

Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем

Ю.М.Ганеева, Т.Н.Юсупова, Г.В.Романов

Учреждение Российской академии наук

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН

420088 Казань, ул. Арбузова, 8, факс (843) 273–1862

Обобщен материал по структуре молекул нефтяных асфальтенов и способам их агрегирования. Проанализированы возможные фазовые переходы в асфальтеновых наноагрегатах и их влияние на свойства нефтяных дисперсных систем.

Библиография — 204 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1034
II. Модели асфальтеновых молекул	1035
III. Самоорганизация асфальтенов. Асфальтеновые наноагрегаты	1038
IV. Фазовые превращения асфальтеновых наноагрегатов	1044
V. Заключение	1047

I. Введение

В нефтях наряду с основными углеводородными компонентами присутствуют соединения, молекулы которых построены из полициклических ароматических или нафено-ароматических ядер, включающих гетероатомы (O, N, S) и боковые заместители. Такие соединения относят к смолисто-асфальтеновым веществам (САВ). Наиболее полярную и высокомолекулярную часть САВ называют асфальтенами. Существует несколько гипотез происхождения асфальтенов в нефти. Самая распространенная основана на большом сход-

стве состава и структуры нефтяных асфальтенов с асфальтенами битумоидов и керогеном и заключается в том, что нефтяные асфальтены — это крупные растворимые фрагменты керогена, претерпевшие катагенетические превращения в процессе образования нефти.¹ Существует также мнение, что нефтяные асфальтены имеют вторичное происхождение, т.е. являются продуктом преобразования компонентов нефти в процессе ее катагенетического превращения.² По мнению Конторовича,² в природе возможна реализация обоих указанных механизмов образования асфальтенов.

В количественном отношении асфальтены не доминируют в составе нефти: их содержание может составлять от следовых количеств в легких нефтях до 16–20% в высоковязких. Интерес к изучению асфальтенов вызван их негативным влиянием на свойства нефтяных систем. Так, нефти с высоким содержанием асфальтенов характеризуются высокой вязкостью, что требует применения дорогостоящих технологий для повышения нефтедобычи и облегчения транспортировки.^{3–6} Высокое содержание асфальтенов вызывает проблемы при нефтепереработке, поскольку они снижают выход целевого продукта и отравляют катализатор.⁷ Менее вязкие нефти с низким содержанием асфальтенов в большинстве случаев являются нестабильными по отношению к выпадению асфальтенов,^{8,9} что приводит к закупориванию скважин, наземного оборудования и трубопроводов и также требует дополнительных капиталовложений для проведения очистительных и ремонтных работ. Кроме того, асфальтены оказывают большое влияние на смачиваемость пласта¹⁰ и стабильность водонефтяных эмульсий.^{11,12}

Для выделения асфальтенов из нефти с целью изучения используют их свойство выпадать из нефтяной системы при добавлении низкомолекулярных *n*-алканов. За редким исключением,¹³ с увеличением числа атомов углерода в

Ю.М.Ганеева. Кандидат химических наук, научный сотрудник ИОФХ КазНЦ. Телефон: (843) 273–1862, e-mail: ganeeva@iopc.ru

Область научных интересов: нефтяные дисперсные системы, высокомолекулярные соединения нефти, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Т.Н.Юсупова. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (843) 273–1862, e-mail: ganeeva@iopc.ru

Область научных интересов: нефтяные дисперсные системы, межфазные взаимодействия в системах нефть–вода–порода, термический анализ, геохимия разрабатываемых нефтяных месторождений.

Г.В.Романов. Доктор химических наук, профессор, руководитель отдела химии нефти, заведующий лабораторией химии и геохимии нефти того же института. Телефон: (843) 273–1862, e-mail: V-ing@mail.ru

Область научных интересов: нефтехимия, химия высоковязких нефтей и природных битумов, повышение нефтеотдачи пластов.

Дата поступления 9 июля 2010 г.

n-алкане количество асфальтенового осадка уменьшается, в нем увеличивается доля компонентов с большей молекулярной массой, большей степенью ароматичности и более низким отношением Н:С.^{14–16} Количество и состав асфальтенового осадка зависят также от объемного соотношения нефть:осадитель.¹⁴ В связи с этим термин «асфальтены», как заметил Готлиб,¹⁷ имеет столько же определений, сколько известно методов их выделения. Чтобы избежать разногласий в определении содержания и состава асфальтенов, разработаны стандартизированные методики, в которых четко описана процедура их выделения.^{18, 19} Тем не менее проблема стандартизации выделения асфальтенов по-прежнему актуальна, так как выявлено значительное влияние на их состав и свойства условий проведения некоторых вспомогательных операций, в том числе времени контакта осадителя с нефтью, времени отмывания, давления, температуры сушки и др.^{16, 20–24}

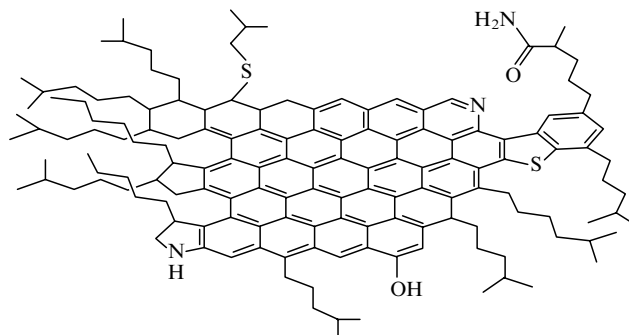
Высокая склонность асфальтеновых молекул к агрегированию долгое время затрудняла определение их массы и размера. В последнее время в связи с применением новых масс-спектрометрических методов исследования, а именно масс-спектрометрии с полевой ионизацией (FI-MS), масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием и ионизацией электрораспылением (ESI-FT-ICR-MS), масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении (APPI-MS), масс-спектрометрии с полевой десорбцией и ионизацией (FD-FI-MS), а также с ионизацией методом лазерной десорбции (LDI-MS), обобщенных в обзоре Акбарзаде и др.,²⁵ установлено, что молекулярная масса асфальтенов находится в диапазоне 300–1400 г·моль^{–1} и в среднем составляет 750–800 г·моль^{–1}. Измерением молекулярной диффузии методами деполяризации флуоресценции с временным разрешением (TRFD)²⁶ и спектроскопии ЯМР (методом ЯМР ¹H–DOSY)²⁷ показано, что размер асфальтеновой молекулы варьирует в пределах 1.2–2.4 нм.

Судя по публикациям последних 10–15 лет, очевиден прогресс в получении все более детальных данных о структуре асфальтеновых молекул, а также о влиянии асфальтенов на практически важные свойства нефтяных флюидов. Однако механизм формирования надмолекулярных структур, возможные фазовые переходы в них и их влияние на свойства нефтяной дисперсной системы до сих пор являются предметом дискуссий. Настоящий обзор посвящен систематизации современных (опубликованных в основном за последние 10–15 лет) данных о структуре и свойствах асфальтеновых молекул и агрегатов из них, а также об их влиянии на свойства нефтяных дисперсных систем в целом.

II. Модели асфальтеновых молекул

Асфальтены, выделяемые из нефтяных объектов по принципу растворимости, представляют собой смесь молекул с различной массой и структурой. Имеет ли смысл определять «усредненную» структуру асфальтенов? По мнению Поконовой,²⁸ Сафиевой⁷ и Камьянова,²⁹ «усредненные» структуры асфальтеновых молекул более правильно описывать структурными параметрами. Тем не менее наличие взаимосвязи «структура–свойства» (как говорил нобелевский лауреат Крик,³⁰ «хотите понять функцию — изучайте структуру») определяет необходимость поиска оптимальной модели асфальтеновой молекулы для моделирования поведения нефтяной системы в различных природных и технологических процессах.

Создание моделей асфальтеновых молекул основывается на данных спектрального и элементного анализа, а также на средней молекулярной массе. Так, метод компьютерного моделирования силового поля молекулы с учетом средних значений экспериментальных параметров асфальтенов из остатка с $T_{\text{кип}} > 510^\circ\text{C}$ одной из венесуэльских нефтей^{31, 32} позволил предположить следующую структуру асфальтеновых молекул; ее пространственная модель показана на рис. 1.



Как видно, модельные молекулы состоят из конденсированного ароматического ядра в центре с небольшим числом насыщенных колец и короткими боковыми заместителями и, по мнению авторов работы³³, по форме напоминают кисть руки («like your hand»). Такая модель получила название «континентальной» (continental). По мере привлечения дополнительных методов исследования размер ядра модельной асфальтеновой молекулы уменьшался. Муллинс²⁶ на основании обобщения результатов своих исследований молекулярной диффузии асфальтенов методами TRFD и флуоресцентной корреляционной спектроскопии (FCS), сравнительного анализа оптических спектров поглощения и флуоресценции сильно разбавленных растворов асфальтенов и модельных соединений с привлечением метода молекулярных орбиталей, данных трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), рентгеновской спектроскопии комбинационного рассеяния (XRRS) показал, что асфальтеновая молекула в большинстве случаев содержит одно поликонденсированное ядро из 7 ароматических циклов.

Другой тип асфальтеновой молекулы был предложен авторами работ^{34, 35} при исследовании асфальтенов, осажденных *n*-пентаном из битумов месторождения Атабаска (Канада). Согласно их данным, асфальтеновая молекула

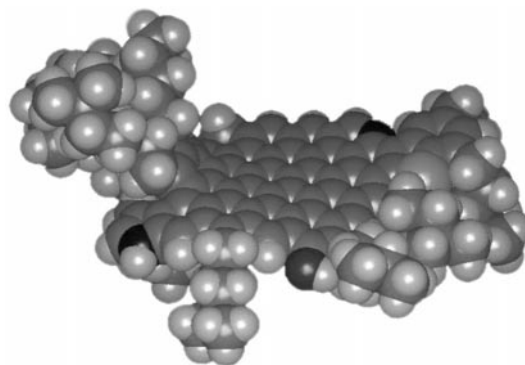


Рис. 1. Пространственная модель асфальтеновой молекулы, предложенная авторами работ^{31, 32}.

состоит из небольших ароматических кластеров, соединенных между собой метиленовыми, сульфидными, сложноэфирными и кислородными мостиками. Периферийные заместители включают неразветвленные и разветвленные алифатические группы, гидроксильные, карбоксильные группы и др. Подобные структуры асфальтеновых молекул получили название «архипелаг» (archipelago).

На основании экспериментальных данных, полученных в работе³⁴ с использованием метода молекулярной механики, предложена наиболее энергетически выгодная в вакууме объемная модель асфальтеновой молекулы из битума Атабаски.³⁶ Как видно на рис. 2, эта асфальтеновая молекула имеет трехмерную глобулярную структуру с небольшими внутренними полостями, образованными с участием полиметиленовых мостиков, соединяющих ароматические области. Подобное распределение боковых и мостиковых цепочек между ароматическими областями и/или насыщенными циклами установлено также для асфальтенов из парафинистой нефти месторождения Дури (Индонезия), высокосернистой незрелой нефти месторождения Боскан (Венесуэла),³⁷ незрелой тяжелой сернистой нефти бассейна Джинган (Китай),³⁸ а также для асфальтенов из вакуумного остатка арабской нефти.³⁹

Данные о наличии и природе мостиков получены на основании исследования продуктов селективного окисления, катализируемого ионом рутения (метод RICO), десульфирования боридом никеля, а также продуктов гидролиза и термоллиза асфальтенов методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и др.^{34, 37–40} Вывод о том, что средняя асфальтеновая молекула представляет собой изолированные кластеры, состоящие из 5–7 конденсированных циклов, соединенных метиленовыми и гетероатомными мостиками,

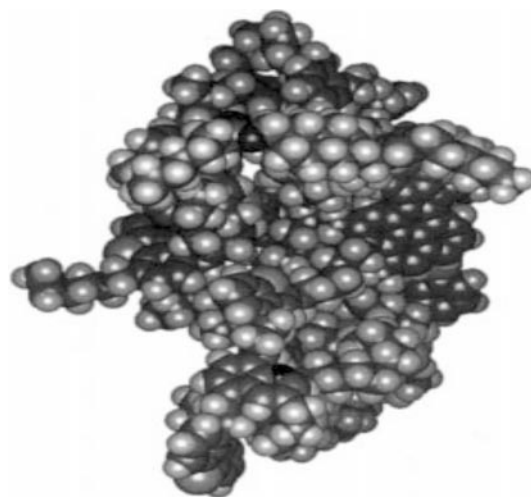
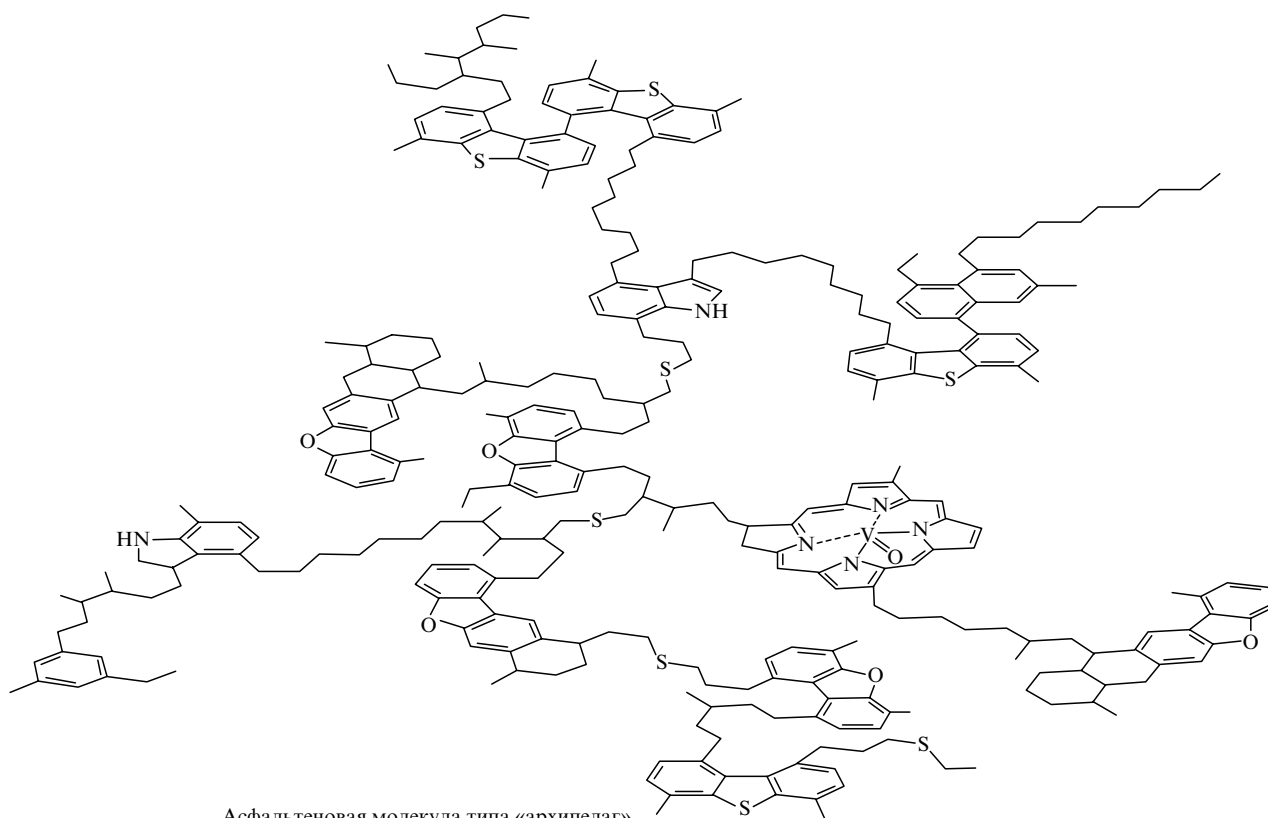


Рис. 2. Трехмерная модель асфальтеновой молекулы из битума Атабаски.³⁶

подтвержден также спектроскопическими методами (ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопией, ЭПР) в работе⁴¹.

Впоследствии структура молекулы типа «архипелаг» для асфальтенов из битума Атабаски была подтверждена методом силовой спектроскопии единичной молекулы (single molecule force spectroscopy, SMFS).⁴² Показано, что под воздействием внешней силы асфальтеновые молекулы из битума Атабаски ведут себя подобно длинноцепочечным полимерам.

Комплексное исследование асфальтенов и их отдельных фракций с различной растворимостью позволило доказать



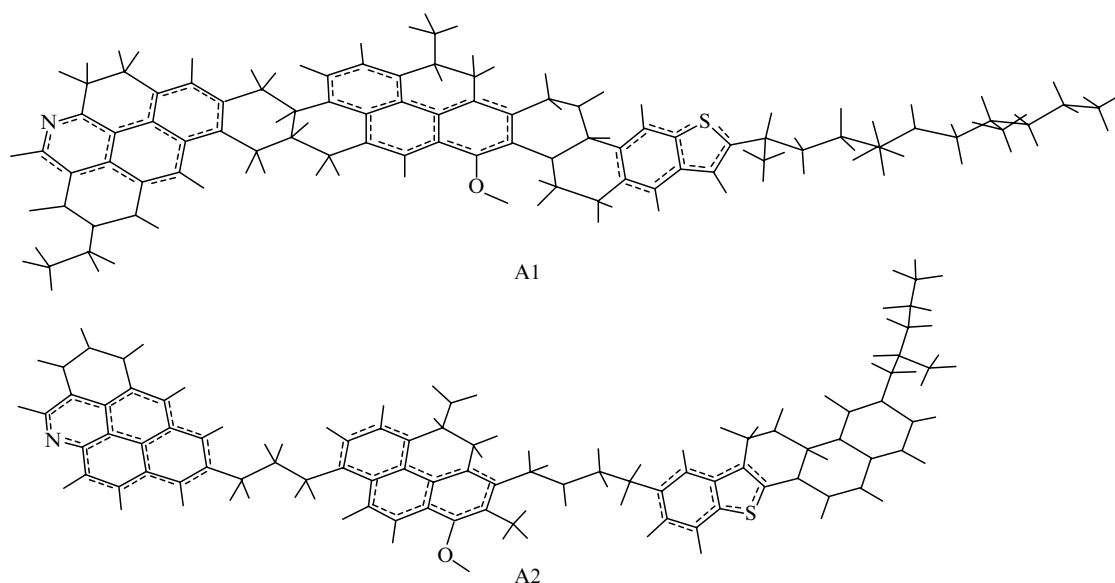
существование в асфальтенах молекулярных структур обоих типов — «континент» и «архипелаг». Асфальтены можно разделить на фракции, используя различные соотношения компонентов в двойных растворителях (толуол–*n*-гептан,^{43,44} толуол–*n*-пентан,⁴⁵ дихлорметан–*n*-пентан,^{46,47} ацетон–*n*-гептан⁴⁸), а также путем образования комплекса асфальтенов с *n*-нитрофенолом.⁹ Фракцию, выпадающую из асфальтенового раствора при минимальном содержании *n*-алкана в двойном растворителе или выпадающую в осадок при добавлении *n*-нитрофенола, в разных работах называли тяжелой,⁴³ нерастворимой,^{9,44,45} полярной.^{46–48} В последнее время в литературе принято обозначать эту фракцию как А1, а молекулы, составляющие эту фракцию, — молекулы типа А1. Фракцию асфальтенов, выпадающую из раствора с максимальным содержанием *n*-алкана, называли соответственно легкой, растворимой, неполярной или А2; молекулы, содержащиеся в этой фракции, — молекулы типа А2. Согласно результатам исследований^{9,43–51}, в состав фракции А1, представляющей собой плотные черные блестящие частицы, входят высококонденсированные ароматические соединения с высокой молекулярной массой, высоким фактором ароматичности и низким атомным отношением Н : С. Эта фракция в большинстве случаев характеризуется высоким содержанием металлов (V, Ni, Fe), азота и хлора и низкой растворимостью в ароматических растворителях ($0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ в толуоле при комнатной температуре). При удалении металлов скорость растворения и растворимость резко возрастают.^{46,47} Фракция А2 — матово-коричневый порошок, характеризующийся низким фактором ароматичности и сравнительно высоким отношением Н : С. Растворимость фракции А2 сравнима с растворимостью нефракционированных асфальтенов и составляет $50–100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁹).

Следует отметить, что по мнению ряда авторов,^{50,52} фактор ароматичности является не самым лучшим параметром для характеристики асфальтеновых фракций. По данным исследования⁵², большие различия фракций А1 и А2 по растворимости в толуоле могут быть обусловлены не столько различиями в молекулярной массе, факторе ароматичности и содержании гетероэлементов, сколько в способе соединения полициклических ядер друг с другом. Авторами сделано предположение, что в составе фракции А1 преобладают молекулы, имеющие жесткую структуру, а молекулы,

образующие фракцию А2, состоят из полициклических ядер, соединенных метиленовыми цепочками. Такие структуры гибкие, способные к конформационным превращениям, что и обуславливает их высокую растворимость.

В отличие от рассмотренных выше исследований, в которых проводилось фракционирование асфальтеновых концентратов, авторы работы⁵³ получили различные фракции асфальтенов путем поэтапного добавления осадителя непосредственно в нефть. Сравнительный анализ асфальтенов, осажденных из нефти при добавлении в нее *n*-пентана в соотношении 1 : 3 (первая фракция) и осажденных из фильтрата при повторном добавлении осадителя в соотношении нефть : *n*-пентан = 1 : 18 (вторая фракция), показал, что закономерности в свойствах различных асфальтеновых фракций, выпадающих при минимальном и максимальном добавлении осадителя, подтверждаются. Установлено, что толуольный раствор первой фракции асфальтенов характеризуется меньшей устойчивостью к выпадению асфальтенов и большим поверхностным натяжением на границе раздела толуол–вода, что свидетельствует о более высокой доле конденсированного ядра в молекулах этой фракции по сравнению со второй.

Преобладание в нефтяных системах молекулярных структур «континентального» типа, являющихся преимущественно пропагаторами агрегирования, или типа «архипелаг», являющихся, в свою очередь, в большей степени терминаторами агрегирования, очевидно, будет оказывать влияние на свойства нефтяного флюида. Действительно, установлено, что асфальтены из нестабильных нефтей (склонных к выпадению асфальтенов) характеризуются низким атомным отношением Н : С, высокой ароматичностью,⁵⁴ высокой степенью конденсированности ароматических колец,⁸ высокой долей полярных фракций,⁵⁵ что свойственно в большей степени асфальтенам «континентального» типа. Преобладание в асфальтеновых отложениях асфальтенов типа А1 также подтверждает их меньшую устойчивость к выпадению.^{54,55} В асфальтенах из битумов, являющихся продуктами окисления нефтяных остатков (различных месторождений России), содержание фракции А1 составляет ~60–80% и определяет тип коллоидной структуры битума,⁵⁶ ответственной за его физико-химические свойства.



III. Самоорганизация асфальтенов. Асфальтеновые наноагрегаты

1. Надмолекулярные структуры различных уровней

Асфальтеновые молекулы в растворах склонны к агрегированию даже при достаточно низких концентрациях. По данным Ахметова⁵⁷ и Рогачевой,⁵⁸ в виде отдельных молекул асфальтены присутствуют в нефтяных средах при концентрациях $< 1\text{--}2\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, по данным Евдокимова⁵⁹ — при концентрациях $< 5\text{--}10\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. При превышении этой концентрации образуются олигомеры (димеры и пары из димеров).⁶⁰ Формирование стабильных наноагрегатов из 6–10 асфальтеновых макромолекул^{25,26} происходит при критической концентрации наноагрегирования (ККНА) (термин ввел профессор Й.Шёблом),³³ величина которой для разных асфальтенов составляет от 50 до 200 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (см.^{26,27,33,60–64}). При этом образуются агрегаты размерами 2–10 нм.²⁶ При дальнейшем увеличении концентрации асфальтенов увеличивается количество наноагрегатов, но не их размеры. При концентрациях асфальтенов в растворе порядка 2–5 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ из агрегатов образуются кластеры (рис. 3).^{25,26}

Кластеры имеют фрактальную структуру²⁶ и состоят примерно из 8–10 наноагрегатов.^{26,65} Размеры кластеров для разных асфальтенов могут составлять от 6 (см.²⁶) до 30 нм,⁶⁵ а по некоторым данным, и до 100 нм.²⁵ При дальнейшем увеличении концентрации асфальтенов ($> 5\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) в системе формируются флоккулы^{25,26} или различные нанофазы флоккулировавших нанокolloидов (ФНК),⁶⁶ размеры которых могут превышать 100 нм (см.^{25,66,67}) и агрегирование которых может привести к потере седиментационной устойчивости раствора.²⁵

Рост асфальтеновых агрегатов, их флоккуляция и потеря седиментационной устойчивости наблюдаются также при добавлении в толуольный (бензольный) раствор асфальтенов низкомолекулярных *n*-алканов (осадителей). В этом случае

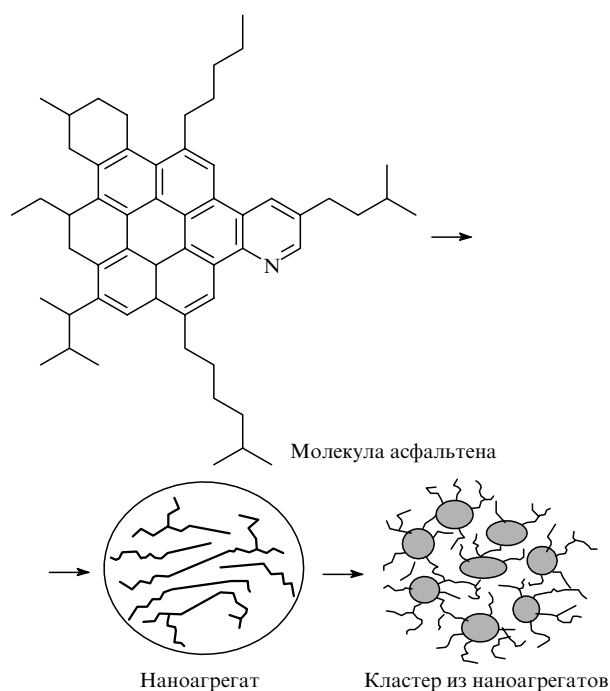


Рис. 3. Ступени иерархической организации надмолекулярных структур асфальтенов.²⁶

асфальтеновый раствор будет характеризоваться не ККНА, а точкой онсет (onset point),[†] т.е. концентрацией осадителя, при которой происходит флоккуляция асфальтенов и начинается выпадение их из раствора. Сведения об устойчивости асфальтеновых агрегатов, образующихся при добавлении осадителя, весьма противоречивы. По данным авторов работ^{68–70}, устойчивое состояние асфальтеновых агрегатов достигается в течение нескольких суток, за это время они неоднократно преобразуются, изменяя состав, структуру и размеры. Результаты исследования⁷¹, напротив, свидетельствуют о высокой стабильности образующихся агрегатов в смесях *n*-гептан–толуол при 20°C по крайней мере в период наблюдения за ними (почти 7 сут).

Выявлена зависимость размера асфальтеновых агрегатов и скорости агрегирования от концентрации осадителя (рис. 4).⁶⁸ Юдин и соавт.⁶⁸ сделали предположение, что формирование асфальтеновых агрегатов в гептан–толуольных растворах происходит по двум различным кинетическим законам в зависимости от концентрации осадителя. При концентрациях ниже точки онсет протекает диффузионно-ограниченная агрегация, при концентрациях выше точки онсет — реакционно-ограниченная агрегация. Кинетика формирования асфальтеновых агрегатов зависит от природы нефти, из которой они получены.^{68,72} Для асфальтенов из стабильной нефти месторождения Боскан (Венесуэла) в точке онсет наблюдается уменьшение количества асфальтеновых агрегатов и быстрый рост размера агрегатов. В точке онсет асфальтенов из нестабильной нефти месторождения Фурриал (Венесуэла) наблюдается увеличение количества асфальтеновых агрегатов, при этом размер агрегатов растет постепенно.⁷² При исследовании динамики агрегирования асфальтенов в четырех различных нефтях при добавлении осадителя методом динамического рассеяния света (ДРС) установлено,⁶⁸ что в нестабильных нефтях (с низким отношением ароматические УВ:насыщенные УВ, УВ — углеводороды) асфальтены характеризуются низкой скоростью агрегирования. Напротив, стабильные нефти с высоким отношением ароматические УВ:насыщенные УВ харак-

† В этой области в русскоязычной литературе принято использовать данный английский термин без перевода (точка начала осаждения).

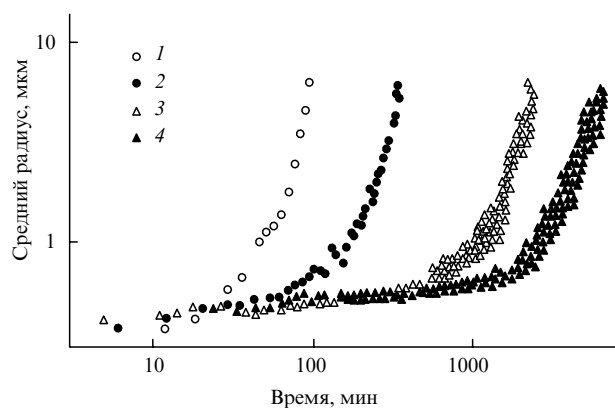


Рис. 4. Средний радиус асфальтеновых агрегатов как функция времени при различных концентрациях осадителя.⁶⁸ Количество *n*-гептана (в %): 25 (1), 18 (2), 9 (3), 5 (4).

теризуются более высокой скоростью агрегирования асфальтенов.

Зафиксирована избирательность процесса агрегирования асфальтенов. По данным метода ЯМР ^1H –DOSY, на концентрационной зависимости коэффициента диффузии асфальтенов месторождения Бузурган в толуоле при содержании асфальтенов ~ 3 мас. % наблюдается фазовый переход, в результате которого в асфальтеновом растворе появляется два семейства агрегатов с различными массами — микроагрегаты и наноагрегаты.⁷³ Образование асфальтеновых агрегатов двух размеров зафиксировано также методом ДРС в нефти компании Blue Sky Energy при добавлении в нее 44 об. % *n*-гептана.⁶⁸ Можно сделать предположение, что избирательность ассоциирования в асфальтеновых растворах обусловлена присутствием асфальтеновых молекул двух типов — «континент» и «архипелаг», которые существенно различаются по свойствам. Подобное предположение подтверждается данными работы⁷⁴, авторы которой показали, что в ароматическом растворителе только 75% асфальтенов, осажденных гептаном из вакуумного остатка нефти Майя, ассоциировались в большие коллоидные частицы, именно та часть, которая характеризовалась высокой молекулярной массой, свойственной молекулам типа A1. Оставшиеся 25% не ассоциировались и не формировали асфальтеновых агрегатов в ароматическом растворителе.⁷⁴

Выявленные закономерности в изменении размеров надмолекулярных образований и скорости их формирования в зависимости от концентрации асфальтенов и осадителя, от давления⁷⁵ и температуры^{75,76} окружающей среды, а также обнаружение асфальтеновых агрегатов в нефтях при температурах 100–200°C (см.^{77,78}) свидетельствуют о том, что асфальтеновые агрегаты реально существуют и не являются флуктуациями плотности, как предполагает, например, Сирота.^{79,80}

Следует отметить, что в реальных нефтях ККНА и точка онсет будут определяться не только концентрацией и качеством асфальтенов и осадителя, но и концентрацией и качественным составом других компонентов нефтей. Например, известно, что нефти из отложений карбона, несмотря на более высокое содержание асфальтенов, более устойчивы к выпадению асфальтенов по сравнению с нефтями из отложений девона благодаря «соответствующей» природе всех остальных компонентов.⁸¹

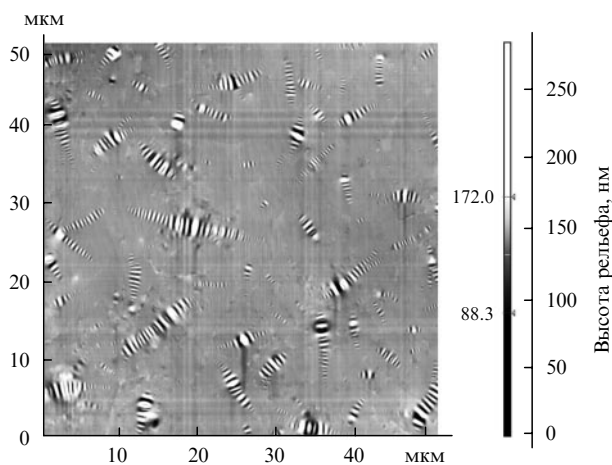


Рис. 5. Изображение поверхности окисленных битумов, полученное методом атомно-силовой микроскопии.⁵¹

Сведения о форме асфальтеновых агрегатов в растворах в основном получают на основании данных методов малоуглового рентгеновского (SAXS) и нейтронного рассеяния (SANS). Так, данные SAXS и SANS адекватно интерпретированы при предположении формы асфальтеновых агрегатов в виде сфер,⁸² вытянутых цилиндров,⁸³ стержнеподобных частиц,^{74,84} дисков,⁸⁵ удлинённых эллипсоидов, превращающихся в сферы с увеличением температуры.⁸⁶ Результаты реологических исследований тяжелых нефтяных остатков хорошо интерпретированы с точки зрения дископодобной формы асфальтеновых агрегатов. В высококонцентрированных асфальтеноносных системах — остаточных битумах,^{88–90} окисленных битумах^{51,56} и нефтяных пеках⁹¹ — зафиксирована «пчелоподобная» структура надмолекулярных образований микроскопических размеров (рис. 5).

2. Межмолекулярные взаимодействия, ответственные за формирование наноагрегатов

У коллоидных частиц в нефтяных системах экспериментально доказано наличие электрических зарядов.^{92–95} Однако, несмотря на достаточно высокую энергию электростатического взаимодействия ($5–100$ кДж·моль^{–1}), считается, что агрегирование асфальтенов в растворах и в нефтях происходит за счет донорно-акцепторных взаимодействий с образованием различных типов комплексов с переносом заряда (КПЗ). Асфальтеновая молекула, отдельные участки которой характеризуются различными значениями потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ), является одновременно донором и акцептором электронов, что создает благоприятные условия для образования КПЗ как между частями одной молекулы, так и между фрагментами разных молекул. Высокие значения СЭ и низкие ПИ, определенные для асфальтенов различного происхождения специально разработанным методом интегральной электронной спектроскопии многокомпонентных смесей (ИЭСМС),⁹⁶ свидетельствуют о чрезвычайно высокой способности асфальтенов принимать и отдавать электроны. Радикалы по сравнению с молекулами легче образуют КПЗ из-за более высокого сродства к электрону и более низкого потенциала ионизации. Исходя из предположения Унгера,⁹⁷ что главным отличительным признаком асфальтенов является парамагнетизм, обменные взаимодействия двух стабильных свободных радикалов должны быть доминирующими. Однако, по мнению авторов работы²⁸, общее количество свободных радикалов в асфальтенах сравнительно невелико, поэтому большое значение в процессах формирования КПЗ приписывается π -орбиталям ароматических и гетероароматических циклов, а также их функциональным заместителям. Кроме того, большая роль в формировании надмолекулярных структур отводится слабым вандер-ваальсовым взаимодействиям.⁷

Рохель установлено,^{98,99} что с увеличением в асфальтенах количества ароматических циклов и степени их конденсированности в состав наноагрегата входит большее число молекул за счет π – π -взаимодействий (стэкинг) и уменьшается величина ККНА. В исследованиях Акбарзаде с соавт.¹⁰⁰ выявлено влияние функциональных заместителей на образование надмолекулярных структур. Так, установлено, что неполярные полиароматические соединения пирен и дипиренилдекан не ассоциируют в *o*-дихлорбензоле. Однако при введении в эти молекулы групп $\text{C}=\text{O}$ и OH наблюдается образование димеров при температурах 75 и 100°C соответственно. Вклад гетероэлементов в самоассоциацию асфальтенов оценен в работе¹⁰¹, где показано, что в резуль-

тате реакций метилирования и силилирования, при которых происходит блокировка свободных атомов О, N, S и только атомов О соответственно, в асфальтенах наблюдается снижение индекса водородной связи (по данным ИК-спектроскопии) и снижение энтальпии ассоциации (по данным метода калориметрии изотермического титрования). Если удалить алифатические заместители и заменить гетероатомы в ароматическом цикле на атомы углерода, диссоциация асфальтеновых агрегатов происходит при более низких температурах и в большей степени, чем в первоначальной структуре, что также свидетельствует о влиянии боковых заместителей и гетероатомов на комплексообразование асфальтенов.¹⁰² На модельных асфальтеновых системах «континентального» типа (синтезированные алкилированные (C₆ и C₉) гексабензокоронены (НВС)) показано,¹⁰³ что самоассоциация C₆-НВС происходит за счет π - π -, а также алкил-алкильных взаимодействий и что склонность к самоассоциации сохраняется вплоть до 400°C.

Большую роль водородной связи в агрегировании асфальтенов отмечают авторы работы¹⁰⁴. При исследовании влияния воды на процессы агрегирования асфальтенов установлено, что вода ускоряет ассоциацию асфальтенов. Китайские исследователи,¹⁰⁵ изучавшие методом ИК-Фурье-спектроскопии бензольные растворы асфальтенов из вакуумных остатков нефтей месторождений Китая, также указывают на водородное связывание как основную движущую силу в агрегировании асфальтенов.

Континентальная модель асфальтенов²⁶ предполагает образование агрегатов в виде пачек из нескольких (4–6) молекул с параллельным расположением ароматических систем. Йен¹⁰⁶ такие молекулярные агрегаты назвал «кристаллитами» и по данным рентгеноструктурного анализа установил, что в стэкинг-структурах конденсированные ароматические полиядерные системы диаметром 0.9–1.7 нм отстоят друг от друга на 0.36 нм. Увеличение размеров ароматических областей приводит к большей упорядоченности структуры и приближению к строению графита с межплоскостным расстоянием 0.334 нм. Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики процессов агрегирования асфальтеновых молекул континентального типа в вакууме показало, что агрегирование происходит

спонтанно с образованием димеров, тримеров и тетрамеров.¹⁰⁷ Наиболее энергетически выгодной ориентацией асфальтеновых молекул в вакууме является параллельная (face-to-face), при этом энергия связи двух асфальтеновых молекул составляет 12–15 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁰⁸), расстояние между ароматическими плоскостями 0.3844 нм.¹⁰⁹ Выявлено влияние растворителя на структуру и энтальпию образования асфальтеновых агрегатов.^{109–111} В среде растворителя расстояние между плоскостями молекул составляет в гептане ~0.36 нм, в толуоле >0.5 нм. С увеличением температуры от 323 до 573 К расстояние между молекулами в димере уменьшается.¹⁰⁸ Примерно такие же расстояния между плоскостями молекул в димерах и тримерах, образующихся в толуоле и гептане, получены авторами работы¹¹⁰ (0.5–1 нм). Установлено также, что расположение ароматических плоскостей близко к параллельному и что свободная энергия образования димеров асфальтеновых молекул в толуоле и гептане составляет от –6.6 до –12.1 кДж·моль⁻¹ (от –3 до –5.4 kT). Молекулярное моделирование процесса агрегирования асфальтенов, проведенное Ортега-Родригесом с соавт.¹¹¹ с учетом диэлектрической постоянной растворителя показало, что при 273 К в гептане и толуоле энергия связи асфальтеновых молекул, рассчитанная на основании функции радиального распределения, составляет от –4 kT до –5 kT, что близко по значению к энергии связывания, полученной авторами исследования¹¹⁰, и существенно ниже энергии связывания в вакууме.¹⁰⁸

Методом молекулярного моделирования^{107, 108} установлено, что помимо параллельного (face-to-face) расположения с преобладанием π - π -взаимодействия (наиболее энергетически выгодного) возможны две дополнительные ориентации поликонденсированных ароматических ядер асфальтенов: Т-образная геометрия формируется за счет π - σ -взаимодействий (с участием водородной связи), а π -стэкинг со сдвигом — за счет σ - σ -взаимодействий (рис. 6). Имеются сведения, что полярные функциональные группы, расположенные на периферии асфальтеновой молекулы, могут способствовать обратимой ассоциации асфальтеновых молекул в двумерные слои (модель пористых мембран⁸⁹), а также, согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния и

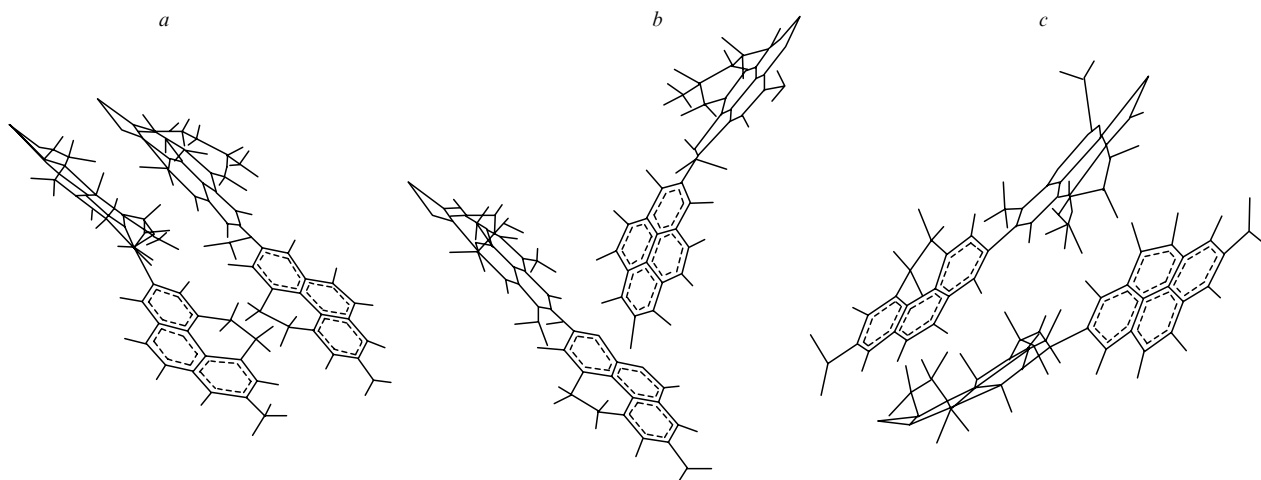


Рис. 6. Возможные типы взаимного расположения соседних асфальтеновых молекул, отвечающие различным доминирующим взаимодействиям.

a — параллельное (face-to-face), π - π -взаимодействия; *b* — Т-образная геометрия (edge-on, edge-to-face), π - σ -взаимодействия; *c* — π -стэкинг со сдвигом (offset π -stacking), σ - σ -взаимодействия.

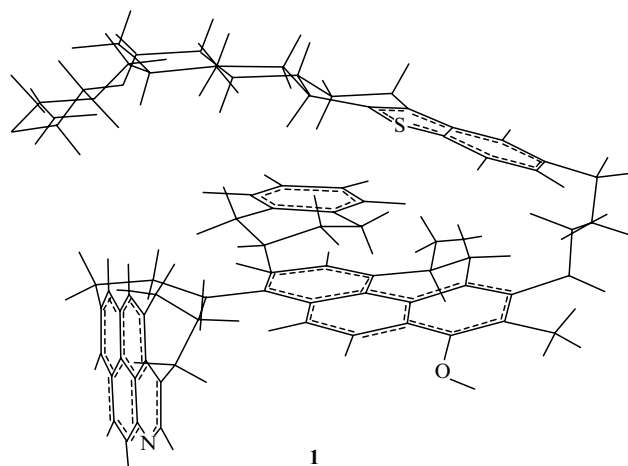
измерений вязкости, формированию асфальтеновых агрегатов в виде полых везикул.¹¹²

Формирование агрегатов из молекул асфальтенов типа «архипелаг» является более сложным процессом, для таких макромолекул характерны принципиально иные надмолекулярные образования. Присутствие длинных мостиковых цепочек способствует конформационным переходам в индивидуальных макромолекулах, а также приводит к спутыванию молекул друг с другом.¹¹³ Процесс спутывания и распутывания может быть достаточно медленным, чем можно объяснить длительность процесса достижения равновесия при растворении асфальтенов из битумов Атабаски в хорошем растворителе.¹¹⁴ В агрегатах из асфальтеновых молекул типа «архипелаг» не все ароматические области в молекуле вовлекаются в формирование агрегата,¹¹⁰ что отчасти ослабляет агрегаты, однако благоприятствует формированию межагрегатных связей. Ограниченным стэкингом с латеральным межмолекулярным связыванием объясняют формирование более или менее плоских агрегатов, обнаруженных в растворах асфальтенов этого типа.¹¹⁵ Ароматичность макромолекул типа «архипелаг» несколько ниже, и со стэкингом начинают конкурировать другие межмолекулярные взаимодействия, например водородные связи. При исследовании асфальтенов из битумов месторождений Атабаска и Колд-Лейк (тип асфальтеновой молекулы «архипелаг») показано, что их самоассоциирование происходит аналогично линейной полимеризации за счет взаимодействия между активными центрами на периферии асфальтеновых молекул (функциональных групп).^{42, 116}

На модельных системах RBP, молекулы которых состоят из двух пиреновых групп, соединенных бипиридиновым спейсером, и описывают упрощенную модель типа «архипелаг», методами спектроскопии ЯМР ¹H, флуоресцентной спектроскопии, парофазной осмометрии установлено, что RBP самоассоциируются в CHCl₃ и образуют димеры в толуоле за счет π–π-взаимодействий как пиреновых, так и бипиридиновых фрагментов, и что ароматические области, содержащие до 4 конденсированных ароматических колец и соединенные мостиковыми связями, способны агрегироваться в растворе.¹¹⁷ Начало агрегирования модельных молекул соответствует началу агрегирования асфальтеновых молекул с массой 500–700 г·моль^{–1}, однако степень агрегирования модельных соединений значительно меньше по сравнению с асфальтенами, что, по мнению авторов, связано с отсутствием внутримолекулярных взаимодействий и способности к водородному связыванию.

Расчеты методом молекулярной механики показывают, что «сложенные» молекулы типа «архипелаг» намного более стабильны и должны преобладать над «несложенными».⁵² Способность молекулы типа «архипелаг» к конформационным переходам^{27, 52} предопределяет возможность формирования комплексов типа гость–хозяин (например, комплекс 1 с молекулой тетралина в роли «гостя»).

Сведения об участии боковых алифатических групп в формировании асфальтеновых агрегатов весьма противоречивы и в основном обсуждаются с точки зрения возможности взаимодействия асфальтенов с парафиновыми углеводородами. Впервые доказательства такого рода взаимодействий были представлены еще в 1968 г. в работе¹¹⁸. Было показано влияние асфальтенов на температуру помутнения и ингибирование кристаллизации парафинов в парафинистых нефтях. В последующих исследованиях^{119–124} установлено, что это влияние зависит от структуры асфальтенов, степени их агрегирования, а также от соотношения парафины : асфальтены.



В зависимости от степени агрегирования асфальтены выступают либо в качестве центров кристаллизации парафиновых углеводородов, либо как ПАВ, предотвращая процессы кристаллизации за счет встраивания своих боковых алифатических заместителей в кристаллическую решетку парафинов. Установлено, что в большей степени алкилированные асфальтены снижают температуру гелеобразования сильнее, чем менее алкилированные.^{120, 124} По данным исследований^{125–127}, взаимодействие боковых алкильных цепочек асфальтенов с высокомолекулярными парафиновыми углеводородами приводит к образованию парафино-асфальтеновых агрегатов, склонных к выпадению из нефтяной системы. Действительно, в ряде работ зафиксировано совместное присутствие парафинов и асфальтенов в парафиновых отложениях.^{128–134} Однако объяснения данного факта весьма противоречивы. По данным работы¹³⁵, асфальтены, обнаруженные в парафиновых отложениях и в составе нефти, не отличаются друг от друга, поэтому присутствие асфальтенов в отложении объясняется авторами захватом компонентов нефти парафиновыми углеводородами при их выпадении. По данным исследования¹³⁶, асфальтены из парафинового отложения из нефти месторождения Хасси Мессауд (70% парафинов, 6% асфальтенов) являются более алкилированными и содержат больше гетероатомов по сравнению с асфальтенами, остающимися в нефти. Кроме того, выявлена взаимосвязь длины боковой алифатической цепочки асфальтеновых молекул с началом их флокуляции, что свидетельствует об избирательности процесса осаждения асфальтенов или о возможном парафино-асфальтеновом взаимодействии. Свойства композитов, образующихся при взаимодействии асфальтенов с парафинами, отличаются от свойств составляющих их компонентов и в большей степени определяются свойствами асфальтенов, чем составом парафинов и способом формирования этого композита.^{137, 138} В парафино-асфальтеновых композитах, а также в низкомолекулярной фракции асфальтенов А2 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) зафиксировано формирование мезофазы с температурой разрушения 100–130°C,⁵¹ что, по мнению авторов, доказывает возможность взаимодействия асфальтеновых молекул за счет боковых алкильных заместителей.

Благодаря своей структуре и составу асфальтены склонны к комплексообразованию с хлоридами металлов.¹³⁹ Комплексообразование с хлоридом титана используется, например, для ускоренного осаждения асфальтенов из нефтяного раствора.¹⁴⁰ Установлено донорно-акцепторное комплексообразование асфальтенов с галогензамещенными

бензохинонами. При исследовании донорного поведения угольных асфальтенов, когда в качестве акцептора использовали два изомерных хлоранила, обнаружено,¹⁴¹ что молекулы хлоранила входят в полости асфальтеновых агрегатов, образуя комплексы с переносом заряда с одной из асфальтеновых молекул. На основании электронных спектров поглощения показано, что при концентрациях асфальтенов $102\text{--}800\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ два изомерных хлоранила образуют донорно-акцепторный комплекс, включающий агрегированные асфальтены. При более низких концентрациях асфальтенов формируется комплекс состава 1:1, в который входят мономеры асфальтенов.¹⁴² *n*-Броманил образует с угольными асфальтенами комплекс состава 1:2.¹⁴³ На основании расчетных величин энтальпии и энтропии комплексообразования установлено, что в хлороформе молекулы броманила включаются в полости структур, образованных асфальтеновыми молекулами, и что степень комплексообразования увеличивается с температурой, в то время как обычно наблюдается обратная тенденция.

Межмолекулярные взаимодействия характеризуются сравнительно невысокими энергиями (электростатические $5\text{--}100\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\pi\text{--}\pi$ -стэкинг $1\text{--}50\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, водородные связи $8\text{--}40\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, ван-дер-ваальсовы силы $0.4\text{--}4\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; для сравнения, энергия ковалентной связи C—C в молекуле бензола превышает $500\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Однако расчеты методами молекулярной механики и молекулярной динамики для асфальтенов из вакуумного остатка нефти месторождения Хафджи (Саудовская Аравия) в вакууме показали, что водородные связи между асфальтеновыми молекулами разрушаются при 523 К, а взаимодействия между полиароматическими ядрами ($\pi\text{--}\pi$ -взаимодействия) остаются стабильными вплоть до 673 К — температуры, при которой возможен разрыв ковалентных связей.¹⁰² Это свидетельствует о том, что агрегаты, построенные за счет множественных нековалентных взаимодействий, являются достаточно прочными. Высокая термическая устойчивость асфальтеновых агрегатов в растворах подтверждена в работах^{144, 145}. При изучении 0.5%-ных растворов асфальтенов в дейтерированном декалине, 1-метилнафталине и хинолине методом малоуглового рассеяния нейтронов установлено,¹⁴⁴ что при повышении температуры от 25 до 350°C средний размер асфальтеновых агрегатов уменьшался лишь до предельной величины 25 Å, а асфальтены из нефти Майя, характеризующиеся высокой плотностью, высокой молекулярной массой и высоким содержанием гетероэлементов и металлов, в декалине образовывали фрактальную сетку, не разрушающуюся даже при 350°C. При исследовании 3%-ных растворов асфальтенов в смолах в температурном интервале от 25 до 250°C обнаружено,¹⁴⁵ что в процессе нагревания количество частиц с наибольшим и наименьшим диаметрами уменьшается и увеличивается соответственно, тогда как количество частиц с промежуточным диаметром проходит через максимум. Это также свидетельствует о том, что переход от частиц с промежуточным диаметром к частицам с минимальным размером затруднен достаточно высоким энергетическим барьером.

Высокая термическая устойчивость асфальтеновых агрегатов подтверждается также их обнаружением в сырых нефтях при 100–200°C.^{77, 78}

Таким образом, с учетом полидисперсного состава асфальтенов в нефтяных системах и межмолекулярных взаимодействий различного типа, предлагается следующая модель асфальтеновых наноагрегатов. Молекулы «континентального» типа (A1) формируют прочные, устойчивые

до 400°C, стэкинговые агрегаты. В нефтяной системе эти надмолекулярные образования стабилизируются за счет взаимодействия с более растворимыми асфальтеновыми молекулами типа «архипелаг» (A2), которые адсорбируются на стэкинговых агрегатах из молекул A1 посредством водородных связей и «вытягивают» свои алифатические группы, образуя стерически-стабилизирующую оболочку (корону) вокруг ядра A1,^{69, 145–147} устойчивую до 200°C.¹⁴⁸ Таким образом формируется «коллоидная сетка»,¹⁴⁹ осуществляющая захват нефтяных компонентов (металлопорфиринов, свободных радикалов, смол и др.), о котором сообщалось в ряде исследований.^{133, 134, 150} Захваченные молекулы, по-видимому, располагаются на периферии асфальтеновых агрегатов между молекулами A1 и A2 (рис. 7).¹⁴⁹

Образование кластеров и флоккул — следующих уровней надмолекулярной организации асфальтенов — осуществляется за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.^{76, 151}

Следует отметить, что ряд исследователей придерживается фрактальной модели,^{152–156} согласно которой асфальтеновый агрегат представляет собой парамагнитный каркас фрактальной геометрии. Ассоциация происходит по схеме «частица — кластер» для разреженных систем и «кластер — кластер» для конденсированных систем.¹⁵⁵ Для плотноупакованных частиц фрактальная размерность совпадает с топологической, в трехмерном случае равной 3. Если же кластер является «рыхлым», фрактальная размерность может принимать дробные значения: <3 для трехмерных объектов. Данные малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния хорошо интерпретируются с точки зрения фрактальной размерности асфальтеновых агрегатов, равной 2.5.¹⁵⁶

Особый интерес представляет выявление структурных особенностей асфальтеновых агрегатов из нефтей с высоким содержанием ванадия. Известно, что большая часть ванадия концентрируется в САВ. В нефтяных остатках, а также в высоковязких нефтях и битумах содержание ванадия может достигать промышленных масштабов, что приводит к необходимости разработки эффективных технологий для наибо-

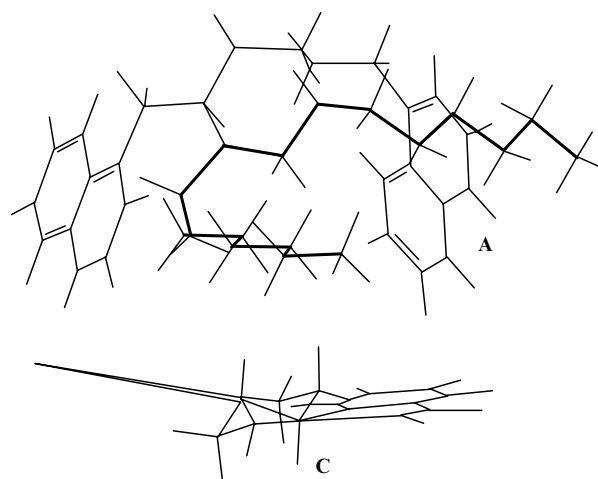


Рис. 7. Молекулярная модель, иллюстрирующая захват гептадекана «коллоидной сеткой» (см. текст).¹⁴⁹

А — молекула типа «архипелаг», С — молекула «континентального» типа. Жирными линиями показан углеродный скелет молекул гептадекана.

лее полного его извлечения. С этой точки зрения весьма актуальны исследования формы существования ванадия в нефтях и механизмов его взаимодействия с асфальтенами.

Сведения об участии ванадия в процессах агрегирования асфальтенов достаточно противоречивы. В исследованиях Тагирзянова с соавт.¹⁵⁷ на примере асфальтенов нефтей месторождений Татарстана показано, что при увеличении содержания в асфальтенах ванадия снижается их способность к образованию надмолекулярных структур. В работах^{158, 159}, напротив, установлено, что с увеличением содержания ванадия в асфальтенах усиливается склонность к образованию агрегатов, а также растет размер частиц дисперсной фазы. Авторы обзора¹⁶⁰, посвященного исследованию форм существования ванадия в тяжелых нефтях и битумах, на основании обобщения большого количества данных различных методов исследования (анализа околосредовой тонкой структуры рентгеновского поглощения, электронных спектров поглощения, спектроскопии ЭПР, масс-спектрометрии и др.) приходят к выводу, что ванадий в нефтях в основном присутствует в виде ванадила в порфириновых комплексах. В настоящее время существует несколько точек зрения на характер взаимодействия ванадилпорфириновых комплексов с асфальтевыми молекулами. Высказывается предположение,¹⁶¹ что ванадилпорфириновый комплекс является составной частью асфальтеновой молекулы и служит координационным центром в процессе агрегирования асфальтенов. Согласно Йену,¹⁶⁶ ванадилпорфириновый комплекс не входит в состав асфальтеновой молекулы, но также выполняет связующую роль в процессе агрегирования асфальтенов. Обратная зависимость содержания углеродных радикалов от содержания ванадиловых комплексов в асфальтенах, установленная по данным метода ЭПР, натолкнула авторов исследований^{162, 163} на мысль, что плоский ванадиловый комплекс, присоединяясь к плоскости полиароматического фрагмента асфальтеновой молекулы, на котором локализован неспаренный электрон парамагнитного центра, образует сложный диамагнитный комплекс, энергия межмолекулярного взаимодействия внутри которого, по оценкам,¹⁶⁴ составляет 59.8 кДж·моль⁻¹. Однако, по мнению Тагирзянова,¹⁵⁷ обратная зависимость содержания свободных радикалов от содержания ванадиловых комплексов в асфальтенах обусловлена изменением соотношения полиароматической и нафтенно-алифатической частей в составе усредненной структуры асфальтенов из нефтей, обогащенных ванадием.

Наконец, при исследовании методами УФ- и флуоресцентной спектроскопии смесей ванадиловых и никелевых октаэтилпорфиринов с модельными мостиковыми (PBP) и конденсированными (*пери*-гекса-*н*-додецилгексабензокоронен, HBC-C₁₂) ароматическими соединениями не обнаружены¹⁶⁵ какие-либо взаимодействия между порфиринами и ароматическими конденсированными слоями ни в основном, ни в возбужденном состоянии. Авторы делают вывод, что ассоциация большей части ванадиловых и никелевых порфиринов в нефтях с асфальтеновой фракцией происходит за счет боковых алифатических заместителей, а не за счет π - π -взаимодействий ароматических циклов с порфириновыми комплексами.

По мнению авторов работы¹⁶⁰, большая часть ванадилпорфиринов сосуществует с высокомолекулярной фракцией асфальтенов (A1) за счет множественных межмолекулярных взаимодействий (в основном с участием функциональных групп и π - π -взаимодействий). Впрочем, в этом же обзоре высказывается мысль о возможном соосаждении ванадил-

порфириновых комплексов с высокомолекулярной фракцией асфальтенов из-за их столь же низкой растворимости в низкомолекулярных *n*-алканах. В более поздней работе¹⁶⁶ этими же авторами на основании результатов исследования диффузии асфальтеновых растворов в толуоле через мембраны с размером пор 3–20 нм установлено, что в асфальтенах есть «свободные» ванадилпорфирины, которые составляют лишь незначительную часть от общего количества ванадилпорфиринов и связаны с асфальтевыми агрегатами нековалентными взаимодействиями или адсорбированы на них. Такие ванадилпорфирины имеют небольшие размеры, простейшую структуру и легко удаляются из асфальтенов. И есть «сильносвязанные» ванадилпорфирины, которые связаны с молекулами асфальтенов либо ковалентно, либо посредством множественных межмолекулярных взаимодействий (π - π -взаимодействия, водородная связь и др.). Такого типа ванадилпорфирины участвуют в агрегировании асфальтенов и практически не извлекаются из них.

В настоящее время вопрос о роли ванадия и ванадилпорфириновых комплексов в процессах агрегирования асфальтенов и возможности их полного извлечения из нефтей остается нерешенным и требует дальнейших исследований.

Современная модель асфальтенового агрегата, согласно которой ядро образовано асфальтенами «континентального» типа, а периферию составляют молекулы типа «архипелага», ставит под сомнение необходимость в сольватирующем действии нефтяных смол. Действительно, последние данные не выявляют какой-либо количественной взаимосвязи между смолами и асфальтенами и свидетельствуют в пользу лиофильной модели нефтяной дисперсной системы.¹⁶⁷ Моделирование молекулярного взаимодействия асфальтенов и смол методом Монте-Карло¹⁶⁸ выявило незначительное влияние смол на агрегирование асфальтенов. Гомогенное распределение молекул смол в среде вызвано тем фактом, что выигрыш в энергии, связанный с взаимодействием асфальтены–асфальтены, намного больше, чем при взаимодействии асфальтены–смолы. Имеется, однако, группа смол, которые захватываются в асфальтеновые структуры, заполняя пустоты в них. По мнению авторов работы³⁶, этот захват обусловлен структурным соответствием молекул смол молекулам асфальтенов (в результате молекулярного распознавания). Леон и соавт.¹⁶⁹ при исследовании взаимодействия асфальтенов с нативными смолами установили, что смолы проникают в микропористую структуру асфальтенов и разрушают ее. Отсутствие взаимосвязи выявлено и для природных нефтей. В работах^{77, 170} на глубоководных месторождениях в нефтяных вертикальных скважинах глубиной 1000 м при помощи метода глубинного анализа флюида выявлен гравитационный градиент асфальтенов, при этом концентрационный градиент смол не обнаружено. Независимое фазовое поведение асфальтенов и мальтенов в температурном интервале 320–340 К методом ДСК выявлено для нефти Майя.¹⁷¹ Исследование компонентного состава фракций битума Атабаски и сырой нефти Майя, полученных при помощи нанофильтрации (размеры пор фильтров 20, 50, 100 и 200 нм) при 473 К (без использования растворителей), также не выявило взаимосвязи между содержанием асфальтенов и другими компонентами в рамках SARA-анализа (Saturated, Aromatic, Resin and Asphaltene fractions). Более того, показано, что с уменьшением размера пор фильтров содержание асфальтенов во фракциях, остающихся на фильтре, увеличивается в несколько раз (от 4.5 до 12.6% для битума, от 1.5 до 19.7% для нефти), однако содержание смол

в них практически не изменяется и составляет $\sim 20\%$ для битума и 14% для нефти.⁷⁸ Отсутствие заметного влияния смол на закономерности ступенчатого агрегирования асфальтенов отмечено и отечественными исследователями.^{57, 60, 172}

Таким образом, структуры асфальтеновых молекул и основные типы межмолекулярных взаимодействий, ответственных за формирование надмолекулярных структур в нефтяных системах, достаточно подробно изучены. Практический интерес представляет выявление зависимости структуры надмолекулярных образований и их свойств от внешних условий (давления, температуры, концентрации), а также изучение влияния надмолекулярной организации асфальтенов на макроскопические свойства нефтяных систем.

IV. Фазовые превращения асфальтеновых наноагрегатов

Фазовое состояние (размер и структура) надмолекулярных образований оказывает значительное влияние на физико-химические свойства нефтяных систем. Подобная взаимосвязь была учтена Сюняевым,¹⁷³ впервые применившим теорию фазовых переходов и их регулирования путем малых воздействий для нефтяных дисперсных систем (НДС). Им была предложена модель частицы дисперсной фазы нефтяной системы — сложная структурная единица (ССЕ) — и сделано предположение, что под влиянием внешних факторов происходит антибатное изменение размеров асфальтенового ядра и толщины сольватного слоя ССЕ. В экстремальном состоянии реализуется аномальная чувствительность нефтяной системы к внешним воздействиям, что необходимо учитывать в процессах переработки нефти с целью управления свойствами продуктов. Например, установлено, что фазовое состояние асфальтенов в нефтяной системе оказывает определяющее влияние на скорость образования кокса^{173–175} и выход светлых продуктов.

В настоящее время наибольший интерес представляет изучение фазового состояния асфальтенов и его влияния на свойства нефтяных систем в условиях нефтедобычи, транспортировки и хранения, т.е. в условиях сравнительно невысоких температур и давлений. Достаточно хорошо изучены закономерности изменения фазового состояния асфальтенов в зависимости от концентрации^{25–27, 33, 60, 63} а также состава дисперсионной среды.^{68, 176} Повторяющиеся скачкообразные изменения физико-химических свойств нефтяной системы на концентрационных границах, соответствующих различным стадиям агрегирования асфальтенов, а также при добавлении в нефтяную систему осадителя свидетельствуют об обратимых фазовых переходах и возможности их регулирования путем изменения концентрации и растворяющей способности дисперсионной среды.

Усилия многих ученых, занимающихся исследованием асфальтенов, направлены на выявление влияния других параметров на фазовое состояние надмолекулярных структур. Немногочисленная информация на эту тему крайне противоречива и в большинстве случаев требует проверки. Снижение вязкости нефтей при обработке их магнитным полем объясняется, например, как увеличением,¹⁷⁷ так и уменьшением^{178, 179} размеров надмолекулярных образований под действием магнитного поля. Рукс и соавт.¹⁸⁰ сообщили о критических температурах 8 и 20°C , при которых в толуольном растворе асфальтенов в концентрационном интервале от 0.3 до 10% наблюдалось образование плотных доменов микронных размеров. При исследовании диэлектрической

проницаемости татарстанских нефтей повышенной вязкости наиболее интересным оказался температурный интервал $50–100^\circ\text{C}$, изменение диэлектрической проницаемости в котором, по мнению авторов работы¹⁸¹, происходит за счет структурирования асфальтеновых молекул в агрегаты сферической формы. Отметим, что подобное явление не зафиксировано для нефтей с высоким содержанием ванадия.

Пожалуй, наиболее последовательны в своих исследованиях фазового состояния асфальтенов Евдокимов и соавт.^{182–186} Помимо концентрационной,^{59, 66} ими выявлена температурная зависимость физико-химических свойств модельных и реальных нефтяных систем (вязкости, энергии активации вязкого течения, температуры застывания) в области невысоких температур. Скачкообразное изменение свойств нефтяных систем при температурах в интервале от $20–30$ до $39–40^\circ\text{C}$ (см.^{182, 183}) (или при прогревании нефтей при температурах $30–42^\circ\text{C}$)¹⁸⁴ авторы объясняют фазовым переходом первого рода в смолисто-асфальтеновых компонентах либо изменением структуры молекулярных агрегатов асфальтенов, в результате которого происходит скачкообразное снижение их поверхностной энергии. В работе¹⁸⁵ ступенчатое возрастание размеров наночастиц (рис. 8) после нагревания выше критической температуры объясняется авторами изменением характера нековалентных взаимодействий между агрегирующими молекулами асфальтенов. А именно, до термообработки «рыхлая» и нерегулярная структура наночастиц обусловлена формированием структур типа край–плоскость (edge-to-face, Т-образная геометрия)¹⁸⁷ с участием водородных связей. При температурах, превышающих «критическую», водородные связи разрушаются и формируются компактные π – π структуры плоскость–плоскость.

Отмечено также, что определенную роль в изменении физико-химических свойств нефтей в этом температурном интервале (от 20 до 40°C) могут играть и молекулы парафинов.¹⁸⁶ В зависимости от того, в каком состоянии находятся в нефти парафины (в кристаллическом или растворенном), асфальтеновые агрегаты будут на них адсорбироваться или выступать в качестве центров кристаллизации соответственно. Тогда при охлаждении нефтяной системы возможно образование в ней прочной мелкокристаллической структуры, повышающей эффективную вязкость и температуру застывания нефти,¹⁸⁶ либо формирование крупных кристал-

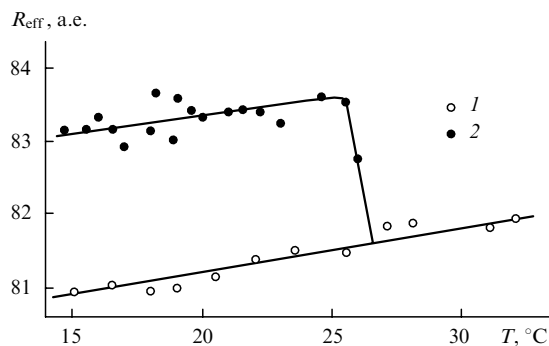


Рис. 8. Температурные зависимости эффективного радиуса наночастиц нефтяных асфальтенов до (1) и после (2) предварительной термообработки нефти при температурах, превышающих «критическую температуру» (27°C).¹⁸⁵

лов парафина, что положительно влияет на реологические свойства нефти.

Пролить свет на закономерности межмолекулярных взаимодействий асфальтенов в зависимости от их структуры и температуры окружающей среды позволил метод молекулярного моделирования.¹⁸⁸ Показано, что при высокой температуре (443.15 K) асфальтеновые молекулы с длинными алкильными цепочками могут упаковываться почти параллельно; при низкой температуре (238.15 K) — почти перпендикулярно; при промежуточных температурах (298.15 K) — под углом 40°. Высокоароматические асфальтеновые молекулы «континентального» типа ориентированы параллельно друг другу при низких температурах и почти перпендикулярно при высоких температурах. Ориентация соседних молекул зависит также от расстояния между центрами масс. Так, на модельных асфальтеновых соединениях (нафталине, 1-метил-, 2-метил- и 1,7-диметилнафталинах) показано,¹⁸⁸ что при больших расстояниях между центрами масс агрегирование беспорядочное, при малых расстояниях — почти параллельное.

Конформационные превращения асфальтеновых молекул также могут привести к скачкообразному изменению их свойств. Асеево и соотр.⁵² с использованием метода молекулярной механики показали, что свойства асфальтеновых молекул типа «архипелаг» зависят от пространственной структуры, наиболее предпочтительной при данных условиях (рис. 9, табл. 1). В сложном состоянии (см. рис. 9) затруднено образование димеров (агрегатов), но возможно образование комплексов типа гость–хозяин. Несложная молекула типа «архипелаг» по свойствам подобна молекуле «континентального» типа.

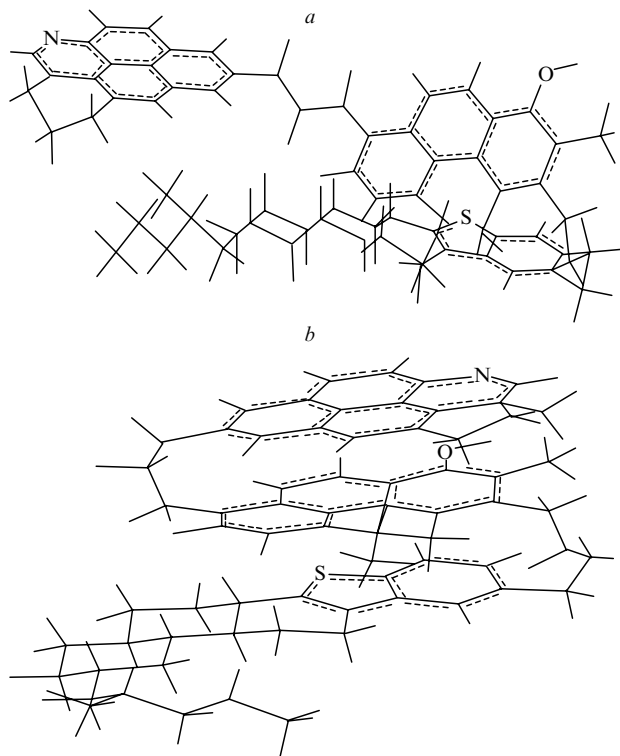


Рис. 9. Различные способы складывания молекулы типа «архипелаг» (A2).⁵²

Таблица 1. Расчетные параметры для моделей асфальтеновых молекул типов A1 и A2.⁵²

Моделируемая молекула	$-\Delta E_D$, Дж·моль ⁻¹	V , см ³	A , МПа ^{0.5}	ΔS_R
A1	203.649	933	14.77	0.00001
A2				
несложная	204.569	949	14.68	0.00001
сложная (рис. 9,а)	141.284	949	12.2	0.036
сложная (рис. 9,б)	81.092	947	9.25	—

Примечание. ΔE_D — энергия формирования димеров из двух мономеров, рассчитанная при помощи программы молекулярной механики MM+; V — молекулярный объем; A — параметр растворимости; ΔS_R — отношение растворимостей моделей континентального типа и типа «архипелаг».

Методом ЯМР ¹H–DOSY получены экспериментальные подтверждения конформационных изменений молекул асфальтенов в растворах в толуоле, предшествующих образованию молекулярных агрегатов.²⁷

Понять условия и механизм фазового превращения асфальтеновых агрегатов в нефтяных системах, особенно в высококонцентрированных асфальтенсодержащих системах (природных и технических битумах, асфальтеновых отложениях), помогут изучение структуры асфальтеновых концентратов и исследование температур структурных переходов в них.

При исследовании методами SAXS, ДСК и ИК-спектроскопии асфальтеновых концентратов из вакуумных остатков венесуэльских нефтей авторы работы¹⁸⁹ пришли к выводу, что асфальтены состоят из наноструктур с некоторой (достаточно низкой) степенью упорядочения. Исследования асфальтенов методом просвечивающей электронной микроскопии⁶⁷ показали, что асфальтены состоят из агломератов с размерами от 350 до 550 нм, которые, в свою очередь, состоят из частиц размером ~50 нм в диаметре, и некоторые из них демонстрируют тенденцию к графитизации. По данным низковакуумной сканирующей электронной микроскопии,⁶⁷ поверхность асфальтенов из вакуумного остатка нефти Майя состоит из участков с различной морфологией поверхности. Качество поверхности (гладкая или пористая), по мнению авторов, может быть обусловлено различным содержанием гетероэлементов на этих участках.

Одним из традиционных методов исследования фазового состава вещества является дифференциальная сканирующая калориметрия, однако получаемые с ее помощью результаты до сих пор вызывают много вопросов, касающихся как непосредственно температур переходов в асфальтенах, так и их природы. С учетом того, что на температуру этих превращений значительное влияние оказывают условия выделения асфальтенов, отгонки растворителей, тепловая предыстория асфальтенов и т.д.,¹⁹⁰ расшифровка кривых ДСК может оказаться весьма затруднительной. На кривых ДСК асфальтенов выявлены эффекты различного характера, сопровождающиеся изменением теплоемкости, выделением или поглощением тепла. Обратимое ступенчатое изменение кривой ДСК приписывают процессу стеклования. Установлено, что температура стеклования осажденных *n*-гептаном асфальтенов из вакуумных остатков нефтей различного происхождения при нагревании в атмосфере азота со скоростью 10 град·мин⁻¹ составляет 120–130°C.¹⁹¹ Температуры стеклования *n*-гептановых асфальтенов, полученных из остатков

атмосферной перегонки нефтей месторождений Турции, лежат в температурном интервале 186–307°C и зависят от скорости нагрева.¹⁹² Мейсон и сотр.¹⁹³ при исследовании асфальтенов из остаточных битумов выявили для них две температуры стеклования (0 и 70°C), которые, по мнению авторов, свидетельствуют о присутствии в объеме асфальтенов двух типов аморфных доменов, образованных полярными алифатическими фрагментами и олигоароматическими структурами соответственно.

Канадскими исследователями^{171, 194–196} на кривых ДСК асфальтенов из нефти Майя и битума Атабаски в температурном интервале 200–525 К зафиксированы два наложенных друг на друга фазовых перехода (обратимый и необратимый), сопровождающихся поглощением и выделением тепла соответственно. Хотя процесс стеклования не сопровождается тепловым эффектом, авторы работ^{174, 197–199} с учетом низкой величины энтальпии (~ 10 Дж·г⁻¹), наблюдаемый на кривых ДСК в температурном интервале 300–520 К широкий эндотермический эффект приписывают процессу расстекловывания асфальтенов, т.е. переходу части асфальтенов из твердого аморфного состояния в жидкое. С привлечением дополнительных методов исследования (малоуглового рентгеновского рассеяния¹⁹⁴ и реометрии¹⁷¹) экзотермический эффект (~ 4 Дж·г⁻¹) в температурном интервале 400–450 К объясняют процессом растворения части твердых асфальтенов в образующемся расплаве при повышенных температурах.

Трен¹⁹⁵ в своей магистерской работе показал, что в температурном интервале 200–525 К фазовое поведение асфальтенов из битума Атабаски, полученных осаждением *n*-алканами от пентана до декана, практически одинаково. Авторы работы¹⁹⁶ при исследовании осажденных *n*-гептаном асфальтенов в атмосфере азота наблюдали появление в них амфотропных жидкокристаллических доменов при 338–371 К и их исчезновение при ~ 430 К. При охлаждении и последующем нагревании эти домены не появлялись. Появление и исчезновение жидкокристаллической фазы зафиксировано также в присутствии паров толуола при комнатной температуре. Таким образом, согласно представлениям канадских исследователей, асфальтены при низкой температуре состоят как минимум из двух твердых фаз. При нагревании асфальтены претерпевают ряд фазовых превращений: при комнатной температуре одна из твердых фаз переходит в жидкость, другая — в жидкокристаллическое состояние. При дальнейшем повышении температуры жидкокристаллическая фаза экзотермически растворяется в расплавленных асфальтенах. Выявленные закономерности фазового превращения асфальтенов свидетельствуют о большом значении термической истории нефти в формировании в ней надмолекулярной структуры.

Евдокимов и сотр.¹⁹⁷ на основании изучения данных по электропроводности асфальтенов пришли к выводу о существовании фазового перехода в области температур 35–40°C. При температурах ниже 40°C в асфальтенах преобладает так называемая «холодная» фаза, взаимодействие молекул в которой осуществляется за счет полярных боковых заместителей. При температурах выше 40°C «холодная» фаза переходит в «горячую», в которой доминируют π - π -взаимодействия. Авторы подчеркивают, что на поверхности асфальтенов этот переход осуществляется при более низких температурах (на $\sim 20\%$ ниже).

О присутствии кристаллоподобной фазы в асфальтенах сообщается в работах^{47, 97, 191}. Мейсон и сотр.¹⁹³ в асфальтенах из остаточных битумов зафиксировали слабоупорядо-

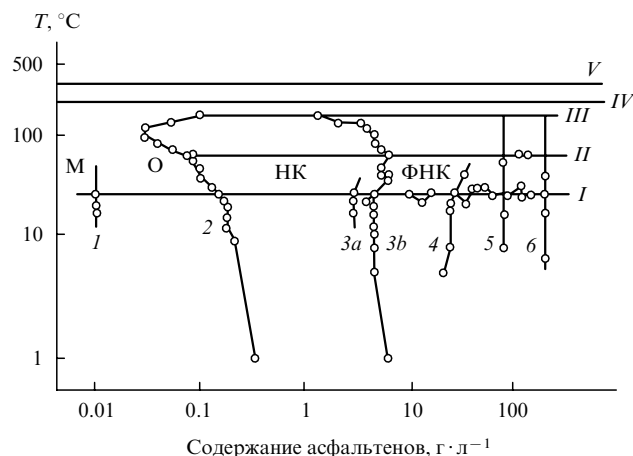


Рис. 10. Диаграмма состояния нанопаз асфальтенов нефти, построенная в логарифмическом масштабе.^{59, 66, 199}

М — мономеры, О — олигомеры, НК — нанокolloиды, ФНК — флокулированные нанокolloиды, I–V — линии критических температур, 1–6 — линии критических концентраций (см. текст).

ченную аморфную фазу, изотропизация (разрушение) которой происходит в температурном интервале от 0 до 70°C (наиболее быстро при 50°C) и на восстановление которой требуется около 14 сут. Ганеевой и сотр.⁵¹ на кривых ДСК асфальтенов также зафиксированы обратимые эндотермические эффекты в температурном интервале 100–180°C. Сравнительный анализ кривых ДСК исходных асфальтенов, а также высоко- и низкомолекулярных фракций из них позволил авторам приписать эндотермический переход в температурном интервале 100–130°C на кривой ДСК исходных асфальтенов структурному переходу в низкомолекулярной фракции асфальтенов, а эндотермический переход в температурном интервале 130–170°C — структурному переходу в высокомолекулярной фракции асфальтенов.

Полный переход асфальтенов в жидкое состояние в атмосфере азота происходит при 220–240°C.¹⁹¹ Плавление тонких пленок этих же асфальтенов в инертной среде при нагревании со скоростью 16.5 град·с⁻¹ наблюдается визуально в температурном интервале 214–311°C.¹⁹⁸ При этом установлено, что температура плавления асфальтенов Майя составляет 294°C, что значительно выше температуры плавления асфальтенов из вакуумных остатков битумов Атабаски и нефтей Саудовской Аравии (224–245°C). Различия в температурах плавления не коррелируют с химическими и структурными характеристиками асфальтенов. Пиролиз асфальтенов происходит в температурном диапазоне 350–550°C.¹⁹²

На основании обобщения данных своих многолетних исследований добываемых нефтей и их фракций (при атмосферном давлении), а также асфальтеновых концентратов и с учетом опубликованных результатов других исследователей Евдокимов построил диаграмму состояния нанопаз в координатах температура среды–содержание асфальтенов, ее упрощенная схема показана на рис. 10.^{59, 66, 199} На диаграмме автором четко показаны линии критических концентраций и критических температур (линии фазовых превращений), разделяющие области существования разнообразных нанопаз асфальтенов.

Наименее изучены процессы на линиях критических температур. Сделано предположение, что при температурах

ниже фазовой границы I (25–30°C) структура частиц всех нанофаз является аморфной благодаря взаимодействиям боковых алкильных цепей молекул асфальтенов. При переходе через эту границу в результате нагревания начинают преобладать связи между ароматическими плоскостями молекул асфальтенов и частицы уплотняются, уменьшая свои размеры. Между фазовыми границами II и III (диапазон температур 100–180°C) некоторые нанофазы асфальтенов приобретают определенную кристаллоподобную упорядоченность. Кристаллоподобные образования начинают плавиться вблизи границы IV (220–240°C), а при достижении границы V (350–400°C) начинается деструкция асфальтенов с образованием жидкокристаллических мезофаз, предшествующих формированию кокса.

Линии 1–6 — влияние концентрации на размеры асфальтеновых агрегатов — изучены достаточно хорошо. До фазовой границы I, соответствующей концентрации 7–10 мг·л⁻¹, асфальтены в нефтяных средах присутствуют в виде отдельных молекул (мономеров) (см. рис. 10, область М). При превышении этой концентрации происходит первичная ассоциация 2–4 асфальтеновых молекул — формируется фаза олигомеров (область О). Между границами 2 (0.1–0.15 г·л⁻¹) и 3a (1–3 г·л⁻¹) образуются асфальтеновые агрегаты диаметром 2–10 нм (область НК). Последующие границы 3b (7–10 г·л⁻¹), 4 (20–35 г·л⁻¹), 5 (70–90 г·л⁻¹) и 6 (140–160 г·л⁻¹), согласно данным работы⁵⁹, разделяют различные состояния флокулировавшихся нанокolloидов (область ФНК). Так, между границами 3b и 4 образуются асфальтеновые агрегаты с размерами до нескольких десятков нанометров. В области между границами 4 и 5 эти асфальтеновые агрегаты начинают взаимодействовать с образованием рыхлых фрактальных объектов. Область между границами 5 и 6 соответствует фазе, состоящей из крупных (>0.1 мкм) флокулировавшихся частиц асфальтенов, которые могут формировать пространственно упорядоченные структуры, подобные гелям.

С учетом фазовых диаграмм Евдокимов предлагает проводить смешивание нефтей (нанотехнология смешивания нефтей),^{200–202} нагревание (нанотехнология термического воздействия в процессах разработки месторождений, транспорта и хранения нефти), а также оценивать качество нефтяного сырья.⁵⁹ Подобный подход требует пересмотра многих традиционных и разработки новых, учитывающих фазовое состояние асфальтенов технологий добычи, хранения, транспортировки и переработки нефти.

V. Заключение

Представленный в обзоре материал дает возможность судить об основных принципах, механизмах и движущих силах процессов агрегирования асфальтенов. Образование надмолекулярных структур благодаря геометрическому и химическому соответствию (принцип комплементарности), а также в силу множественных межмолекулярных взаимодействий позволяет отнести их и нефтяные дисперсные системы в целом к объектам супрамолекулярной химии,^{203,204} основным принципом которой является самоорганизация, а основной задачей — направленный синтез наноструктур с регулируемой морфологией и свойствами. Хотя сведения о многообразии возможных фазовых состояний асфальтеновых наноагрегатов и их зависимости от «критических» параметров системы (концентрации, давления и температуры) немногочисленны и порой противоречивы, уже сейчас становится очевидным, что подобный подход к нефтя-

ным дисперсным системам является весьма перспективным. Направленное изменение характера взаимодействия асфальтеновых молекул друг с другом и получение наноагрегатов с различной структурой и свойствами за счет изменения внешних параметров системы позволят направленно изменять свойства нефтяных систем и получать нефтяной продукт требуемого качества. Достижения в этой области помогут также наиболее эффективно и полно выделять из промышленных ванадиеносных нефтей и битумов такое ценное химическое сырье, как ванадий и порфирины. Следует подчеркнуть, однако, что текущих знаний достаточно для прогнозирования, но еще недостаточно для управления фазовым поведением асфальтенов и, соответственно, нефтяных систем в целом.

Литература

1. Б.Тиссо, Д.Вельте. *Образование и распространение нефти*. Мир, Москва, 1981
2. А.Э.Конторович, Л.С.Борисова. *Геохимия*, 1660 (1994)
3. Р.Н.Дияшев. *Нефть. хоз-во*, (9), 102 (2009)
4. S.R.Upreti, A.Lohi, R.A.Kapadia, R.El-Haj. *Energy Fuels*, **21**, 1562 (2007)
5. I.D.Gates, N.Chakrabarty. *J. Can. Pet. Technol.*, **45** (9), 54 (2006)
6. I.D.Gates. *J. Pet. Sci. Eng.*, **59**, 123 (2007)
7. Р.З.Сафиева. *Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти*. Химия, Москва, 1998
8. O.León, E.Rogel, J.Espidel, G.Torres. *Energy Fuels*, **14**, 6 (2000)
9. L.B.Gutiérrez, M.A.Ranaudo, B.Méndez, S.Acevedo. *Energy Fuels*, **15**, 624 (2001)
10. J.S.Buckley, J.Wang. *J. Pet. Sci. Eng.*, **33**, 195 (2002)
11. M.Fingas, B.Fieldhouse. *Colloids Surf., A*, **333**, 67 (2009)
12. P.M.Spiecker, K.L.Gawrys, C.B.Trail, P.K.Kilpatrick. *Colloids Surf., A*, **220**, 9 (2003)
13. Н.В.Шкаликов, С.Г.Васильев, В.Д.Скирда. *Коллоид. журн.*, **72**, 120 (2010)
14. J.Ancheyta, G.Centeno, F.Trejo, G.Marroquín, F.A.García, E.Tenorio, A.Torres. *Energy Fuels*, **16**, 1121 (2002)
15. D.Vasquez, G.A.Mansoori. *J. Pet. Sci. Eng.*, **26**, 49 (2000)
16. J.A.Calles, J.Dufour, J.Marugán, J.L.Peña, R.Giménez-Aguirre, D.Merino-García. *Energy Fuels*, **22**, 763 (2008)
17. K.Gottlieb. *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **33** (4), 173 (1980)
18. In *Asphaltene (n-Heptane Insoluble) in Petroleum Products, Standards for Petroleum and its Products. Standard No IP 143/90*. Institute of Petroleum, London, 1985. P. 143.1
19. In *ASTM 2007D. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 05.02*. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1983. P. 158
20. H.Alboudwarej, J.Beck, W.Y.Svrcek, H.W.Yarranton, K.Akbarzadeh. *Energy Fuels*, **16**, 462 (2002)
21. J.G.Speight. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. (3rd Ed.). Marcel Dekker, New York, 1999
22. S.I.Andersen, A.Keul, E.Stenby. *Pet. Sci. Technol.*, **15**, 611 (1997)
23. T.Maqbool, A.T.Balga, H.S.Fogler. *Energy Fuels*, **23**, 3681 (2009)
24. L.A.Pineda, F.Trejo, J.Ancheyta. *Pet. Sci. Technol.*, **25**, 105 (2007)
25. 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 Rev.*, **19** (2), 22 (2007)
26. O.C.Mullins. *Energy Fuels*, **24**, 2179 (2010)
27. N.V.Lisitz, D.E.Freed, P.N.Sen, Y.-Q.Song. *Energy Fuels*, **23**, 1189 (2009)

28. Ю.В.Поконова, Дж.Г.Спейт. *Использование нефтяных остатков*. ИК Синтез, Санкт-Петербург, 1992
29. В.Ф.Камьянов, Г.Ф.Большаков. *Нефтехимия*, **24**, 443 (1984)
30. F.Crick. *What Mad Pursuit: a Personal View of Scientific Discovery*. Basic Books, New York, 1988
31. E.Rogel. *Colloids Surf., A*, **104**, 85 (1995)
32. J.Murgich, J.Rodrigues, Y.Aray. *Energy Fuels*, **10**, 68 (1996)
33. G.Andreatta, C.C.Goncalves, G.Buffin, N.Bostrom, C.M.Quintella, F.Arteaga-Larios, E.Pérez, O.C.Mullins. *Energy Fuels*, **19**, 1282 (2005)
34. O.P.Strausz, T.W.Mojelsky, E.M.Lown. *Fuel*, **71**, 1355 (1992)
35. Z.Frakman, T.M.Ignasiak, E.M.Lown, O.P.Strausz. *Energy Fuels*, **4**, 263 (1990)
36. J.Murgich, J.A.Abanero, O.P.Strausz. *Energy Fuels*, **13**, 278 (1999)
37. O.P.Strausz, T.W.Mojelsky, E.M.Lown, I.Kowalewski, F.Behar. *Energy Fuels*, **13**, 228 (1999)
38. P.Peng, A.Morales-Izquierdo, E.M.Lown, O.P.Strausz. *Energy Fuels*, **13**, 248 (1999)
39. L.Artok, Y.Su, Y.Hirose, M.Hosokawa, S.Murata, M.Nomura. *Energy Fuels*, **13**, 287 (1999)
40. O.P.Strausz, I.Safarik, E.M.Lown, A.Morales-Izquierdo. *Energy Fuels*, **22**, 1156 (2008)
41. V.Calemma, P.Iwanski, M.Nali, R.Scotti, L.Montanari. *Energy Fuels*, **9**, 225 (1995)
42. J.Long, Z.Xu, J.H.Masliyah. *Langmuir*, **23**, 6182 (2007)
43. M.Tojima, S.Suhara, M.Imamura, A.Furuta. *Catal. Today*, **43**, 347 (1998)
44. P.M.Spiecker, K.L.Gawrys, P.K.Kilpatrick. *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 178 (2003)
45. M.Fossen., J.Sjöblom, H.Kallevik, J.Jakobsson. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **28**, 193 (2007)
46. T.J.Kaminski, H.S.Fogler, N.Wolf, P.Wattana, A.Mairal. *Energy Fuels*, **14**, 25 (2000)
47. V.Nalwaya, V.Tantayakom, P.Piumsomboon, S.Fogler. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 964 (1999)
48. E.Buenrostro-Gonzalez, S.I.Andersen, J.A.Garcia-Martinez, C.Lira-Galeana. *Energy Fuels*, **16**, 732 (2002)
49. S.I.Andersen, C.Lira-Galeana, E.H.Stenby. *Pet. Sci. Technol.*, **19**, 457 (2001)
50. F.Trejo, G.Centeno, J.Ancheyta, G.Marroquin. *Fuel*, **83**, 2169 (2004)
51. Ю.М.Ганеева, Т.Н.Юсупова, Г.В.Романов. *Докл. АН*, **426**, 629 (2009)
52. S.Acevedo, A.Castro, J.G.Negrin, A.Fernández, G.Escobar, V.Piscitelli, F.Delolme, G.Dessalces. *Energy Fuels*, **21**, 2165 (2007)
53. M.Fossen, H.Kallevik, K.D.Knudsen, J.Sjöblom. *Energy Fuels*, **21**, 1030 (2007)
54. L.Carbognani, E.Rogel. *Energy Fuels*, **16**, 1348 (2002)
55. P.Wattana, H.S.Fogler, A.Yen, M.D.C.Garcia, L.Carbognani. *Energy Fuels*, **19**, 101 (2005)
56. Е.С.Охотникова, Ю.М.Ганеева, Т.Н.Юсупова, В.И.Морозов, И.Н.Фролов. *Нефтехимия*, **51**, 199 (2011)
57. Б.Р.Ахметов, И.Н.Евдокимов, Н.Ю.Елисеев. *Химия и технол. топлив и масел*, (4), 41 (2002)
58. О.В.Рогачева, Р.Н.Гимаев, В.З.Губайдуллин, Д.К.Хакимов. *Коллоид. журн.*, **42**, 586 (1980)
59. И.Н.Евдокимов, А.П.Лосев. *Нефть. хоз-во*, (8), 78 (2008)
60. I.N.Evdokimov, N.Yu.Eliseev, B.R.Akhmetov. *J. Pet. Sci. Eng.*, **37**, 145 (2003)
61. G.Andreatta, N.Bostrom, O.C.Mullins. *Langmuir*, **21**, 2728 (2005)
62. S.Goncalves, J.Castillo, A.Fernández, J.Hang. *Fuel*, **83**, 1823 (2004)
63. F.Mostowfi, K.Indo, O.C.Mullins, R.McFarlane. *Energy Fuels*, **23**, 1194 (2009)
64. H.Zeng, Y.-Q.Song, D.L.Johnson, O.C.Mullins. *Energy Fuels*, **23**, 1201 (2009)
65. M.-J.T.M.Ching, A.E.Pomerantz, A.B.Andrews, P.Dryden, R.Schroeder, O.C.Mullins, C.Harrison. *Energy Fuels*, **24**, 5028 (2010)
66. И.Н.Евдокимов, А.П.Лосев. *Пром. безопасн. и экология*, (10), 8 (2009)
67. R.Pérez-Hernández, D.Mendoza-Anaya, G.Mondragón-Galicia, M.E.Espinoza, V.Rodríguez-Lugo, M.Loza, J.Arenas-Alatorre. *Fuel*, **82**, 977 (2003)
68. I.K.Yudin, M.A.Anisimov. In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. (Eds O.C.Mullins, E.Y.Sheu, A.Hammami, A.G.Marshall). Springer, New York, 2007. P. 439
69. W.Marczak, D.Dafri, A.Modaressi, H.Zhou, M.Rogalski. *Energy Fuels*, **21**, 1256 (2007)
70. A.Cosultchi, P.Bosch, V.Lara. *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 325 (2003)
71. K.Rajagopal, S.M.Silva. *Braz. J. Chem. Eng.*, **21**, 601 (2004)
72. J.Hung, J.Castillo, A.Reyes. *Energy Fuels*, **19**, 898 (2005)
73. E.Durand, M.Clemancey, J.-M.Lancelin, J.Verstraete, D.Espinat, A.-A.Quoineaud. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 16266 (2009)
74. J.T.Miller, R.B.Fisher, P.Thiyagarajan, R.E.Winans, J.E.Hunt. *Energy Fuels*, **12**, 1290 (1998)
75. E.Y.Sheu, S.Acevedo. *Energy Fuels*, **15**, 702 (2001)
76. S.Acevedo, P.Rodriguez. *Energy Fuels*, **18**, 1757 (2004)
77. O.C.Mullins, S.S.Betancourt, M.E.Cribbs, F.X.Dubost, J.L.Creek, A.B.Andrews, L.Venkataramanan. *Energy Fuels*, **21**, 2785 (2007)
78. B.Zhao, J.M.Shaw. *Energy Fuels*, **17**, 2795 (2007)
79. E.B.Sirota. *Energy Fuels*, **19**, 1290 (2005)
80. E.B.Sirota, M.Y.Lin. *Energy Fuels*, **21**, 2809 (2007)
81. Е.Е.Барская, Т.Н.Юсупова, Д.В.Сараев. В кн. *Нефтепереработка-2008: международная научно-практическая конференция (Уфа, 21 мая 2008 г.)*. (Материалы конференции). Изд-во ГУП ИНХП, Уфа, 2008. С. 62
82. E.Y.Sheu. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, S2485 (2006)
83. K.L.Gawrys, P.K.Kilpatrick. *J. Colloid Interface Sci.*, **288**, 325 (2005)
84. P.Thiyagarajan, J.E.Hunt, R.E.Winans, K.B.Anderson, J.T.Miller. *Energy Fuels*, **9**, 829 (1995)
85. P.Herzog, D.Tchoubar, D.Espinat. *Fuel*, **67**, 245 (1988)
86. R.Tanaka, J.E.Hunt, R.E.Winans, P.Thiyagarajan, S.Sato, T.Takanohashi. *Energy Fuels*, **17**, 127 (2003)
87. C.Bardon, L.Barre, D.Espinat, V.Guille, M.H.Li, J.Lambard, J.C.Ravey, E.Rosenberg, T.Zemb. *Fuel Sci. Technol. Int.*, **14**, 203 (1996)
88. L.Loebner, G.Muller, J.Morel, O.Sutton. *Fuel*, **77**, 1443 (1998)
89. J.-F.Masson, V.Leblond, J.Margeson. *J. Microsc.*, **221**, 17 (2006)
90. A.Jäger, R.Lackner, C.Eisenmenger-Sittner, R.Blab. *Road Mater. Pavement Des.*, **5**, 9 (2004)
91. И.Р.Кузеев, И.З.Мухаметзянов, Ю.М.Абызгильдин. *Коллоид. журн.*, **53**, 503 (1991)
92. M.Szymula, W.Janusz, J.Jablonski. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **21**, 785 (2000)
93. N.Hasnaoui, C.Achard, M.Rogalski, E.Behar. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **53**, 41 (1998)
94. P.Fotland, H.Anfinsen, F.H.Fadnes. *Fluid Phase Equilib.*, **82**, 157 (1993)
95. S.E.Taylor. *Fuel*, **77**, 821 (1998)
96. М.Ю.Доломатов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **35**, 632 (1990)
97. Ф.Г.Унгер, Л.Н.Андреева. *Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов*. Наука, Новосибирск, 1995
98. E.Rogel. *Energy Fuels*, **14**, 566 (2000)
99. E.Rogel. *Langmuir*, **18**, 1928 (2002)
100. K.Akbarzadeh, D.C.Bressler, J.Wang, K.L.Gawrys, M.R.Gray, P.K.Kilpatrick, H.W.Yarranton. *Energy Fuels*, **19**, 1268 (2005)

101. P.Juyal, D.Merino-Garcia, S.I.Andersen. *Energy Fuels*, **19**, 1272 (2005)
102. T.Takanohashi, S.Sato, I.Saito, R.Tanaka. *Energy Fuels*, **17**, 135 (2003)
103. F.Rakotondradany, H.Fenniri, P.Rahimi, K.L.Gawrys, P.K.Kilpatrick, M.R.Gray. *Energy Fuels*, **20**, 2439 (2006)
104. J.Murgich, D.Merino-Garcia, S.I.Andersen, J.M.del Rio, C.Lira-Galeana. *Langmuir*, **18**, 9080 (2002)
105. D.Liu, X.Kong, M.Li, Z.Wang. *Energy Fuels*, **24**, 3624 (2010)
106. J.P.Dickie, T.F.Yen. *Anal. Chem.*, **39**, 1847 (1967)
107. J.H.Pacheco-Sánchez, I.P.Zaragoza, J.M.Martínez-Magadán. *Energy Fuels*, **17**, 1346 (2003)
108. F.Alvarez-Ramirez, E.Ramirez-Jaramillo, Y.Ruiz-Morales. *Energy Fuels*, **20**, 195 (2006)
109. A.N.M.Carauta, P.R.Seidl, E.C.A.N.Chrisman, J.C.G.Correia, P.O.de Menechini, D.M.Silva, K.Z.Leal, S.M.C.de Menezes, W.F.de Souza, M.A.G.Teixeira. *Energy Fuels*, **19**, 1245 (2005)
110. T.F.Headen, E.S.Boek, N.T.Skipper. *Energy Fuels*, **23**, 1220 (2009)
111. A.Ortega-Rodríguez, S.A.Cruz, A.Gil-Villegas, F.Guevara-Rodríguez, C.Lira-Galeana. *Energy Fuels*, **17**, 1100 (2003)
112. G.Porte, H.Zhou, V.Lazzeri. *Langmuir*, **19**, 40 (2003)
113. J.Murgich. *Mol. Simul.*, **29**, 451 (2003)
114. O.P.Strausz, P.Peng, J.Murgich. *Energy Fuels*, **16**, 809 (2002)
115. D.Espinat, E.Rosenberg, M.Scarsella, I.Barre, D.Fenistein, D.Broseta. In *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. (Eds O.C.Mullins, E.Y.Sheu). Plenum, New York, 1998. P. 145
116. M.Agrawala, H.W.Yarranton. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4664 (2001)
117. X.Tan, H.Fenniri, M.R.Gray. *Energy Fuels*, **22**, 715 (2008)
118. R.H.Graves, R.Tuggle. *Prepr. Pap. – Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **13**, 46 (1968)
119. M.del Carmen García. *Energy Fuels*, **14**, 1043 (2000)
120. R.Venkatesan, J.-A.Östlund, H.Chawla, P.Wattana, M.Nyden, H.S.Fogler. *Energy Fuels*, **17**, 1630 (2003)
121. K.Oh, M.Deo. *Energy Fuels*, **23**, 1289 (2009)
122. P.Kriz, S.I.Andersen. *Energy Fuels*, **19**, 948 (2005)
123. D.Chanda, A.Sarmah, A.Borthakur, K.V.Rao, B.Subrahmanyam, H.C.Das. *Fuel*, **77**, 1163 (1998)
124. J.F.Tinsley, J.P.Jahnke, H.D.Dettman, R.K.Prud'home. *Energy Fuels*, **23**, 2056 (2009)
125. C.Stachowiak, J.-R.Viguié, J.-P.E.Grolier, M.Rogalski. *Langmuir*, **21**, 4824 (2005)
126. R.Mahmoud, P.Gierczy, R.Solimando, M.Rogalski. *Energy Fuels*, **19**, 2474 (2005)
127. D.V.Saraev, Yu.Gusev, I.Lounev, M.A.Vasilyeva, T.N.Yusupova, G.V.Romanov. *Georesources*, (2), 27 (2007)
128. N.X.Thanh, M.Hsieh, R.P.Philp. *Org. Geochem.*, **30**, 119 (1999)
129. Ю.М.Ганеева, Т.Р.Фосс, Т.Н.Юсупова, А.Г.Романов. *Нефтехимия*, **50**, 19 (2010)
130. Ю.М.Ганеева, Т.Р.Фосс, Д.А.Халикова, Т.Н.Юсупова, Г.В.Романов. *Нефтехимия*, **48**, 426 (2008)
131. Ю.М.Ганеева, Т.Н.Юсупова, Е.Е.Барская, Д.А.Халикова, Т.Р.Фосс, Г.В.Романов. *Технологии нефти и газа*, (1), 72 (2007)
132. Ю.М.Ганеева, Д.А.Халикова, Т.Н.Юсупова. *Технологии нефти и газа*, (1), 10 (2008)
133. Z.W.Liao, A.Graciaa, A.S.Geng, A.Chrostowska, P.Creux. *Appl. Geochem.*, **21**, 833 (2006)
134. Z.Liao, A.Geng, A.Graciaa, P.Creux, A.Chrostowska, Y.Zhang. *Energy Fuels*, **20**, 1131 (2006)
135. X.Yang, P.Kilpatrick. *Energy Fuels*, **19**, 1360 (2005)
136. M.Daaou, A.Modarressi, D.Bendedouch, Y.Bouhadda, G.Krier, M.Rogalski. *Energy Fuels*, **22**, 3134 (2008)
137. L.Carbognani, M.Orea. *Pet. Sci. Technol.*, **17**, 165 (1999)
138. M.del Carmen Garcia, L.Carbognani. *Energy Fuels*, **15**, 1021 (2001)
139. В.Р.Антипенко, Г.С.Певнева, Л.И.Земцева. *Нефтехимия*, **34**, 82 (1994)
140. *Методика выполнения измерений массовой доли парафина в нефти гравиметрическим методом*. ПермНИПИнефть, Пермь, 2008
141. A.K.Ghosh. *Fuel*, **84**, 153 (2005)
142. A.K.Ghosh, S.Bagchi. *Energy Fuels*, **22**, 1845 (2008)
143. A.K.Ghosh, A.K.Mukherjee, S.Bagchi. *Energy Fuels*, **23**, 392 (2009)
144. R.Tanaka, E.Sato, J.E.Hunt, R.E.Winans, S.Sato, T.Takanohashi. *Energy Fuels*, **18**, 1118 (2004)
145. S.Acevedo, C.Zuloaga, P.Rodriguez. *Energy Fuels*, **22**, 2332 (2008)
146. I.N.Evdokimov, N.Yu.Eliseev, B.R.Akhmetov. *Fuel*, **85**, 1465 (2006)
147. O.P.Strausz, M.Torres, E.M.Lown, I.Safarik, J.Murgich. *Energy Fuels*, **20**, 2013 (2006)
148. D.A.Storm, R.J.Barresi, E.Y.Sheu. *Fuel Sci. Technol. Int.*, **14**, 243 (1996)
149. S.Acevedo, J.M.Cordero, H.Carrier, B.Bouysiere, R.Lobinski. *Energy Fuels*, **23**, 842 (2009)
150. M.Guiliano, A.Boukir, P.Doumenq, G.Mille, C.Crampon, E.Badens, G.Carbit. *Energy Fuels*, **14**, 89 (2000)
151. J.S.Buckley. *Energy Fuels*, **13**, 328 (1999)
152. Y.C.Liu, E.Y.Sheu, S.H.Chen, D.A.Storm. *Fuel*, **74**, 1352 (1995)
153. L.Barre, D.Espinat, E.Rosenberg, M.Scarsella. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **52**, 161 (1997)
154. И.З.Мухаметзянов, И.Р.Кузеев, В.Г.Воронов, С.И.Спивак. *Докл. АН*, **387**, 353 (2002)
155. Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **149**, 177 (1986)
156. И.З.Мухаметзянов, И.Р.Кузеев. В кн. *Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии*. (Под ред. Р.З.Сафиевой, Р.З.Сюняева). Институт компьютерных исследований; НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Москва; Ижевск, 2007. С. 121
157. М.И.Тагирзянов, М.Р.Якубов, В.И.Морозов, Р.А.Галимов. *Отраслевой НТЖ «Интервал» (передовые нефтегазовые технологии)*, **12** (59), 26 (2003)
158. I.K.Yudin, G.L.Nikolaenko, E.E.Gorodetskii, F.L.Markhashov, D.Frot, Y.Briolant, V.A.Agayan, M.A.Anisimov. *Pet. Sci. Technol.*, **16**, 395 (1998)
159. Н.К.Надиров, С.Б.Нуржанова. *Докл. МН – АН Республ. Казахстан*, **3**, 48 (1996)
160. G.P.Dechainé, M.R.Gray. *Energy Fuels*, **24**, 2795 (2010)
161. С.Р.Сергиенко, Б.А.Таимова, Е.И.Талалаев. *Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены*. Наука, Москва, 1979
162. В.Е.Гальцев, О.Я.Гринберг, А.Н.Ратов, Г.Б.Немировская, А.С.Емельянова. *Докл. АН*, **334**, 329 (1994)
163. А.Н.Ратов, Г.Б.Немировская, Л.Н.Дитяева, Н.А.Александрова. *Нефтехимия*, **35**, 410 (1995)
164. E.C.Tynan, T.F.Yen. *Fuel*, **48**, 191 (1969)
165. C.-X.Yin, X.Tan, K.Müllen, J.M.Stryker, M.R.Gray. *Energy Fuels*, **22**, 2465 (2008)
166. G.P.Dechainé, M.R.Gray. *Energy Fuels*, **25**, 509 (2011)
167. S.Correra, D.Merino-Garcia. В кн. *Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии*. (Под ред. Р.З.Сафиевой, Р.З.Сюняева). Институт компьютерных исследований; НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Москва; Ижевск, 2007. С. 104
168. B.Aguilera-Mercado, C.Herdes, J.Murgich, E.A.Müller. *Energy Fuels*, **20**, 327 (2006)
169. O.León, E.Contreras, E.Rogel, G.Dambakli, S.Acevedo, L.Carbognani, J.Espidel. *Langmuir*, **18**, 5106 (2002)
170. K.Indo, J.Ratulowski, D.Dindoruk, J.Gao, J.Zuo, O.C.Mullins. *Energy Fuels*, **23**, 4460 (2009)
171. M.Fulem, M.Becerra, M.D.A.Hasan, B.Zhao, J.M.Shaw. *Fluid Phase Equilib.*, **272**, 32 (2008)

172. I.N.Evdokimov, N.Yu.Eliseev, B.R.Akhmetov. *J. Pet. Sci. Eng.*, **37**, 135 (2003)
173. З.И.Сюняев. *Фазовые превращения и их влияние на процессы производства нефтяного углерода. (Тематические обзоры. Сер. «Переработка нефти»)*. ЦНИИТЭНефтехим, Москва, 1977
174. Р.З.Магарил. *Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов*. Химия, Москва, 1973
175. S.Rahmani, W.McCaffrey, J.A.W.Elliot, M.R.Gray. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 4101 (2003)
176. J.Wang, J.S.Buckley. *Energy Fuels*, **17**, 1445 (2003)
177. R.Тao, X.Xu. *Energy Fuels*, **20**, 2046 (2006)
178. Ю.В.Лоскутова, Н.В.Юдина. *Изв. Томск. политех. ун-та*, **309** (4), 104 (2006)
179. I.N.Evdokimov, K.A.Kornishin. *Energy Fuels*, **23**, 4016 (2009)
180. J.-N.Roux, D.Broseta, B.Demé. *Langmuir*, **17**, 5085 (2001)
181. Д.В.Сараев, И.В.Лунев, Т.Н.Юсупова, М.И.Тагирзянов, М.Р.Якубов, Ю.А.Гусев, Г.В.Романов. *Нефтегазовое дело (электрон. журн.)*, (1) (2005); <http://www.ogbus.ru>
182. И.Н.Евдокимов, Н.Ю.Елисеев. *Химия и технол. топлив и масел*, (6), 32 (1999)
183. I.N.Evdokimov, N.Yu.Eliseev, D.Yu.Eliseev. *J. Pet. Sci. Eng.*, **30**, 199 (2001)
184. I.N.Evdokimov, N.Yu.Eliseev. *Energy Fuels*, **20**, 682 (2006)
185. I.N.Evdokimov, N.Yu.Eliseev, D.Yu.Eliseev. *Fluid Phase Equilib.*, **212**, 269 (2003)
186. И.Н.Евдокимов, Н.Ю.Елисеев. *Химия и технол. топлив и масел*, (6), 26 (2002)
187. E.Y.Sheu. In *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. (Eds O.C.Mullins, E.Y.Sheu). Plenum Press, New York, 1998. P. 115
188. L.Zhang, M.L.Greenfield. *Energy Fuels*, **21**, 1102 (2007)
189. C.Rodriguez-Abreu, J.G.Delgado-Linares, J.Bullon. *J. Oleo Sci.*, **55**, 563 (2006)
190. Б.Г.Печеный. *Битумы и битумные композиции*. Химия, Москва, 1990
191. Y.Zhang, T.Takanohashi, S.Sato, I.Saito, R.Tanaka. *Energy Fuels*, **18**, 283 (2004)
192. M.Yasar, S.Akmaz, M.A.Gurkaynak. *Fuel*, **86**, 1737 (2007)
193. J.-F.Masson, G.M.Polomark, P.Collins. *Energy Fuels*, **16**, 470 (2002)
194. Y.Maham, M.G.Chodakowski, X.Zhang, J.M.Shaw. *Fluid Phase Equilib.*, **227**, 177 (2005)
195. K.Q.Tran. M.Sci. Thesis. University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, 2009
196. S.R.Bagheri, A.Bazyleva, M.R.Gray, W.C.McCaffrey, J.M.Shaw. *Energy Fuels*, **24**, 4327 (2010)
197. I.N.Evdokimov, A.P.Losev. *Energy Fuels*, **24**, 3959 (2010)
198. M.R.Gray, G.Assenheimer, L.Boddez, W.C.McCaffrey. *Energy Fuels*, **18**, 1419 (2004)
199. I.N.Evdokimov. *Pet. Sci. Technol.*, **25**, 5 (2007)
200. I.N.Evdokimov. *Pet. Sci. Technol.*, **28**, 756 (2010)
201. I.N.Evdokimov. *Pet. Sci. Technol.*, **28**, 920 (2010)
202. I.N.Evdokimov. *Pet. Sci. Technol.*, **28**, 1351 (2010)
203. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
204. А.И.Коновалов. *Супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей. (Научно-просветительская серия «Трибуна Академии наук в Политехническом». Вып. 26)*. РБОФ «Знание» им. С.И.Вавилова, Москва, 2010

ASPHALTENE NANOAGGREGATES: STRUCTURE, PHASE TRANSFORMATIONS, EFFECT ON THE PROPERTIES OF PETROLEUM SYSTEMS

Yu.M.Ganeeva, T.N.Yusupova, G.V.Romanov

A.E.Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry

Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences

8, Ul. Akad. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)273-1862

Published data on the molecule structures and ways of aggregation of petroleum asphaltenes are generalized. The possible phase transitions in the asphaltene nanoaggregates and their effect on the properties of the petroleum disperse systems are analyzed.

Bibliography — 204 references.

Received 9th July 2010