

С. В. Бояр (асп.), М. А. Копытов (к.х.н., с.н.с.)

СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА СМЕСИ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,
лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти
634055, г. Томск, Академический пр., 4; тел. (3822)491879, email: bsv@ipc.tsc.ru

S. V. Boyar, M. A. Kopytov

STRUCTURAL-GROUP CHARACTERISTICS OF RESINS AND ASPHALTENES ISOLATED FROM THE PRODUCTS OF THERMOLYSIS OF A MIXTURE OF OIL RESIDUE AND SUNFLOWER OIL

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; ph. (3822)491879, e-mail: bsv@ipc.tsc.ru

Показано, что введение растительного масла и микросфер зол ТЭЦ в мазут при крекинге влияют на выход смолисто-асфальтеновых компонентов и их структурно-групповые характеристики. Смолы и асфальтены, выделенные из продуктов термического крекинга смесей мазута с добавками растительного масла и микросфер зол ТЭЦ, характеризуются меньшей молекулярной массой, меньшим количеством ароматических колец, парафиновых структур и числом средних структурных блоков. Заметно меняется содержание гетероатомов: содержание кислорода увеличивается, а серы — снижается, что также говорит о влиянии добавок на направленность термических превращений смолисто-асфальтеновых компонентов.

Ключевые слова: асфальтены; крекинг; мазут; микросферы зол ТЭЦ; нефтяной остаток; подсолнечное масло; растительное масло; смолы; термический крекинг; термоллиз.

It is shown that the introduction of vegetable oil and microspheres of ashes from CHPP into the fuel oil during cracking affects the yield of resin-asphaltene components and their structural-group characteristics. Resins and asphaltenes isolated from the products of thermal cracking of mixtures of fuel oil with additives, vegetable oil, and microspheres of ashes from CHPP are characterized by a lower molecular weight and the smaller number of aromatic rings, paraffin structures, and medium structural blocks. The content of heteroatoms changes noticeably, hence, the oxygen content increases, while the sulfur content decreases. This fact also indicates the effect of additives on the direction of thermal conversions of resin-asphaltene components.

Key words: asphaltenes; cracking; ferrospheres; fuel oil; microspheres of ashes from CHPP; oil residue; resin; sunflower oil; thermal cracking; thermolysis; vegetable oil.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

This work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Дата поступления 06.08.21

В последние годы объемы переработки тяжелого углеводородного сырья возрастают, поэтому поиск способов получения дополнительного количества дистиллятных фракций из нефтяных остатков и возобновляемого сырья является актуальной задачей.

В настоящее время большая часть тяжелого углеводородного сырья перерабатывается термическими методами ¹. В процессе подобной переработки образуется значительное количество газа и кокса. Для управления процессом образования кокса и увеличения выхода светлых фракций используют различные способы и добавки ². Одним из таких методов является использование в процессе термической переработки тяжелого углеводородного сырья добавок непищевых растительных масел или отходов пищевых масел ³. В ряде работ было показано, что добавки растительных масел позволяют увеличить выход светлых фракций и снизить выход кокса ⁴.

Так как смолисто-асфальтеновые вещества являются предшественниками коксообразования, представляло интерес рассмотреть изменение их структурно-групповых характеристик в процессе термоллиза и влияние на эти характеристики крекинг-добавок, таких как подсолнечное масло (ПМ) и микросферы зол ТЭЦ (МС). Понимая направленность превращения смолисто-асфальтеновых веществ в различных условиях, возможно оказывать влияние на процесс коксообразования.

Цель работы – изучить структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из продуктов совместной термической конверсии нефтяного остатка (мазута) и подсолнечного масла.

Материалы и методы

Объектом исследования был выбран остаток атмосферно-вакуумной разгонки нефти Усинского месторождения (Республика Коми, относится к Тимано-Печоринской нефтегазодонной провинции, средняя глубина залегания 1406 м ⁵). Процесс фракционирования исходной нефти проводили на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85, отбирая фракции, выкипающие до 360 °С, как и в наших предыдущих работах ⁶. Физико-химические характеристики остатка представлены в табл. 1.

Данный мазут характеризуется низким содержанием нормальных алканов (1.72% мас.) и твердых парафинов (1.62% мас.), высоким содержанием смол (37.0% мас.) и асфальтенов (8.5% мас.) ⁷. Выбранный объект также имеет

высокое значение коксуемости (8.32% мас.), что делает затруднительным его переработку с использованием катализаторов, и содержит около 2.41% мас. серы.

Таблица 1
Физико-химические характеристики мазута нефти Усинского месторождения ⁷

Показатели	Остаток
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	8.32
Элементный состав, % мас.:	
C	85.42
H	10.28
S	2.41
N	0.71
O	1.18
H/C	1.43
Содержание, % мас.:	
-n-алканов	1.72
-твердых парафинов	1.62
-масел	54.5
-смол силикагелевых	37.0
-асфальтенов	8.5

В качестве крекинг-добавок были выбраны подсолнечное масло и микросферы зол ТЭЦ.

Физико-химические характеристики подсолнечного масла представлены в табл. 2. В составе используемого растительного масла преобладают линолевая (61.5% мас.) и олеиновая (12.3% мас.) жирные кислоты, содержащие две и одну двойные связи в молекуле соответственно.

Таблица 2
Физико-химические характеристики подсолнечного масла ⁶

Показатели	Значения
Плотность при 20 °С, кг/м ³	920.7
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	63.68
Иодное число, г I ₂ /100 г	134.02
Кислотное число, мг КОН/г	0.79
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0.32
Зольность, % мас.	0.014
Элементный состав, % мас.:	
C	77.56
H	10.70
N	0.49
O	11.25
S	0.01
Содержание жирных кислот*, % мас., в том числе:	84.2
пальмитиновая (C ₁₆ :0)	6.0
стеариновая (C ₁₈ :0)	4.4
олеиновая (C ₁₈ :1)	12.3
линолевая (C ₁₈ :2)	61.5

* – в скобках дано соотношение числа атомов углерода к числу двойных связей в молекуле кислоты

В работе использовались микросферы из летучей золы от пылевидного сжигания бурого угля, выделенные и описанные авторами ⁸: фракция 0.2–0.4 мм, насыпная плотность $\rho = 1.87 \text{ г/см}^3$, химический состав (% мас.): 85.20 Fe_2O_3 , 8.69 CaO , 4.00 SiO_2 , 1.90 Al_2O_3 , остальное (содержание $\leq 1\%$ мас.) – MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , SO_3 . Перед использованием МС прокаливали в муфельной печи при 800 °С в течение 2 ч, как и в ранней работе ⁹.

В предыдущих работах нами было установлено, что оптимальное значение содержания подсолнечного масла (ПМ) в смеси с мазутом при термоллизе составляет около 8% мас. ⁶. Оптимальное количество МС в реакционной смеси составляет около 10% мас. ². Эти соотношения МС и ПМ использовали для проведения текущих экспериментов.

Крекинг исходных смесей проводился в автоклаве объемом 12 см³, оснащенный карманом для термопары, краном высокого давления и манометром. В автоклав загружали 6 г реакционной смеси (мазут и подсолнечное масло; содержание подсолнечного масла в смеси 8% мас.) и в количестве 0.67 г (10% мас.) вносили МС. Реактор вакуумировали и продували аргоном.

Термоллиз проводился в печи в течение 1 ч при температуре в автоклаве 435 °С. После термоллиза реактор охлаждали до комнатной температуры и производили выгрузку продуктов.

Из реактора с помощью газоотводной трубки через кран отбирали газ. Затем оставшиеся жидкие и твердые продукты собирали в стакан и производили их разделение по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Для отделения асфальтенов и кокса (твердые нерастворимые в хлороформе продукты термоллиза), в стакан добавляли 40-кратный избыток гексана. После осаждения асфальтенов и кокса раствор фильтровали через бумагу «синяя лента». Остатки мальтенов из кокса и асфальтенов на фильтре удаляли горячей экстракцией гексаном. Затем асфальтены отделялись от кокса экстрагированием в хлороформе. Оставшийся раствор мальтенов, содержащий в себе масла и смолы, разделялся методом жидкостно-адсорбционной хроматографией в аппарате Сокслета.

Структурно-групповой анализ (СГА) смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза, проводили по методике, основанной на совместном использовании данных молекулярной массы, элементного анализа и ПМР-спектроскопии ⁹.

Анализ содержания углерода, водорода, азота и кислорода проводили на элементном анализаторе Vario EL Cube (Германия).

Молекулярные массы смол и асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН приборе «Крион».

Спектры протонного магнитного резонанса снимали на ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 при 1% мас. концентрации исследуемых веществ.

В работе использованы такие же обозначения структурных параметров, которые применялись в прежних работах ⁹: C_a , C_n , C_n , C_γ – количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых, парафиновых структурах молекул, в α -положениях к гетероатомам и ароматическим ядрам, и в несвязанных с последними терминальных метильных группах соответственно; f_a , f_n , f_n – доли углеродных атомов в соответствующих структурных фрагментах; K_o – общее количество колец, K_a , K_n – количества ароматических и нафтеновых циклов в усредненной молекуле; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле. Параметры средних структурных блоков помечены надстрочными звездочками, C^* – общее число атомов углерода в структурном блоке, остальные обозначения аналогичны представленным выше.

Результаты и их обсуждение

Структурно-групповые характеристики исходных и выделенных из продуктов термоллиза асфальтенов представлены в табл. 3.

В исходном мазуте молекулы асфальтенов имеют среднюю молекулярную массу $MM = 2280 \text{ а.е.м.}$, в их составе около 162.3 атомов С и 189.8 атомов Н.

В структуре асфальтенов, выделенных из исходного мазута, общее число колец достигает 31.7. Из них ароматическими являются 17.7, а нафтеновыми – 14.0. Число парафиновых атомов углерода (C_n) равно 26.2.

Известно, что молекулы асфальтенов имеют преимущественно «континентальное» строение ¹⁰. Согласно модели Йена, асфальтены представлены многослойной структурой, и организуют «пачку» ¹¹. В исходных асфальтенах среднее число блоков (m_a) в пачке составляет около 5. В блоке среднее число колец $K_o^* = 6.5$, из них 3.6 являются ароматическими (K_a^*), а 2.9 – нафтеновыми (K_n^*).

При термоллизе мазута исходные молекулы асфальтенов претерпевают изменения, связанные с деструкцией и образованием новых структур асфальтенов из масел и смол. Схема термических превращений основных компонентов нефтяного остатка показана на рис. 1 ¹².

Таблица 3

**Структурно-групповые характеристики
асфальтенов**

Пара- метры	Исх. мазут	Состав исходной реакционной смеси			
		М	М / МС	М / ПМ	М / ПМ / МС
Содержание асфальтенов в исходном сырье и в продуктах, % мас.					
W	8.5	9.9	7.3	8.7	6.3
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
MM	2280	523	445	481	483
Число атомов в средней молекуле					
C	162.28	37.93	30.46	34.86	33.69
H	189.77	28.02	21.15	25.77	24.63
N	2.08	0.73	0.60	0.64	0.64
S	2.44	0.54	0.43	0.47	0.46
O	2.14	0.76	2.25	0.79	1.89
H/C	1.17	0.74	0.69	0.74	0.73
Кольцевой состав					
K _o	31.7	19.3	16.6	17.9	17.3
K _a	17.7	2.7	2.0	2.4	2.4
K _н	14.0	16.7	14.6	15.5	15.0
Распределение атомов C, %					
f _a	45.0	30.4	29.2	30.2	30.9
f _н	38.8	66.3	67.7	66.3	66.1
f _п	16.1	3.4	3.0	3.5	3.0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
C _a	73.1	11.5	8.9	10.5	10.4
C _н	63.0	25.1	20.6	23.1	22.3
C _п	26.2	1.3	0.9	1.2	1.0
C _α	21.9	6.7	5.6	6.2	6.2
C _γ	8.0	1.3	0.9	1.2	1.0
Среднее число блоков в молекуле					
m _a	4.9	1.4	1.3	1.4	1.4
Параметры средних структурных блоков					
K _o [*]	6.5	13.5	13.1	13.1	12.8
K _a [*]	3.6	1.9	1.6	1.8	1.7
K _н [*]	2.9	11.7	11.5	11.4	11.0
C [*]	33.1	26.5	24.1	25.6	24.8
C _a [*]	14.9	8.1	7.0	7.7	7.7
C _н [*]	12.9	17.6	16.3	17.0	16.4
C _п [*]	5.3	0.9	0.7	0.9	0.7
C _α [*]	4.5	4.7	4.5	4.6	4.5
C _γ [*]	1.6	0.9	0.7	0.9	0.7

Исх. мазут — исходный нетермолизированный мазут; М — продукты термолитиза мазута без внесения добавок; М / МС — продукты термолитиза смеси мазута и микросфер; М / ПМ — продукты термолитиза смеси мазута и подсолнечного масла; М / ПМ / МС — продукты термолитиза смеси мазута, подсолнечного масла и микросфер

Маршруты k_1 , k_5 , k_7 , k_{10} представляют собой процесс конденсации и образование более высокомолекулярных соединений; k_2 , k_3 , k_4 , k_6 , k_8 , k_9 — процесс крекинга (распада) высокомолекулярных соединений до более меньших по молекулярной массе и структуре ¹².

В выделенных из продуктов термолитиза асфальтенах средняя молекулярная масса сни-

жается с 2280 до 523–445 а.е.м., а число атомов в средней молекуле (углерода: с 162 до 30–38; водорода: с 190 до 21–28).

Асфальтены, выделенные из продуктов термолитиза, также характеризуются сокращением среднего числа блоков в молекуле с 4.9 (для исходных асфальтенов) до 1.3–1.4. Меняются и параметры средних структурных блоков, сокращается число ароматических колец K_a^* с 3.6 (для исходных асфальтенов) до 1.0–1.9, среднее количество атомов в парафиновых структурах C_n^* снижается с ~5.3 до 0.7–0.9, а число насыщенных циклов K_n^* увеличивается с 3 до 11–12.

Существенное снижение количества атомов в парафиновых структурах объясняется разрушением мостиковых серосодержащих фрагментов молекул ¹³, что приводит к снижению доли алкильных атомов углерода (C_n), концевых метильных групп C_γ и числа атомов серы в усредненной молекуле асфальтенов более чем в 4 раза (табл. 3).

Увеличение доли нафтеновых колец K_n и снижение доли ароматических колец K_a в асфальтенах, выделенных из продуктов термолитиза, возможно объяснить реакцией Дильса-Альдера — образование насыщенных циклов в процессе конденсации ¹⁴ и за счет рекомбинации радикалов, образовавшихся в процессе деструкции молекул смол и масел, в составе которых имеется всего 1–2 ароматических кольца и около 10–12 насыщенных колец ⁷.

Внесение добавок ПМ и МС в процессе термолитиза приводит к образованию асфальтенов с меньшей молекулярной массой, чем асфальтены, выделенные из продуктов термолитиза мазута без добавок. Средняя молекулярная масса сокращается с 523 до 445–483 а.е.м. Так же введение добавок приводит к снижению выхода асфальтенов на 1.2–3.6 % мас. (табл. 3), что указывает на то, что они способствуют процессу деструкции асфальтенов или замедляют их образование (рис. 1).

В сравнении с асфальтенами, выделенными из продуктов термолитиза мазута без добавок, в асфальтенах, выделенных из продуктов, полученных в присутствии МС, заметно увеличивается количество атомов кислорода в средней молекуле с 0.76 до 1.89–2.25. Увеличение доли кислорода объясняется участием оксидов железа, входящих в состав МС, в окислительно-восстановительных процессах ².

Введение МС и ПМ также приводит к заметному снижению количества атомов серы в структуре асфальтенов. Число атомов серы в средней молекуле асфальтенов сокращается с

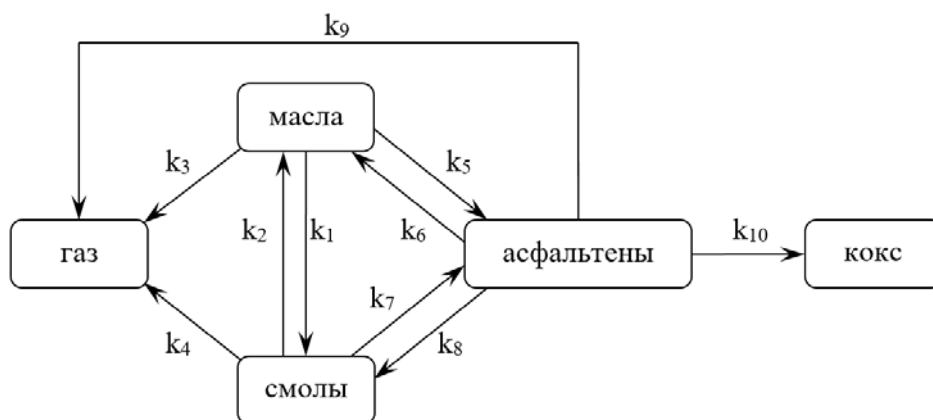


Рис. 1. Формализованная схема термических превращений¹²

0.54 (для асфальтенов, выделенных из продуктов термолитиза мазута без добавок) до 0.43–0.47 (для асфальтенов, полученных в присутствии добавок). При этом среднее число блоков в асфальтенах, выделенных из продуктов термолитиза, существенно не меняется и остается в пределах 1.3–1.4.

Структурно-групповые характеристики исходных и выделенных из продуктов термолитиза смол представлены в табл. 4.

В процессе термолитиза содержание смол сокращается с 37.0% мас. для исходного мазута до 4.9–8.4 % мас. для продуктов термолитиза.

Смолы, выделенные из исходного мазута, имеют среднюю молекулярную массу $MM = 585$ а.е.м. Средняя структура смол содержит около 41.6 атомов углерода и 49.9 атомов водорода, которые образуют 2.9 ароматических (K_a) и 8.5 нафтеновых колец (K_n). Среднее число блоков в молекуле $m_a = 1.5$.

У смол, выделенных из продуктов термолитиза мазута, полученных без добавок, снижается молекулярная масса (MM) с 585 до 401 а.е.м., количество атомов углерода с 41.57 до 27.20, атомов водорода с 49.91 до 27.69. Заметно меняется и содержание гетероатомов в средней молекуле смол – сокращается количество серы, и более чем в два раза увеличивается содержание кислорода. Количество ароматических колец (K_a) незначительно увеличивается с 2.9 до 3.5, нафтеновых (K_n) сокращается с 8.5 до 3.4. Данные изменения объясняются деструкцией нафтеновых колец, и их частичной ароматизацией.

Смолы, выделенные из продуктов термолитиза смесей мазута с добавками, имеют меньшую молекулярную массу ($MM = 379–362$ а.е.м.), в сравнении со смолами, выделенными из продуктов термолитиза мазута без добавок ($MM = 401$ а.е.м.), что указывает на протекающие более глубоких процессов деструкции.

Таблица 4

Структурно-групповые характеристики смол

Пара- метры	Исх. мазут	Состав исходной реакционной смеси			
		М	М / МС	М / ПМ	М / ПМ / МС
Содержание смол в исходном сырье и в продуктах, % мас.					
W	37.0	4.9	5.7	7.8	8.4
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
MM	585	401	376	362	379
Число атомов в средней молекуле					
C	41.57	27.20	24.94	22.49	24.92
H	49.91	27.69	23.43	23.99	24.29
N	0.64	0.70	0.68	0.55	0.59
S	0.51	0.38	0.26	0.30	0.34
O	0.66	1.55	2.21	3.18	2.28
H/C	1.20	1.02	0.94	1.07	0.97
Кольцевой состав					
K _o	11.4	6.9	11.6	5.5	11.6
K _a	2.9	3.5	1.3	2.7	1.0
K _n	8.5	3.4	10.3	2.7	10.5
Распределение атомов C, %					
f _a	29.8	56.4	22.7	54.9	18.8
f _n	63.9	40.5	71.9	41.6	75.3
f _p	6.3	3.2	5.4	3.5	5.8
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
Ca	12.4	15.3	5.7	12.3	4.7
Cn	26.6	11.0	17.9	9.4	18.8
Cp	2.7	0.9	1.3	0.8	1.5
C _α	6.3	5.9	4.1	5.2	3.7
C _γ	2.6	0.9	1.3	0.8	1.5
Среднее число блоков в молекуле					
m _a	1.5	1.6	1.1	1.4	1.0
Параметры средних структурных блоков					
K _o [*]	7.7	4.3	10.7	3.8	11.4
K _a [*]	1.9	2.2	1.2	1.9	1.0
K _n [*]	5.8	2.1	9.5	1.9	10.4
C [*]	28.3	17.1	23.2	15.7	24.6
C _a [*]	8.2	9.6	5.3	8.6	4.6
C _n [*]	17.2	6.9	16.7	6.5	18.5
C _p [*]	1.8	0.5	1.2	0.6	1.4
C _α [*]	4.3	3.7	3.8	3.6	3.7
C _γ [*]	1.7	0.5	1.2	0.6	1.4

При этом растет содержание кислорода с 1.6 до 2.2–3.2 атомов на среднюю молекулу, что объясняется участием МС в окислительно-восстановительных реакциях². Количество атомов серы в средней молекуле снижается с 0.38 до 0.34–0.26, что, как и в случае с асфальтенами, может объясняться разрушением мостиковых серосодержащих фрагментов¹³. В работе² также показано, что сера присутствует в углеродистых отложениях, которые образуются на поверхности микросфер в процессе крекинга, что указывает на перераспределение серы в получаемых продуктах.

Введение МС приводит к заметному изменению кольцевого состава в структуре смол,

выделенных из продуктов термоллиза. В смолах уменьшается число ароматических колец (K_a) с 3.5 до 2.7–1.0, а число нафтеновых колец (K_n) увеличивается с 3.4 до 10.3–10.5. Так же в присутствии МС уменьшается среднее число блоков в молекуле (m_a) с 1.6 до 1.1–1.0.

Показано, что введение добавок ПМ и МС способствует более глубокой деструкции смол и асфальтенов, а именно, уменьшается средняя молекулярная масса, сокращается количество атомов серы в средней молекуле, заметно снижается доля парафиновых фрагментов в структуре и среднее число структурных блоков.

Литература

1. Castaneda L.C., Munoz J.A.D., Ancheyta J. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // *Catalysis Today*.— 2014.— V.220-222.— Pp. 248-273.
2. Golovko A.K., Kopytov M.A., Sharonova O.M., Kirik N.P., Anshits A.G. Cracking of heavy oils using catalytic additives based on coal fly ash ferrospheres // *Catalysis in Industry*.— 2015.— V.7, №4.— Pp.293-300.
3. Kopytov M.A., Boyar S. V., Golovko A.K. Thermal conversion of petroleum residue in the presence of vegetable oil // *AIP Conf. Proc.*— 2018.— V.2051.— Pp.020131-(1-4).
4. Timoshkina M.A., Yusevich A.I., Mikhalevok S.G., Prokopchuk N.R. Kinetics of thermal degradation of macromolecular petroleum compounds in the presence of fatty acid triglycerides // *Petroleum Chemistry*.— 2014.— V.54, №2.— Pp.111-119.
5. Golovko A.K., Kam'janov V.F., Ogorodnikov V.D. The physicochemical characteristics and hydrocarbon composition of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin // *Russian Geology and Geophysics*.— 2012.— V.53, №11.— Pp.1580-1594.
6. Kopytov M.A., Boyar S.V., Mozhaitskaya M.V. Thermal transformations of petroleum residue components in the presence of power-plant flyash ferrospheres and sunflower oil // *Petroleum Chemistry*.— 2020.— V.60, №3.— Pp.348-357.
7. Kopytov M.A., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process // *Petroleum Chemistry*.— 2017.— V.57, №1.— Pp.39-47.
8. Sharonova O.M., Anshits N.N., Solovyov L.A., Salanov A.N., Anshits A.G. Relationship between composition and structure of globules in narrow fractions of ferrospheres // *Fuel*.— 2013.— V.111.— Pp.332-343.
9. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефтей // *Нефтехимия*.— 1984.— Т.24, №4.— С. 443-449.
10. Schuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of

References

1. Castaneda L.C., Munoz J.A.D., Ancheyta J. [Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils]. *Catalysis Today*, 2014, vol. 220-222, pp. 248-273.
2. Golovko A.K., Kopytov M.A., Sharonova O.M., Kirik N.P., Anshits A.G. [Cracking of heavy oils using catalytic additives based on coal fly ash ferrospheres]. *Catalysis in Industry*, 2015, vol.7, no.4, pp.293-300.
3. Kopytov M.A., Boyar S. V., Golovko A.K. [Thermal conversion of petroleum residue in the presence of vegetable oil]. *AIP Conf. Proc.*, 2018, vol.2051, pp.020131-(1-4).
4. Timoshkina M.A., Yusevich A.I., Mikhalevok S.G., Prokopchuk N.R. [Kinetics of thermal degradation of macromolecular petroleum compounds in the presence of fatty acid triglycerides]. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol.54, no.2, pp.111-119.
5. Golovko A.K., Kam'janov V.F., Ogorodnikov V.D. [The physicochemical characteristics and hydrocarbon composition of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin]. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol.53, no.11, pp.1580-1594.
6. Kopytov M.A., Boyar S.V., Mozhaitskaya M.V. [Thermal transformations of petroleum residue components in the presence of power-plant flyash ferrospheres and sunflower oil]. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol.60, no.3, pp.348-357.
7. Kopytov M.A., Golovko A.K. [Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process]. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol.57, no.1, pp.39-47.
8. Sharonova O.M., Anshits N.N., Solovyov L.A., Salanov A.N., Anshits A.G. [Relationship between composition and structure of globules in narrow fractions of ferrospheres]. *Fuel*, 2013, vol. 111, pp. 332-343.
9. Kam'yanov V.F., Bol'shakov G.F. *Strukturno-grupповой анализ компонентов нефтей* [Structural-group analysis of components of oils]. *Neftekhimiya* [Neftekhimiya], 1984, vol.24, no.4, pp.443-449.

- asphaltenes by atomic force microscopy // *Journal of the American Chemical Society*.— 2015.— V.137, №31.— Pp.9870-9876.
11. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J, Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowicz 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.— V.26.— Pp.3986-4003.
 12. Dmitriev D.E., Golovko A.K. Transformation of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // *Petroleum Chemistry*.— 2010.— V.50, №2.— Pp.118-125.
 13. Grin'ko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock // *Petroleum Chemistry*.— 2012.— V.52, №4.— Pp.221-227.
 14. Sun X., Li X., Zheng W., Zhu G., Cai J., Zhang Y. Pyrolysis of heavy oil in supercritical multi-thermal fluid: An effective recovery agent for heavy oils // *Journal of Petroleum Science and Engineering*.— 2021.— V.196.— Pp.107784-(1-15).
 10. Schuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. [Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, vol.137, no.31, pp.9870-9876.
 11. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J, Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowicz 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, pp.3986-4003.
 12. Dmitriev D.E., Golovko A.K. [Transformation of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils]. *Petroleum Chemistry*, 2010, vol.50, no.2, pp.118-125.
 13. Grin'ko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. [Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol.52, no.4, pp.221-227.
 14. Sun X., Li X., Zheng W., Zhu G., Cai J., Zhang Y. [Pyrolysis of heavy oil in supercritical multi-thermal fluid: An effective recovery agent for heavy oils]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol.196, pp.107784-(1-15).