

EDN: OLQLLW

УДК 665.642: 547.9

## Changes in the Composition and Aggregative Stability of Asphaltenes upon Treatment with Isopropyl Alcohol

Dmitrii S. Korneev\*,  
Alina S. Savchenko and Lubov S. Klimenko  
*Yugra State University  
Khanty-Mansiysk, Russian Federation*

Received 09.08.2023, received in revised form 14.11.2023, accepted 14.02.2024

**Abstract.** The work is devoted to assessing changes in the composition and aggregative stability of asphaltenes after their treatment with isopropyl alcohol (IPA). An analysis of the group composition of products was carried out. The change in the elemental composition of asphaltenes was studied. The change in the rate of deposition of asphaltene aggregates was determined using the spectrophotometric method. Petroleum asphaltenes are capable of interacting with IPA at a temperature of 80–90 °C and a process duration of 20–135 hours. Treatment of asphaltenes with IPA for 45 hours leads to the greatest formation of maltenes (44,9 % wt.) due to the formation of additional alkyl fragments. This is confirmed by an increase in the H/C atomic ratio by 0,1, as well as <sup>1</sup>H NMR data on an increase in the number and branching of alkyl chains. When asphaltenes are treated with IPA, their aggregative stability decreases. The sedimentation rate of the original asphaltenes is 1,5 times lower than that of asphaltenes treated with IPA. The fraction of initial asphaltenes, which is converted into maltenes during IPA processing, is a stabilizer of asphaltene aggregates and prevents the coarsening and sedimentation of supramolecular particles.

**Keywords:** asphaltene, isopropil alcohol, reactivity, composition, structure, aggregative stability.

**Acknowledgement.** The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation and the government of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug – Yugra No. 22–23–20200.

Citation: Korneev D. S., Savchenko A. S., Klimenko L. S. Changes in the composition and aggregative stability of asphaltenes upon treatment with isopropyl alcohol. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(1), 85–95. EDN: OLQLLW



# Изменение состава и агрегативной устойчивости нефтяных асфальтенов при обработке изопропиловым спиртом

Д. С. Корнеев, А. С. Савченко, Л. С. Клименко  
*Югорский государственный университет  
Российская Федерация, Ханты-Мансийск*

**Аннотация.** Работа посвящена оценке изменения состава и агрегативной устойчивости асфальтенов после их обработки изопропиловым спиртом (ИПС). Анализ полученных результатов проводился на основании данных о вещественном составе образующихся продуктов, элементном составе исходных и обработанных ИПС асфальтенов, а также об изменении скорости осаждения асфальтеновых агрегатов спектрофотометрическим методом. Установлено, что нефтяные асфальтены способны взаимодействовать с ИПС при температуре 80–90 °С и продолжительности процесса 20–135 часов. Обработка асфальтенов ИПС в течение 45 часов приводит к наибольшему образованию мальтенов (44,9 % мас.) за счет образования дополнительных алкильных фрагментов, что подтверждается увеличением атомного отношения Н/С на 0,1, а также данными ЯМР <sup>1</sup>Н о возрастании количества и разветвленности алкильных цепей. При обработке асфальтенов ИПС снижается их агрегативная устойчивость. Скорость седиментации исходных асфальтенов в 1,5 раза ниже, чем у асфальтенов, обработанных ИПС. Фракция исходных асфальтенов, преобразующаяся в мальтены при обработке ИПС, является стабилизатором асфальтеновых агрегатов и препятствует укрупнению и осаждению надмолекулярных частиц.

**Ключевые слова:** асфальтены, изопропиловый спирт, состав, структура, агрегативная устойчивость.

**Благодарности.** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры № 22–23–20200.

Цитирование: Корнеев Д. С., Савченко А. С., Клименко Л. С. Изменение состава и агрегативной устойчивости нефтяных асфальтенов при обработке изопропиловым спиртом. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(1). С. 85–95. EDN: OLQLLW

## Введение

В настоящее время добыча, транспортировка и переработка тяжелой нефти затруднены из-за высокого содержания в ней асфальтенов [1]. Молекулы асфальтенов отличаются высоким содержанием S, N, O и металлов, содержат конденсированные нафтно-ароматические кольца с боковыми алкильными заместителями и различными функциональными группами [2–4]. Многообразие и структурные особенности молекул асфальтенов обуславливают их агрегацию в нефтяных дисперсных системах с образованием наночастиц, а изменение внешних условий приводит к росту надмолекулярных структур с последующей седиментацией [5–7]. Наличие коллоидных частиц асфальтенов в сырье приводит к образованию отложений в технологическом

оборудовании, что снижает эффективность перекачки нефти на этапах добычи и транспортировки [8]. В связи с этим активно разрабатываются различные методы предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений [9, 10]. Кроме того, высокое содержание в сырье асфальтеновых агрегатов способствует быстрой дезактивации катализаторов и образованию нежелательных продуктов в процессах нефтепереработки [1]. Это вызывает необходимость разработки эффективных способов преобразования тяжелого углеводородного сырья на основании данных о стабильности и реакционной способности асфальтенов в термических и термокаталитических процессах [11–14].

Как правило, коллоидные частицы асфальтенов образуются за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между ароматическими системами их молекул, кислотно-основных взаимодействий, водородных связей, образования координационных комплексов металлов и т.п. [15–17]. Для ингибирования агрегации молекул асфальтенов в реальных нефтяных системах принято использовать различные амфифильные химические агенты [18–20], механизм действия которых подобен механизму действия поверхностно-активных веществ [21]. Наряду с классическими методами ингибирования асфальтенов существует альтернативный подход, основанный на химической модификации молекул асфальтенов. Суть этого подхода заключается в изменении молекулярной структуры асфальтенов, что позволяет, с одной стороны, уменьшить их склонность к агрегации, а с другой – улучшить их растворимость в низших алканах. Например, для подавления седиментации асфальтены подвергались реакциям фосфорилирования и фосфопропоксилирования [22, 23]. Установлено, что добавление модифицированных асфальтенов в нефтяную дисперсную систему улучшает ее агрегативную устойчивость и способствует повышению конверсии сырья на 9–10 % в процессе каталитического гидрокрекинга. Изучаются реакции алкилирования асфальтенов, в том числе восстановительного алкилирования и алкилирования с использованием катализатора на основе кислоты Льюиса [24–26]. Основная идея алкилирования заключается в превращении асфальтенов в мальтены (растворимые в *n*-алканах) в результате введения длинных алкильных заместителей и частичного разрушения ароматических и гетерофункциональных фрагментов. Полученные результаты показывают, что в силу сложной химической природы асфальтенов в алкилировании могут участвовать практически все компоненты реакционной смеси (катализаторы, растворители и т.д.), что часто вызывает хаотичные и нежелательные превращения асфальтенов. Таким образом, химическая трансформация нефтяных асфальтенов является перспективным и недостаточно изученным направлением, в рамках которого наиболее актуальной задачей представляется разработка новых способов и поиск оптимальных условий для селективной функционализации асфальтеновых молекул с целью снижения их склонности к межмолекулярным взаимодействиям.

Учитывая, что в структуре асфальтеновых молекул присутствует значительное количество карбоксильных функциональных групп, обеспечивающих образование внутри- и межмолекулярных водородных связей при агрегации асфальтенов [15–17], представляет интерес исследование процесса взаимодействия асфальтенов с одноатомными спиртами (аналогично реакции этерификации). Возможное замещение карбоксильных групп на алкоксильные фрагменты приведет к нарушению компактной укладки асфальтенов, снизит образование водород-

ных связей, что позволит частично предотвращать процессы агрегации за счет трансформации асфальтовых молекул в мальтены.

Целью работы является оценка изменения состава и агрегативной устойчивости асфальтенов после их обработки изопропиловым спиртом.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования являются асфальтены, извлеченные из тяжелой нефти Волго-Уральской нефтегазодобывающей провинции. Характеристика нефти приведена в табл. 1 и 2.

Асфальтены выделялись из нефти путем добавления к образцу н-гексана в массовом соотношении 40:1 и фильтрования полученного раствора через 24 часа (фильтр «Синяя лента»). Фильтр с асфальтовым осадком очищался горячим н-гексаном от мальтенов в аппарате Сокслета в течение 18 часов до обесцвечивания растворителя, извлекался из фильтра хлороформом и сушился до постоянной массы. Анализ структуры исходных асфальтенов свидетельствует о классическом для смолисто-асфальтовых веществ соотношении алифатических и ароматических фрагментов. Атомы водорода в исходных асфальтенах находятся преимущественно в насыщенных структурах, тогда как их доля в ароматических фрагментах составляет около 11 % отн. Количество атомов водорода в терминальных метильных группах несколько превышает 13 % отн., что характеризует умеренное алкильное обрамление исследуемого объекта.

Для оценки содержания соосажденных/адсорбированных мальтенов в исходных, выделенных из нефти, асфальтенах использовалась следующая методика. Навеска асфальтенов (0,1 г) растворялась в 25 мл  $\text{CHCl}_3$  и по аналогии с выделением асфальтенов из сырой нефти снова осаждалась из полученного хлороформенного раствора путем добавления н-гексана для обеспечения массового соотношения 1:40 с последующим фильтрованием смеси по истечении 24 часов. Полученный осадок асфальтенов очищался горячим н-гексаном в аппарате Сокслета в течение 18 часов до обесцвечивания растворителя, затем количественно извлекался из фильтра хлороформом и сушился до постоянного веса. Растворимые в н-гексане фракции объединялись и также сушились до постоянного веса. Таким образом, гравиметрически установлено,

Таблица 1. Состав исходной нефти

Table 1. Composition of the original oil

Вещественный состав, % мас.			Элементный состав, % мас.				
масла	смолы	асфальтены	С	Н	N	S	O
76,1	14,3	9,6	81,67	12,38	0,79	4,01	1,15

Таблица 2. Физико-химические параметры исходной нефти

Table 2. Parameters of the original oil

Фракционный состав% об.			Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с
н.к.-200 °С	200–360 °С	> 360 °С		
11,9	17,3	70,8	940,0	742,9

что содержание сосажденных/адсорбированных мальтенов в исходных асфальтенах составляет 4,9 % мас.

Обработка асфальтенов проводилась 10-кратным массовым избытком изопропилового спирта (ИПС) в течение 20, 45, 90 и 135 часов при температуре 80–90 °С и атмосферном давлении при постоянном перемешивании. Масса навески предварительно измельченного порошка асфальтенов составляла 1 г. Выбор ИПС в качестве реагента обусловлен его разветвленной структурой углеродного скелета, а также физико-химическими свойствами (температура кипения), которые способствуют эффективному разделению продуктов взаимодействия спирта и асфальтенов. Введение в смесь асфальтенов с ИПС различных катализаторов для инициирования и повышения эффективности их взаимодействия не представлялось возможным в связи с высокой реакционной способностью большинства каталитических агентов по отношению к асфальтенам. Предполагалось, что в силу сложной молекулярной структуры асфальтенов возможен эффект автокатализа, способствующий эффективному взаимодействию асфальтенов с ИПС.

Продукты обработки асфальтенов ИПС разделялись последовательно в несколько этапов. Смесь асфальтенов с изопропанолом после обработки фильтровалась через бумажный фильтр, после чего полученный осадок дополнительно очищался изопропанолом в аппарате Сокслета в течение 3–4 часов до обесцвечивания растворителя (изопропанола) и сушился до постоянного веса. Очищенный осадок (асфальтены после обработки ИПС), нерастворимый в спирте, растворялся в 25 мл  $\text{CHCl}_3$  и по аналогии с выделением асфальтенов из сырой нефти осаждался путем добавления н-гексана для обеспечения массового соотношения 1:40 с последующим фильтрованием раствора по истечении 24 часов. Полученный осадок асфальтенов очищался н-гексаном, затем количественно извлекался из фильтра хлороформом и сушился до постоянного веса. Растворимые в н-гексане фракции объединялись и также сушились до постоянного веса. Процедура переосаждения асфальтенов после этерификации позволит оценить количество новообразованной мальтеновой фракции. Концентрат растворимых в изопропиловом спирте компонентов, полученный в процессе фильтрации смеси, полученной после обработки асфальтенов ИПС, выделялся путем упаривания спирта на роторном испарителе и сушился до постоянного веса.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исходных и обработанных спиртом асфальтенов регистрировались с использованием спектрометра с Фурье-преобразованием Bruker AVANCE-AV-400 при рабочей частоте 400 МГц. Подготовка образца включала растворение образца в  $\text{CDCl}_3$ ; концентрация асфальтенов составляла 1 % мас. В качестве внутреннего стандарта использовался  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$ .

Элементный состав асфальтенов до и после обработки ИПС определялся с использованием СНNS-анализатора Vario EL Cube методом прямого сжигания при температуре 1200 °С.

Оценка изменения агрегативной устойчивости асфальтенов после обработки ИПС проводилась с использованием спектрофотометра UV-Vis Lambda 35 при длине волны 650 нм. Продолжительность регистрации спектров составляла 6500 сек с шагом 0,5 сек. Пробоподготовка заключалась в приготовлении раствора асфальтенов в хлороформе с концентрацией 0,1 % мас. и последующем смешении данного раствора с н-гексаном в спектрофотометрической кювете в массовом соотношении 1:3. В качестве раствора сравнения использовалась смесь хлороформ: н-гексан в соотношении 1:3.

### Результаты и обсуждение

При исследовании влияния продолжительности обработки асфальтенов ИПС на состав образующихся продуктов установлено, что суммарное содержание высокомолекулярных продуктов относительно массы навески исходных асфальтенов составляет около 112 % мас. и выше (табл. 3). Эти результаты доказывают протекание химических превращений с образованием 12–25 % мас. дополнительных количеств вещества. Это может быть связано с формированием дополнительных алкильных и алкоксильных фрагментов в структуре асфальтенов при их обработке ИПС, в результате чего увеличивается масса продуктов реакции. Следует отметить, что в зависимости от условий обработки асфальтенов ИПС количество получаемых продуктов, растворимых в изопропанолe и н-гексане, которые можно охарактеризовать как мальтены, составляет 25–45 % мас. По всей видимости, обработка асфальтенов ИПС способствует их частичному превращению в мальтены за счет снижения склонности к межмолекулярным взаимодействиям. Увеличение выхода гексанрастворимой фракции на 15–30 % по сравнению с ее содержанием в исходных асфальтенах связано с встраиванием алкильных фрагментов в структуру асфальтеновых молекул после обработки ИПС, что снижает их способность к агрегации с повышением растворимости в н-алканах. Образование 8–12 % мас. спирторастворимой фракции после обработки асфальтенов ИПС может быть связано как с частичным растворением сольватной оболочки асфальтенов, так и с описанной выше химической трансформацией их молекул, которая обуславливает способность образующихся продуктов растворяться в спиртах, но не достаточна для возможности их растворения в низших алканах.

Показано, что с увеличением продолжительности обработки асфальтенов ИПС с 20 до 135 часов изменение состава образующихся продуктов носит экстремальный характер. Так, обработка асфальтенов ИПС до 45 часов приводит к образованию минимальных количеств наиболее полярной фракции, растворимой в  $\text{CHCl}_3$  (асфальтены), составляющих 73,6 % мас. с наибольшим выходом фракций, растворимых в н-гексане и изопропанолe, 33,1 и 11,8 % мас. соответственно. При увеличении продолжительности процесса до 135 часов содержание фракции, растворимой в  $\text{CHCl}_3$ , возрастает до 86,8 % мас., тогда как доля н-гексанрастворимой и спирторастворимой фракции, напротив, снижается до 28,8 и 10,0 % мас. соответственно. Очевидно, максимальная конверсия асфальтенов в низкомолекулярные продукты достигается при продолжительности процесса 45 часов, тогда как при превышении данного временного порога происходит смещение химического равновесия в сторону образования фракции, рас-

Таблица 3. Состав продуктов обработки асфальтенов ИПС при различной продолжительности реакции

Table 3. Composition of the reaction products of asphaltenes with IPA at different reaction times

Продолжительность обработки, ч	Содержание фракций по отношению к массе исходных асфальтенов, % мас.			
	Растворимая в $\text{CHCl}_3$	Растворимая в н- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	Растворимая в и- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Суммарное содержание
0	95,1	4,9	0,0	100,0
20	86,9	17,0	8,2	112,1
45	73,6	33,1	11,8	118,5
90	78,1	30,6	11,1	119,8
135	86,8	28,8	10,0	125,6

творимой в  $\text{CHCl}_3$ . Учитывая, что с увеличением продолжительности обработки суммарное содержание продуктов возрастает с 112,1 до 125,6 % мас., можно сделать вывод, что в заданных условиях взаимодействие асфальтенов с изопропанолом протекает не в полной мере. Однако увеличение выхода фракции растворимой в  $\text{CHCl}_3$  делает нецелесообразным увеличение продолжительности процесса. Анализ изменения состава продуктов обработки асфальтенов ИПС с увеличением продолжительности реакции показывает, что на первом этапе происходит превращение наименее склонных к агрегации молекул асфальтенов в мальтены за счет снижения их межмолекулярных взаимодействий. Затем в реакцию вступает наиболее сложная часть асфальтенов, в которой образуются дополнительные алкильные фрагменты, однако этого уже недостаточно, чтобы обеспечить их переход в мальтеновую фракцию. В результате с увеличением продолжительности обработки возрастает содержание фракции, растворимой в  $\text{CHCl}_3$ , и снижается количество компонентов, растворимых в спирте и н-гексане.

На основании полученных данных о том, что обработка асфальтенов ИПС в течение 45 часов является оптимальной для получения максимального количества мальтенов, для более глубокого анализа изменений состава и структуры был выбран образец асфальтенов, полученный при обработке ИПС в течение 45 часов.

По данным элементного состава видно, что  $\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$  в асфальтенах после обработки ИПС увеличивается на 0,1 с соответствующим возрастанием содержания углерода и водорода (табл. 4). Это подтверждает встраивание изопропильных радикалов в структуру асфальтеновых молекул. При этом содержание азота, серы и кислорода в составе асфальтенов закономерно снижается на 0,21, 0,48 и 0,46 % мас. соответственно.

По данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  видно, что в процессе обработки асфальтенов ИПС в течение 45 часов в их структуре снижается содержание водорода в ароматических фрагментах приблизительно на 1 % (табл. 5). При этом доля атомов водорода, находящихся в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам и гетерофункциям, возрастает более чем на 1,5 %, что свидетельствует о появлении новых алкильных заместителей в структуре асфальтенов. Количество атомов водорода в терминальных метильных группах также возрастает на 2 %, указывая на повышение разветвленности алкильных фрагментов асфальтеновых молекул. В совокупности полученные результаты позволяют утверждать о встраивании изопропильных фрагментов в структуру асфальтенов при их обработке изопропиловым спиртом.

По данным спектрофотометрического определения динамики осаждения асфальтенов видно, что характер изменения оптической плотности растворов исследуемых объектов схож. Так, в течение первых 3200–3400 секунд наблюдается плавное возрастание оптической плот-

Таблица 4. Элементный состав асфальтенов

Table 4. Elemental composition of asphaltenes

Объект	$\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$	Содержание элементов, % мас.				
		C	H	N	S	O
Исходные асфальтены	1,04	83,07	7,20	1,75	3,88	4,10
Асфальтены после обработки ИПС	1,14	83,45	7,96	1,54	3,40	3,64

Таблица 5. Распределение атомов водорода по структурным фрагментам асфальтенов (%)

Table 5. Distribution of hydrogen atoms over structural fragments of asphaltenes (%)

Объект	$H_{ар}$	$H_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$
Исходные асфальтены	10,85	24,30	51,74	13,12
Асфальтены после обработки ИПС	9,95	25,90	48,90	15,25

*Примечание.*  $H_{ар}$  – количество протонов в ароматических ядрах,  $H_{\alpha}$  – находящихся в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам и гетерофункциям,  $H_{\beta}$  – количество протонов в группах  $CH_2$  и  $CH$ , находящихся в  $\beta$ -положении и далее по отношению к ароматическим ядрам и гетерофункциям,  $H_{\gamma}$  – количество протонов в терминальных метильных группах.

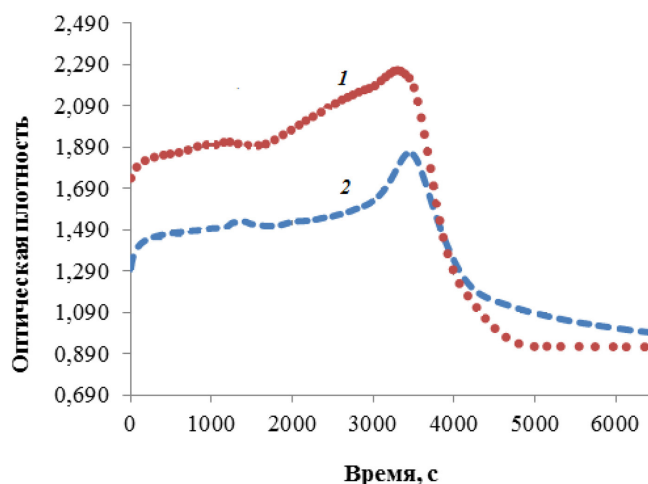


Рис. 1. Динамика агрегации и седиментации исходных асфальтенов (2) и асфальтенов после обработки ИПС (1)

Fig. 1. Dynamics of aggregation and sedimentation of initial asphaltenes (2) and asphaltenes after IPA-treatment (1)

ности, связанное с образованием и укрупнением надмолекулярных частиц в растворе, после чего следует закономерное осаждение данных частиц, сопровождающееся снижением оптической плотности растворов (рис. 1). Однако следует отметить, что седиментация асфальтенов после обработки ИПС начинается на 200 секунд раньше, чем у исходных асфальтенов. Кроме того, полное осаждение обработанных спиртом асфальтенов достигается в течение 1800 секунд после начала выпадения осадка, тогда как продолжительность седиментации исходных асфальтенов составляет более 3000 секунд. Это указывает на повышенную скорость осаждения асфальтенов после обработки ИПС по сравнению с исходным образцом. Таким образом, в процессе обработки асфальтенов ИПС снижается агрегативная устойчивость фракции, растворимой в  $CHCl_3$ . Полученные результаты указывают на то, что часть асфальтенов, являющаяся менее склонной к межмолекулярным взаимодействиям и преобразующаяся в мальтены при спиртовой обработке, оказывает стабилизирующее действие на агрегаты исходных асфальтенов. Асфальтены после обработки ИПС, несмотря на появление в их структуре алкильных фрагментов, являются пропегаторами агрегации и наиболее склонны к образованию коллоидных частиц в отсутствие стабилизирующих компонентов, которые были трансформированы в мальтены.



### Заключение

В ходе проведенного исследования установлено, что нефтяные асфальтены способны взаимодействовать с изопропанолом при температуре 80–90 °С и продолжительности процесса 20–135 часов. Обработка асфальтенов ИПС в течение 45 часов приводит к наибольшему образованию фракций, растворимых в н-гексане и изопропанол (44,9 % мас. относительно массы исходных асфальтенов), которые можно охарактеризовать как мальтены. Увеличение продолжительности обработки до 135 часов способствует повышению суммарного содержания образующихся продуктов, однако выход мальтенов снижается на 6,1 % мас. Таким образом, в процессе обработки асфальтенов ИПС в их структуру встраиваются алкильные фрагменты, что подтверждается увеличением соотношения  $H/C_{ат}$  на 0,1, а также данными ЯМР  $^1H$  о возрастании количества и разветвленности алкильных цепей. В результате часть асфальтенов переходит в мальтеновую фракцию за счет увеличения растворимости в н-гексане и снижения способности к агрегации. При этом часть асфальтенов, не трансформировавшаяся в мальтены, также подвергается превращениям с аналогичным изменением молекулярной структуры, однако этого недостаточно для подавления агрегации. По данным спектрофотометрического определения динамики осаждения асфальтенов установлено, что после обработки асфальтенов ИПС их агрегативная устойчивость снижается. Скорость седиментации обработанных спиртом асфальтенов в 1,5 раза выше, чем у исходных асфальтенов. Следовательно, часть исходных асфальтенов, преобразующаяся в мальтены при обработке ИПС, является стабилизатором асфальтеновых агрегатов и препятствует укрупнению и осаждению надмолекулярных частиц.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности обработки асфальтенов ИПС с целью сокращения их содержания в нефтяном сырье за счет уменьшения межмолекулярных взаимодействий и снижения агрегации путем частичной трансформации в мальтены.

### Список литературы / References

- [1] Ramirez-Corredores M. M. The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities. Cambridge: Academic Press, 2017. 776 p.
- [2] Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E. Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R. S. Resins and Asphaltenes of Light and Heavy Oils: Their Composition and Structure. *Energy Fuels* 2019. Vol. 33(9), P. 7971–7982.
- [3] Shuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O. C., Gross L. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137(31), P. 9870–9876.
- [4] Sabbah H., Morrow A. L., Pomerantz A. E., Zare R. N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes. *Energy Fuels* 2011. Vol. 25(4), P. 1597–1604.
- [5] Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S.J., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A.K.M., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T. Asphaltenes – problematic but rich in potential. *Oilfield review* 2007. Vol. 19(2), P. 22–43.
- [6] Ganeeva Yu.M., Yusupova T. N., Romanov G. V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems. *Russian Chemical Reviews* 2011. Vol. 80(10), P. 993–1008.
- [7] Ghosh A.K., Chaudhuri P., Kumar B., Panja S. S. Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies. *Fuel* 2016. Vol. 185, P. 541–554.

- [8] Rogel E., Ovalles C., Moir M. Asphaltene Stability in Crude Oils and Petroleum Materials by Solubility Profile Analysis. *Energy Fuels* 2010. Vol. 24(8), P. 4369–4374.
- [9] Amiri R., Khamehchi E., Ghaffarzadeh M. Experimental investigation of a novel multifunctional chemical solution on preventing asphaltene precipitation using two crude oil samples with different molecular properties. *Journal of Molecular Liquids* 2020. Vol. 309. 113121, P. 1–15.
- [10] Prozorova I.V., Nebogina N.A., Yudina N.V. The Effect of Inhibitory Additive on the Structural Parameters of Resins and Asphaltenes in the Deposits of Oil-Water Emulsions with Different Water Content. *Chemistry for Sustainable Development* 2020. Vol. 28(3), P. 284–289.
- [11] Akimov A.S., Sviridenko N.N. Transformation of asphaltenes of vacuum residues in thermal and thermocatalytic processes. *Petroleum Science and Technology* 2022. Vol. 40(8), P. 980–994.
- [12] Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31(4), P. 3868–3877.
- [13] Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal Transformations of Asphaltenes at a Temperature of 120 degrees C. *Journal of Siberian Federal University – Chemistry* 2019. Vol. 12(1), P. 101–117.
- [14] Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G. Effects of the Composition and Molecular Structure of Heavy Oil Asphaltenes on Their Reactivity in Thermal Decomposition Processes. *Petroleum Chemistry* 2021. Vol. 61(2), P. 152–161.
- [15] McKenna A.M., Donald L.J., Fitzsimmons J.E., Juyal. P., Spicer V., Standing K.G., Marshall A.G., Rodgers R.P. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation. *Energy Fuels* 2013. Vol. 27(3), P. 1246–1256.
- [16] Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels* 2011. Vol. 25(7), P. 3125–3134.
- [17] Martyanov O.N., Larichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. The stability and evolution of oil systems studied *via* advanced methods in situ. *Russian Chemicals Reviews* 2017. Vol. 86(11), P. 999–1023.
- [18] Wei D., Orlandi E., Simon S., Sjöblom J., Suurkuusk M. Interactions between asphaltenes and alkylbenzene-derived inhibitors investigated by isothermal titration calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. Vol. 120(3), P. 1835–1846.
- [19] Lin Y.-J., He P., Tavakkoli M., Mathew N. T., Fatt Y. Y., Chail J. C., Goharzadeh A., Vargas F. M., Biswal S. L. Characterizing Asphaltene Deposition in the Presence of Chemical Dispersants in Porous Media Micromodels. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31(11), P. 11660–11668.
- [20] Goual L., Sedghi M., Wang X., Zhu Z. Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols. *Langmuir* 2014. Vol. 30(19), P. 5394–5403.
- [21] Rogel E. Effect of Inhibitors on Asphaltene Aggregation: A Theoretical Framework. *Energy Fuels* 2011. Vol. 25(2), P. 472–481.
- [22] Storm D.A., Barresi R.J., Sheu E.Y., Bhattacharya A.K., DeRosa T.F. Microphase Behavior of Asphaltic Micelles during Catalytic and Thermal Upgrading. *Energy Fuels* 1998. Vol. 12(1), P. 120–128.
- [23] Ovalles C., Rogel E., Morazan H., Moir M.E. Synthesis, characterization, and mechanism of asphaltene inhibition of phosphoropoxylated asphaltenes. *Fuel* 2016. Vol. 180, P. 20–26.

[24] Cagniant D., Nosyrev I., Cebolla V., Vela J., Membrado L., Gruber R. Structural modifications of petroleum asphaltenes by reductive alkylation investigated by TLC-FID. *Fuel* 2001. Vol. 80, P. 107–115.

[25] Siddiqui M.N. Alkylation and oxidation reactions of Arabian asphaltenes. *Fuel* 2003. Vol. 82, P. 1323–1329.

[26] Prado G.H.C., de Klerk A. Alkylation of Asphaltenes Using a FeCl<sub>3</sub> Catalyst. *Energy Fuels* 2015. Vol. 29(8), P. 4947–4955.