

УДК 665.613+617:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2025/2/4660
Шифр специальности ВАК: 1.4.12

Структурно-групповой состав и коллоидная стабильность синтетических асфальтеноподобных азотистых оснований

Д.С. Корнеев✉

Югорский государственный университет, Россия, г. Ханты-Мансийск

✉korneevds90@mail.ru

Аннотация. Актуальность работы обусловлена необходимостью установления селективного влияния отдельных параметров структуры и гетероатомных функциональных групп в структуре асфальтеновых молекул на процессы их агрегации для разработки эффективных способов предотвращения осадкообразования в технологическом оборудовании на стадиях добычи, транспорта и переработки тяжелого углеводородного сырья. **Цель:** установить влияние структурно-группового состава, концентрации основного азота в асфальтеновых веществах на их коллоидную стабильность. **Объекты:** тяжелая нефть Республики Татарстан (плотность при 20 °С – 940,0 кг/м³; вязкость при 20 °С – 742,9 сСт), модельные нефтяные системы с содержанием основного азота 1, 2, 3 мас. %, асфальтены исходной и модельных нефтяных систем и продуктов их термоллиза. **Методы:** жидкостная адсорбционная хроматография, потенциометрическое титрование, элементный анализ, криоскопия в нафталине, спектроскопия ЯМР ¹H, структурно-групповой анализ, спектрофотометрия в видимой области. **Результаты.** Получены синтетические асфальтеноподобные азотистые основания посредством термоллиза модельных нефтяных систем с различным содержанием основного азота (хинолина) при температуре 400 °С в течение 4 часов. В процессе термоллиза модельных нефтяных систем в молекулярную структуру синтетических асфальтеноподобных веществ дополнительно встраивается 0,3–0,8 мас. % основного азота. Молекулярная масса синтетических асфальтеноподобных веществ в два раза ниже относительно асфальтенов исходной нефти. С увеличением в синтетических асфальтеноподобных веществах основного азота возрастает фактор ароматичности на 2–3 % со снижением доли парафинового углерода. Установлено, что асфальтены из термически преобразованной нефти в два раза более устойчивы к седиментации по сравнению с исходными асфальтенами, в связи с двукратным снижением их средней молекулярной массы. Показано, что скорость седиментации синтетических асфальтеноподобных азотистых оснований в два–три раза ниже по сравнению с исходными асфальтенами. Установлено, что коллоидная стабильность синтетических асфальтеноподобных веществ повышается с увеличением в их молекулярной структуре содержания N_{осн}.

Ключевые слова: тяжелая нефть, термоллиз, асфальтены, азотистые основания, состав, структура, агрегация

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-73-00302.

Для цитирования: Корнеев Д.С. Структурно-групповой состав и коллоидная стабильность синтетических асфальтеноподобных азотистых оснований // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 2. – С. 116–125. DOI: 10.18799/24131830/2025/2/4660

UDC 665.613+617:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2025/2/4660

Structural-group composition and colloidal stability of synthetic asphalten-like nitrogen bases

D.S. Korneev✉

Yugra State University, Khanty-Mansiysk, Russian Federation

✉korneevds90@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to establish the selective impact of individual structural parameters and heteroatomic functional groups in the structure of asphaltene molecules on their aggregation in order to develop effective ways to prevent sedimentation in technological equipment at the stages of production, transport and processing of heavy hydrocarbon raw materials. **Aim.** To establish the impact of the structural group composition, the concentration of basic nitrogen in asphaltene substances on their colloidal stability. **Objects.** Heavy oil of the Republic of Tatarstan (density at 20°C – 940,0 kg/m³; viscosity at 20°C – 742,9 cSt), model oil systems with a basic nitrogen content of 1, 2, 3 wt %, asphaltenes initial and model petroleum systems and their thermolysis products. **Methods.** Liquid adsorption chromatography, potentiometric titration, elemental analysis, cryoscopy in naphthalene, ¹H NMR spectroscopy, structural group analysis, spectrophotometry. **Results.** Synthetic asphaltene-like nitrogenous bases were obtained by thermolysis of model petroleum systems with different contents of basic nitrogen (quinoline) at 400°C for 4 hours. During thermolysis, 0.3–0.8 wt % of basic nitrogen is additionally incorporated into the molecular structure of synthetic asphaltene-like substances. The molecular weight of synthetic asphaltene-like substances is two times lower than that of the asphaltenes of the initial oil. With an increase in basic nitrogen in synthetic asphaltene-like substances, the aromaticity factor increases by 2–3% with a decrease in the proportion of paraffin carbon. It was established that asphaltenes from thermally converted oil are two times more resistant to sedimentation compared to the initial asphaltenes, due to a twofold decrease in their average molecular weight. It was shown that the sedimentation rate of synthetic asphaltene-like nitrogenous bases is two–three times lower compared to the initial asphaltenes. It was established that the colloidal stability of synthetic asphaltene-like substances increases with the growth in N_{bas} content in their molecular structure.

Keywords: heavy oil, thermolysis, asphaltenes, nitrogenous bases, composition, structure, aggregation

Acknowledgements: The research was financially supported by the Russian Science Foundation within the project no. 22-73-00302.

For citation: Korneev D.S. Structural-group composition and colloidal stability of synthetic asphaltene-like nitrogen bases. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 1, pp. 116–125. DOI: 10.18799/24131830/2025/2/4660

Введение

По мере сокращения запасов легких нефтей и истощения существующих месторождений возникает необходимость интенсификации добычи нефти различными методами [1, 2]. Однако это не всегда эффективно и экономически оправдано [2], в связи с чем пополнение запасов углеводородного сырья происходит за счет ежегодного увеличения добычи и переработки тяжелых нефтей и природных битумов с высоким содержанием асфальтенов. [3]. Асфальтены – наиболее полярные и высокомолекулярные компоненты нефти, содержащие большое количество гетероатомов и металлов, что создает проблемы при добыче, транспортировке и переработке тяжелого углеводородного сырья [4, 5]. Асфальтены представляют собой фракцию, нерастворимую в n-алканах, но растворимую в ароматических растворителях (бензоле, толуоле), однако молекулярная структура асфальтенов весьма сложна и разнообразна [6–8]. Приняты две модели молекулярного строения асфальтенов: «остров» (континент) и «архипелаг». «Континентальная» модель асфальтенов представляет собой одно большое полициклическое ядро (4–6 колец), обрамленное короткими алкильными заместителями [9]. «Архипелаговая» модель асфальтенов подразумевает наличие нескольких полициклических систем из 2–4 колец, соединенных длинными алифатическими цепями и гетероатомными мостиками [10, 11]. Особенности химического состава и сложное строение асфальтенов определяют их склон-

ность к самоассоциации [12]. Молекулы асфальтенов образуют супрамолекулярные структуры различного уровня (димеры, наноагрегаты, кластеры) в зависимости от внешних термобарических условий, состава дисперсионной среды и т. д. [12–14]. Крупные агрегаты асфальтенов создают проблемы при добыче тяжелых нефтей, связанные с увеличением вязкости флюида, закупориванием породы-коллектора, образованием осадка в технологическом оборудовании [15–17]. Образование асфальтеносодержащих отложений является важнейшей нерешенной проблемой добычи и транспорта нефти [18, 19]. Для предотвращения осложнений нефтедобычи необходимо точное описание супрамолекулярной сборки асфальтенов. Однако механизм агрегации и седиментации асфальтенов до сих пор недостаточно изучен [20]. Считается, что основной силой агрегации асфальтенов являются стэкинг-взаимодействия между ароматическими ядрами с образованием слоистых пачек [21]. Также значительное внимание уделяется силам Ван-дер-Ваальса, которые способствуют ассоциации асфальтенов за счет взаимодействия алифатических боковых цепей [22, 23]. В последние годы при описании супрамолекулярной сборки асфальтенов стали учитываться кислотно-основные взаимодействия, водородные связи, комплексы металлов и т. д. [24]. Показано, что образование агрегатов асфальтенов в растворах происходит с участием ароматических фрагментов и сульфоксидных, эфирных групп, пиридиновых и пиррольных колец [25].

Однако трудно установить роль различных гетероатомных фрагментов в сложных процессах образования агрегатов и кластеров асфальтенов. В связи с этим весьма актуальными являются исследования механизмов агрегации асфальтенов [26, 27] и устойчивости нефтяных дисперсных систем [28, 29]. В последнее время большое внимание уделяется роли гетероатомов (N, S, O) в процессах самосборки асфальтенов [30, 31]. Показано, что функциональные группы могут существенно изменять пространственную структуру асфальтенов, а также влиять на их агрегацию [31–33]. Однако данный вопрос до сих пор неоднозначен и противоречив [34]. Так, в ряде работ утверждалось, что молекулы асфальтенов с гетероатомными функциональными группами проявляют более высокую склонность к самоассоциации. При этом природа гетероэлемента и его положение в макромолекуле влияют на механизм сборки агрегатов [35–37]. Другие исследования показали, что наличие гетероатомов в молекулярной структуре асфальтенов не играет существенной роли в их супрамолекулярной сборке [38, 39]. Противоречия отчасти связаны с тем, что результаты исследований обычно получают с помощью теоретических расчетов методами молекулярной динамики и теории функционала плотности на различных экспериментальных моделях. Поэтому для понимания реальной роли гетероатомных фрагментов в процессах агрегации асфальтенов необходимы дополнительные исследования с использованием методов лабораторного моделирования.

Одним из факторов, влияющих на агрегацию асфальтенов, является химическая природа азотистых гетероциклических структур, склонных к межмолекулярным взаимодействиям из-за наличия сопряженных ароматических систем, а также неподеленной пары электронов атомов азота. Такие соединения представлены в нефти гомологами пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолинов [40, 41]. Известно, что высокомолекулярные азотистые основания присутствуют в смолисто-асфальтеновых веществах, влияют на состав нефти и структуру асфальтеновых агрегатов. Так, азотистые основания, выделенные из нефтяных смол и добавленные в тяжелую нефть, способствуют увеличению содержания асфальтенов, супрамолекулярная структура которых становится более рыхлой и неупорядоченной [42, 43]. Однако изученные азотистые основания смол содержат также функциональные группы с атомами S и O, которые могут участвовать в процессах агрегации. В связи с этим сложно сделать достоверный вывод о влиянии «чистых» азотистых оснований на агрегацию асфальтенов. При этом остается неясным вклад пиридиновых структурных фрагментов асфальтенов в ме-

ханизм их супрамолекулярной сборки. Таким образом, крайне важно оценить влияние концентрации основных азоторганических фрагментов в структуре асфальтенов на процесс формирования и поведения их супрамолекулярных образований.

Цель работы – установить влияние структурно-группового состава, концентрации основного азота в асфальтеновых веществах на их коллоидную стабильность.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были тяжелая нефть Республики Татарстан (плотность при 20 °С – 940,0 кг/м³; вязкость при 20 °С – 742,9 сСт) и модельные нефтяные системы, полученные смешением исходной нефти и хинолина (Sigma-Aldrich, чистота 98,9 %). Соотношение нефти и хинолина подбиралось таким, чтобы расчетное содержание азота в модельных смесях составляло 1, 2, 3 мас. % (табл. 1). Полученные смеси гомогенизировались с помощью магнитной мешалки при температуре 40 °С в течение 8 часов. Также объектами исследования являлись асфальтены, выделенные из модельных нефтяных систем и продуктов их термолитического разложения.

Таблица 1. Описание нефтяных систем

Table 1. Description of petroleum systems

Объект/Object	Обозначение Abbreviation	Содержание азота, мас. % Nitrogen content, wt %
Исходная нефть/Initial crude oil	H ₀ /O ₀	0,4
Модельная нефтяная система 1 Model petroleum system 1	H ₁ /O ₁	1,0
Модельная нефтяная система 2 Model petroleum system 2	H ₂ /O ₂	2,0
Модельная нефтяная система 3 Model petroleum system 3	H ₃ /O ₃	3,0

Химический состав исходной нефти приведен в табл. 2. Нефть характеризуется высоким содержанием смол и асфальтенов (около 35 мас. %). Общее содержание гетероатомов в нефти также велико – 5,95 %, однако содержание азота умеренное и составляет 0,4 мас. %. В связи с этим данная нефть была выбрана в качестве сырья для приготовления модельных нефтяных систем для последующего термолитического синтеза асфальтеноподобных азотистых оснований.

Определение вещественного состава исходной нефти проводилось по стандартной методике путем добавления к навеске образца (3 г) *n*-гексана в 40-кратном массовом избытке для осаждения асфальтенов. Далее раствор фильтровался, после чего асфальтеновый осадок очищался *n*-гексаном от мальтенов в аппарате Сокслета в течение 18 часов и су-

шился до постоянной массы. Мальтены разделялись на масла и смолы методом жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле (АСКГ фр. 0,2–0,5 мм). Масла элюировались *n*-гексаном, смолы – смесью этанол-бензол в соотношении 1:1, после чего образцы сушились до постоянного веса.

Таблица 2. Химический состав исходной нефти

Table 2. Chemical composition of initial oil

Элементный состав Elemental composition					Вещественный состав Group composition		
мас. %/wt %							
С	Н	N	S	O	Масла Hydrocarbons	Смолы Resins	Асфальтены Asphaltenes
81.67	12.38	0.41	4.01	1.53	64.7	24.0	11.3

Исходная и модельные нефтяные системы подвергались термолизу с целью получения асфальтоподобных веществ с различным содержанием основного азота ($N_{\text{осн}}$). Предполагалось, что в процессе термолиза молекулы хинолина и высокомолекулярных соединений нефтяных систем будут взаимодействовать по радикально-цепному механизму с образованием асфальтоподобных компонентов, обогащенных $N_{\text{осн}}$. Термолиз исходной и модельных нефтяных систем проводился при температуре 380–400 °С в течение 4 часов. Выбор температуры термолиза основан на результатах предварительных экспериментов, которые показали, что до 380 °С вещественный состав нефтяных систем изменяется незначительно в связи с низкой конверсией компонентов нефтяных систем в данных условиях. Схема установки термолиза представлена на рис. 1.

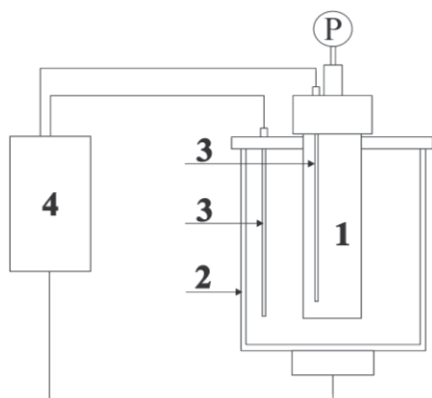


Рис. 1. Схема лабораторной установки термолиза: 1 – реактор периодического действия, 2 – печь, 3 – термопара, 4 – программируемый логический контроллер, P – манометр [44]

Fig.1. Scheme of a laboratory unit: 1 – batch reactor, 2 – furnace, 3 – thermocouple, 4 – programmable logic controller, P – pressure-gauge [44]

Установка представляет собой реактор периодического действия объемом 12 см³. Автоклав оснащен механической мешалкой и двумя термопарами. Программируемый логический контроллер регулирует скорость перемешивания и температуру, а также контролирует давление в системе. Масса образца составляла 6 г. Перед испытаниями реактор с образцом продували инертным газом, затем закрывали и нагревали со скоростью 15 °С/мин. При достижении заданной температуры реактор выдерживали 3,5 часа. Выход газообразных продуктов крекинга рассчитывали по потере массы реактора после удаления газообразных продуктов. Вещественный состав жидких продуктов термолиза определялся по аналогии с описанной выше методикой определения вещественного состава исходной нефти. Далее реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до и после эксперимента определялась как содержание твердых продуктов термолиза (кокс).

Определение содержания основного азота в асфальтенах проводилось методом потенциометрического титрования с помощью потенциометра Mettler Toledo S80_K. Навеска образца составляла 0,05 г. Навеску растворяли в 5 мл толуола (бензола), добавляли 20–25 мл уксусной кислоты. В качестве титранта применяли уксуснокислый раствор хлорной кислоты. Расчет содержания $N_{\text{осн}}$ в асфальтенах в мас. % производился по формуле:

$$N_{\text{осн}} = \frac{14 \cdot 100 \cdot K_{\text{HClO}_4} \cdot V_k}{1000 \cdot m},$$

где K_{HClO_4} – концентрация титранта, моль/л; V_k – количество титранта, пошедшее на титрование, мл; m – масса нефтепродукта, г.

Структурно-групповой анализ асфальтенов проводился с использованием данных об их элементном составе, средней молекулярной массе и спектроскопии ЯМР ¹H. Методика расчета структурно-групповых параметров асфальтенов приведена в [45]. Методом структурно-группового анализа рассчитаны следующие усредненные структурные параметры асфальтенов: f_a, f_n, f_p – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно.

Молекулярные массы асфальтенов измерялись методом криоскопии в нафталине. Концентрация образца в нафталине находилась в диапазоне 0,5–0,7 мас. %. Относительная ошибка определения молекулярных масс составляла не более 5,0 отн. %.

Элементный состав исходной нефти и асфальтенов определялся с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube методом прямого сжигания при температуре 1200 °С. Абсолютная ошибка не превышала ±0,1 % для каждого определяемого элемента. Содержание кислорода оценива-

ли по разнице между 100 % и суммарным содержанием элементов C, H, N, S.

Спектры ЯМР ^1H асфальтенов получены с использованием Фурье-спектрометра Bruker AVANCE-AV-300 с рабочей частотой 300 МГц. В процессе пробоподготовки образцы растворялись в CDCl_3 ; концентрация веществ в растворе составляла 1 мас. %. В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилдисилоксан.

Агрегативная устойчивость асфальтенов оценивалась спектрофотометрическим методом с использованием прибора Perkin Elmer Lambda 950. Анализ проводился в течение 7200 с (шаг – 5 с). Толщина кюветы составляла 10 мм, длина волны – 620 нм. Раствор асфальтенов в хлороформе 1,5 мас. % смешивался в кювете с *n*-гексаном в соотношении 1:3, и анализ проводился по вышеописанному режиму.

Результаты и их обсуждение

Для получения модельных азотсодержащих асфальтенов (асфальтеноподобных азотистых оснований) проведен термоллиз исходной и модельных нефтяных систем при температурах 380 и 400 °C в течение 4 часов. По составу продуктов термоллиза была определена оптимальная температура для получения модельных асфальтенов. В табл. 3 представлен состав продуктов термоллиза нефтяных систем.

Образование газа в процессе термоллиза нефтяных систем при 400 °C составляет 3,0–3,3 мас. %, тогда как при температуре 380 °C образуется 0,5–0,8 мас. % газа. Концентрация хинолина в нефтяной системе слабо влияет на содержание газообразных продуктов термоллиза. Доля кокса в продуктах термоллиза всех образцов при 380 °C не превышает 0,3 мас. %, тогда как повышение температуры до 400 °C приводит к значительному образованию твердых нерастворимых продуктов 4,1–2,8 мас. %. Образование кокса снижается с увеличением в системе концентрации хинолина. Это связано со снижением доли высокомолекулярных гетероорганических компонентов, являющихся прекурсорами кокса в термических процессах.

Таблица 3. Состав продуктов термоллиза нефтяных систем при различных температурах (°C)

Table 3. Composition of thermolysis products of petroleum systems at different temperatures (°C)

Объект Object	Content of compounds, wt % Содержание компонентов, мас. %									
	Газ/Газ		Масла Hydrocarbons		Смолы Resins		Асфальтены Asphaltenes		Кокс Coke	
	380	400	380	400	380	400	380	400	380	400
H ₀ /O ₀	0,8	3,3	72,1	75,9	16,2	11,0	10,7	5,8	0,2	4,1
H ₁ /O ₁	0,6	3,0	70,7	69,5	19,4	18,8	9,2	5,1	0,1	3,5
H ₂ /O ₂	0,5	3,2	69,1	71,4	22,2	18,2	8,0	4,3	0,2	3,0
H ₃ /O ₃	0,5	3,3	67,7	70,2	24,3	18,8	7,2	4,8	0,3	2,8

Содержание смолистых веществ в продуктах термоллиза при 380 °C увеличивается с ростом содержания хинолина в модельных нефтяных системах. Это указывает на неполную конверсию хинолина в данных условиях. В процессе термоллиза при 400 °C такой тенденции не наблюдается. Содержание смол в продуктах термоллиза модельных нефтей при 400 °C практически равное и составляет 18–19 мас. %. Это свидетельствует о достаточной конверсии хинолина и установлении равновесия в системе при 400 °C в течение 4 часов. Содержание асфальтенов снижается независимо от температуры термоллиза нефтяных систем. При этом количество асфальтенов, полученных при 400 °C, в 1,5–2 раза ниже, чем при 380 °C. Важно, что в продуктах термоллиза нефтяных систем при 400 °C содержание асфальтенов колеблется в достаточно узком диапазоне (4,3–5,8 мас. %). Это также подтверждает достижение химического равновесия в данных условиях. Повышение температуры термоллиза представляется нецелесообразным в связи с вероятным образованием значительных количеств кокса и снижением содержания асфальтеновых веществ, что не соответствует целям настоящей работы. Таким образом, на основании полученных данных о составе продуктов термоллиза нефтяных систем для дальнейших исследований были выбраны синтетические асфальтеноподобные вещества, полученные при 400 °C.

Данные структурно-группового состава показывают, что средняя молекулярная масса синтетических асфальтенов из продуктов термоллиза модельных нефтяных систем составляет 615–771 а.е.м., что в 2 раза ниже относительно асфальтенов исходной нефти (табл. 4). Изменение молекулярной массы асфальтенов не имеет прямой зависимости от состава термолизируемой нефтяной системы. Содержание N_{осн} в составе синтетических асфальтенов на 0,3–0,8 мас. % выше по сравнению с исходными асфальтенами. Это указывает на встраивание азотистых фрагментов в молекулярную структуру асфальтенов и позволяет получать синтетические асфальтеноподобные азотистые основания посредством термоллиза модельных смесей. Наибольшим содержанием N_{осн} обладают асфальтены, полученные при термоллизе модельных нефтяных систем с содержанием азота 1 и 2 мас. %. Вероятно, повышение концентрации хинолина в нефти выше определенного порога препятствует термическим превращениям компонентов. Это приводит к снижению степени конверсии хинолина и уменьшает встраивание хинолиновых фрагментов в структуру асфальтенов. Фактор ароматичности асфальтенов в процессе термоллиза исходной нефти значительно возрастает (практически на 20 %) со снижением доли нафтенного и парафинового углерода на 4 и 15 % соответственно. При этом содержание атомов

углерода в ароматических фрагментах синтетических асфальтеноподобных азотистых оснований на 2–3 % выше, чем у AT_0 . Это также подтверждает встраивание хинолина в молекулярную структуру асфальтенов. Содержание атомов углерода в нафтеновых циклах синтетических асфальтенов колеблется в узком диапазоне 21,2–21,5 % и не зависит от состава термолизуемой нефти. Однако доля парафинового углерода в синтетических асфальтенах снижается на 1,5–2,3 % при увеличении концентрации хинолина в модельной нефтяной системе. Все это в совокупности связано с отщеплением алкильных фрагментов и с встраиванием хинолиновых (ароматических) фрагментов в структуру асфальтеновых веществ в процессе термолиза.

Результаты определения коллоидной стабильности показывают, что асфальтены продуктов термолиза исходной нефти в два раза более устойчивы к седиментации по сравнению с исходными нативными асфальтенами (рис. 2). Учитывая данные структурно-группового состава, определяющим фактором в повышении агрегативной стабильности асфальтенов является двукратное снижение их средней молекулярной массы после термолиза. Безусловно, повышение фактора ароматичности и снижение доли алифатических фрагментов также оказывают влияние на стабильность асфальтенов, однако такие структурные изменения, как правило, напротив, приводят к повышению склонности асфальтеновых молекул к агрегации и седиментации. Следует отметить, что процесс седиментации синтетических асфальтенов протекает более 7200 секунд (нет выхода на плато), тогда как осаждение исходных асфальтенов завершается в течение 3000 секунд. Таким образом, установлено, что асфальтены из термически преобразованного углеводород-

ного сырья обладают значительно более высокой агрегативной устойчивостью.

Таблица 4. Структурно-групповые параметры исходных асфальтенов и синтетических асфальтеноподобных веществ

Table 4. Structural group parameters of initial asphaltenes and synthetic asphaltene-like substances

Параметры/Parameters	A_0	AT_0	AT_1	AT_2	AT_3
ММ, а.е.м./MW, a.m.u.	1436	615	771	715	690
$N_{очн}/N_{bas}$	1,77	1,95	2,35	2,49	2,04
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, отн. % Distribution of carbon atoms among structural fragments, %					
f_a	47,0	65,2	67,1	67,4	67,8
f_n	25,2	21,5	21,2	21,4	21,2
f_{ar}	27,8	13,3	11,7	11,2	11,0

A_0 , AT_0 – асфальтены, выделенные из исходной нефти и продуктов ее термолиза соответственно; AT_1 , AT_2 , AT_3 – асфальтены, выделенные из продуктов термолиза модельных нефтяных систем с содержанием азота 1, 2, 3 мас. % соответственно/ A_0 , AT_0 – asphaltenes from the original oil and its thermolysis products, respectively; AT_1 , AT_2 , AT_3 – asphaltenes from thermolysis products of model petroleum systems with nitrogen content of 1, 2, 3 wt %, respectively.

Агрегативная устойчивость синтетических асфальтеноподобных веществ полностью коррелирует с содержанием в них $N_{очн}$. Так, коллоидная стабильность синтетических асфальтенов повышается с увеличением в них содержания $N_{очн}$. Точка начала осаждения AT_0 ($N_{очн}=1,95$ мас. %) наступает на 20 % ранее по сравнению с AT_2 ($N_{очн}=2,49$ мас. %). Таким образом, установлено, что коллоидная стабильность асфальтенов повышается с увеличением в их молекулярной структуре содержания $N_{очн}$.

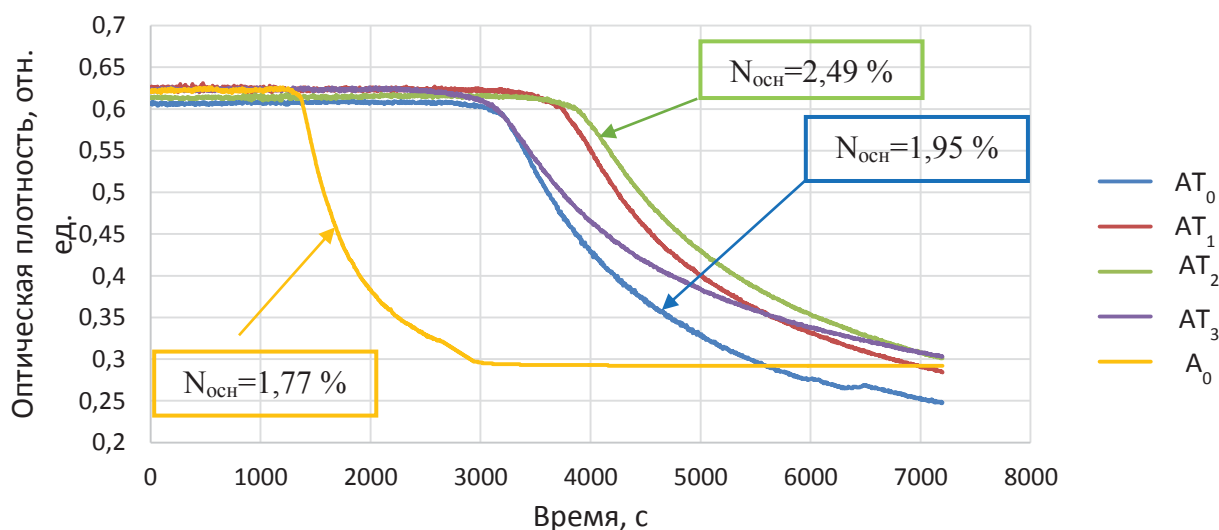


Рис. 2. Влияние содержания основного азота в структуре асфальтеновых веществ на их агрегативную стабильность
Fig. 2. Impact of basic nitrogen content in the structure of asphaltene substances on their aggregative stability

Заключение

В ходе проведенного исследования показана возможность получения синтетических асфальтеноподобных азотистых оснований посредством термоллиза модельных нефтяных систем с различным содержанием основного азота (хинолина) при температуре 400 °C в течение 4 часов. В процессе термоллиза модельных нефтяных систем в молекулярную структуру синтетических асфальтеноподобных веществ дополнительно встраивается 0,3–0,8 мас. % основного азота. Молекулярная масса синтетических асфальтеноподобных веществ в два раза ниже относительно асфальтенов исходной нефти. Изменение молекулярной массы асфальтенов не имеет прямой зависимости от состава термолизируемой нефтяной системы. С увеличением в синтетических асфальтеноподобных веществах ос-

новного азота возрастает фактор ароматичности на 2–3 % со снижением доли парафинового углерода.

Установлено, что асфальтены из термически преобразованной нефти в два раза более устойчивы к седиментации по сравнению с исходными асфальтенами в связи с двукратным снижением их средней молекулярной массы. Показано, что скорость седиментации синтетических асфальтеноподобных азотистых оснований в два–три раза ниже по сравнению с исходными асфальтенами. Установлено, что коллоидная стабильность синтетических асфальтеноподобных веществ повышается с увеличением в их молекулярной структуре содержания $N_{\text{осн}}$. Полученные результаты могут использоваться для прогнозирования коллоидной стабильности асфальтенов тяжелых нефтей и нефтяных остатков в зависимости от их структурно-группового состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Podoprigora D., Byazrov R., Sytnik J. The comprehensive overview of large-volume surfactant slugs injection for enhancing oil recovery: status and the outlook // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – P. 8300. DOI: 10.3390/en15218300
2. Кривошеков С.Н., Кочнев А.А., Равелев К.А. Разработка алгоритма определения технологических параметров нагнетания кислотного состава при обработке призабойной зоны пласта с учетом экономической эффективности // *Записки Горного института*. – 2021. – Т. 250. – С. 587–595. DOI: 10.31897/PMI.2021.4.12
3. *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics* / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall. – N.Y., USA: Springer, 2006. – 670 p.
4. Ancheyta J., Speight J. *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. – Boca Raton; USA: CRC Press, 2007. – 376 p.
5. Muraza O., Galadima A. Aquathermolysis of heavy oil: a review and perspective on catalyst development // *Fuel*. – 2015. – Vol. 157. – P. 219–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.065>
6. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions / M. Salenzadeh, M.M. Husein, C. Ghotbi, B. Dabir, V. Taghikhani // *Fuel*. – 2022. – Vol. 324. – P. 124525. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>
7. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources // *Energy Fuels*. – 2000. – Vol. 14. – № 3. – P. 677–684. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef990225z>
8. Mullins O.C. The modified Yen model // *Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – № 4. – P. 2179–2207. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
9. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy / B. Shuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins, L. Gross // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – № 31. – P. 9870–9876. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
10. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure / S. Acevedo, A. Castro, J.G. Negrin, A. Fernandez, G. Escobar, V. Piscitelli, F. Delolme, G. Dessalces // *Energy Fuels*. – 2007. – Vol. 21. – № 4. – P. 2165–2175. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef070089v>
11. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 13–18.
12. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation / A.M. McKenna, L.J. Donald, J.E. Fitzsimmons, P. Juyal, V. Spicer, K.G. Standing, A.G. Marshall, R.P. Rodgers // *Energy Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – № 3. – P. 1246–1256. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef3018578>
13. Asphaltenes – problematic but rich in potential / K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, O.C. Mullins, T. Solbakken // *Oilfield Review*. – 2007. – Vol. 19. – P. 22–43.
14. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New answers to the optical interrogation of asphaltenes: monomers and primary aggregates from steady-state fluorescence studies // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 6. – P. 4494–4503. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00027>
15. Li X., Chi P., Sun Q. Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity // *Fuel*. – 2019. – Vol. 255. – P. 115825. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115825>
16. Голубев И.А., Голубев А.В., Лаптев А.Б. Практика применения аппаратов магнитной обработки для интенсификации процессов первичной подготовки нефти // *Записки Горного института*. – 2020. – Т. 245. – С. 554–560. DOI: 10.31897/PMI.2020.5.7
17. Molecular polydispersity improves prediction of asphaltene aggregation / G. Javanbakht, M. Sedghi, W. Welch, L. Goual, M.P. Hoepfner // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 256. – P. 382–394. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.051>
18. Коробов Г.Ю., Парфенов Д.В., Нгуен В.Т. Механизмы образования асфальтосмолопарафиновых отложений и факторы интенсивности их формирования // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2023. – Т. 334. – № 4. – С. 103–116. DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3940
19. Nurgalieva K.S., Saychenko L.A., Riazi M. Improving the efficiency of oil and gas wells complicated by the formation of asphalt-resin-paraffin deposits // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – P. 6673. DOI: 10.3390/en14206673

20. Развитие и применение современных методов *in situ* для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них / О.Н. Мартыанов, Ю.В. Ларичев, Е.В. Морозов, С.Н. Трухан, С.Г. Казарян // *Успехи химии*. – 2017. – Т. 86. – № 11. – С. 999–1023. DOI: <https://doi.org/10.1070/rcr4742>
21. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model / O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, L. Barré, A.B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, R.N. Zare // *Energy Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – № 7. – P. 3986–4003. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
22. Rogel E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry // *Colloids Surf. A*. – 1995. – Vol. 104. – № 1. – P. 85–93. DOI: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03234-5](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03234-5)
23. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes / J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettman, W.C. McCaffrey // *Energy Fuels*. – 2004. – Vol. 18. – № 5. – P. 1377–1384. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef049936+>
24. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes / M.R. Gray, R.R. Tykewinski, J.M. Stryker, X. Tan // *Energy Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 3125–3134. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef200654p>
25. Gabrienko A.A., Lai C.H., Kazarian S.G. In situ chemical imaging of asphaltene precipitation from crude oil induced by n-heptane // *Energy Fuels*. – 2014. – Vol. 28. – № 2. – P. 964–971. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef402255c>
26. Chemical visualization of asphaltenes aggregation processes studied in situ with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging / A.A. Gabrienko, E.V. Morozov, V. Subramani, O.N. Martyanov, S.G. Kazarian // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119. – № 5. – P. 2646–2660. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp511891f>
27. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034–1050.
28. UNIFAC residual marine fuels stability prediction from NMR and elemental analysis of SARA components / I. Efimov, K.I. Smyshlyaeva, V.G. Povarov, E.D. Buzyreva, N.V. Zhitkov, M.A. Vovk, V.A. Rudko // *Fuel*. – 2023. – Vol. 352. – P. 129014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129014>
29. Methods for determining asphaltene stability in crude oils / R. Guzmán, J. Ancheyta, F. Trejo, S. Rodríguez // *Fuel*. – 2017. – Vol. 188. – P. 530–543. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012>
30. Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability / K.I. Smyshlyaeva, V.A. Rudko, K.A. Kuzmin, V.G. Povarov // *Fuel*. – 2022. – Vol. 328. – P. 125291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291>
31. Molecular dynamics study of nanoaggregation in asphaltene mixtures: effects of the N, O, and S heteroatoms / H.S. Silva, A.C. Sodero, B. Bouysiere, H. Carrier, J. Korb, A. Alfara, G. Vallverdu, D. Bégué, I. Baraille // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 7. – P. 5656–5664. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01170>
32. Investigation of the effect of sulfur heteroatom on asphaltene aggregation / A.C. Sodero, H.S. Silva, P.G. Level, B. Bouysiere, J. Korb, H. Carrier, A. Alfara, D. Bégué, I. Baraille // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 6. – P. 4758–4766. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00757>
33. Evaluation of asphaltene adsorption free energy at the oil–water interface: role of heteroatoms / J. Mizuhara, Y. Liang, Y. Masuda, K. Kobayashi, H. Iwama, H. Yonebayashi // *Energy Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – № 5. – P. 5267–5280. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03864>
34. Компьютерное моделирование асфальтенов (обзор) / С.В. Люлин, А.Д. Глова, С.Г. Фалькович, В.А. Иванов // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58. – № 12. – С. 983–1004.
35. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study / A. Ekramipooya, F.M. Valadi, A. Farisabadi, M.R. Gholami // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 334. – P. 116109 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116109>
36. Takanoashi T., Sato S., Tanaka R. Structural relaxation behaviors of three different asphaltenes using MD calculations // *Pet. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 22. – № 7–8. – P. 901–914. DOI: <https://doi.org/10.1081/LFT-120038716>
37. Molecular dynamics study of the aggregation behavior of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules in n-heptane–toluene mixtures: assessing the heteroatom content effect / L. Ramírez, I. Moncayo-Riascos, F.B. Cortés, C.A. Franco, R. Ribadeneira // *Energy Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – № 4. – P. 3119–3129. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04153>
38. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics / M. Sedghi, L. Goual, W. Welch, J. Kubelka // *J. Phys. Chem. B*. – 2013. – Vol. 117. – № 18. – P. 5765–5776. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp401584u>
39. Yaseen S., Mansoori G.A. Asphaltene aggregation due to waterflooding (a molecular dynamics study) // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2018. – Vol. 170. – P. 177–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.043>
40. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Yu. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Energy Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – № 9. – P. 7971–7982. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
41. Азотсодержащие основания смол тяжелой нефти Усинского месторождения / Н.Н. Герасимова, А.С. Классен, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 739–744. DOI: <http://doi.org/10.15372/KhUR20180103>
42. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Влияние азотистых соединений нефти на образование агрегатов асфальтенов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327. – № 3. – С. 119–126.
43. Ларичев Ю.В., Коваленко Е.Ю., Мартыанов О.Н. Влияние азотсодержащих оснований на строение первичных кластеров асфальтенов и динамику процесса агрегации тяжелых фракций нефти // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59. – № 6. – С. 638–644. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0028242119060108>
44. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N. NiO based catalysts obtained «in-situ» for heavy crude oil upgrading: effect of NiO precursor on the catalytic cracking products composition // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2021. – Vol. 127. – P. 151–156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.07.044>
45. Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst / Kh.Kh. Urazov, N.N. Sviridenko, Yu.A. Iovik, E.N. Kolobova, M.V. Grabchenko, I.A. Kurzina, I.I. Mukhamatdinov // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – № 10. – С. 1154. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12101154>

Информация об авторах

Дмитрий Сергеевич Корнеев, кандидат химических наук, доцент Высшей нефтяной школы, заведующий лабораторией химии нефти, Югорский государственный университет, Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, korneevds90@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3398-5729>

Поступила в редакцию: 19.04.2024

Поступила после рецензирования: 02.05.2024

Принята к публикации: 24.01.2025

REFERENCES

1. Podoprigora D., Byazrov R., Sytnik J. The comprehensive overview of large-volume surfactant slugs injection for enhancing oil recovery: status and the outlook. *Energies*, 2022, vol. 15, pp. 8300. DOI: 10.3390/en15218300
2. Krivoshchekov S.N., Kochnev A.A., Ravelev K.A. Development of an algorithm for determining the technological parameters of acid composition injection during treatment of the near-bottomhole zone, taking into account economic efficiency. *Journal of Mining Institute*, 2021, vol. 250, pp. 587–595. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2021.4.12
3. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. N.Y., USA, Springer, 2006. 670 p.
4. Ancheyta J., Speight J. *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. Boca Raton, USA, CRC Press, 2007. 376 p.
5. Muraza O., Galadima A. Aquathermolysis of heavy oil: a review and perspective on catalyst development. *Fuel*, 2015, vol. 157, pp. 219–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.065>
6. Salenzadeh M., Husein M.M., Ghotbi C., Dabir B., Taghikhani V. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions. *Fuel*, 2022, vol. 324, pp. 124525. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>
7. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy Fuels*, 2000, vol. 14, no. 3, pp. 677–684. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef990225z>
8. Mullins O.C. The modified Yen model. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 4, pp. 2179–2207. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
9. Shuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, no. 31, pp. 9870–9876. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
10. Acevedo S., Castro A., Negrin J.G., Fernandez A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure. *Energy Fuels*, 2007, vol. 21, no. 4, pp. 2165–2175. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef070089v>
11. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of USA heavy oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 10–15. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544115060109>
12. McKenna A.M., Donald L.J., Fitzsimmons J.E., Juyal P., Spicer V., Standing K.G., Marshall A.G., Rodgers R.P. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation. *Energy Fuels*, 2013, vol. 27, no. 3, pp. 1246–1256. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef3018578>
13. Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T. Asphaltenes – problematic but rich in potential. *Oilfield Review*, 2007, vol. 19, pp. 22–43.
14. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New answers to the optical interrogation of asphaltenes: monomers and primary aggregates from steady-state fluorescence studies. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4494–4503. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00027>
15. Li X., Chi P., Sun Q. Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity. *Fuel*, 2019, vol. 255, pp. 115825. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115825>
16. Golubev I.A., Golubev A.V., Laptev A.B. Practice of using the magnetic treatment devices to intensify the processes of primary oil treating. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 245, pp. 554–560. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2020.5.7.
17. Javanbakht G., Sedghi M., Welch W., Goual L., Hoepfner M.P. Molecular polydispersity improves prediction of asphaltene aggregation. *J. Mol. Liq.*, 2018, vol. 256, pp. 382–394. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.051>
18. Korobov G.Yu., Parfenov D.V., Van T.N. Mechanism of the formation of asphalt-resin and paraffin deposits and factors influencing their intensity. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 4, pp. 103–116. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3940
19. Nurgalieva K.S., Saychenko L.A., Riazi M. Improving the efficiency of oil and gas wells complicated by the formation of asphalt-resin-paraffin deposits. *Energies*, 2021, vol. 14, pp. 6673. DOI: 10.3390/en14206673
20. Martyanov O.N., Larichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ. *Russian Chemical Reviews*, 2017, vol. 86, pp. 999–1023. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1070/rcr4742>
21. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantsev A.E., Barré L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkiewicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J., Zare R.N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model. *Energy Fuels*, 2012, vol. 26, no. 7, pp. 3986–4003. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
22. Rogel E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. *Colloids Surf. A*, 1995, vol. 104, no. 1, pp. 85–93. DOI: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03234-5](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03234-5)
23. Sheremata J.M., Gray M.R., Dettman H.D., McCaffrey W.C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy Fuels*, 2004, vol. 18, no. 5, pp. 1377–1384. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef049936+>
24. Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, no. 7, pp. 3125–3134. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef200654p>

25. Gabrienko A.A., Lai C.H., Kazarian S.G. In situ chemical imaging of asphaltene precipitation from crude oil induced by n-heptane. *Energy Fuels*, 2014, vol. 28, no. 2, pp. 964–971. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef402255c>
26. Gabrienko A.A., Morozov E.V., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Chemical visualization of asphaltenes aggregation processes studied in situ with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, no. 5, pp. 2646–2660. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp511891f>
27. Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems. *Russ. Chem. Rev.*, 2011, vol. 80, no. 10, pp. 993. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
28. Efimov I., Smyshlyaeva K.I., Povarov V.G., Buzyreva E.D., Zhitkov N.V., Vovk M.A., Rudko V.A. UNIFAC residual marine fuels stability prediction from NMR and elemental analysis of SARA components. *Fuel*, 2023, vol. 352, pp. 129014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129014>
29. Guzmán R., Ancheytá J., Trejo F., Rodríguez S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*, 2017, vol. 188, pp. 530–543. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012>
30. Smyshlyaeva K.I., Rudko V.A., Kuzmin K.A., Povarov V.G. Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability. *Fuel*, 2022, vol. 328, pp. 125291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291>
31. Silva H.S., Sodero A.C., Bouyssiere B., Carrier H., Korb J., Alfarrá A., Vallverdu G., Bégue D., Baraille I. Molecular dynamics study of nanoaggregation in asphaltene mixtures: Effects of the N, O, and S heteroatoms. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 7, pp. 5656–5664. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01170>
32. Sodero A.C., Silva H.S., Level P.G., Bouyssiere B., Korb J., Carrier H., Alfarrá A., Bégue D., Baraille I. Investigation of the effect of sulfur heteroatom on asphaltene aggregation. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4758–4766. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00757>
33. Mizuhara J., Liang Y., Masuda Y., Kobayashi K., Iwama H., Yonebayashi H. Evaluation of asphaltene adsorption free energy at the oil–water interface: role of heteroatoms. *Energy Fuels*, 2020, vol. 34, no. 5, pp. 5267–5280. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03864>
34. Lyulin S.V., Glova A.D., Falkovich S.G., Ivanov V.A., Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V., Antonov S.V., Ganan P., Kenny J.M. Computer simulation of asphaltenes. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 12, pp. 983–1004. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544118120149>
35. Ekramipooya A., Valadi F.M., Farisabadi A., Gholami M.R. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, vol. 334, pp. 116109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116109>
36. Takanohashi T., Sato S., Tanaka R. Structural relaxation behaviors of three different asphaltenes using MD calculations. *Pet. Sci. Technol.*, 2004, vol. 22, no. 7–8, pp. 901–914. DOI: <https://doi.org/10.1081/LFT-120038716>
37. Ramírez L., Moncayo-Riascos I., Cortés F.B., Franco C.A., Ribadeneira R. Molecular dynamics study of the aggregation behavior of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules in n-heptane–toluene mixtures: assessing the heteroatom content effect. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 4, pp. 3119–3129. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04153>
38. Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics. *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, no. 18, pp. 5765–5776. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp401584u>
39. Yaseen S., Mansoori G.A. Asphaltene aggregation due to waterflooding (A molecular dynamics study). *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2018, vol. 170, pp. 177–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.043>
40. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
41. Gerasimova N.N., Klassen A.S., Min R.S., Sagachenko T.A. Nitrogen-containing resin bases from heavy oils of the Usinsk deposit. *Chemistry for Sustainable Development*, 2016, vol. 24, no. 6, pp. 739–744. (In Russ.) DOI: <http://doi.org/10.15372/KhUR20180103>
42. Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Effect of nitrogen compounds in oil on formation of asphaltene aggregates. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 3, pp. 119–126. (In Russ.)
43. Larichev Y.V., Kovalenko E.Y., Martyanov O.N. Effect of nitrogen bases on the structure of primary asphaltene clusters and dynamics of aggregation of heavy oil fractions. *Pet. Chem.*, 2019, vol. 59, pp. 1195–1200. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544119110100>
44. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N. NiO based catalysts obtained «in-situ» for heavy crude oil upgrading: effect of NiO precursor on the catalytic cracking products composition. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, vol. 127, pp. 151–156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.07.044>
45. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N., Iovik Yu.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A., Mukhamatdinov I.I. Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst. *Catalysts*, 2022, vol. 12, no. 10, pp. 1154. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12101154>

Information about the authors

Dmitry S. Korneev, Cand. Sc., Associate Professor, Head of the Laboratory of Petroleum Chemistry, Yugra State University, 16, Chekhov street, 628012, Khanty-Mansiysk, Russian Federation. korneevds90@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3398-5729>

Received: 19.04.2024

Revised: 02.05.2024

Accepted: 24.01.2025