

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА (SARA-СОСТАВА) НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ (обзор)

© Е. Ю. Савонина, Д. И. Панюкова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
E-mail: savoninae@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 октября 2023 г.
После доработки 23 ноября 2023 г.
Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

В обзоре проведена оценка современного состояния (последние 5 лет по базам данных Scopus, Web of Science, Google Academia, Mendelej, eLibrary, КиберЛенинка) исследований, посвященных определению группового углеводородного состава нефти и нефтепродуктов в варианте SARA-анализа. Рассмотрены препаративные и инструментальные методы анализа группового состава: хроматографические (жидкостно-адсорбционная хроматография, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, двумерная жидкостная хроматография), экстракционные (твердофазная экстракция) и методы ядерного магнитного резонанса. Отдельное внимание уделено математическому моделированию для прогнозирования SARA-состава различных нефтяных объектов.

Ключевые слова: нефть; нефтепродукты; групповой углеводородный состав; SARA-анализ; хроматография; твердофазная экстракция; ядерный магнитный резонанс; математическое моделирование
DOI: 10.31857/S0044461823050018; EDN: RLYUPU

Введение

Определение группового углеводородного состава нефти и нефтепродуктов является одним из наиболее информативных и широко используемых видов анализа в исследовании нефтяного сырья. Традиционным вариантом определения группового углеводородного состава нефтяного сырья является хроматографический SARA-анализ. Название метода представляет собой аббревиатуру от английских названий выделяемых групп (фракций) — Saturated (насыщенные углеводороды), Aromatics (ароматические углеводороды), Resins (смолы), Asphaltenes (асфальтены), так называемые SARA-группы. В данном обзоре термин «фракционирование» будет обозначать

именно разделение нефтяного сырья на указанные фракции.

Хроматографическое разделение или фракционирование на SARA-группы осуществляется на основании различий в растворимости углеводородов в том или ином растворителе (элюенте) в зависимости от полярности последнего [1, 2]. Под насыщенными углеводородами понимают неполярные предельные ациклические углеводороды — алканы (парафины), циклические углеводороды — циклоалканы (нафтены). К ароматическим углеводородам относят более полярные, чем насыщенные углеводороды, непредельные циклические органические соединения, включающие бензол и его производные; к смолам — высокомолекулярные и более полярные

соединения, чем ароматические углеводороды, содержащие в своем составе гетероатомы (N, O, S); к асфальтенам — самые высокомолекулярные и высокополярные соединения [3]. Последние две группы высокомолекулярных соединений (смолы и асфальтены) ввиду сложности структурной организации молекул не имеют четкой границы разделения при проведении фракционирования [4].

Групповой углеводородный состав, как одна из основных химических характеристик нефтяного сырья, имеет практическую значимость для процессов нефтедобычи и нефтепереработки. Информация необходима для комплексного изучения состава нефти, в том числе распределения гетероатомных соединений по фракциям [5]; изучения механизмов изменения состава и свойств нефти и получаемых нефтепродуктов (мазуты, вакуумные остатки, битумы, компоненты асфальта) [6]; моделирования процессов, происходящих с нефтью в ходе добычи [7] и переработки [8]; поиска решений проблем, возникающих в нефтяной промышленности [9–11], а также для изучения объектов, отличных от традиционной нефти, таких как нетрадиционная сланцевая нефть и керн [5, 12–14].

Известно, что в классическом варианте, впервые предложенном зарубежными исследователями [15, 16], анализ группового углеводородного состава проводят в основном для высококипящего нефтяного сырья ($T_{\text{кип}} > 210^\circ\text{C}$). Данные ограничения обусловлены возможными потерями легколетучих углеводородов [17]. На практике же определение группового углеводородного состава проводят и для нефтяных образцов с более низкой температурой кипения, в связи с чем исследователями предложены варианты по снижению потерь легколетучих углеводородов в ходе анализа: выполнение исследований в замкнутой системе [18], предварительная дистилляция [19] или выпаривание (отгон) легколетучих углеводородов [17, 20, 21]. Таким образом, были разработаны новые схемы фракционирования в том числе отечественными научными школами.

Цель работы — обзор способов определения группового углеводородного состава нефти и нефтепродуктов в варианте SARA-анализа, оценка современного состояния исследований в этой области. Обзор выполнен по научным публикациям отечественных и зарубежных исследователей за последние 5 лет (по базам данных Scopus, Web of Science, Google Academia, Mendeley, eLibrary, КиберЛенинка). Основное внимание направлено на исследовательские варианты выполнения анализа группового углеводородного состава.

Жидкостно-адсорбционная хроматография

Часто используемым вариантом SARA-анализа нефтяного сырья является метод жидкостно-адсорбционной хроматографии, что обусловлено доступностью используемых материалов и оборудования. Основная идея данного способа состоит в предварительном разделении нефтяного образца на мальтены (масла и смолы) и асфальтены с последующим хроматографическим разделением мальтенов.*

Общая схема проведения анализа группового углеводородного состава нефтяных образцов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии представлена на рисунке. В дополнение возможно проведение более детального разделения ароматических углеводородов и смол на субфракции. Следует отметить, что варианты разделения смол на субфракции могут различаться (на основе их растворимости в используемом элюенте [22], на основе их молекулярной массы [23, 24]).

На основе метода жидкостно-адсорбционной хроматографии разработаны стандартные методики SARA-анализа нефтяного сырья. Наиболее часто применяют ASTM D4124** (аналог — ГОСТ 32269–2013***) и ASTM D2007****, предназначенные для анализа высококипящих нефтяных объектов. Именно эти методики наиболее часто используют в современных исследованиях для получения информации о SARA-составе нефти и нефтепродуктов или в качестве метода сравнения при разработке новых методик анализа.

Актуальность разработки новых методик к SARA-анализу обусловлена недостатками метода жидкостно-адсорбционной хроматографии, основными из которых являются: трудоемкость и времязатратность стандартной процедуры анализа (до нескольких суток), высокий расход материалов и реактивов. Кроме того, получаемые результаты отличаются крайне низкой воспроизводимостью, отчасти за счет перекрытия SARA-групп при фракционировании. Основные направления оптимизации SARA-анализа

* Чемоданов А. Е., Вахин А. В., Ситнов С. А., Феоктистов Д. А. Групповой состав нефти и методы его изучения. Казань: Казан. федерал. ун-т, 2018. С. 7–9.

** ASTM D4124–2001. Standard test method for separation of asphalt into four fractions.

*** ГОСТ 32269–2013. Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции.

**** ASTM D2007–2016. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method.



Схема разделения групп углеводородов в нефтяном образце, используемая в методе жидкостно-адсорбционной хроматографии.

и получения результатов, необходимых для решения поставленных перед исследователями задач, связаны с миниатюризацией, автоматизацией, добавлением или изменением состава элюента, вариацией сочетания сорбентов и элюентов. Внимание большинства исследователей преимущественно направлено на оптимизацию условий разделения мальтенов.

Подробная информация о современных вариантах проведения SARA-анализа методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (за последние 5 лет) с указанием применяемого сорбента и набора растворителей приведена в таблице.

Из представленных данных видно, что тип применяемого сорбента не зависит от типа анализируемого образца. Немногим чаще используют силикагель по сравнению с оксидом алюминия и смесью двух сорбентов. Предложено множество вариантов растворителей и их смесей для выделения конкретных групп углеводородов.

Часто используемым подходом к оптимизации метода жидкостно-адсорбционной хроматографии является автоматизация процесса хроматографического разделения, что позволяет существенно сократить время анализа. Такой эффект достигается за счет подключения к системе разделения насоса для подачи элюентов [46] или реализации процесса в варианте

флэш-хроматографии [23]. Исследователями из АО «Институт нефтехимпереработки» создана установка «Градиент-М», предназначенная для реализации метода жидкостно-адсорбционной хроматографии, где разделение углеводородных групп достигается за счет градиентного вытеснения. Данная разработка значительно упрощает процедуру проведения SARA-анализа и сокращает время анализа до 1.5 ч вместо нескольких суток, заявленных в стандартных методиках жидкостно-адсорбционной хроматографии [21, 47].

В работе [18] авторы предлагают использовать замкнутую систему, предназначенную для проведения SARA-анализа методом жидкостно-адсорбционной хроматографии, с целью устранения потерь легколетучих углеводородов. В основу работы была положена стандартная методика жидкостно-адсорбционной хроматографии — ASTM D2007.* Модификация методики помимо создания замкнутой системы разделения групп углеводородов состояла в ее автоматизации, миниатюризации и подборе альтер-

* ASTM D2007–2016. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method.

Условия проведения SARA-анализа различных нефтяных объектов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии

Объект	Сорбент (для разделения малыньков)	Растворители	Фракции / группы углеводородов	Примечание	Литературный источник
Нефтяные образцы ($T_{\text{кип}} \geq 260^\circ\text{C}$)	Глина, глина + силикагель	н-Пентан Толуол* Толуол:ацетон (50:50, об./об.)	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Полярные углеводороды		ASTM D2007–2016. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method ASTM D4124–2001. Standard test method for separation of asphalt into four fractions
Битум	Оксид алюминия	н-Гептан н-Гептан, толуол Толуол, толуол:метанол (1:1, об./об.) Трихлорэтилен	Асфальтены Насыщенные углеводороды Нафтен-ароматические углеводороды Полярные ароматические углеводороды		
Сырая нефть	Глина аттапульгитовая и силикагель в двух независимых колонках из тефлона	н-Пентан (или н-гептан) Дихлорметан:гексан (62:38, об./об.) Дихлорметан:ацетон (1:1, об./об.)	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы	Смолы адсорбируются на глине, ароматические углеводороды — на силикагеле	[18]
Сырая нефть	Силикагель	н-Пентан Толуол Толуол:метанол (90:10, об./об.)	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы		[19]

Продолжение таблицы

Объект	Сорбент (для разделения малыенов)	Растворители	Фракции / группы углеводородов	Примечание	Литературный источник
Сырая нефть	Силикагель	н-Гептан н-Гексан н-Гексан:дихлорметан	Асфальтены Насыщенные и легкие ароматические углеводороды Полиароматические углеводороды		[20]
Сырые нефти (легкая, средняя, тяжелая)	Оксид алюминия (нейтральный) или картриджи с силикагелем	Дихлорметан	Смоли (азотированные и окисленные соединения)	Картриджи с силикагелем использовались в случае автоматизированной системы флэш-хроматографии (Serasone X10) с УФ-детектором	[23–26]
		Метанол	Полярные соединения с высокой молекулярной массой		
Сырая нефть	Силикагель	н-Гептан	Асфальтены		[27]
		Циклогексан	Насыщенные углеводороды		
		Циклогексан:дихлорметан	Ароматические углеводороды		
		Метанол	Смоли 1 (смоли полярные – менее высокомолекулярные полярные соединения)		
		Этилацетат	Смоли 2 (смоли полиароматические — более высокомолекулярные полярные соединения)		
Сырая нефть	Силикагель + оксид алюминия	н-Пентан н-Гексан Толуол	Асфальтены Насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды		[28]
		Метанол	Смоли		
Сырая нефть	Силикагель + оксид алюминия	н-Гексан:дихлорметан (1:2, об./об.) Хлороформ:этанол (1:1, об./об.)	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смоли		

Продолжение таблицы

Объект	Сорбент (для разделения малышен)	Растворители	Фракции / группы углеводородов	Примечание	Литературный источник
Сырая нефть	Силикагель + оксид алюминия	н-Гексан	Асфальтены, насыщенные углеводороды	Расчетный способ. Дихлорметан, толуол и ацетон для неселективной десорбции углеводородов (смолы и асфальтены в колонке с глиной, смолы, асфальтены и ароматические углеводороды — с оксидом алюминия). Дополнительно содержание асфальтенов определяли путем осаждения в избытке н-пентана	[29]
	Глина аттапульгитовая и оксид алюминия в двух независимых колонках из тefлона	н-Гексан:бензол Бензол:метанол н-Пентан Дихлорметан, толуол, ацетон	Ароматические углеводороды Смолы Насыщенные углеводороды, асфальтены Ароматические углеводороды, смолы, асфальтены,		
Сырая нефть	Силикагель + оксид алюминия (2:1, мас./мас.)	Петролейный эфир Толуол Толуол:метанол	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы	Методика разработана на основе ASTM D2007 При выделении асфальтенов образец нефти смешивали с н-гептаном в соотношении 1:40 (об./об.) и гомогенизировали ультразвуковой обработкой (80 кГц, 45 мин)	[31]
	Оксид алюминия	н-Гептан Толуол Дихлорметан:метанол (1:1, об./об.)	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы		
Сырая нефть					[32]

Продолжение таблицы

Объект	Сорбент (для разделения малыгенов)	Растворители	Фракции / группы углеводородов	Примечание	Литературный источник			
Тяжелая нефть	Силикагель Силикагель + оксид алюминия	н-Гептан	Асфальтены	[33]	[33]			
		н-Гептан Изопропанол:бензол (1:1, об./об.)	Насыщенные и ароматические углеводороды Смолы					
Тяжелая нефть		н-Гептан	Асфальтены, насыщенные угле- водороды	[34]	[34]			
		н-Гептан:толуол (95:5, об./ об.)	Моноароматические углеводо- роды					
		н-Гептан:толуол (90:10, об./ об.)	Диароматические углеводороды					
		Толуол	Полиароматические углеводоро- ды					
		Этанол	Полярные смолы					
		Хлороформ, этанол	Полиароматические смолы					
		н-Гексан	Асфальтены			Дополнительно смолы раз- деляли на силикагеле на толуольные (толуолом) и спирто-толуольные (то- луол:изопропанол 1:1, об./об.)		
		Толуол	Масла (насыщенные и аромати- ческие углеводороды)					
		Толуол:изопропанол	Смолы			Методика разработана на основе ASTM D4124	[35]	[35]
		н-Гептан	Асфальтены, насыщенные угле- водороды					
Тяжелая нефть	Оксид алюминия	Толуол	Ароматические углеводороды					
		Толуол:изопропанол (1:1, об./об.)	Смолы					

Продолжение таблицы

Объект	Сорбент (для разделения малыгенов)	Растворители	Фракции / группы углеводородов	Примечание	Литературный источник
Сланцевая нефть	Силикагель + оксид алюминия	н-Гексан Петролейный эфир: дихлорметан (9:1, об./об.) Хлороформ	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы	Экстракция нефти из горной породы смесью дихлорметан:метанол (97:3, об./об.). Для выделения асфальтенов использовались избыток холодного н-гексана	[36]
Органическое вещество нефтематеринских пород	Оксид алюминия	н-Гексан Толуол Бензол:изопропанол (1:1, об./об.)	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы	Экстракция углеводородов из пород в аппарате Сокслета смесью хлороформ: толуол:изопропанол (1:1:1, об./об./об.) в течение 72 ч	[37]
Органическое вещество осадочных пород	Оксид алюминия	н-Гексан Дихлорметан:н-гексан (4:1, об./об.), Метанол:дихлорметан (1:1, об./об.), метанол	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы	Экстракция из образцов горючих сланцев и аргиллитов смесью дихлорметан:метанол (9:1, об./об.)	[38]
Атмосферный остаток	Силикагель	н-Гептан Гептан:толуол (50:50, об./об.) Метанол:толуол:петролейный эфир (50:25:25, об./об.)	Асфальтены, насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы		[39]
Вакуумный остаток	Оксид алюминия	н-Гептан, толуол Толуол:метанол (50:50, об./об.) Дихлорметан:метанол (90:10, об./об.)	Насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды Смолы	Методика разработана на основе ASTM D4124	[5]

Продолжение таблицы

Объект	Сорбент (для разделения мальгенов)	Растворители	Фракции / группы углеводородов	Примечание	Литературный источник
Каменноугольная смола и вакуумный остаток	Силикагель	н-Гептан	Асфальтены, насыщенные углеводороды	Методика разработана на основе ASTM D4124	[40]
		Толуол			
Битумы	Силикагель	Толуол:метанол (1:1, об./об.), толуол:метанол (1:2, об./об.), метанол	Смолы	В двух колонках, заполненных силикагелем, разделяли: 1 – масла и смолы, 2 – насыщенные и ароматические углеводороды	[41]
		н-Гептан	Асфальтены		
		н-Гексан	Насыщенные углеводороды		
		н-Гексан:бензол	Ароматические углеводороды		
Битум	Оксид алюминия	Бензол:изопропанол	Смолы	Методика разработана на основе ASTM D4124	[12]
		н-Гептан	Асфальтены, насыщенные углеводороды		
		Толуол	Ароматические углеводороды		
		Толуол:спирт (1:1, об./об.), толуол, спирт	Смолы		
Тяжелый мазут	Силикагель	н-Пентан	Асфальтены, насыщенные углеводороды	Методика разработана на основе ASTM D4124	[14]
		Толуол	Ароматические углеводороды		
		Толуол:метанол (88:12, об./об.), толуол:метанол (4:1, об./об.), толуол:метанол (1:1, об./об.)	Смолы		
		н-Гептан	Насыщенные углеводороды		
Битум	Оксид алюминия + силикагель (44:33, мас./мас.)	н-Гептан	Насыщенные углеводороды		[42]
		н-Гептан:толуол (19:1, об./об.)	Моноароматические углеводороды		
		н-Гептан:толуол (17:3, об./об.)	Диароматические углеводороды		
		Толуол	Полиароматические углеводороды		
		Толуол:диэтиловый эфир:метанол (1:1:3, об./об./об.)	Смолы		

Продолжение таблицы

Объект	Сорбент (для разделения малыгенов)	Растворители	Фракции / группы углеводородов	Примечание	Литературный источник
Асфальт	Оксид алюминия	Изооктан	Асфальтены, насыщенные углеводороды		[43]
		Изооктан:толуол (95:5, об./об.)	Моноароматические углеводороды		
		Изооктан:толуол (85:15, об./об.)	Диароматические углеводороды		
Керн	Силикагель + оксид алюминия (2:1, мас./мас.)	Толуол	Полиароматические углеводороды		[44]
		Толуол:диэтиловый эфир:этанол (20:20:60, об./об./об.)	Смолы		
		н-Гексан	Асфальтены, насыщенные углеводороды		
		Толуол	Ароматические углеводороды		
		Толуол:метанол	Смолы		
Керн	Силикагель	н-Пентан	Асфальтены, насыщенные углеводороды	Экстракция смесью дихлорметан:метанол (93:7, об./об.)	[45]
		н-Пентан:дихлорметан (40:60, об./об.)	Ароматические углеводороды		
		Метанол	Полярные углеводороды		

* Для определения содержания фракции ароматических углеводородов используют либо экстракцию толуолом, либо расчетный метод.

нативного набора элюентов. В предлагаемой системе использовали:

— две хроматографические колонки, заполненные разными сорбентами (силикагель и аттапульгитовая глина);

— насосы для высокоэффективной жидкостной хроматографии для регулирования направления потока элюентов;

— дистилляционную колонну для удаления элюентов из собранных элюатов групп углеводов.

Данный способ позволил существенно сократить время проведения SARA-анализа до 2 сут в сравнении с 7 сут по стандартной методике жидкостно-адсорбционной хроматографии ASTM D2007.

Позднее авторы данной работы заменили наполнитель одной из колонок с силикагеля на оксид алюминия, а в качестве сырья для фракционирования использовали образец сырой нефти без проведения предварительной деасфальтизации, при этом на глине адсорбировались асфальтены и смолы, а на оксиде алюминия — асфальтены, смолы и ароматические углеводороды (образец вводили в каждую колонку отдельно). Фракция насыщенных углеводов не удерживалась ни на одном сорбенте и вымывалась из колонок с потоком *n*-пентана. SARA-состав определяли расчетным способом. Для этого в отдельном эксперименте из сырой нефти была выделена фракция асфальтенов осаждением в избытке *n*-алкана. Далее, с учетом информации о содержании асфальтенов в нефти, были рассчитаны содержания оставшихся фракций [30].

В работе [41] описан вариант использования двух колонок, заполненных одинаковым сорбентом — силикагелем, для фракционирования мальтенов битумов. В данном случае фракционирование мальтенов проводят за счет изменения состава элюента. Так, на первой колонке, заполненной силикагелем, разделяют масла (насыщенные и ароматические углеводороды) и смолы при пропускании через колонку *n*-гексана и смеси бензола и изопропилового спирта (1:1, об./об.) соответственно. Далее на второй колонке разделяют масла на насыщенные и ароматические углеводороды элюированием *n*-гексаном и бензолом в различных соотношениях.

Помимо использования двух колонок для разделения мальтенов используют вариант сочетания разных сорбентов в одной колонке (по аналогии с методом ASTM D2007). Так в цикле статей [31, 44, 48] комбинация двух сорбентов (силикагель и оксид алюминия), последовательно упакованных в одну хроматографическую колонку, была применена для проведения SARA-анализа нефти и керна при изучении их геохимии и геологии.

Помимо четырех традиционных групп углеводов, выделяемых при классическом SARA-анализе, в публикациях встречаются варианты, направленные на разделение мальтенов на большее количество углеводородных групп [23–26, 34, 49]. Это выполняется для более детального изучения состава нефтяных образцов. В работах [23, 24] показано, что группа смол может быть разделена на две субфракции, условно называемые «смолы 1/смолы полярные» — менее высокомолекулярные полярные соединения и «смолы 2/смолы полиароматические» — более высокомолекулярные полярные соединения. В российской нефтехимической практике [22] уже несколько десятков лет принято разделять смолы на две субфракции в соответствии с типом применяемого элюента: «смолы толуольные/бензольные» (растворитель — толуол/бензол) и «смолы спирто-толуольные/бензольные» [толуол/бензол:изопропанол (1:1, об./об.)]. Кроме фракционирования смол исследователи разрабатывают способы фракционирования ароматических углеводородов в зависимости от числа ароматических колец на моно-, ди- и полиароматические [34, 43].

В отличие от разнообразия вариантов реализации метода жидкостно-адсорбционной хроматографии в части разделения мальтенов для выделения асфальтенов предложено существенно меньшее количество вариантов. Асфальтены обычно выделяют по стандартным методикам, варьируя лишь состав растворителя и массовое/объемное соотношение проба:растворитель. Подбор массового/объемного соотношения между пробой и растворителем осуществляют в основном исходя из предположения: чем ниже вязкость и плотность исследуемого нефтяного образца, тем более низкомолекулярный растворитель должен быть выбран для выделения асфальтенов [17].

Тем не менее встречаются варианты оптимизации условий выделения асфальтенов. В работе [39] авторы предлагают повторно осаждать асфальтены *n*-гептаном из фракции, полученной по традиционной процедуре, для удаления соосажденных смол. Предложено отделять асфальтены от мальтенов различного нефтяного сырья после их осаждения в *n*-алкане с помощью тefлоновых шприцевых фильтров [46, 50].

В работах [32, 51] авторы используют ультразвуковую обработку смеси нефтяного образца (асфальт или сырая нефть) с растворителем для повышения эффективности выделения асфальтенов. Авторы работ [28, 36] рекомендуют выделять асфальтены при пониженной температуре. В работе [28] эксперименты по осаждению асфальтенов сырой нефти избытком *n*-гексана проводили в морозильной камере и остав-

ляли на ночь, в то время как в работе [36] предложен более простой способ — осаждение асфальтенов из сланцевой нефти избытком охлажденного н-гексана. Оба варианта позволяют избежать потерь легколетучих углеводородных компонентов.

Гибкость метода жидкостно-адсорбционной хроматографии по отношению к изменению условий разделения мальтенов наряду с простотой реализации является одной из причин его частого применения для выполнения SARA-анализа. Метод жидкостно-адсорбционной хроматографии часто используется для выделения достаточного количества материалов, в том числе групп углеводородов. Это единственный препаративный метод SARA-анализа, предназначенный для наработки углеводородов различных групп в количестве, пригодном для последующей детальной характеристики с помощью различных инструментальных методов или для их применения в качестве внешних стандартов.

Однако данный метод не лишен недостатков: требует существенных временных затрат на проведение анализа, пробоподготовку образца [улавливание легколетучих соединений и (или) деасфальтизация]; вызывает трудности при попытках автоматизации (подключение системы ввода элюента и детектора); требует высокого расхода элюентов; характеризуется низкой воспроизводимостью и высокой погрешностью.

Тонкослойная (планарная) хроматография

В последние годы для определения группового углеводородного состава нефтяного сырья и нефтепродуктов все большую востребованность приобретает метод тонкослойной хроматографии.

Суть метода тонкослойной хроматографии заключается в разделении и полуколичественном определении требуемых углеводородных групп на поверхности хроматографической пластины, покрытой сорбентом (как правило, силикагелем). Для проведения анализа на линию старта наносят раствор, содержащий анализируемые вещества. Далее пластину погружают в емкость с растворителем, выполняющим роль подвижной фазы. С этого момента возникает фронт подвижной фазы, который под действием капиллярных сил перемещается по слою сорбента. При этом с током элюента-растворителя перемещаются компоненты смеси со скоростью, определяемой их удерживанием за счет сорбции.* Каждый

растворитель, проявляющий селективность к той или иной углеводородной группе, проходит определенное расстояние на пластине, ограничивающееся высотой фронта. Разделение углеводородных групп происходит поэтапно за счет смены растворителя в порядке увеличения его полярности. Таким образом, в результате элюирования по длине пластины на разных высотах фронта концентрируется определенная углеводородная группа.

Метод тонкослойной хроматографии часто сравнивают с методом жидкостно-адсорбционной хроматографии из-за схожего подхода к хроматографическому разделению, основанного на зависимости полярности и степени химического сродства разделяемых компонентов к растворителю. Принципиальным отличием метода жидкостно-адсорбционной хроматографии является то, что в этом случае разделение компонентов осуществляется в нисходящем потоке растворителей под давлением или под действием силы тяжести.

Для количественного определения содержаний углеводородных групп в составе нефтяных образцов в комбинации с методом тонкослойной хроматографии используют в основном УФ-детектор и пламенно-ионизационный детектор. За счет универсальности, высокой чувствительности, широкого линейного динамического диапазона пламенно-ионизационный детектор более часто применяется, чем УФ-детектор.

Метод тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием реализован в виде единственного коммерчески доступного полуавтоматизированного прибора марки IATROSCAN [SES GmbH (Ltd.) Analysesysteme, Германия]. Метод предполагает проведение анализа группового углеводородного состава с применением хроматографических кварцевых стержней с нанесенным сорбентом вместо классической для метода тонкослойной хроматографии хроматографической пластины. Коммерческое название кварцевых стержней — Chromarods, в качестве сорбента на их поверхность нанесен силикагель или оксид алюминия в зависимости от типа стержней. В рамках данного метода разработана одна стандартная методика определения группового углеводородного состава — IP 469,** которая позволяет определять следующие группы: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, полярные I и II. Согласно IP 469 разделение углеводородных групп осуществляют в порядке увеличения их полярности с использованием следующего набора растворителей:

* Аналитическая химия. В 3 т. / Под ред. А. А. Ищенко. Т. 1. Химические методы анализа. М.: Физматлит, 2019. С. 300–303.

** IP 469/01–2006. Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection.

н-гептан, толуол:н-гептан (80:20, об./об.) и дихлорметан:метанол (95:5, об./об.). Под полярными I и II понимают соединения аналогичные, но не идентичные смолам и асфальтенам в соответствии с классификацией SARA-групп. В связи с этим результаты группового углеводородного состава, получаемые в соответствии со стандартной методикой IP 469, несопоставимы с результатами, полученными с применением других методов.

Анализ современной литературы показывает, что метод тонкослойной хроматографии, так же как и жидкостно-адсорбционной хроматографии, развивается в направлении усовершенствования условий разделения для получения более точных результатов. Метод применяют в основном для анализа тяжелого нефтяного сырья (битумы, остатки вакуумной дистилляции), оптимизируя условия разделения углеводородных групп за счет:

— изменения набора элюентов или замены схемы элюирования;

— модификации сорбента, нанесенного на хроматографическую пластину, или использования альтернативных поверхностей разделения — мембран.

Так, в работе [46] проведены исследования группового углеводородного состава мальтенов, полученных из битума, с применением метода тонкослойной хроматографии и модифицированной методики IP 469. Для контроля сопоставимости получаемых результатов групповой состав мальтенов битума параллельно определяли с помощью метода жидкостно-адсорбционной хроматографии в соответствии со стандартной методикой ASTM D4124.* Мальтены для анализа с помощью методов тонкослойной хроматографии и жидкостно-адсорбционной хроматографии предварительно отделяли от асфальтенов. Согласно модифицированной методике тонкослойной хроматографии выделение асфальтенов проводили в избытке н-гептана (1:100, об./об.), после чего их отфильтровывали с помощью шприцевых фильтров (размер пор 0.2 мкм). Показано, что предлагаемый способ позволяет повысить выход асфальтенов на 3–8% по сравнению с результатом, полученным с применением методики ASTM D4124. После выделения асфальтенов из оставшегося раствора мальтенов удаляли н-гептан путем медленного нагревания при 120°C в течение 45 мин в присутствии азота.

Подготовленные мальтены разделяли на группы углеводородов на хроматографической пластине EMD Millipore, представляющей собой алюминиевую под-

ложку с нанесенным силикагелем. Для проведения анализа применяли модифицированную методику IP 469. Модификация состояла в изменении состава элюента для выделения полярных I/смол [дихлорметан:метанол (95:5, об./об.)] за счет увеличения доли метанола до 10 об% для повышения эффективности разделения высокополярных компонентов. Процедура хроматографического разделения в целом соответствовала таковой по стандартной методике (ASTM D4124). Для обнаружения и последующего количественного определения углеводородных групп использовали денситометрию. Полуколичественное сравнение результатов группового углеводородного состава, полученных с применением методов тонкослойной хроматографии и жидкостно-адсорбционной хроматографии, подтверждает возможность использования предлагаемого подхода к определению углеводородного состава битума на основе полярности групп [46]. Авторы работы [52] предложили модификацию методики IP 469 с целью улучшения эффективности разделения углеводородных групп остатков вакуумной дистилляции за счет замены схемы элюирования с прямой на обратную, т. е. пропускание через систему разделения элюентов в порядке понижения их полярности.

Модификация сорбентов широко используется для повышения селективности разделения аналитов. Так, в работе [52] показано, что пропитка поверхности сорбента (силикагель) пластин для тонкослойной хроматографии солью берберина обеспечивает визуализацию всех органических соединений при использовании УФ-детектирования ($\lambda = 365$ нм). В результате на хроматограммах были зафиксированы органические соединения, содержащие алифатические и алициклические группы, а также насыщенные углеводороды, не флуоресцирующие в видимом УФ-диапазоне.

Одним из вариантов модификации сорбента, нанесенного на хроматографическую пластину, является использование органической неподвижной фазы — целлюлозы [53]. Авторами предложено использование данных систем хроматографического разделения в рамках метода высокоэффективной тонкослойной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием для определения группового углеводородного состава битума. Установлено, что использование хроматографической пластины с нанесенной целлюлозой более предпочтительно, чем использование классических пластин для тонкослойной хроматографии на основе силикагеля. Это обусловлено тем, что неподвижная органическая фаза

* ASTM D4124–2001. Standard test method for separation of asphalt into four fractions.

предотвращает проблемы, вызываемые необратимой сорбцией высокополярных молекул (смола и асфальтенов). Таким образом, появляется возможность повышения срока эксплуатации хроматографических пластин.

В публикации [54] исследователями в рамках метода тонкослойной хроматографии для определения группового углеводородного состава сырой нефти предложено использование мембраны из поливинилдифторида (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA, размер пор 0.2 мкм, толщина 175–225 мкм) в качестве хроматографической пластины. Нанесения специальной подвижной фазы на мембрану при этом не требуется, она совместима с различными растворителями, используемыми для хроматографического разделения. В качестве элюентов использовали следующий набор: н-гептан, тетрагидрофуран, ацетон и метанол. Элюирование углеводородных групп проводили в порядке увеличения полярности элюентов. Результаты определения группового состава сырой нефти, полученные на мембранах из поливинилдифторида, сопоставимы с результатами, получаемыми с применением классических хроматографических пластин с нанесенным силикагелем. По мнению авторов, разработанные для метода тонкослойной хроматографии мембраны из поливинилдифторида обладают неоспоримыми преимуществами: устойчивостью к различным растворителям и высокой степенью химического сродства к углеводородам.

Так же как и метод жидкостно-адсорбционной хроматографии, тонкослойная хроматография отличается простотой выполнения анализа и возможностью использования множества комбинаций сорбент-элюент для повышения селективности разделения. При этом безусловными преимуществами метода тонкослойной хроматографии являются экономичность, высокая производительность и экспрессность (в случае использования системы тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием марки IATROSCAN [SES GmbH (Ltd.) Analysesysteme, Германия]), а также возможность анализировать асфальтенсодержащие нефтяные образцы без их предварительной деасфальтизации.

Основным ограничением метода тонкослойной хроматографии для анализа группового углеводородного состава нефтяных образцов является потеря легколетучих углеводородных компонентов и соответственно невозможность анализа низкокипящих нефтепродуктов, а также отсутствие разделения фракций смол и асфальтенов.

Твердофазная экстракция

Привлекательной альтернативой основным хроматографическим методам определения группового углеводородного состава нефтей и нефтепродуктов выступает метод твердофазной экстракции. Метод твердофазной экстракции основан на извлечении целевых соединений из жидких образцов, экстрактов и газообразных образцов путем их адсорбции на малых количествах (от единиц до сотен миллиграммов) адсорбционных материалов. Обычно при анализе методом твердофазной экстракции используются одноразовые картриджи или патроны, заполненные подходящим сорбентом. В общем виде процедура твердофазной экстракции представляет собой следующую последовательность этапов: кондиционирование адсорбента, нанесение пробы, промывка адсорбента, смыв (элюирование) целевых соединений.*

Для кондиционирования адсорбента традиционно используют тот же растворитель, что и для подготовки пробы, либо близкий по свойствам.

Группа исследователей в своей работе [46] с целью определения группового углеводородного состава битума использовала коммерчески доступные картриджи шприцевого типа для твердофазной экстракции, упакованные силикагелем (Supelclean, Sigma-Aldrich, США, размер частиц 45 мкм, удельная поверхность $475 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), в качестве системы разделения. Пробоподготовка образца битума к анализу методом твердофазной экстракции в данном случае аналогична таковой в методе жидкостно-адсорбционной хроматографии и требует предварительного выделения асфальтенов. Далее мальтены битума загружали в картридж с установлением на вакуумный коллектор и последовательно элюировали углеводородные группы с использованием растворителей в порядке увеличения полярности: н-гептан, толуол:н-гептан (20:80, об./об.), дихлорметан:метанол (90:10, об./об.). В соответствии с этим выделяли и собирали следующие элюаты: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды и смолы. Благодаря регулировке скорости потока подвижной фазы за счет вакуума общее время анализа составило 15 мин.

Адаптированная версия подхода к анализу группового углеводородного состава, используемого в работе [46], описана в публикации [55]. Авторы [55] изучали тенденции изменений группового углеводородного состава битумов в ходе старения. Для проведения SARA-анализа битумов методом твердофазной

* Кристиан Г. Аналитическая химия. В 2 т. Т. 2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. С. 121–131.

экстракции применяли аналогичные применяемым в статье [46] коммерчески доступные картриджи для твердофазной экстракции, заполненные силикагелем с другими физическими характеристиками (Thermo Scientific, США, размер частиц 40–60 мкм).

В статье [42] исследователи подтвердили конкурентоспособность твердофазной экстракции как метода анализа группового состава за счет миниатюризации системы разделения. В рамках метода разработана методика, направленная на фракционирование мальтенов битума на следующие группы: насыщенные углеводороды, моно-, ди- и полиароматические углеводороды, смолы. Асфальтены предварительно отделяли от мальтенов избытком *n*-гептана.

Таким образом, твердофазная экстракция представляется весьма перспективным методом для SARA-анализа за счет ряда преимуществ: экспрессность; простота автоматизации; коммерческая доступность одноразовых мини-колонок, упакованных сорбентом до необходимой плотности, что минимизирует проблемы с воспроизводимостью результатов; пониженный расход органических растворителей.

Тем не менее метод не лишен недостатков, к которым следует отнести необходимость предварительной деасфальтизации анализируемого образца и возможность вноса примесей в элюат из материала картриджа (пластик) при использовании полярных/агрессивных органических растворителей.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

В нефтехимии метод высокоэффективной жидкостной хроматографии широко используется для идентификации индивидуальных углеводородов (в том числе высококипящих, $T_{кип} < 400^{\circ}\text{C}$) и определения группового углеводородного состава нефтяных объектов: различных нефтей (в том числе добываемых из нефтеносных песков) и природных битумов.

Принцип, по которому осуществляется разделение углеводородов на группы и их последующее определение, аналогичен традиционному методу жидкостно-адсорбционной хроматографии. Сходство этих двух хроматографических методов заключается также в необходимости проведения деасфальтизации нефтяного образца перед анализом, так как асфальтены необратимо сорбируются на поверхности хроматографических колонок [14, 56]. Характерными отличиями метода высокоэффективной жидкостной хроматографии от вышерассмотренных хроматогра-

фических методов являются: анализ легколетучего нефтяного сырья; автоматизация анализа; изменение направления потока элюента (прямой–обратный) для выделения той или иной углеводородной группы.

Для обнаружения и количественного определения содержания углеводородных групп в рамках метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в основном используют рефрактометрический детектор и УФ-детектор.

Для фракционирования нефтепродуктов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии разработаны стандартные методики [например, ASTM D6379 (аналог — ГОСТ Р 54268–2010, ГОСТ 33912–2016), ASTM D 7419, ASTM D 6591*], предназначенные для анализа группового состава топлив, не содержащих асфальтенов. Для возможности анализа группового углеводородного состава асфальтенсодержащих нефтяных объектов исследователи разрабатывают новые подходы, направленные, главным образом, на совершенствование блока хроматографического разделения [изменение числа и наполнителя (сорбента) колонок], а также условий элюирования (режим, набор элюентов).

Авторы статьи [9] для определения группового углеводородного состава мальтенов сырой нефти используют коммерческую хроматографическую колонку Waters Spherisorb NH₂ (Waters Corporation, США), где в качестве неподвижной фазы выступает силикагель, модифицированный аминпропилом. Кроме того, в исследовании используется более чем один элюент для разделения углеводородных групп (в отличие от стандартных методик высокоэффективной жидкостной хроматографии). Разделение насыщенных углеводородов и ароматических углеводородов

* ASTM D6379–21. Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Aviation Fuels and Petroleum Distillates — High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection.

ГОСТ Р 54268–2010. Топлива авиационные и нефтяные дистилляты. Определение типов ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции.

ГОСТ 33912–2016. Топливо авиационное и нефтяные дистилляты. Определение типов ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектором.

ASTM D 7419–18. Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection.

ASTM D 6591–19. Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates — High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection.

проводили н-гептаном при подаче элюента в прямом направлении. При изменении направления потока подвижной фазы из колонки вымывали полярные соединения (смолы) с применением дихлорметана и хлороформа. Детектирование групп углеводородов осуществляли с помощью рефрактометра и УФ-детектора; количественное содержание углеводородных групп в нефти определяли гравиметрически. На фракционирование малтенов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии затрачивается чуть более 45 мин, однако необходимость деасфальтизации отдельной стадией значительно удлинит и затрудняет процесс SARA-анализа.

Новые возможности в области анализа углеводородных групп методом высокоэффективной жидкостной хроматографии открылись с разработкой К. К. Bissada et al. [57]. Исследователи описали принципиально новый способ SARA-анализа образцов битума и сырой нефти с применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии, который не предусматривает предварительную деасфальтизацию образца. Предложенный способ реализуют в автоматизированном анализаторе, оснащенный двумя последовательно соединенными хроматографическими колонками, именуемыми SARA-1 и SARA-2. В качестве неподвижной фазы используют силикагель со связанными цианогруппами (SARA-1) и чистый силикагель (SARA-2). Данная комбинация сорбентов позволяет повысить эффективность разделения высокополярных соединений и менее полярных углеводородов за счет разной селективности неподвижных фаз. Таким образом, неподвижная фаза колонки SARA-1 удерживает высокополярные соединения (смолы, асфальтены), в то время как неподвижная фаза колонки SARA-2 позволяет удерживать менее полярные ароматические углеводороды. Насыщенные углеводороды не удерживаются ни на одной из применяемых неподвижных фаз. Обратным элюированием выделяют смолы и асфальтены, сорбированные в колонке SARA-1, последовательно повышая полярность растворителей [гексан:хлороформ (94:6, об./об.) — выделение смол, метанол:ацетон:хлороформ (15:15:70, об./об./об.) — элюирование асфальтенов]. При этом поток элюентов направлен в обход колонки SARA-2. На последнем этапе колонку SARA-2 вводят в систему, в то время как SARA-1 — исключают и элюируют ароматические углеводороды хлороформом в режиме обратного элюирования.

Поиск подходов к модификации блока хроматографического разделения высокоэффективной жидкостной хроматографии привел к разработке автоматизированной системы, включающей блок из четырех

хроматографических колонок [58]. А. Karevan et al. [58] для определения группового углеводородного состава битума и тяжелой нефти методом высокоэффективной жидкостной хроматографии предложили следующую разделительную систему:

— защитная колонка PL 1110-1320 (Agilent Technologies, США, фильтрация асфальтенов и отделение их от смол);

— колонка из политетрафторэтилена (осаждение асфальтенов);

— колонка ZORBAX CN (Agilent Technologies, США), заполненная силикагелем со связанными цианогруппами (выделение высокополярных углеводородов — смол);

— колонка ZORBAX RX-SIL (Agilent Technologies, США), заполненная силикагелем (выделение ароматических углеводородов).

Насыщенные углеводороды не удерживаются ни на одной из применяемых неподвижных фаз и вымываются потоком самого неполярного элюента — н-пентана. Удержанные в соответствующих колонках оставшиеся группы соединений последовательно элюируются толуолом. Для количественного определения углеводородных групп в составе битума и тяжелой нефти использовали УФ-детектор.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии является мощным аналитическим инструментом для многих отраслей науки, что обусловлено его высокой точностью, чувствительностью, производительностью и т. д. Преимущества высокоэффективной жидкостной хроматографии перед методом жидкостно-адсорбционной хроматографии неоспоримы: экспрессность, малый расход образца, материалов и реактивов, возможность анализа низкокипящих образцов, совместимость с различными детекторами, возможность определения подгрупп ароматических углеводородов (моно-, би-, три-, полиароматические), высокая воспроизводимость.

Ограничения метода связаны с наличием процедуры установления градуировочной зависимости и сложностью аппаратного оформления (в том числе отсутствие универсального способа детектирования углеводородных групп).

Нетрадиционные методы

Наряду с использованием основных хроматографических методов, описанных выше, и метода твердофазной экстракции для проведения SARA-анализа исследователи сосредотачивают внимание на возможности применения для этой цели других методов или комплексного подхода.

Все чаще встречаются исследования группового углеводородного состава различного нефтяного сырья с помощью методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса или релаксометрии ядерного магнитного резонанса. Под комплексным подходом к определению SARA-групп в составе нефтяных образцов понимают одновременное привлечение нескольких аналитических методов. Комплексный подход часто используется с целью получения для образца информации широкого спектра (надмолекулярный и молекулярный уровень).

В последние годы в области анализа группового углеводородного состава активно развивается и постоянно совершенствуется направление — математическое моделирование на основании данных, получаемых инструментальными методами. В научных работах исследователи позиционируют математический подход перспективным за счет экспрессности, простоты и возможности использования на нефтепродуктах любой природы.

Ниже описаны варианты SARA-анализа с применением нетрадиционных для этой цели подходов.

Двумерная жидкостная хроматография. Метод двумерной жидкостной хроматографии предложен для определения SAR-состава вакуумного остатка (после предварительного осаждения асфальтенов) [4]. Отличительной особенностью метода является наличие двух последовательно соединенных через модулятор хроматографических колонок, заполненных разными неподвижными фазами (колонок первого 1D и второго 2D измерения), за счет чего повышается эффективность разделения.

Так, в работе [4] блок хроматографического разделения образуют две коммерческие обращенно-фазовые хроматографические колонки: бифениловая колонка (BiPh, 1D) Kinetex (Phenomenex, США) и Zorbax RRHD Eclipse PAH (C18, 2D, Agilent Technologies, США). В режиме градиентного элюирования в каждую колонку направляли поток определенного элюента. В первую колонку 1D подавали метанол и тетрагидрофуран, во вторую колонку 2D — метанол и дихлорметан:метанол (90:10, об./об.). Обнаружение и количественное определение углеводородных групп осуществляли с применением УФ-детектора и детектора заряженных аэрозолей.

По результатам проведенных исследований авторы отмечают отсутствие полного разделения хроматографических пиков, соответствующих отдельным углеводородным группам. Наихудшее разделение отмечено в области ароматических углеводородов и смол. Авторы полагают, что повышению эффективности разделения хроматографических пиков может

способствовать оптимизация условий градиентного элюирования. Необходимы дальнейшие исследования в данном направлении.

Комплексный подход (комбинация методов). Примером выбора комплексного подхода к исследованию образца сырой нефти выступает публикация авторов [59]. В работе авторы использовали следующие методы:

— дистилляция, флэш-хроматография, твердофазная экстракция — для фракционирования образца;

— двумерная газовая хроматография–масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электронами, масс-спектрометрия ультравысокого разрешения с «мягкими» методами ионизации — для детального анализа полученных фракций.

Определение группового углеводородного состава сырой нефти проводили методами флэш-хроматографии и твердофазной экстракции с получением шести углеводородных групп. Перед началом хроматографического разделения сырую нефть освобождали от легколетучих углеводородов за счет проведения дистилляции под вакуумом. Конденсат улавливаемых легколетучих углеводородов (группа № 1) собирали в приемную колбу, температуру которой поддерживали до -70°C с использованием сухого льда и ацетона. Нелетучий остаток освобождали от асфальтенов (группа № 2) за счет осаждения избытком *n*-гексана. Оставшиеся мальтены нелетучего остатка подвергали хроматографическому разделению с использованием автоматической колонки для флэш-хроматографии (Combi-flash Rf 200, Teledyne Isco, Inc., США). Количественное определение полученных углеводородных групп осуществляли за счет совмещенных с колонкой детектора испарительного светорассеяния и УФ-детектора. Для разделения мальтенов через колонку пропускали последовательно в порядке увеличения полярности три элюента: *n*-гексан, дихлорметан и изопропанол. Собранные в соответствии с этим элюаты углеводородных групп имели следующие наименования: группа № 3, группа № 5 и группа № 6 соответственно. Группа № 4 была получена дополнительно из группы № 3 в результате использования метода твердофазной экстракции.

Далее полученные углеводородные группы № 1–6 исследовали с помощью методов инструментального анализа с определением индивидуального углеводородного состава каждой группы и их средней молекулярной массы. Установлено, что группа № 1 — легколетучие углеводороды — содержит в своем составе легколетучие насыщенные углеводороды и легколетучие ароматические углеводороды. Группа № 3 — высококипящие насыщенные углеводороды —

представлена линейными, циклическими, разветвленными углеводородами. Группа № 4 — ароматические углеводороды — преимущественно состоит из алкилароматических соединений. Группа № 5 — гетероароматические соединения — в основном содержит ароматические соединения. Группа № 6 — полярные соединения — содержит неароматические полярные соединения. Группа № 2 — асфальтены — сочетает в себе ароматические и гетероароматические соединения [59].

Комплексный подход способствует формированию у исследователей более точного и полного представления о характеристиках нефтяного объекта. Следует отметить, что такого рода «пробоподготовка» нефтяного образца перед проведением анализа методом масс-спектрометрии благоприятно влияет на эффективность ионизации компонентов [60]. Непосредственно для SARA-анализа нефти метод газовой хроматографии/масс-спектрометрии не применяется, но остается незаменимым инструментом для детальной характеристики ее компонентов. В обзоре [61] отмечен рост числа работ, направленных на определение характеристик отдельных компонентов нефти (полярных и неполярных) масс-спектрометрическими методами с различными способами ионизации. Результатом расширенного анализа отдельных компонентов нефти является колоссальный массив данных, правильная интерпретация которого приведет к получению полной характеристики исходного нефтяного образца. Однако для этой цели требуется универсальная методологическая основа, позволяющая проводить однозначную интерпретацию совокупности получаемых разными масс-спектрометрическими методами результатов. В настоящее время такой методологии, сочетающей в себе особенности методов разделения отдельных компонентов нефти и масс-спектрометрических методик их анализа, не разработано. Несмотря на эту сложную задачу, исследования в данном направлении продолжают [61].

Ядерный магнитный резонанс. Явление ядерного магнитного резонанса складывается из двух взаимосвязанных этапов — поглощения и релаксации поглощенной энергии радиочастотного поля. Поэтому в первом приближении методы, основанные на явлении ядерного магнитного резонанса, делятся на:

— спектроскопию ядерного магнитного резонанса/ядерно-магнитный резонанс высокого разрешения (базовая частота для протонов составляет около 100 МГц), использующий преимущественно процесс поглощения радиочастотной энергии магнитными ядрами;

— релаксометрию ядерного магнитного резонанса/импульсный ядерно-магнитный резонанс низкого разрешения (резонансные частоты для протонов не превышают 42.5 МГц), использующий преимущественно процесс возврата (релаксации) ядерных моментов (спинов) в нормальное состояние.

Метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса является фундаментальным методом качественного и количественного определения структурных характеристик нефтяных образцов и сложных смесей на молекулярном уровне [29, 62]. Неоспоримым преимуществом метода является возможность одновременного исследования нескольких компонентов смеси с помощью одного спектра и оценки относительного количества алифатических и ароматических структур в ее составе.

Авторы работы [63] показали перспективы применения протонной спектроскопии ядерного магнитного резонанса для детальной характеристики образца битума, его мальтенов и асфальтенов. После сравнительной оценки результатов, полученных методом тонкослойной хроматографии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса, авторы пришли к выводу, что метод протонной спектроскопии ядерного магнитного резонанса отличается большей информативностью, чем используемый метод тонкослойной хроматографии.

В последние годы все большее применение находит ядерно-магнитный резонанс низкого разрешения, основанный на анализе процесса излучения (релаксации) полученной избыточной энергии (по мере возврата ансамбля магнитных ядер к равновесию).

С применением метода релаксометрии ядерного магнитного резонанса на примере тяжелой нефти предложен способ определения группового углеводородного состава *in situ* [64, 65]. Исследование SARA-состава тяжелой нефти проводили с применением релаксометра Протон 20М (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия, резонансная частота протонов составляет 20 МГц). Для проведения анализа была создана специальная программа управления, которая позволяет проводить ряд манипуляций:

— автоматически настраивать релаксометр на резонансные условия;

— измерять полную кривую сигнала свободной индукции (ССИ);

— измерять амплитуды эхо-сигналов в импульсной последовательности Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КМПГ);

— выполнять совместную обработку экспериментальных данных.

Данный метод позволяет измерять амплитуды сигналов ядерного магнитного резонанса и времена релаксации T_2 протонов всех групповых компонентов, входящих в состав тяжелой нефти *in situ* (в том числе асфальтены).

Основное влияние на релаксацию протонов в тяжелой нефти определяется дипольным взаимодействием протонов со стабильными радикалами, расположенными на молекулах асфальтенов и являющимися парамагнитными центрами. Воздействие этих центров на протоны насыщенных и ароматических соединений передается через спин-спиновые системы смол со скоростями, зависящими от размеров молекул и локальной вязкости. Молекулы фракций не распределены равномерно между собой, как в идеальном растворе, а образуют связанные в объеме микрофазы, настолько медленно обменивающиеся между собой частицами, что их времена релаксации не перекрываются. Амплитуды сигналов ЯМР характеризуют содержание этих фракций в образце, а времена релаксации определяются подвижностью молекул и динамикой их обмена между фракциями. Предложенный способ позволяет определить следующие группы углеводов:

- твердые асфальтены (кристаллические и аморфные),
- смолы (высокой и низкой плотности),
- ароматические соединения,
- насыщенные соединения.

В работе [66] для оценки группового состава нефти и газовых конденсатов также использовали релаксометр (релаксометр МСТ-05, ООО «Магнитные системы и технологии», Россия, рабочая частота 2.2 МГц). Результаты, полученные с помощью метода релаксометрии ядерного магнитного резонанса, отличаются от результатов, полученных методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (для образцов с $T_{\text{кип}} \geq 200^\circ\text{C}$) и инфракрасной спектрометрии (для образцов с $T_{\text{кип}} \leq 200^\circ\text{C}$), не более чем на 5%. Однако следует отметить, что из-за перекрывания спектров времен поперечной релаксации углеводородных групп относительное содержание смолисто-асфальтеновых соединений по данным ядерного магнитного резонанса определяется с большей точностью, нежели насыщенных и ароматических фракций. При повышении температуры испытаний погрешность определения группового углеводородного состава возрастает.

Математическое моделирование. С применением математического моделирования на основании данных, полученных методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса, авторы работы [29] пред-

ложили вариант прогнозирования потенциального группового углеводородного состава сырых нефтей в зависимости от факторов ароматичности молекул. Экспериментальную часть работы, ставшую фундаментом для проведения моделирования, осуществляли с применением двух методов: жидкостно-адсорбционной хроматографии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. С использованием метода жидкостно-адсорбционной хроматографии определяли групповой состав сырых нефтей, методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (^1H и ^{13}C) получали химическую характеристику сырых нефтей. Затем при помощи математического моделирования в программном обеспечении MATLAB разрабатывали варианты корреляций, позволяющих в последующем прогнозировать результаты SARA-анализа других объектов.

Помимо использования данных химического анализа нефтяного объекта, получаемых методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса, для математического моделирования могут быть использованы значения его физических характеристик. Известен способ моделирования и расчета группового углеводородного состава объекта испытаний, основанный на данных о плотности (d), показателе преломления (n) и средней молекулярной массе (M), сокращенно — $n-d-M$ анализ. В работе [67] исследователи предлагают способ количественной оценки SARA-групп вакуумных остатков, заключающийся в моделировании на основе литературных данных о плотности, вязкости и коксумости вакуумных остатков. По имеющимся данным исследователи разработали модель мультилинейной регрессии, представляющую собой набор корреляций между прогнозируемыми количественными значениями SARA-групп и таковыми, полученными экспериментально (согласно литературным данным). В рамках модели непосредственно были получены результаты по содержанию насыщенных углеводородов и асфальтенов в составе вакуумных остатков. Результаты по содержанию ароматических углеводородов и смол получали косвенным путем.

Предположительно, варианты расчетов, полученные в рамках данного способа, имеют потенциал на дальнейшее развитие, а также позволяют ускорить и удешевить процесс определения группового углеводородного состава нефтяного сырья.

Наряду с моделью мультилинейной регрессии разработан экспрессный метод прогнозирования результатов SARA-анализа, основанный на гибридных регрессионных моделях [68]. Этот подход подразумевает проведение математического моделирова-

ния на основании данных, полученных методом инфракрасной спектроскопии с неполным внутренним отражением и Фурье-преобразованием. В качестве вспомогательного метода сравнения спрогнозированных данных и реальных экспериментальных данных о распределении SARA-групп использовали метод жидкостно-адсорбционной хроматографии (ASTM D4124*). Апробация предлагаемого подхода выполнена на примере образцов сырых нефтей различных иранских нефтяных месторождений. Сопоставление спрогнозированных и экспериментально полученных результатов анализа группового углеводородного состава объектов испытаний показало высокую точность предлагаемого подхода.

Гибридный метод, ориентированный на прогнозирование результатов распределения SARA-групп в составе нефтяных объектов на основании данных об оптических параметрах: самогашении (K), экстинкции (α) и пиковой концентрации (C_p), получаемых с помощью метода лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии, описан в статье [69]. Метод лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии основан на модифицированном методе Бира–Ламберта, предполагает использование денситометрии растворителем для упрощения и ускорения оценки результатов распределения SARA-групп нефтяного образца. В качестве вспомогательного метода сравнения спрогнозированных данных и реальных экспериментальных данных о распределении SARA-групп использовали метод жидкостно-адсорбционной хроматографии (ASTM D4124). Гибридный метод, примененный к результатам (оптическим параметрам) метода лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии, позволяет получить соотношения для прогнозирования количественных результатов анализа группового состава. Сопоставление спрогнозированных и экспериментально полученных результатов анализа группового углеводородного состава нефтяного образца продемонстрировало:

— расчетные результаты содержаний высокополярных групп (смола и асфальтенов) отличаются от экспериментально полученных значений для этих же групп не более чем на 5%;

— расчетные результаты содержаний остальных групп (насыщенных и ароматических углеводородов) отличаются от экспериментально полученных значений для этих же групп на 10–23%;

— расчетные результаты содержаний высокополярных групп (смола и асфальтенов) характеризуются

большей точностью, чем спрогнозированные результаты содержаний групп насыщенных и ароматических углеводородов.

Несмотря на тот факт, что для получения исходных экспериментальных данных с целью моделирования SARA-состава нефтей может потребоваться предварительное исследование (например, инфракрасная спектроскопия с неполным внутренним отражением и Фурье-преобразованием), математический подход представляется весьма перспективным за счет экспрессности и возможности применения для любых нефтяных образцов.

Заключение

Совершенствование методов SARA-анализа нефтяного сырья не теряет своей актуальности. В современной исследовательской практике используются различные подходы к определению группового углеводородного состава нефтепродуктов и сырых нефтей, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками.

Основными методами определения SARA-состава нефтей и нефтепродуктов традиционно остаются хроматографические. Тем не менее некоторые из предложенных вариантов SARA-анализа с применением других методов представляются весьма перспективными.

Применение комплексных подходов дает возможность получать более детальную и точную информацию об объекте исследований.

Метод твердофазной экстракции позволяет минимизировать расход растворителей и автоматизировать процесс фракционирования нефти и может рассматриваться как достойный конкурент методу жидкостно-адсорбционной хроматографии.

Математическое моделирование применимо к образцам любого происхождения и физико-химических свойств (от легких газовых конденсатов до тяжелого нефтяного сырья) и позволяет ускорить и удешевить способы определения группового углеводородного состава нефтяного сырья при наличии исходных данных. Таким образом, при условии накопления колоссального массива данных по анализу нефтей и нефтепродуктов с различными характеристиками математическое моделирование может стать передовым методом SARA-анализа нефтяного сырья в будущем.

Развитие нетрадиционных для SARA-анализа методов в направлении получения информации о групповом углеводородном составе нефти и нефтепродуктов показывает неослабевающий интерес исследователей к удешевлению и упрощению подходов к анализу.

* ASTM D4124–2001. Standard test method for separation of asphalt into four fractions.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Савонина Елена Юрьевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7570-4764>

Панюкова Дарья Игоревна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6847-0162>

Список литературы

- [1] *Minale M., Merola M. C., Carotenuto C.* Effect of solvents on the microstructure aggregation of a heavy crude oil // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 177. P. 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.016>
- [2] *Qian K.* Molecular characterization of heavy petroleum by mass spectrometry and related techniques // *Energ. Fuel.* 2021. V. 35. N 22. P. 18008–18018. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01783>
- [3] *Doherty R., Rezaee S., Enayat S., Tavakkoli M., Vargas F. M.* Crude oil and asphaltene characterization // *Asphaltene deposition: Fundamentals, prediction, prevention, and remediation* / Ed. F. M. Vargas, M. Tavakkoli. Boca Raton: CRC Press, 2018. P. 15–73. <https://doi.org/10.1201/9781315268866>
- [4] *van Beek F. T., Edam R., Pirok B. W. J., Genuit W. J. L., Schoenmakers P. J.* Comprehensive two-dimensional liquid chromatography of heavy oil // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1564. P. 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.06.001>
- [5] *Park J. W., Cho Y., Son S., Kim S., Lee K. B.* Characterization and structural classification of heteroatom components of vacuum-residue-derived asphaltene using APPI (+) FT-ICR mass spectrometry // *Energ. Fuel.* 2021. V. 35. P. 13756–13765. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01802>
- [6] *Shang H., Yue Y., Zhang J., Wang J., Shi Q., Zhang W., Omar S., Liu L.* Effect of microwave irradiation on the viscosity of crude oil: A view at the molecular level // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 170. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.021>
- [7] *Borisov D. N., Milordov D. V., Yakubova S. G., Yakubov M. R.* Experimental study of the effect composite solvent and asphaltene contents on efficiency of heavy oil recovery processes at injection of light hydrocarbons // *Recent insights in petroleum science and engineering* / Ed. M. Zoveidavianpoor. London: IntechOpen Ltd, 2018. P. 229–247. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72673>
- [8] *Мухаматдинов И. И., Вахин А. В., Ситнов С. А., Хайдарова А. Р., Зарипова Р. Д., Гарифуллина Э. И., Катнов В. Е., Степин С. Н.* Внутрипластовое преобразование тяжелой нефти под влиянием смешанных оксидов железа (II, III) // *ХТТМ.* 2018. Т. 54. № 5. С. 33–37. <https://www.elibrary.ru/mfsvml> [*Mukhamatdinov I. I., Vakhin A. V., Sitnov S. A., Khaidarova A. R., Zaripova R. D., Garifullina E. I., Katnov V. E., Stepin S. N.* Intraformation transformation of heavy oil by mixed Fe (II, III) oxides // *Chem. Tech. Fuels Oil.* 2018. V. 54. N 5. P. 574–580. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0962-3>].
- [9] *Cevada E., Roos K., Alvarez F., Carlotti S., Vazquez F.* High molar mass polyethers as defoamers of heavy crude oil // *Fuel.* 2018. V. 221. P. 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.136>
- [10] *Wang T., Wang J., Meng X., Chu G., Liu Ch.* The low temperature oxidation characteristics of SARA fractions in air flooding process // *Pet. Sci. Technol.* 2018. V. 36. N 15. P. 1–6. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1463255>
- [11] *Salehi R., Ehsani M. R., Behbahani T. J.* Экспериментальное исследование и моделирование осаждения парафинов в трубопроводах, основанное на анализе содержания асфальтенов в нефти // *Петролеомика.* 2021. Т. 1. № 1. С. 116–126. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010119> [*Salehi R., Ehsani M. R., Behbahani T. J.* A new experimental and modeling investigation of wax precipitation in pipelines based on asphaltene content // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 5. P. 631–639. <https://doi.org/10.1134/S0965544121030051>].
- [12] *Yang Ch., Xie J., Wu Sh., Amirkhanian S., Zhou X., Ye Q., Hu R., Yang D.* Investigation of physicochemical and rheological properties of SARA components separated from bitumen // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 235. 117437. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117437>
- [13] *Ding W., Hou D., Gan J., Wu P., Zhang M., George S. C.* Palaeovegetation variation in response to the late Oligocene-early Miocene East Asian summer monsoon in the Ying-Qiong Basin, South China Sea // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.* 2021. V. 567. ID 110205. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.110205>
- [14] *Garaniya V., McWilliam D., Goldsworthy L., Ghiji M.* Extensive chemical characterization of a heavy fuel oil // *Fuel.* 2018. V. 227. P. 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.094>
- [15] *Corbett L. W.* Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric

- characterization // *Anal. Chem.* 1969. V. 41. N 4. P. 576–579. <https://doi.org/10.1021/ac60273a004>
- [16] Jewell D. M., Weber J. H., Bunger J. W., Plancher H., Latham D. R. Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates // *Anal. Chem.* 1972. V. 44. N 8. P. 1391–1395. <https://doi.org/10.1021/ac60316a003>
- [17] Hsu Ch. S., Robinson P. R. Petroleum science and technology. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. P. 62–64. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16275-7>
- [18] Rezaee S., Doherty R., Tavakkoli M., Vargas F. M. Improved chromatographic technique for crude oil maltene fractionation // *Energ. Fuel.* 2019. V. 33. P. 708–713. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03328>
- [19] Hasanvand M., Shadadeh M., Ahmadi M. A. Asphaltene modeling by SARA test results, an introduction of simple and accurate empirical model // *Petrol. Coal.* 2018. V. 60. N 5. P. 832–841. https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2018/08/PC_4_2018_Shadadeh_52cor1.pdf (13.10.2023)
- [20] Luz M. S., Oliveira P. V. Non-chromatographic method for separation and determination of Fe, Ni and V porphyrins in crude oil // *Talanta.* 2019. V. 199. P. 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.096>
- [21] Кашанова Л. А., Марушкин А. Б., Сидоров Г. М., Латшин И. Г., Пручай В. С. Метрологическое обеспечение метода определения группового химического состава карбоновой нефти на хроматографе «Градиент-М» // *Башкир. хим. журн.* 2018. Т. 25. № 3. С. 84–85. <https://doi.org/10.17122/bcj-2018-3-84-85>
- [22] Якубова С. Г., Абилова Г. Р., Тазеева Э. Г., Борисова Ю. Ю., Милордов Д. В., Тазеев Д. И., Миронов Н. А., Якубов М. Р. Распределение ванадия и никеля при последовательном адсорбционно-хроматографическом и экстракционном фракционировании смол тяжелых нефтей // *Петролеумика.* 2021. Т. 1. № 1. С. 42–48. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010041>
[Yakubova S. G., Abilova G. R., Tazeeva E. G., Borisova Yu. Yu., Milordov D. V., Tazeev D. I., Mironov N. A., Yakubov M. R. Distribution of vanadium and nickel during sequential fractionation of heavy crude oil resins by adsorption chromatographic separation and extraction // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 5. P. 561–567. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060049>]
- [23] Farmani Z., Schrader W. A. Detailed look at the saturate fractions of different crude oils using direct analysis by ultrahigh resolution mass spectrometry (UHRMS) // *Energies.* 2019. V. 12. ID 3455. <https://doi.org/10.3390/en12183455>
- [24] Santos J. M., Vetere A., Wisniewski A., Eberlin M. N., Schrader W. Modified SARA method to unravel the complexity of resin fraction(s) in crude oil // *Energ. Fuel.* 2020. V. 34. N 12. P. 16006–16013. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02833>
- [25] Santos J. M., Vetere A., Wisniewski Jr. A., Eberlin M. N., Schrader W. Comparing crude oils with different API gravities on a molecular level using mass spectrometric analysis. Part 2: Resins and asphaltenes // *Energies.* 2018. V. 11. ID 2767. <https://doi.org/10.3390/en11102767>
- [26] Vetere A., Profrock D., Schrader W. Qualitative and quantitative evaluation of sulfur-containing compound types in heavy crude oil and its fractions // *Energ. Fuel.* 2021. V. 35. P. 8723–8732. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00491>
- [27] Akinola A. S., Adebisi F. M., Santoro A., Mastrolitti S. Study of resin fraction of Nigerian crude oil using spectroscopic/spectrometric analytical techniques // *Petrol. Sci. Technol.* 2018. V. 36. N 6. P. 429–436. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1425720>
- [28] Cheng X., Hou D., Xu Ch. The effect of biodegradation on adamantanes in reservoir crude oils from the Bohai Bay Basin, China // *Org. Geochem.* 2018. V. 123. P. 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.06.008>
- [29] Kok M. V., Varfolomeev M. A., Nurgaliev D. K. Determination of SARA fractions of crude oils by NMR technique // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 179. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.026>
- [30] Rezaee S., Tavakkoli M., Doherty R., Vargas F. M. A new experimental method for a fast and reliable quantification of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in crude oils // *Petrol. Sci. Technol.* 2020. V. 38. N 21. P. 955–961. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1790598>
- [31] Kotarba M. J., Bilkiewicz E., Jurek K., Wieclaw D., Machowski G. Origin, migration and secondary processes of oil and natural gas in the western part of the Polish Outer Carpathians: Geochemical and geological approach // *Int. J. Earth Sci.* 2021. V. 110. P. 1653–1679. <https://doi.org/10.1007/s00531-021-02035-7>
- [32] Alves C. A., Yanes J. F. R., Feitosa F. X., de Sant'Ana H. B. Influence of asphaltenes and resins on water/model oil interfacial tension and emulsion behavior: Comparison of extracted fractions from crude oils with different asphaltene stability // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2022. V. 208. Part E. ID 109268. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109268>
- [33] Milordov D. V., Abilova G. R., Yakubova S. G., Tazeeva E. G., Manaure D. A. Comparative analysis of composition and solubility of asphaltens from heavy oils of different oil fields // *Petrol. Sci. Technol.* 2020. V. 38. N 4. P. 405–410. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1702684>

- [34] *Katano K., Teratani Sh., Suzuki T., Tanaka R., Kato H., Norinaga K.* Comprehensive compositional analysis of heavy oil using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and a new data analysis protocol // *Energ. Fuel.* 2021. V. 35. N 17. P. 13687–13699.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01429>
- [35] *Al-Muntaser A. A., Varfolomeev M. A., Suwaid M. A., Yuan Ch., Chemodanov A. E., Feoktistov D. A., Rakhmatullin I. Z., Abbas M., Dominguez-Alvarez E., Akhmadiyarov A. A., Klochkov V. V., Amerkhanov M. I.* Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2020. V. 184. ID 106592.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106592>
- [36] *Zhang H., Huang H., Yin M.* Investigation on oil physical states of hybrid shale oil system: A case study on cretaceous second white speckled shale formation from Highwood river outcrop, Southern Alberta // *Minerals.* 2022. V. 12. N 7. P. 802.
<https://doi.org/10.3390/min12070802>
- [37] *Насырова З. Р., Каюкова Г. П., Вахин А. В., Гареев Б. И., Ескин А. А.* Процессы преобразования высокоуглеродистых компонентов органического вещества доманиковой породы в суб- и сверхкритическом водном флюиде // *Петролеумика.* 2021. Т. 1. № 1. С. 91–107.
<https://doi.org/10.1134/S2782385721010090>
[*Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Vakhin A. V., Gareev B. I., Eskin A. A.* Transformation of carbon-rich organic components of a domanik rock in sub- and supercritical aqueous fluids // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 5. P. 608–623.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121060062>].
- [38] *Zhang K., Liu R., Ding W., Li L., Liu Zh.* The influence of Early Cretaceous paleoclimate warming event on sedimentary environment evolution and organic matter sources in Yin'e Basin: Evidence from petrology and molecular geochemistry // *Int. J. Coal Geol.* 2022. V. 254. ID 103972.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.103972>
- [39] *Akmaz S., Alpak A. C., Haktanir M., Yasar M.* Comparison of molecular properties of saturate and aromatic fractions of Turkish and Iraqi crude oil residues // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2020. V. 195. ID 107923.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107923>
- [40] *Zhu Y., Tian F., Liu Y., Cui L., Dan Y., Du Ch., Li D.* Comparison of the composition and structure for coal-derived and petroleum heavy subfraction by an improved separation method // *Fuel.* 2021. V. 292. ID 120362.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120362>
- [41] *Okhotnikova E. S., Ganeeva Yu. M., Frolov I. N., Firsin A. A., Yusupova T. N.* Assessing the structure of recycled polyethylene-modified bitumen using the calorimetry method // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 138. P. 1243–1249.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08172-1>
- [42] *Schwettmann K., Hohne Ph., Stephan D.* Comparison of column chromatography and solid-phase extraction on virgin and aged bituminous maltene phases // *Mater. Struct.* 2022. V. 55. N 242. P. 1–17.
<https://doi.org/10.1617/s11527-022-02079-4>
- [43] *Qu X., Fan Z., Li T., Hong B., Zhang Y., Wei J., Wang D., Oeser M.* Understanding of asphalt chemistry based on the six-fraction method // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 311. ID 125241.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125241>
- [44] *Zakrzewski A., Kosakowski P., Waliczek M., Kowalski A.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in Middle Jurassic sediments of the Polish Basin provide evidence for high-temperature palaeo-wildfires // *Org. Geochem.* 2020. V. 145. ID 104037.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104037>
- [45] *Grohmann S., Fietz S.W., Littke R., Daher S. B., Romero-Sarmiento M. F., Nader F. H., Baudin F.* Source rock characterization of mesozoic to cenozoic organic matter rich marls and shales of the Eratosthenes Seamount, Eastern Mediterranean Sea // *Oil Gas Sci. Technol.* 2018. V. 73. ID 49.
<https://doi.org/10.2516/ogst/2018036>
- [46] *Sakib N., Bhasin A.* Measuring polarity-based distributions (SARA) of bitumen using simplified chromatographic techniques // *Int. J. Pavement Eng.* 2019. V. 20. N 12. P. 1371–1384.
<https://doi.org/10.1080/10298436.2018.1428972>
- [47] *Шейкина М. А.* Применение метода жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением для определения группового углеводородного состава высоковязких масляных фракций // *Централ. науч. вестн.* 2018. Т. 3. № 13. С. 25–26.
<https://www.elibrary.ru/xtfeix>
- [48] *Wieclaw D., Bilkiewicz E., Kotarba M. J., Lillis P. G., Dziadzio P. S., Kowalski A., Kmiecik N., Romanowski T., Jurek K.* Origin and secondary processes petroleum in the eastern part of the Polish Outer Carpathians // *Int. J. Earth Sci.* 2020. V. 109. P. 63–99.
<https://doi.org/10.1007/s00531-019-01790-y>
- [49] *Vale M. G. R., Silva M. M., Damin I. C. F., Filho P. J. S., Welz B.* Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes // *Talanta.* 2008. V. 74. P. 1385–1391.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.009>
- [50] *Oslil L. N., Shalaby M. R., Islam M. A., Kalaitzidis S., Damoulianou M. E., Karim N. K., Tsikouras B., Pasadakis N.* Organic matter characteristics and hydrocarbon generating potential of the Miocene Belait Formation, Brunei-Muara district, Brunei

- Darussalam // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2022. V. 208. ID 109503.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109503>
- [51] Wang T., Wang J., Hou X., Xiao F. Effects of SARA fractions on low temperature properties of asphalt binders // *Road Mater. Pavement Des.* 2019. V. 22. N 3. P. 539–556.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1628803>
- [52] Wojewódka D., Dygula P., Przyjazny A., Kamiński M. Improved conditions for analysis of the group composition of asphaltenes and asphaltenes-containing materials by TLC as a pilot separation technique and TLC-FID as a quantitative analysis method with stepwise development of the chromatogram // *SSRN*. 2022. Preprint.
<http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4169533>
- [53] Lacroix-Andrivet O., Hubert-Roux M., Siqueira A. L. M., Bai Y., Afonso C. Comparison of silica and cellulose stationary phases to analyze bitumen by high-performance thin-layer chromatography coupled to laser desorption ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energ. Fuel*. 2020. V. 34. N 8. P. 9296–9303.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00709>
- [54] Ferrer F. M., Bailey J. V. Planar chromatography and immunodetection of hydrocarbons on polyvinylidene difluoride membranes // *J. Sep. Sci.* 2021. V. 44. P. 3654–3664. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100337>
- [55] Mirwald J., Werkovits S., Camargo I., Maschauer D., Hofko B., Grothe H. Understanding bitumen ageing by investigation of its polarity fractions // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 250. ID 118809.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118809>
- [56] van Herwerden D., Pirok B. W. J., Schoenmakers P. J. Liquid chromatography: Applications for the oil and gas industry // *Analytical techniques in the oil and gas industry for environmental monitoring* / Eds M. N. Dunkle, W. L. Winniford. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2020. P. 225–258.
<https://doi.org/10.1002/9781119523314.ch5>
- [57] Bissada K. K., Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) // *Org. Geochem.* 2016. V. 95. P. 21–28.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.007>
- [58] Karevan A., Zirrahi M., Hassanzadeh H. Standardized high-performance liquid chromatography to replace conventional methods for determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltene (SARA) fractions // *ACS Omega*. 2022. N 7. P. 18897–18903.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01880>
- [59] Yerabolu R., Kotha R. R., Niyonsaba E., Dong X., Manheim J. M., Kong J., Riedeman J. S., Romanczyk M., Johnston C. T., Kilaz G., Kenttamaa H. I. Molecular profiling of crude oil by using distillation precipitation fractionation mass spectrometry (DPF-MS) // *Fuel*. 2018. V. 234. P. 492–501. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.028>
- [60] Qian K. Molecular characterization of heavy petroleum by mass spectrometry and related techniques // *Energ. Fuel*. 2021. V. 35. N 22. P. 18008–18018.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01783>
- [61] Борисов Р. С., Куликова Л. Н., Заикин В. Г. Масс-спектрометрия в химии нефти (петролеомика) (обзор) // *Петролеомика*. 2019 [Borisov R. S., Kulikova L. N., Zaikin V. G. Mass spectrometry in petroleum chemistry (petroleomics) (review) // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 10. P. 1055–1076.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119100025>].
- [62] Манауре Д. А., Фахреева А. В., Волошин А. И., Гусаков В. Н., Якубова С. Г., Докичев В. А. Состав нефти месторождения Варадеро (Куба) по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии // *Башкир. хим. журн.* 2019. Т. 26. № 2. С. 55–60.
<https://doi.org/10.17122/bcj-2019-2-55-60>
<https://www.elibrary.ru/bancts>
- [63] Oliviero C., Caputo P., De Luca G., Maiuolo L., Eskandarsefat Sh., Sangiorgi C. ¹H-NMR spectroscopy: A possible approach to advanced bitumen characterization for industrial and paving applications // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. N 2. ID 229.
<https://doi.org/10.3390/app8020229>
- [64] Волков В. Я., Сахаров Б. В., Хасанова Н. М., Нургалиев Д. К. Анализ компонентного состава и свойств тяжелых нефтей in situ методом ЯМР релаксации в низких магнитных полях // *Георесурсы*. 2018. Т. 20. № 4. С. 308–323.
<https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.308-323>
[Volkov V. Ya., Sakharov B. V., Khasanova N. M., Nurgaliev D. K. Analysis of the composition and properties of heavy oils in situ by low field NMR relaxation method // *Georesources*. 2018. V. 20. N 4. P. 308–323.
<https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.308-323>].
- [65] Volkov V. Y., Al-Muntaser A. A., Varfolomeev M. A., Khasanova N. M., Sakharov B. V., Suwaid M. A., Djimasbe R., Galeev R. I., Nurgaliev D. K. Low-field NMR-relaxometry as fast and simple technique for in-situ determination of SARA-composition of crude oils // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2021. V. 196. ID 107990.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107990>
- [66] Шумскайте М. Й., Бурухина А. И., Чернова Е. С., Глинских В. Н., Фурсенко Е. А. Групповой состав нефти по данным ЯМР-релаксометрии и его сопоставление с результатами жидкостной хроматографии и ИК-спектрометрии // *Геофиз. технологии*. 2019. № 3. С. 13–21.
<https://doi.org/10.18303/2619-1563-2019-3-13>

- [67] *Samie M. S., Mortaheb H. R.* Novel correlations for prediction of SARA contents of vacuum residues // *Fuel*. 2021. V. 305. ID 121609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121609>
- [68] *Mohammadi M., Khorrami M.K., Vatani A., Ghasebzadeh H., Vatanparast H., Bahramian A., Fallah A.* Genetic algorithm based support vector machine regression for prediction of SARA analysis in crude oil samples using ATR-FTIR spectroscopy // *Spectrochim. Acta A*. 2021. V. 245. ID 18945. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118945>
- [69] *Ahmadinouri F., Parvin P., Rabbani A. R.* Assessment of asphaltene and resin fractions in crude oil using laser-induced fluorescence spectroscopy based on modified Beer-Lambert (LIFS-MBL) // *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr.* 2023. V.304. ID 123314. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123314>
-