, нефтяных остатков и природных битумов [12–26], продукты дробного фракционирования асфальтенов и смол экстракционными и хроматографическими методами [27, 28]. Это позволяет оценить пределы изменения перечисленных выше параметров в изученных объектах.

Особое внимание заслуживают работы, посвященные закономерностям изменения параметров макроструктуры асфальтенов в процессах термического и термокаталитического превращения нефтей [29, 30], нефтяных остатков [6, 31, 32] и асфальтенов [33–36]. В большинстве цитируемых работ запись дифрактограммы осуществлялась при комнатной температуре. В [32] остатки вакуумной дистилляции трех нефтей и асфальтены, выделенные из исходных нефтей, при РФА нагревались непосредственно в измерительной кювете от 30 до 300°C, что приводило к изменению дифрактограммы и расчетных параметров макроструктуры асфальтеновых наноагрегатов. Для всех изученных объектов параметр d_m возрастает, тогда как параметры L_c и M уменьшаются. Эффект более ярко выражен в интервале 150–300°C.

Обобщая информацию, представленную в [6, 29–36], мы пришли к выводу, что основные направления изменения характера дифрактограмм и параметров макроструктуры наноагрегатов асфальтенов нефтей, нефтяных остатков, природных битумов при их термической и термокаталитической конверсии состоят в следующем: 1) возрастает относительная интенсивность 002-полосы; 2) степень ароматичности $f_{ар}$ асфальтенов, выделенных из продуктов конверсии, всегда выше, чем у исходных асфальтенов и возрастает при более жестких условиях конверсии; 3) на фоне увеличения $f_{ар}$ диаметр ароматического слоя L_a и среднее число ароматических колец в слое NO_a , как правило, также увеличиваются; 4) толщина ароматической пачки в асфальтенах L_c и число слоев в пачке M в большинстве случаев уменьшаются. Небольшое увеличение этих параметров отмечается при термическом и термокаталитическом крекинге асфальтенов [35] только при $T \leq 380^\circ\text{C}$; 5) направление изменения параметров d_m и d_γ в различных экспериментах неоднозначны; 6) продукты глубокой карбонизации (карбено-карбоиды, «кокс») характеризуются более высоким по сравнению с исходными и остаточными асфальтенами значением $f_{ар}$, L_c и M .

В работе [4] при анализе продуктов автоклавной СКВ-конверсии (400°C, 40 МПа, 0.5–1.0 ч) высокосернистого природного асфальтита Ивановского месторождения асфальтены жидких продуктов конверсии охарактеризованы по элементному составу, а также методами Rock-Eval и РФА. Из результатов

РФА следует, что СКВ-конверсия приводит к небольшому уменьшению L_c и M . При этом параметр d_m незначительно возрастает, а d_γ уменьшается. Величины L_a и NO_a не были определены. Нерастворимые продукты конверсии (карбено-карбоиды) по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита характеризуются более высокими значениями L_c и M , но меньшими значениями d_m и d_γ .

В работе [36] методом РФА проведена сравнительная характеристика асфальтенов, выделенных из сырой тяжелой нефти, и полученных при термоллизе мальтенов в СКВ и атмосфере азота при 390°C в течение 1 и 3 ч. Установлено, что наноагрегаты асфальтенов, полученных из мальтенов в СКВ, более компактны по сравнению с асфальтенами, полученными в атмосфере азота. Параметры L_c , M и L_a в них в ≈ 2 раза меньше, чем в последних и асфальтенах, выделенных из сырой нефти. Это свидетельствует о том, что конверсия в среде, содержащей доноры водорода (СКВ), препятствует образованию крупных наноагрегатов. Аналогичный вывод можно сделать из результатов, полученных в [34]. Сверхкритическая вода препятствует рекомбинации радикальных фрагментов, в результате чего формируются молекулы с меньшей молекулярной массой.

Из анализа литературных данных следует, что информация об изменении параметров макроструктуры асфальтенов при конверсии тяжелых нефтяных фракций в СКВ весьма ограничена [4, 36], а для асфальтенов жидких продуктов, полученных при СКВ конверсии асфальтита в условиях, предложенных в [2, 3], она отсутствует.

Цель настоящей работы – выявить тенденции изменения параметров макроструктуры асфальтенов асфальтита в зависимости от условий СКВ-конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами нашего исследования были асфальтены (А0), выделенные из высокосернистого природного асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области и жидких продуктов его конверсии (А1, А2, А3). Конверсия реализована при прокачке СКВ с расходом 3 г/мин в течение 60 мин в трех вариантах: через слой асфальтита (1); через слой асфальтита, смешанного с алюминиевой

Таблица 1. Параметры макроструктуры асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита и продуктов его СКВ-конверсии, по данным рентгенофазового анализа

Образец	$d_m, \text{Å}$	$d_\gamma, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	M	$L_a, \text{Å}$	NO_a	f_{ap}	f_o	Φ_a
A0	3.47	4.48	21.18	7.1	4.82	1.8	0.28	0.10	0.18
A1	3.48	4.64	10.38	4.0	6.95	2.6	0.62	0.10	0.51
A2	3.57	4.48	9.19	3.6	8.16	3.1	0.65	0.13	0.52
A3	3.61	4.60	8.59	3.4	10.28	3.8	0.80	0.14	0.66

стружкой (2); чрез слой асфальтита, смешанного с цинковой стружкой (3). Методики осуществления конверсии, отбора жидких продуктов и выделения из них асфальтенов подробно описаны в [3].

РФА асфальтенов проводили на рентгеновском дифрактометре Discover D8 фирмы Bruker (CuK_α излучение, $\lambda = 0.154184$ нм), оборудованном 2D детектором. Запись дифрактограммы осуществлялась в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° при комнатной температуре. Структурные параметры рассчитывали при помощи пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2. Для идентификации фаз использована база данных PDF.

В соответствии с работами [7, 8], определялись нижеследующие структурные параметры.

Расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке d_m рассчитывали по формуле Брэгга

$$d_m = \lambda / 2 \sin \theta_{002}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения и θ – угол, соответствующий максимуму 002-полосы.

Расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алифатическими цепями или нафтеновыми кольцами) в молекулах асфальтенов определяли, исходя из максимума γ -полосы по формуле

$$d_\gamma = \lambda / 2 \sin \theta_\gamma. \quad (2)$$

Средний диаметр ароматического слоя L_a рассчитывали по формуле

$$L_a = 0.92 / \text{FWHM}_{100}, \quad (3)$$

где FWHM_{100} – полная ширина 100-полосы на полувысоте ее максимума, измеренная в единицах $(\sin \theta) / \lambda$.

Среднюю высоту пачки ароматических слоев рассчитывали по формуле

$$L_c = 0.45 / \text{FWHM}_{002}, \quad (4)$$

где FWHM_{002} – полная ширина 002-полосы на полувысоте ее максимума, измеренная в единицах $(\sin \theta) / \lambda$.

Число ароматических слоев в пачке M и среднее число ароматических колец в слое NO_a рассчитывали по формулам

$$M = (L_c / d_m) + 1 \text{ и } NO_a = L_a / 2.667. \quad (5)$$

Степень ароматичности молекул асфальтенов определяли по формуле

$$f_{ap} = S_{002} / (S_{002} + S_\gamma), \quad (6)$$

где S_γ и S_{002} площади пиков γ - и 002-полос.

Долю атомов углерода в пачечных структурах рассчитывали по формуле

$$\Phi_a = f_{ap} - f_o, \quad (7)$$

где $f_o = 0.308 d_m - 0.970$ – степень перекрытия 002- и γ -полос [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита и продуктов его СКВ-конверсии.

Как видно, на дифрактограммах всех асфальтенов имеется широкая полоса в области $2\theta = 19^\circ$ (γ -полоса), соответствующая наличию в них насыщенных структур, и две полосы в области $2\theta = 26^\circ$ и 45° (002- и 100-полоса), характеризующие наличие конденсированных ароматических слоев. Интенсивность γ -полосы уменьшается для асфальтенов в следующей последовательности $A0 > A1 > A2 > A3$, для интенсивности 002-полосы наблюдается обратная тенденция; интенсивность 100-полосы слабо изменяется. Согласно данным РФА, в асфальтенах A0, A1 и A3 присутствует NaCl, наибольшее количество которого содержится в асфальтенах, выделенных из исходного асфальтита.

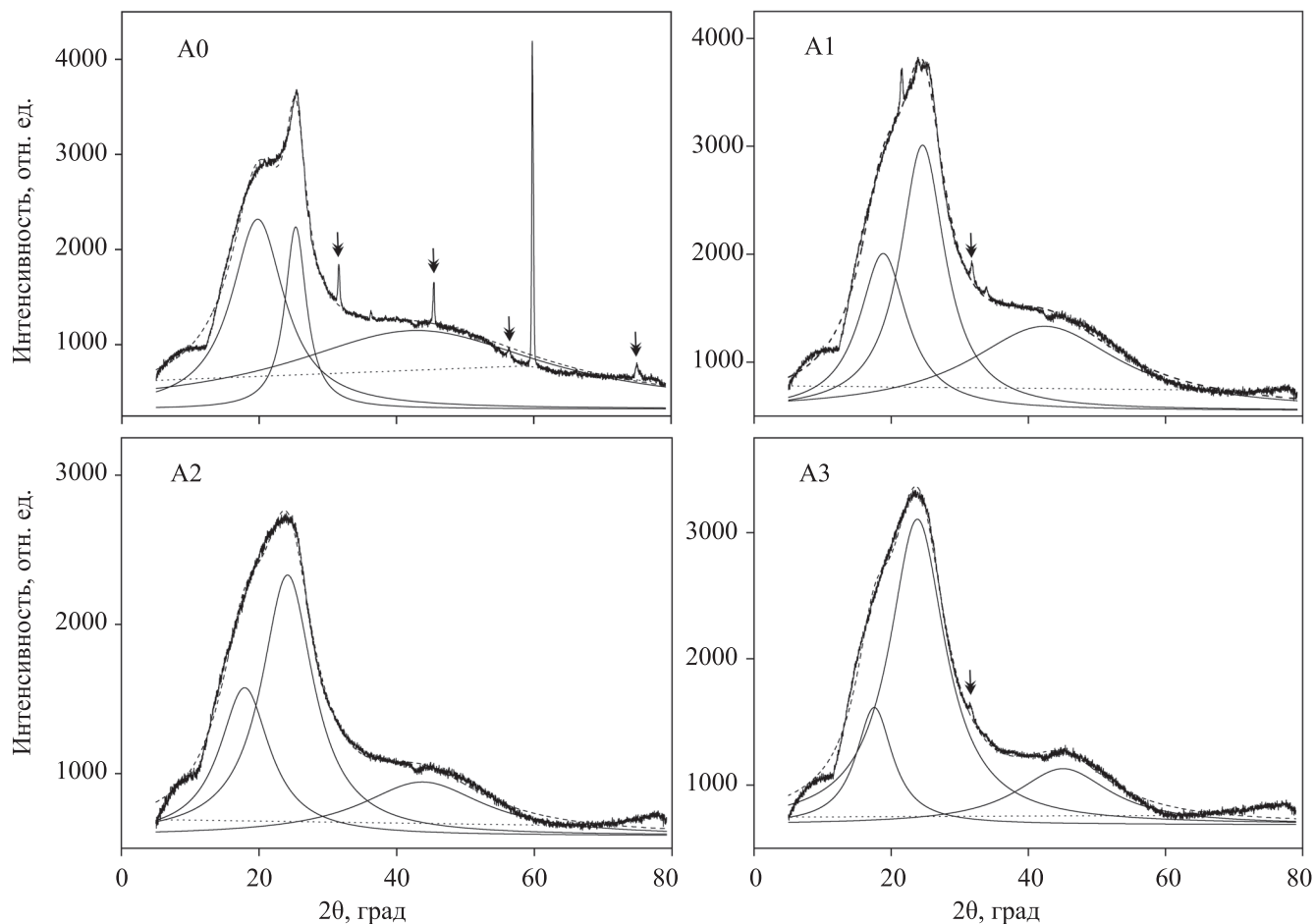


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита (A0) и продуктов его СКВ-конверсии без (A1) и с добавками алюминия (A2) и цинка (A3). Стрелками обозначены полосы, соответствующие NaCl, галит (PDF Card 01-070-2509).

Параметры макроструктуры наноагрегатов асфальтенов, рассчитанные из данных РФА по формулам (1)–(7), приведены в табл. 1.

Как и результаты расчета структурно-групповых характеристик [5], эти данные указывают на увеличение доли ароматических структурных фрагментов в асфальтенах, выделенных из продуктов СКВ-конверсии, по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита, особенно, в присутствии добавок металлов. Степень ароматичности $f_{ар}$ асфальтенов увеличивается от 0.28 до 0.80 в ряду $A0 < A1 < A2 < A3$. Следует отметить, что при расчете величин $f_{ар}$ из данных РФА учитываются ароматические атомы углерода, входящие в состав только графитоподобных структур. В том же ряду возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных

в пачках φ_a (от 0.18 до 0.66), диаметр ароматических слоев в них L_a (от 4.82 до 10.28 Å) и количество ароматических колец в слое NO_a (от 1.8 до 3.8). При этом толщина пачек L_c и, соответственно, количество слоев в пачке M , напротив, уменьшаются. Видно, что межслоевое расстояние в пачках d_m в асфальтенах, выделенных из продуктов конверсии, возрастает. Величина d_r , характеризующая расстояние между насыщенными фрагментами, также в большинстве продуктов конверсии возрастает и лишь в одном случае не отличается от d_r , характерного для асфальтенов асфальтита (4.48 Å).

Большинство выявленных тенденций изменения параметров макроструктуры асфальтенов природного асфальтита при его СКВ конверсии в различных условиях совпадает с тенденциями,

выявленными при РФА асфальтенов, выделенных из продуктов термической и термокаталитической конверсии нефтей, нефтяных остатков и асфальтенов [6, 29–36].

Увеличение степени ароматичности молекул асфальтенов обусловлено тем, что в результате термического воздействия на высокомолекулярные компоненты асфальтита, особенно при тепловыделении из-за окисления цинка и алюминия, происходит разрыв C–S-, C–O- и C–C-связей между полициклическими нафтеноароматическими структурными блоками молекул, а также в боковых алифатических заместителях структурных блоков молекулы. Разрыв C–C-связи в насыщенных циклах структурных блоках с последующим крекингом парафиновых заместителей, образовавшихся при этом, скорее всего, не играет большой роли, так как существенное увеличение диаметра ароматических слоев указывает на процессы ароматизации полициклических нафтеноароматических структурных фрагментов молекул. Это, в свою очередь, способствует уменьшению толщины пачек при последующей кристаллизации асфальтенов.

В настоящей работе методом РФА впервые изучены параметры макроструктуры асфальтенов, выделенных из природного высокосернистого асфальтита и продуктов его СКВ конверсии без и в присутствии добавки алюминия и цинка. Установлено, что в асфальтенах, выделенных из продуктов конверсии, толщина пачки L_c и число слоев в ней M уменьшается по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита. При этом расстояние между ароматическими слоями d_m и насыщенными фрагментами d_γ в пачке, как правило, возрастает. Почти в 3 раза увеличивается степень ароматичности асфальтенов $f_{ар}$, увеличивается средний диаметр ароматических слоев L_a , возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a . В присутствии добавок металлов различия с компонентами исходного асфальтита по перечисленным показателям проявляются более ярко.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Антипенко Владимир Родионович, д.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4864-7631>

Федяева Оксана Николаевна, д.х.н., ORCID:
<http://orcid.org/0000-0003-3088-5404>

Востриков Анатолий Алексеевич, д.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6177-4876>

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы О.Н. Федяева и А.А. Востриков (Проект Ш.18.2.1) провели эксперименты по конверсии асфальтита в сверхкритической воде, сбор и обезвоживание жидких продуктов конверсии, приняли участие в анализе результатов РФА асфальтенов и обобщении результатов расчета параметров их макроструктуры.

Автор В.Р. Антипенко (проект V.46.2.2) провел выделение асфальтенов из асфальтита и жидких продуктов его конверсии, принял участие в анализе результатов РФА асфальтенов и обобщении результатов расчета параметров их макроструктуры.

Все авторы участвовали в обсуждении результатов и написании текста статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН (проект V.46.2.2, Рег. № НИОКТР АААА-А17-117030310199-1) и Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (Проект Ш.18.2.1, Рег. № НИОКТР АААА-А17-117030910025-7), финансируемых Министерством науки и высшего образования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Hydrogenation of bitumen in situ in supercritical water flow with and without addition of zinc and aluminum // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 72. P. 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.018>
2. Федяева О.Н., Антипенко В.Р., Шишкин А.В., Востриков А.А. Сопряженные процессы окисления алюминия и гидрирования асфальтита в потоке сверхкритической воды // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. 2014. Т. 9. №1. С. 62–79 [Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Shishkin A.V., Vostrikov A.A. Coupled processes of aluminum oxidation and asphaltite hydrogenation in supercritical water flow // Russ. J.

- Phys. Chem. B. 2014. V. 8. P. 1069–1080]. <https://doi.org/10.1134/S1990793114080077>
3. *Fedyayeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A.* Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // *J. Supercrit. Fluids*. 2014. V. 88. P. 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.016>
 4. *Антипенко В.Р., Гончаров И.В., Рокосов Ю.В., Борисова Л.С.* Состав продуктов превращения высокосернистого природного асфальтита в сверхкритической воде // *Сверхкритические Флюиды: Теория и практика*. 2011. Т. 6. № 3. С. 15–34 [*Antipenko V.R., Goncharov I.V., Rokosov Yu.V., Borisova L.S.* Products of conversion of sulfur-rich native asphaltite in supercritical water // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 5. P. 1195–1208]. <https://doi.org/10.1134/S1990793111080021>
 5. *Antipenko V.R., Fedyayeva O.N., Grin'ko A.A., Vostrikov A.A.* Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 6. P. 668–674. <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X>
 6. *Zhang N., Zhao S., Sun X., Xu Z. Xu C.* Storage stability of the visbreaking product from Venezuela heavy oil // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 3970–3976. <https://doi.org/10.1021/ef100272e>
 7. *Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S.* Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Anal. Chem.* 1961. V. 33. P. 1587–1594. <https://doi.org/10.1021/ac60179a039>
 8. *Dickie J.P., Yen T.F.* Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // *Anal. Chem.* 1967. V. 39. P. 1847–1852. <https://doi.org/10.1021/ac50157a057>
 9. *Mullins O.C.* The modified Yen model // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
 10. *Годун Б.А., Бодан А.Н.* Рентгеноструктурный анализ дисперсных нефтяных систем // *Химия и технология топлив и масел*. 1974. Т. 10. № 11. P. 866–868 [*Godun B.A., Bodan A.N.* X-ray structural analysis of disperse petroleum systems // *Chem Technol. Fuels Oils*. 1974. V. 10. P. 866–868]. <https://doi.org/10.1007/BF00724020>
 11. *Schwager I., Farmanian P.A., Kwan J.T., Weinberg V.A., Yen T.F.* Characterization of the microstructure and macrostructure of coal-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectrometry and X-ray diffraction // *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 42–45. <https://doi.org/10.1021/ac00252a014>
 12. *Махонин Г.М., Петров А.А.* Исследование структуры асфальтенов методом рентгеновской дифрактометрии // *Химия и технология топлив и масел*. 1975. Т. 11. № 12. С. 21–24 [*Makhonin G.M., Petrov A.A.* Investigation of asphaltene structure by X-ray diffraction // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 1975. V. 11. P. 942–946]. <https://doi.org/10.1007/BF01167678>
 13. *Королев Ю.М., Лобанова М.Ф., Юркевич И.А.* Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. М.: Изд-во МГУ, 1979. 288 с.
 14. *Sadeghi M.A., Chilingarian G.V., Yen T.F.* X-Ray diffraction of asphaltenes // *Energy Sources*. 1986. V. 8. № 2–3. P. 99–123. <https://doi.org/10.1080/00908318608946045>
 15. *Zhang Y., Liu Ch., Liang W.* Study of asphaltenes in two Chinese asphalts by X-ray diffraction // *Fuel Sci. Technol. Int.* 1989. V. 7. P. 919–929. <https://doi.org/10.1080/08843758908962274>
 16. *Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Филимонова Т.А.* Проблемы химии нефти. Новосибирск: Наука, 1992. 289 с.
 17. *Королев Ю.М., Америк Ю.Б.* Рентгенографическое исследование нефтей и нефтяных компонентов // *Нефтехимия*. 1993. Т. 33. № 4. С. 352–358 [*Korolev Y.M., Amerik Y.B.* X-ray diffraction study of crude oils and their components // *Petrol. Chemistry*. 1993. V. 33. № 4. P. 338–344].
 18. *Christopher J., Sarpal A.S., Kapur G.S., Krishna A., Tyagi B.R., Jain M.C., Jain S.K., Bhatnagar A.K.* Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry // *Fuel*. 1996. V. 75. P. 999–1008. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00023-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00023-3)
 19. *Shirokoff J.W., Siddiqui M.N., Ali M.F.* Characterization of the structure of Saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction // *Energy Fuels*. 1997. V. 11. P. 561–565. <https://doi.org/10.1021/ef960025c>
 20. *Siddiqui M.N., Ali M.F., Shirokoff J.* Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions // *Fuel*. 2002. V. 81. P. 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00116-8)
 21. *Bansal V., Patel M.B., Sarpal A.S.* Structural aspects of crude oil derived asphaltenes by NMR and XRD and spectroscopic techniques // *Petrol. Sci. Technol.* 2004. V. 22. P. 1401–1426. <https://doi.org/10.1081/LFT-200027776>
 22. *Bouhadda Y., Bormann D., Sheu E., Bendedouch D., Krallafa A., Daaou M.* Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1855–1864. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.006>
 23. *Борисова Л.С.* Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири // *Геология нефти и газа*. 2009. № 1. С. 74–78.

24. *Akinnifesi J.O., Adebisi F.M., Olafisan K.F.* Structural characterization of asphaltenes derived from Nigerian bitumen using the X-ray diffraction technique // *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. P. 1667–1672. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1356849>
25. *Díaz-Sánchez H., Rojas-Trigos J. B., Leyva C., Trejo-Zárraga F.* An approach for determination of asphaltene crystallite by X-ray diffraction analysis: A case of study // *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. P. 1415–1420. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1336771>
26. *Shirokoff J., Lye L.* A Review of asphalt binders characterized by X-ray diffraction // *Innovations in Corrosion and Materials Science (Formerly Recent Patents on Corrosion Science)*. 2019. V. 9. № 1. P. 28–40. <https://doi.org/10.2174/2352094909666190401205036>
27. *Камьянов В.Ф., Бодрая Н.В., Сивиролов П.П., Унгер Ф.Г., Филимонова Т.А., Чернявский В.Н.* Рентгенодифракционный анализ смолисто-асфальтеновых компонентов западносибирской нефти // *Нефтехимия*. 1989. Т. 29. № 1. С. 3–13 [*Kam'yanov V.F., Bodraya N.V., Sivirilov P.P., Unger F.G., Filimonova T.A., Chernyavskii V.N.* X-ray diffraction analysis of the resinous-asphaltene components of West Siberian crude oil // *Petrol. Chemistry*. 1989. V. 29. № 1. P. 1–13]. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(89\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0031-6458(89)90001-4)
28. *Andersen S.I., Jensen J.O., Speight J.G.* X-ray diffraction of subfraction of petroleum asphaltenes // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. P. 2371–2377. <https://doi.org/10.1021/ef050039v>
29. *Trejo F., Ancheyta J., Morgan T.J., Herod A.A., Kandiyoti R.* Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 2121–2128. <https://doi.org/10.1021/ef060621z>
30. *Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Petrov S.M., Romanov G.V., Petrukhnina N.N., Vakhin A.V.* Changes of asphaltenes structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 773–783. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328>
31. *Al Humaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M.* Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oil: XRD study // *Fuel*. 2015. V. 150. P. 558–564. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076>
32. *Tanaka R., Sato E., Hunt J.E., Winans R.E., Sato S., Takanoashi T.* Characterisation of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering // *Energy Fuels*. 2004. V. 18. P. 1118–1125. <https://doi.org/10.1021/ef034082z>
33. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В.* Гидротермальные превращения асфальтенов // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 1. С. 7–16 [*Kayukova G.P., Kiyatova A.M., Romanov G.V.* Hydrothermal transformations of asphaltenes // *Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. P. 5–14]. <https://doi.org/10.1134/S0965544111060089>
34. *Sheng Q., Wang G., Jin N., Husein M.M., Gao J.* Three-level structure change of asphaltenes undergoing conversion in a hydrogen donor solvent // *Fuel*. 2019. V. 255. P. 115736. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115736>
35. *Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.-K.* Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C₅-isolated asphaltene // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 677–686. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
36. *Zhu D.Q., Liu Q.K., Tan X.C., Yang J.Y., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K.* Structural characteristics of asphaltenes derived from condensation of maltenes in supercritical water // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 7807–7815. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01664>