

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ
COLLOIDAL CHEMISTRYУДК 544.77; 543.57; 539.26
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-203-214>Поступила в редакцию 20.05.2023
Received 20.05.2023**Н. В. Яковец, Н. П. Крутько, О. В. Лукша, О. А. Сычева, Л. В. Кульбицкая***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ**

Аннотация. Детальное исследование надмолекулярной структуры высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и изучение их стабильности к процессам термоокислительной деструкции в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) является перспективным научным направлением и может стать основой для разработки дополнительных процессов подготовки нефти и, как следствие, интенсификации термических превращений нефтяных дисперсных систем (НДС). Установлено, что максимальный модифицирующий эффект, заключающийся в уменьшении количества асфальтенов на 8–11 % и увеличении концентрации смол, насыщенных и ароматических углеводородов в составе дисперсионной среды, достигнут при взаимодействии НДС с октадецилпропилендиамин, алкилдиамином с содержанием этоксилированных групп $n = 3-6$ и бутиловым эфиром кокосового жирного спирта с $n = 10$. Этот факт обусловлен изменением геометрических параметров асфальтеновых наноагрегатов вследствие адсорбции данных ПАВ на их поверхности. Так, на фоне увеличения межплоскостных расстояний конденсированных ароматических слоев d_m с 3,66 до 3,85 Å и значений внутрисуспендиального расстояния с 5,71 до 5,80 Å происходит снижение среднего диаметра ароматических слоев на 0,67–2,36 Å и средней высоты их пачки на 1,52–2,64 Å, при этом среднее число слоев в пачке равняется 5. Оценка результатов термического анализа свидетельствует о том, что термограммы САВ имеют аналогичный вид с тремя эндоэффектами с минимумами в диапазонах ~ 34,7–37,7 °C (I); 325,7–339,3 (II) и 434,8–438,7 °C (III) и одним экзоэффектом с максимумом ~ 460,5–475,3 °C (IV). С уменьшением фактора кристалличности и ароматичности САВ повышается их устойчивость к процессам термоокислительной деструкции в температурной области коксообразования. Энергия термоокислительной деструкции для модифицированных ПАВ систем максимально (до 21,6 кДж/моль) превышает этот показатель для немодифицированных САВ и составляет $62,07 \div 66,13$ кДж/моль.

Ключевые слова: смолисто-асфальтеновые вещества, поверхностно-активные вещества, рентгенофазовый и термический анализ, энергия активации термоокислительной деструкции

Для цитирования. Надмолекулярная структура и термические превращения модифицированных смолисто-асфальтеновых веществ / Н. В. Яковец [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 3. – С. 203–214. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-203-214>

N. V. Yakavets, N. P. Krut'ko, O. V. Luksha, O. A. Sycheva, L. V. Kulbitskaya*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***SUPRAMOLECULAR STRUCTURE AND THERMAL TRANSFORMATIONS
OF MODIFIED RESINOUS-ASPHALTENE SUBSTANCES**

Abstract. A detailed study of the supramolecular structure of high molecular weight resinous-asphaltene substances (RAS) and the study of their stability to thermal-oxidative degradation processes in the presence of surfactants is a promising scientific direction and can become the basis for the development of additional oil treatment processes and, as a result, the intensification of thermal transformations of oil dispersed systems (ODS). In the work it has been established that the maximum modifying effect, which consists in reducing the amount of asphaltenes by 8–11 % and increasing the concentration of resins, saturated and aromatic hydrocarbons in the composition of the dispersion medium, is achieved by the interaction of ODS with octadecylpropylenediamine, alkyldiamine with the content of ethoxylated groups $n = 3-6$ and butyl coconut fatty alcohol ester with $n = 10$. This fact is due to a change in the geometric parameters of asphaltene nanoaggregates due to the adsorption of these surfactants on their surface. Thus, against the background of an increase in the interplanar distances of condensed aromatic layers d_m from 3.66 to 3.85 Å and values of the intrachain distance from 5.71 to 5.80 Å, the average diameter of aromatic layers decreases by 0.67–2.36 Å and the average height of their pack by 1.52–2.64 Å, while the average

number of layers in a pack is 5. Estimation of the results of thermal analysis indicates that the RAS thermograms have a similar form with three endoeffects with minima in the ranges of $\sim 34.7\text{--}37.7$ °C (I); $325.7\text{--}339.3$ (II) and $434.8\text{--}438.7$ °C (III) and one exoeffect with a maximum of $\sim 460.5\text{--}475.3$ °C (IV). With a decrease in the factor of crystallinity and aromaticity of RAS, their resistance to the processes of thermo-oxidative degradation in the temperature region of coke formation increases. The energy of thermal-oxidative destruction for modified systems by surfactants exceeds by 21.6 kJ/mol of this indicator for unmodified RAS and is $62.07 \div 66.13$ kJ/mol.

Keywords: resinous-asphaltene substances, surfactants, X-ray phase and thermal analysis, activation energy of thermal-oxidative degradation

For citation. Yakavets N. V., Krut'ko N. P., Luksha O. V., Sycheva O. A., Kulbitskaya L. V. Supramolecular structure and thermal transformations of modified resinous-asphaltene substances. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 3, pp. 203–214 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-203-214>

Введение. Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) являются высокомолекулярными соединениями, сложные смешанные молекулы которых содержат алифатические, алициклические и ароматические фрагменты. Прочность связей между углеродными атомами в этих структурах неодинакова, что обуславливает различную энергию активации реакций распада компонентов нефтяных остатков. САВ представляют собой гетероорганические соединения в нефтяных дисперсиях, которые содержат до 88 % углерода, до 10 % водорода и до 14 % гетероатомов [1]. Асфальтены образуют со смолами надмолекулярные структуры и совместно осаждаются [2]. При переходе от смол к асфальтенам возрастает ароматичность, снижается доля циклоалканового и алифатического углерода, увеличивается доля метильных групп.

В настоящее время существует множество гипотез о модели структуры «средней» молекулы асфальтенов [3–5]. Т. Ф. Уен предложил так называемую пачечную модель строения асфальтенов типа plate to plate, которая в настоящее время является базовой моделью надмолекулярной структуры асфальтенов [6]. В основу модели была положена принципиальная возможность плоскопараллельной ориентации полиароматических фрагментов разных молекул. Их объединение в результате межмолекулярных ($\pi\text{--}\pi$, донорно-акцепторных и др.) взаимодействий происходит с образованием слоистых пачечных структур. В соответствии с моделью Т. Ф. Уен на основе данных рентгеновской дифракции асфальтены имеют кристаллическую структуру и представляют собой пачечные образования диаметром 0,9–1,7 нм из 4–5 слоев, отстоящих друг от друга на 0,36 нм. Полиароматические фрагменты представлены сравнительно некрупными, чаще всего тетрациклическими ядрами. Из алифатических фрагментов наиболее распространенными являются короткие алкильные группы $C_1\text{--}C_5$, но присутствуют и линейные разветвленные алкилы, содержащие десять углеродных атомов и более [7]. На текущий момент наиболее популярными являются также две диаметрально противоположные концепции о построении структуры молекулы асфальтенов, предложенные известными учеными и их научными школами. Так, О. С. Mullins [8–10] придерживается так называемой континентальной модели молекулы асфальтенов (A1). Помимо небольшой молекулярной массы (всего несколько сотен а. е. м.), отличительным признаком «молекулы – континента» является одна мощная поликонденсированная система, включающая до 10 и более ароматических колец. О. Р. Strausz [11–13] защищает альтернативную концепцию «молекулы – архипелага» (A2), в которой у асфальтенов имеется множество небольших «островков». В каждом из них количество ароматических колец не превышает трех-четырёх, причем изолированные ароматические кольца поперечно связаны алкановыми заместителями. Анализируя литературные данные [8–13], можно сделать вывод о том, что, несмотря на большое количество построенных моделей молекул смол и асфальтенов, единой модели строения до сих пор нет, она по существу является научной абстракцией и требуется дальнейшее изучение этого вопроса.

В большинстве случаев из-за сложности состава нефти и нефтепродуктов используются средние значения физико-химических характеристик нефтяного сырья. При определенных высоких температурах в тяжелых нефтяных дисперсных системах (НДС) изменяется энергия межмолекулярных взаимодействий между дисперсной фазой и дисперсионной средой, происходит формирование более сложных структурных единиц, склонных к фазовым превращениям, приводящим к агрегативной неустойчивости сырья, которое проявляется в виде осадкообразования,

выпадения коксовых частиц [14]. В связи с этим разрабатываются и внедряются дополнительные процессы подготовки нефти, основанные на разрушении надмолекулярных структур высокомолекулярных САВ и приводящие к увеличению отбора легких фракций из нефтяного сырья. Освоение высокоуглеродистых материалов и битуминозных пластов предусматривает применение тепловых технологий. При этом особое внимание приобретает интенсификация термических превращений НДС в присутствии различных химических добавок для повышения эффективности переработки нефти. Ранее нами были проведены исследования по оценке влияния ПАВ разной природы на термокрекинг тяжелого нефтяного сырья при температуре 415–420 °С и давлении 2,9–3,2 МПа, определен материальный баланс процесса и установлены количественные и качественные показатели для жидких и газообразных продуктов [15].

Термические реакции углеводородов протекают главным образом по радикально-цепному механизму, предложенному Ф. Райсом, согласно которому процесс термического разложения углеводородов складывается из трех стадий: инициирования, продолжения и обрыва цепи [16]. С увеличением температуры в процессе термоллиза падает содержание атомов углерода в алкильных цепочках, при температуре выше 400 °С наблюдается снижение содержания нафтеновых колец, так как начинают протекать реакции дегидрирования и разрыва нафтенового кольца, интенсивное деалкилирование, разрыв С–С связей в молекуле, внутримолекулярная и межмолекулярная конденсация с образованием более высокомолекулярных соединений, состоящих преимущественно из конденсированных ароматических и гетероциклических колец, имеющих стабильные свободные радикалы и систему сопряжения [2, 17].

Цель данной работы заключается в исследовании надмолекулярной структуры САВ и изучении их превращений при термической обработке тяжелых НДС, а также оценке возможности использования ПАВ разного химического строения для активирования и интенсификации высокотемпературных процессов термодеструкции и конденсации в остаточных нефтяных дисперсиях.

Методы исследования. Для исследования использовали САВ, выделенные по сольвентному методу Гольде из исходного нефтяного битума марки БНК-90/30 и из него, модифицированного при перемешивании ($T = 170 \pm 5$ °С) исследуемыми ПАВ (1 мас.%), которые являются потенциальными активаторами для повышения эффективности физико-химических процессов. Данный метод заключается в коагуляции асфальтенов при обильном разбавлении испытуемых нефтепродуктов соответствующими растворителями (петролейным эфиром марок 50/70 и 70/100). В коническую колбу вместимостью 250 мл помещали ~ 20 г взвешенного битума и постепенно приливали при тщательном перемешивании 10-кратное количество петролейного эфира марки 50/70. Для полного растворения навески битума колбу нагревали на водяной бане и интенсивно перемешивали раствор. После охлаждения колбу ставили в темное место на 48 ч для полного выделения асфальтенов. Выпавший продукт отфильтровывали через 2 бумажных фильтра («синяя лента»). Фильтрование проводили осторожно, не взмучивая осадок, который переносили на фильтр последним, добавляя чистый петролейный эфир марки 70/100. Этим же растворителем осадок промывали до тех пор, пока растворитель не начинал стекать из воронки совсем бесцветным и не образовывал на фильтровальной бумаге после испарения масляное пятно. Полученный осадок высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при $T = 105 \pm 2$ °С.

Для модифицирования битума использовали следующие ПАВ:

катионные – октадецилпропилендиамин (ОПДА); алкиламидаимидазополиамин (АИПА); метил-бис-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмонийметосульфат (ЭЧАС);

неионные – алкилдиамин с содержанием этоксилированных групп $n = 3–6$ и $R = C_{12}H_{25} \div C_{18}H_{37}$ (ОЭ)-АДА); бутиловый эфир кокосового жирного спирта, $n = 10$, $R = C_{12}H_{25} \div C_{18}H_{37}$ (ОЭ)-БЭКС); этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол, $n = 64$ (ОЭ-ОП)-ЭДА).

Методом тонкослойной хроматографии при помощи аналитической системы Iatroscan MK-6S (IATRON LABORATORIES, INC., Япония), снабженной пламенно-ионизационным детектором, был проведен SARA test для исследуемых образцов битума, в результате которого определено массовое содержание в системе асфальтенов, смол, ароматических и насыщенных углеводородов. Измерения были проведены с максимальным среднеквадратичным отклонением $\pm 0,5$ % при уровне доверительной вероятности $P = 0,95$ [18].

Методом рентгенофазового анализа изучали надмолекулярную структуру САВ, которые дополнительно промывали для удаления металлсодержащих соединений разбавленным раствором соляной кислоты и высушивали при 105 ± 1 °С до постоянной массы, хранили в закрытом бюксе в эксикаторе. Исследования были проведены при 20 ± 1 °С без применения растворителей, то есть в условиях предельно высокой степени организации молекул в пространственно упорядоченные надмолекулярные образования. Запись дифрактограмм проводили в условиях непрерывной съемки с использованием рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 0,15405 нм при напряжении рентгеновской трубки 40 кВ и анодном токе 40 мА. Скорость сканирования счетчика составляла 0,05 °/мин, шаг сканирования – 0,02, область сканирования (2θ) – от 3 до 60°. Щель расходимости первичного пучка – 1,0°; антирассеивающая щель – 1,0°. Обработка дифрактограмм включала отделение фона и их нормализацию.

Расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке d_m рассчитывалось по формуле Брэгга:

$$d_m = \lambda / 2 \sin \theta_{002}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения и θ_{002} – угол, соответствующий максимуму 002-рефлекса.

Расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алифатическими цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках определялось исходя из положения максимума γ -полосы по формуле:

$$d = 5\lambda / 8 \sin \theta_\gamma, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения и θ_γ – угол, соответствующий максимуму γ -рефлекса.

Средняя высота пачки ароматических слоев рассчитывалась по формуле:

$$L_c = 0,45 / FWHM_{002}, \quad (3)$$

где $FWHM_{002}$ – полная ширина 002-рефлекса на полувысоте его максимума, измеренная в единицах $(\sin \theta) / \lambda$.

Средний диаметр ароматического слоя L_a определялся по формуле:

$$L_a = 0,92 / FWHM_{100}, \quad (4)$$

где $FWHM_{100}$ – полная ширина 100-рефлекса на полувысоте его максимума, измеренная в единицах $(\sin \theta) / \lambda$.

Число ароматических слоев в пачке M рассчитывалось по формуле:

$$M = (L_c / d_m) + 1, \quad (5)$$

Степень ароматичности асфальтенов определялась по формуле:

$$f_a = S_{002} / (S_{002} + S_\gamma), \quad (6)$$

где S_γ и S_{002} – площади пиков γ - и 002-полос.

Степень кристалличности асфальтенов определялась по формуле:

$$f_{кр.} = (S_{002} + S_{100}) / (S_{002} + S_{100} + S_\gamma), \quad (7)$$

где $(S_{002} + S_{100})$ – суммарная площадь рефлексов, относящихся к кристаллической составляющей САВ в исследуемом диапазоне брэгговских углов, $(S_{002} + S_{100} + S_\gamma)$ – суммарная площадь кристаллической составляющей САВ и площади гало, характеризующего аморфную часть в исследуемом диапазоне брэгговских углов [19–21].

Термический (термогравиметрический и дифференциально-термический) анализ образцов САВ был проведен с использованием анализатора NETZSCH STA 409 PC/PG при нагреве в диапазоне 20–500 °С. Условия измерений: средняя масса образца – 36,8 мг, тигель Al_2O_3 , окислительная среда – воздух, скорость нагрева – 5 °С/мин.

Значение энергии активации термоокислительной деструкции САВ определялось по термогравиметрической кривой, записанной на анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG. Расчет прово-

дился по методу Бройдо (двойное логарифмирование) с точностью $> 5\%$ путем установления потери массы навески САВ от воздействия температуры при нагревании с заданной скоростью в определенном интервале температур [22].

Результаты и их обсуждение. Модифицирование нефтяных дисперсий исследуемыми ПАВ при повышенной температуре связано с их адсорбцией на активных центрах поверхности дисперсных частиц в нефтяной системе, где они взаимодействуют с адсорбатом за счет дисперсионных, дипольных или электростатических сил, что подтверждается изменениями компонентного химического состава нефтяных дисперсий (табл. 1).

Таблица 1. Компонентный химический состав исследуемых НДС

Table 1. Component chemical composition of the studied ODS

Образец НДС	Компонентный химический состав, мас.%			
	Асфальтены	Смолы	Ароматические углеводороды	Насыщенные углеводороды
БНК-90/30	39,699	33,707	17,529	9,065
БНК-90/30 + ОПДА	28,834	43,141	17,727	10,298
БНК-90/30 + АИПА	38,204	31,326	21,700	8,770
БНК-90/30 + ЭЧАС	37,850	37,316	16,418	8,415
БНК-90/30 + (ОЭ)-АДА	31,228	39,717	19,784	9,271
БНК-90/30 + (ОЭ)-БЭКС	28,349	39,008	22,332	10,312
БНК-90/30 + (ОЭ-ОП)-ЭДА	38,568	33,359	19,032	9,041

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при взаимодействии НДС с исследуемыми ПАВ, по-видимому, происходит перераспределение компонентов между дисперсной фазой и дисперсионной средой, уменьшается количество компонентов, склонных к осадкообразованию (асфальтенов), изменяется состав дисперсионной среды, заключающийся в суммарном увеличении концентрации смол, насыщенных и ароматических углеводородов. Эти изменения, вероятно, связаны с различным механизмом адсорбции между поверхностью дисперсных частиц и полярными группами ПАВ, что обусловлено отличающимся способом самоорганизации молекул ПАВ в дискретные мицеллы на поверхности асфальтенов. Вследствие действия ПАВ происходит разрушение одних ассоциатов и образование других меньшего размера. ПАВ увеличивают толщину сольватных оболочек в дисперсной системе, что приводит к возрастанию расклинивающего давления и предохраняет частицы от слипания и стабилизирует нефтяную дисперсию [18].

С использованием рентгенофазового анализа проведена оценка параметров макроструктуры САВ, выделенных из исходного и модифицированного ПАВ нефтяного битума БНК-90/30. Анализ дифрактограмм (рис. 1) свидетельствует о том, что наряду с узкими кристаллическими рефлексами проявляются достаточно широкие гало, свидетельствующие о преобладании аморфных областей в структуре исследуемых САВ. Сравнивая интенсивность кристаллических рефлексов и аморфных гало, можно наглядно оценить степень кристаллическости образцов. Однако на практике трудно разделить кривую распределения интенсивности. Для выявления точного положения дифракционных максимумов, свойственных асфальтеновым структурам, полученные дифрактограммы аппроксимировали с использованием функции Лоренца. Пример разложения для дифрактограммы немодифицированных САВ представлен на рис. 1, а, на котором выделено три дифракционных максимума, характерных для асфальтеновых структур.

Широкая некогерентная составляющая с максимумом $2\theta_\gamma = 19,4^\circ$ (γ -полоса аморфного углевода), обусловленная рассеянием излучения на пространственно неупорядоченных атомах углевода и гетероатомах, свидетельствует о присутствии в САВ алифатических насыщенных структур. Также в рассматриваемом интервале углов рассеяния идентифицированы еще два рефлекса – дифракционный пик с максимумом при $2\theta_{002} = 24,3^\circ$, соответствующий брэгговскому углу плоскостей графита $hkl = 002$, и малоинтенсивная полоса отражения от плоскостей кристаллитов графитоподобной структуры $hkl = 100$ с максимумом при $2\theta_{100} = 44,3^\circ$. Наличие вышеуказанных плоскостей свидетельствует о присутствии в САВ конденсированных ароматических слоев (па-

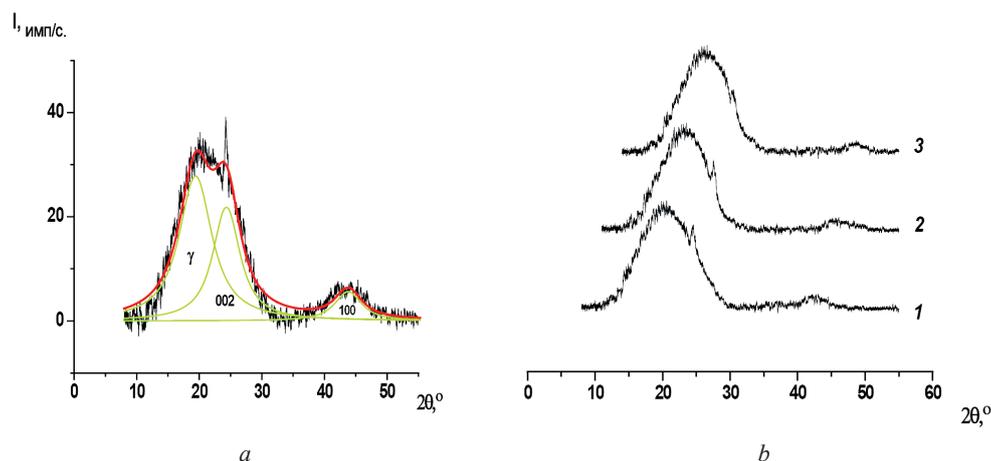


Рис. 1. Дифрактограммы образцов САВ: *a* – немодифицированные САВ, *b* – САВ, модифицированные: 1 – (ОЭ)-АДА, 2 – ОПДА, 3 – (ОЭ)-БЭКС

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of RAS: *a* – unmodified RAS, *b* – RAS modified by: 1 – (EO)-ADA, 2 – OPDA, 3 – (EO)-BECA

чечных частиц) и надмолекулярной организации, характеризующейся гексагональной структурой дальнего порядка, свойственной неграфитированному углероду.

На рис. 1, *b* приведены примеры дифрактограмм САВ, модифицированных ПАВ, проявляющих максимальный модифицирующий эффект для структуры асфальтенов – (ОЭ)-АДА, ОПДА, (ОЭ)-БЭКС. Показано, что в результате их адсорбции на поверхности асфальтенов наблюдается изменение дифракционной картины, заключающееся в снижении интенсивности и площади пиков кристаллических графитоподобных структур ($hkl = 100$ и 002) и их смещении в область малых углов на $0,8\text{--}1,2^\circ$ для (ОЭ)-АДА, ОПДА, (ОЭ)-БЭКС соответственно. Интенсивность кристаллических пиков для данных образцов снижается в ряду ПАВ: (ОЭ)-АДА > ОПДА > (ОЭ)-БЭКС. Важно отметить, что интенсивности аморфных γ -полос почти не меняются, а их положения смещаются не более чем на $0,3^\circ$ в область малых углов. Геометрические параметры асфальтеновых наноагрегатов, рассчитанные по данным деконволюционных кривых, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры макроструктуры образцов САВ

Table 2. Macrostructure parameters of RAS samples

Образец	$d_m, \text{Å}$	$d_p, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$	M	f_{ap}	f_{cp}
САВ	3,66	5,71	16,67	18,69	5,55	0,39	0,45
САВ + ОПДА	3,83	5,77	14,18	16,75	4,70	0,23	0,26
САВ + (ОЭ)-АДА	3,79	5,74	15,15	18,02	5,00	0,29	0,31
САВ + (ОЭ)-БЭКС	3,85	5,80	14,03	16,33	4,64	0,21	0,23

Анализ параметров макроструктуры немодифицированных и модифицированных САВ показал, что исходный образец, выделенный из битума, имеет средний диаметр пачки (L_a) около $16,67 \text{ Å}$ при средней толщине (L_c) $18,69 \text{ Å}$ и количестве слоев в пачке (M) $5,55$. Межслоевые расстояния (d_m) в пачках составляют $3,66 \text{ Å}$, а внутрицепочечные расстояния d_p – $5,71 \text{ Å}$. Расчеты параметров макроструктуры САВ показали, что степень кристаллическости для них не превышает $0,45$, а степень ароматичности – $0,39$. Результаты расчетов подтверждают вывод о том, что для исходных САВ характерна аморфная надмолекулярная структура со слабой степенью кристаллическости. Полученные результаты сопоставимы с моделью пачечных кристаллоподобных структур с конденсированными ароматическими кольцами, установленной Т. Ф. Yen [23, 24].

Модифицирование поверхности САВ ПАВ приводит к снижению среднего диаметра слоев в пачке L_a на $0,67\text{--}2,36 \text{ Å}$, толщины L_c на $1,52\text{--}2,64 \text{ Å}$ (их среднее количество (M) равняется 5) на фоне увеличения межплоскостных расстояний конденсированных ароматических слоев d_m с $3,66$ до $3,85 \text{ Å}$ и значений внутрицепочечного расстояния с $5,71$ до $5,80 \text{ Å}$.

Полученные результаты коррелируют с результатами анализа САВ методом тонкослойной хроматографии, подтверждая вывод о высокой адсорбционной способности ПАВ, приводящей к изменению надмолекулярной структуры асфальтеновых графитоподобных ассоциатов и, как следствие, снижению их количества и повышению агрегативной устойчивости нефтяных дисперсий.

С точки зрения термодинамики формирования в НДС при соответствующих условиях возможны фазовые переходы двух типов: твердое тело–жидкость (образование ассоциатов, кристаллизация) и жидкость–газ (газообразование). Далее нами был проведен термический анализ образцов САВ, который позволяет устанавливать наличие химического взаимодействия веществ или фазовых превращений по сопровождающим их тепловым эффектам.

При термической деструкции в результате отщепления алифатических цепей и функциональных групп САВ становятся более плотными, превращаясь в карбены и карбоиды, кристаллиты которых являются необратимыми надмолекулярными структурами, не способными к разрушению до молекулярного состояния под действием внешних факторов. При термической обработке САВ претерпевают деструктивную конденсацию с образованием коксового остатка плотной структуры [2].

При коксовании (400–500 °С) происходит превращение основных компонентов тяжелых нефтяных остатков (масел, смол, асфальтенов) в более простые углеводородные составляющие, при этом парафино-нафтеновая часть масел крекируется до жидких и газообразных продуктов. Для моно- и бициклических углеводородов в маслах возможны реакции перераспределения водорода благодаря наличию в молекулах нафтеновых циклов с подвижными атомами водорода. В результате этого часть молекул превращается в насыщенные углеводороды и крекируется, другая – становится более ароматичной, образует конденсированные полициклические структуры и пополняет твердую фазу асфальтенов. Смолы частично крекируются до газообразных и жидких продуктов. Основная же часть смолистых компонентов деалкилируется и теряет кислородсодержащие функциональные группы. Вследствие этого повышается степень ароматичности, и смолы превращаются в асфальтены, которые при температуре выше 300 °С разлагаются с образованием газа, жидких продуктов и кокса. После 310–320 °С деструкция смол и асфальтенов протекает идентично, однако значения тепловых эффектов и выход летучих веществ при пиролизе смол значительно выше, чем у асфальтенов, так как последние обладают большей ароматичностью [2]. Под воздействием температуры общее термодинамическое равновесие со временем сдвигается в сторону глубоких превращений (с образованием водорода, метана, смолы, кокса) и время становится одним из основных параметров, определяющих состояние системы. В тяжелых НДС, модифицированных ПАВ, асфальтены благодаря наличию адсорбционно-сольватных оболочек находятся в тонкодисперсном состоянии. В условиях термкрекинга асфальтены лишаются адсорбционно-сольватной оболочки, которая подвергается крекингу, теряют алкильные заместители и функциональные группы. Расстояния между молекулами сокращаются, ассоциаты становятся более компактными, увеличивается энергия притяжения, в результате чего они по мере потери водорода переходят в карбены, карбоиды и кокс [16].

Условия образования, существования и разрушения надмолекулярных структур НДС (ассоциативных комбинаций, мицелл, сложных структурных единиц, макромолекул) оказывают решающее воздействие на процессы термодеструкции компонентов НДС, а также определяют структуру и физико-химические свойства продуктов [25]. В связи с этим представляло интерес проведение термического анализа САВ и их модифицированных продуктов (табл. 3).

Анализ термограмм (ДТГ-Т) показал, что независимо от структуры углеродного скелета ПАВ они имеют аналогичный вид с тремя эндоэффектами с минимумами в диапазонах ~ 34,7–37,7 °С (I); 325,7–339,3 (II) и 434,8–438,7 °С (III) и одним экзоэффектом с максимумом ~ 460,5–475,3 °С (IV) (рис. 2).

На основании анализа данных установлено, что все тепловые эффекты сопровождаются потерей массы, о чем свидетельствует протекание деструктивных процессов с разрывом ковалентных связей в асфальтеновых молекулах. Первый эндоэффект при 50 °С обусловлен кипением легколетучих углеводородов (алканов). Участки II, III и IV характеризуют стадии, связанные

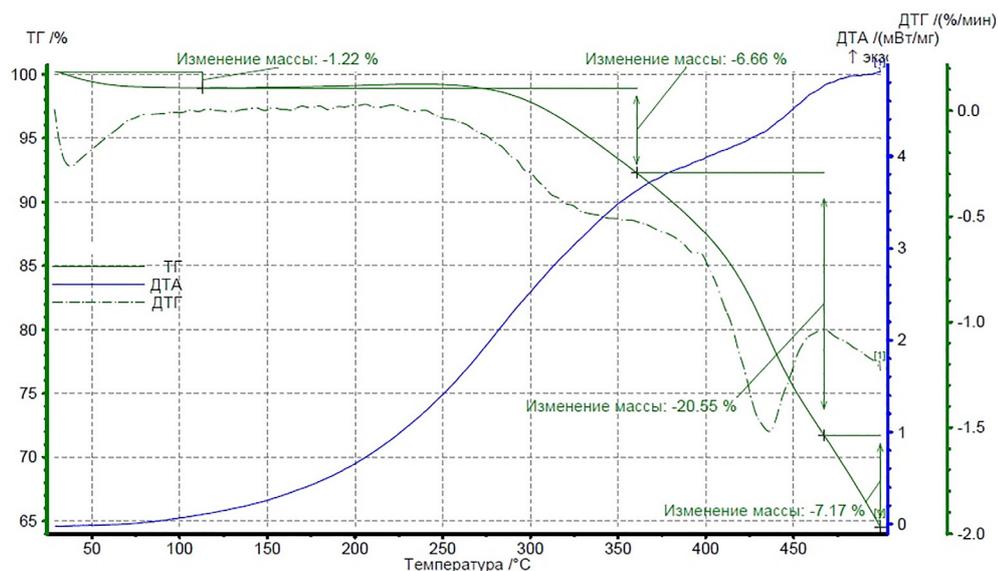


Рис. 2. Пример кривых термического анализа для образца САВ

Fig. 2. Example of thermal analysis curves for the RAS sample

с окислением и разложением летучих ароматических соединений и других углеводородных веществ, а также с кристаллизацией углеводородных соединений вплоть до кокса. Важно отметить, что в области температур 465–485 °С разрушение асфальтовых молекул, обусловленное крекингом тяжелых углеводородов, протекает более интенсивно, при этом важно, что значения Δt для САВ, модифицированных (ОЭ)-АДА, ОПДА и (ОЭ)-БЭКС, ниже, чем для других композиций. Для данных систем наблюдается также смещение эндотермического эффекта в сторону более высоких температур (до 480–483 °С), что связано с повышением стабильности модифицированных САВ в ряду: САВ + (ОЭ)-БЭКС > САВ + ОПДА > САВ + (ОЭ)-АДА к образованию кокса. Свыше 420 °С происходит разрушение межмолекулярных ассоциатов и сульфидных мостиков, асфальтены могут быть преобразованы в газы и масляные дистилляты. При наиболее высоких температурах наблюдения (вплоть до 500 °С) продолжается улетучивание низкомолекулярных продуктов, однако скорость процесса замедляется вследствие процессов поликонденсации, приводящих к образованию более твердой и плотной структуры (кокса) из высокомолекулярных компонентов (превалирование реакций уплотнения над крекингом).

Таблица 3. Данные термического анализа для образцов САВ, модифицированных ПАВ

Table 3. Thermal analysis data for the RAS samples modified with surfactants

Образец САВ	Потери массы (Δt) образцов САВ в интервалах температур 20–500 °С, мас.%				Общая Δt , мас.%
	20–250 °С	250–420 °С	420–485 °С	485–500 °С	
САВ	1,22 (50 °С)	6,66 (356 °С)	20,55 (468 °С)	7,17 (500 °С)	35,6
САВ + ОПДА	1,74 (49 °С)	5,83 (360 °С)	19,32 (481 °С)	5,86 (500 °С)	32,75
САВ + АИПА	0,79 (51 °С)	7,49 (370 °С)	21,29 (475 °С)	4,63 (500 °С)	34,2
САВ + ЭЧАС	0,94 (51 °С)	5,32 (353 °С) + + 5,95 (413°С)	19,98 (471°)	3,62 (500 °С)	35,81
САВ + (ОЭ)-АДА	1,12 (48 °С)	7,28 (368 °С)	19,57 (480 °С)	4,43 (500 °С)	32,4
САВ + (ОЭ)-БЭКС	1,04 (49 °С)	6,68 (360 °С)	18,97 (483 °С)	5,77 (500 °С)	32,46
САВ + (ОЭ-ОП)-ЭДА	0,81 (50 °С)	8,56 (363 °С)	20,92 (470 °С)	5,55 (500 °С)	35,84

Независимо от природы ПАВ значения общей потери их массы незначительно отличаются друг от друга и составляют 32,4–35,84 мас.%. Это дает основание полагать, что исследуемые образцы САВ проявляют в экспериментальных условиях идентичные свойства, однако можно предположить, что ПАВ могут оказывать влияние на энергетические параметры системы. В связи с этим представляло интерес рассчитать энергию активации термоокислительной деструкции. Энергия активации термоокислительной деструкции – это избыток энергии (потенциальный барьер), необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь химического соединения, под воздействием эксплуатационных факторов [22]. Данный параметр зависит от химического строения, состава и структуры материала, воздействия тепла, кислорода, механических нагрузок, химических агрессивных сред и др., а также чувствителен к изменениям молекулярной и надмолекулярной структур в процессе старения.

Значения энергии активации термоокислительной деструкции для образцов САВ определяли экспериментально методом дифференциально-термической гравиметрии (ДТГ) по потере массы навески материала при нагревании с заданной скоростью в определенном интервале температур. По полученной дериватограмме рассчитывали значение двойного логарифма потери массы $\ln[\ln(100/(100 - \Delta m))]$ и строили график прямолинейной зависимости (рис. 3), применяя аппроксимацию по методу наименьших квадратов. Затем вычисляли тангенс угла наклона для построенной прямой линии. Значение энергии активации является произведением тангенса угла наклона и универсальной газовой постоянной ($R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К) [26].

Анализ результатов (рис. 4) свидетельствует, что во всех случаях модифицирование поверхности САВ приводит к повышению стабильности систем к процессам термоокислительной деструкции. Так, значения энергии активации термоокислительной деструкции для исследуемых образцов САВ превышают показатель для немодифицированных САВ на 4,6–21,6 кДж/моль, что связано с разрушением сольватной оболочки, предохраняющей асфальтеновые компоненты от внешних воздействий и увеличивающей энергию активации реакции крекинга. Полученные данные согласуются со значениями энергии активации термолиза для асфальтенов нефти, для которых она составляет $20,64 \div 102,53$ кДж/моль [27].

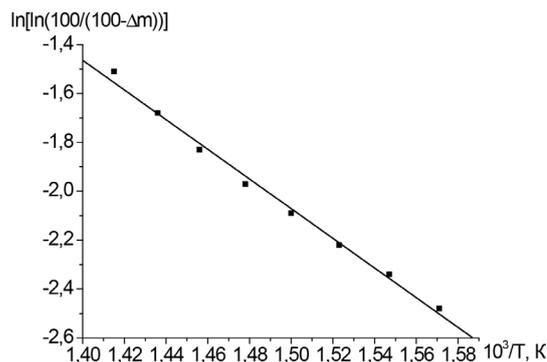


Рис. 3. Определение тангенса угла наклона прямой для образца САВ

Fig. 3. Determination of the angle tangent of the slope of a straight line for the RAS sample

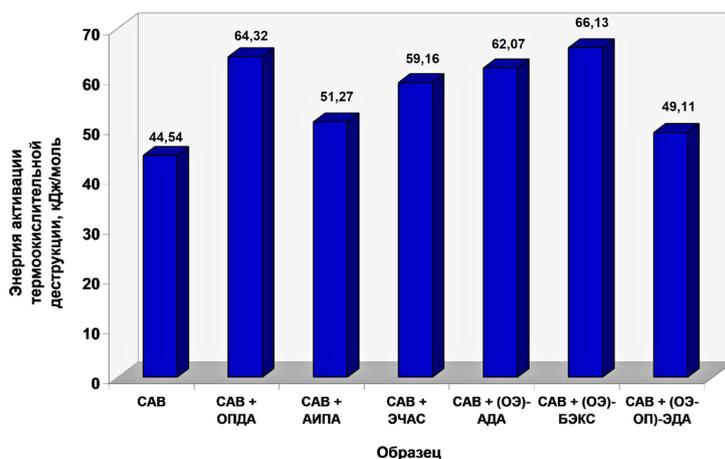


Рис. 4. Энергия активации термоокислительной деструкции для образцов САВ

Fig. 4. Activation energy of thermal-oxidative destruction for the RAS samples

Заключение. На основании проведенного комплекса исследований оценена эффективность химического активирования термических процессов в тяжелых нефтяных дисперсиях, а также влияние ПАВ на компонентный химический состав, термостойкость и стабильность НДС. Полученные результаты могут стать основой для прогнозирования качества тяжелых нефтепродуктов в процессах их переработки при повышенных температурах. Установлено, что максимальное структурирующее и термостабилизирующее действие на асфальтеновые агрегаты оказывают (ОЭ)-АДА, ОПДА и (ОЭ)-БЭКС. Сравнительный анализ результатов термического анализа и исследования надмолекулярной структуры САВ позволил сделать предположение о том, что с уменьшением фактора кристалличности и ароматичности САВ повышается их устойчивость к процессам термоокислительной деструкции, в особенности в температурной области коксообразования.

Список использованной литературы

1. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
2. Химия нефти / Ю. В. Поконова [и др.]; под ред. З. И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
3. Hannisdal, A. Particle-Stabilized Emulsions and Heavy Crude Oils. Characterization, Stability Mechanisms and Interfacial Properties: Ph.D. Thesis in the field of the Chemical Engineering / A. Hannisdal; Norwegian University of Science and Technology. – Trondheim, Norway, 2006. – 152 p.
4. Гринько, А. А. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения / А. А. Гринько, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 3. – С. 204–213.
5. Sjöblom, J. Model molecules mimicking asphaltenes / J. Sjöblom, S. Simon, Zh. Xub // Adv. Colloid. Interface Sci. – 2015. – Vol. 218. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.002>
6. Сафиева, Д. О. Адсорбция асфальтенов на твердых поверхностях и их агрегация в нефтяных дисперсных системах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, 05.17.07 / Д. О. Сафиева; Ин-т биохим. физики им. Н. М. Эмануэля РАН. – М., 2011. – 137 с.
7. Сафиева, Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): учеб. пособие / Р. З. Сафиева. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. – 112 с.
8. Mullins, O. C. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics / O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall. – New York: Springer, 2007. – 669 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6>
9. Mullins, O. C. Structures and Dynamics of Asphaltenes / O. C. Mullins, E. Y. Sheu. – New York: Plenum Press, 1999. – 314 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0>
10. The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs / O. C. Mullins [et al.] // Energy Fuels. – 2007. – Vol. 21, № 5. – P. 2785–2794. <https://doi.org/10.1021/ef0700883>
11. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes / O. P. Strausz [et al.] // Energy Fuels. – 1999. – Vol. 13, № 2. – P. 228–247. <https://doi.org/10.1021/EF980245L>
12. Strausz, O. P. About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units / O. P. Strausz, P. Peng, J. Murgich // Energy Fuels. – 2002. – Vol. 16, № 4. – P. 809–822. <https://doi.org/10.1021/ef0002795>
13. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture / O. P. Strausz [et al.] // Energy Fuels. – 2008. – Vol. 22, № 2. – P. 1156–1166. <https://doi.org/10.1021/ef700320p>
14. Евдокимова, Н. Г. Методы исследования свойств битумов и нефтяных остатков / Н. Г. Евдокимова, О. Б. Прозорова, К. В. Кортянович. – Уфа: УГНТУ, 2004. – 59 с.
15. Влияние ПАВ на терморекинг тяжелого нефтяного сырья / Н. П. Крутько [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 3. – С. 94–98.
16. Химия нефти и газа / под ред. В. А. Проскуракова, А. Е. Драбкиной. – СПб.: Химия, 1995. – 448 с.
17. Дмитриев, Д. Е. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей / Д. Е. Дмитриев, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 2. – С. 118–125. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>
18. Яковец, Н. В. Определение компонентного химического состава тяжелых нефтяных дисперсий в присутствии ПАВ / Н. В. Яковец, Н. П. Крутько // Нефтепромысловая химия: материалы IX Междунар. (XVII Всерос.) науч.-практ. конф. (Рос. гос. ун-т нефти и газа (Нац. исслед. ун-т) им. И. М. Губкина, 30 июня 2022 г. / РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина; редкол.: М. А. Силин, Л. А. Магадова. – М., 2022. – С. 158–161.
19. Бегак, О. Ю. Прогнозирование качества нефтяных битумов методами ЯМР и рентгеновской дифракции / О. Ю. Бегак, А. М. Сыроечко // ЖПХ. – 2001. – Т. 74, № 5. – С. 854–857.
20. Прогнозная оценка качества нефтяных гудронов и битумов методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа / О. Ю. Бегак [и др.] // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, № 7. – С. 1196–1200. <https://doi.org/10.1023/A:1020745120059>
21. Антипенко, В. Р. Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термолитиза смол и асфальтенов Усинской нефти / В. Р. Антипенко, А. А. Гринько // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 4. – С. 123–131.
22. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. – Введ. 01.01.2003. – Минск, 2002. – 8 с.
23. Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification / D. Lesueur // Adv. Colloid Interface Sci. – 2009. – № 145. – P. 42–82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>

24. Асфальтены: проблемы и перспективы / К. Акбарзаде [и др.] // Нефтегазовое обозрение. – 2007. – Т. 19, № 2. – С. 28–53.
25. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева. – Новосибирск: Новосиб. отд.-ние изд-ва «Наука», 1995. – 192 с.
26. Паневич, В. В. Методика оценки долговечности профильных поливинилхлоридных изделий / В. В. Паневич, Е. С. Какошко // Вестн. Белорус. гос. экон. ун-та. – 2014. – № 6. – С. 44–51.
27. Бойцова, А. А. Исследование термодинамических, кинетических и структурных параметров термоллиза асфальтенов тяжелой Ярегской нефти [Электронный ресурс] / А. А. Бойцова, Ф. Байталов, С. В. Строкин // Neftegaz.RU. – 2020. – № 3. – Режим доступа: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/536552-issledovanie-termodinamicheskikh-kineticheskikh-i-strukturnykh-parametrov-termoliza-asfaltenov-tyazh>. – Дата доступа: 27.01.2023.

References

1. Syunyaev Z. I., Safieva R. Z., Syunyaev R. Z. *Oil dispersed systems*. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 226 p. (in Russian).
2. Pokonova Yu. V., Gaile A. A., Spirkin V. G., Chertkov Ya. B., Fakhruddinov R. Z., Safieva R. Z., Takhistov V. V., Batueva I. Yu. *Petroleum Chemistry*. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 360 p. (in Russian).
3. Hannisdal A. *Particle-Stabilized Emulsions and Heavy Crude Oils. Characterization, Stability Mechanisms and Interfacial Properties*. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology, 2006. 152 p.
4. Grin'ko A. A., Golovko A. K. Fractionation of resins and asphaltenes and study of their composition and structure on the example of heavy oil from the Usinsk field. *Neftekhimiya = Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, no. 3, pp. 204–213 (in Russian).
5. Sjöblom J., Simon S., Xub Zh. Model molecules mimicking asphaltenes. *Advanced in Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 218, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.002>
6. Safieva D. O. *Adsorption of asphaltenes on hard surfaces and their aggregation in oil dispersed systems*. Moscow, 2011. 137 p. (in Russian).
7. Safieva R. Z. *Chemistry of oil and gas. Oil dispersed systems: composition and properties (part 1)*. Moscow, RSU of I. M. Gubkin, 2004. 112 p. (in Russian).
8. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A., Marshall A. G. *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. New York, Springer, 2007. 669 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6>
9. Mullins O. C., Sheu E. Y. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. New York, Plenum Press, 1999. 314 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0>
10. Mullins O. C., Betancourt S. S., Cribbs M. E., Dubost Fr. X., Creek J. L., Andrews A. B., Venkataramanan L. The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs. *Energy and Fuels*, 2007, vol. 21, no. 5, pp. 2785–2794. <https://doi.org/doi.org/10.1021/ef0700883>
11. Strausz O. P., Mojelsky Th. W., Lown E. M., Kowalewski I., Behar F. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes. *Energy and Fuel*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 228–247 <https://doi.org/10.1021/EF980245L>
12. Strausz O. P., Peng P., Murgich J. About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units. *Energy and Fuels*, 2002, vol. 16, no. 4, pp. 809–822. <https://doi.org/10.1021/ef0002795>
13. Strausz O. P., Safarik I., Strausz O. P., Lown E. M., Morales-Izquierdo A. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture. *Energy and Fuels*, 2008, vol. 22, no. 2, pp. 1156–1166. <https://doi.org/10.1021/ef700320p>
14. Evdokimova N. G., Prozorova O. B., Kortyanovich K. V. *Methods for studying the properties of bitumen and oil residues*. Ufa, Ufa State Petroleum Technological University, 2004. 59 p. (in Russian).
15. Yakavets N. V., Krut'ko N. P., Opanasenko O. N., Yusevich A. I., Malevich N. N. The effect of surfactants on the thermal cracking of heavy oil raw materials. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 3, pp. 94–98. (in Russian).
16. Proskuryakova V. A., Drabkina A. E. (ed.). *Chemistry of oil and gas*. Saint-Petersburg, Khimiya Publ., 1995. 448 p. (in Russian).
17. Dmitriev D. E., Golovko A. K. Transformations of resins and asphaltenes during heat treatment of heavy oils. *Neftekhimiya = Petroleum Chemistry*, 2010, vol. 50, no. 2, pp. 118–125 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>
18. Yakavets N. V., Krut'ko N. P. Determination of the component chemical composition of heavy oil dispersions in the presence of surfactants. *Neftepromyslovaya khimiya: materialy IX Mezhdunar. (XVII Vseros.) nauch.-prakt. konf. (Ros. gos. un-t nefti i gaza (Nats. issled. un-t) im. I. M. Gubkina, 30 iyunya 2022 g.* [Oilfield chemistry, Materials of the IX International (XVII All-Russian) Scientific and Practical Conference, Moscow, 30 June 2022]. Moscow, 2022, pp. 158–161 (in Russian).
19. Begak O. Yu., Sy'roezhko A. M. Prediction of the quality of petroleum bitumen by NMR and X-ray diffraction. *Zhurnal Prikladnoi Khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, no. 5, pp. 854–857 (in Russian).
20. Begak O. Yu., Sy'roezhko A. M., Fedorov V. V., Malechkina M. N., Nassonova M. B. Prediction of the Quality of Petroleum Tars and Bitumens by Infrared Spectroscopic and X-ray Diffraction Methods. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 7, pp. 1173–1177. <https://doi.org/10.1023/a:1020745120059>
21. Antipenko, V. R., Grin'ko A. A. Macrostructure parameters of insoluble products of thermolysis of resins and asphaltanes of Usinsk oil. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 4, pp. 123–131 (in Russian).
22. STB 1333.0-2002. *Polymer products for construction. Method for determining durability based on the activation energy of thermal-oxidative destruction of polymer materials*. Minsk, 2002. 8 p. (in Russian).

23. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advanced in Colloid and Interface Science.*, 2009, no. 145, pp. 42–82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>

24. Akbarzade K., Khammami A., Kharrat A., Chzhan D., Allenson S., Krik D., Kabir Sh., Dzhamaluddin A., Marshal A. Dzh., Rodzhers R. P., Mallins O. K. and Solbakken T. Asphaltenes: problems and prospects. *Neftegazovoe obozrenie = Oilfield Review*, 2007, vol. 19, no. 2, pp. 28–53 (in Russian).

25. Unger F. G., Andreeva L. N. *Fundamental aspects of oil chemistry. The nature of resins and asphaltenes*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1995. 192 p. (in Russian).

26. Panevchik V. V., Kakoshko E. S. Methodology for assessing the durability of profile polyvinyl chloride products. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo ekonomicheskogo universiteta = Bulletin of the Belarusian State Economic University*, 2014, no. 6, pp. 44–51 (in Russian).

27. Boitsova A. A., Baitalov F., Strokin S. V. Investigation of thermodynamic, kinetic and structural parameters of thermolysis of asphaltenes of heavy Yareg oil. *Neftegaz.RU*, 2020, no. 3. Available at: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/536552-issledovanie-termodinamicheskikh-kineticheskikh-i-strukturnykh-parametrov-termoliza-asfaltenov-tyazh> (accessed 27 Januare 2023) (in Russian).

Информация об авторах

Яковец Наталья Вячеславовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yakovetsnatalya@gmail.com

Крутько Николай Павлович – доктор химических наук, академик НАН Беларуси, заведующий отделом. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Лукиша Ольга Валерьевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Сычева Ольга Анатольевна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga_sycheva@tut.by

Кульбицкая Людмила Викторовна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lyu1401@yandex.by

Information about the authors

Yakovets Natallia V. – Ph. D (chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yakovets-natalya@gmail.com

Krut'ko Nikolai P. – D. Sc. (Chemistry), Academician, Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Luksha Olga V. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Sycheva Olga A. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga_sycheva@tut.by

Kulbitskaya Lyudmila V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lyu1401@yandex.by