

Влияние асфальтенов на стабильность малосернистых остаточных морских топлив

К.И. СМЫШЛЯЕВА¹, В.А. РУДКО¹ ✉, В.Г. ПОВАРОВ¹, А.А. ШАЙДУЛИНА¹, И.И. ЕФИМОВ¹, Р.Р. ГАБДУЛХАКОВ¹, И.Н. ПЯГАЙ¹, Дж.Г. СПЕЙТ²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

² CD and W Incorporated, Ларамии, США

✉ rva1993@mail.ru

Ссылка для цитирования оригинальной статьи: Smyshlyaeva, K.I.; Rudko, V.A.; Povarov, V.G.; Shaidulina, A.A.; Efimov, I.; Gabdulkhakov, R.R.; Pyagay, I.N.; Speight, J.G. Influence of Asphaltenes on the Low-Sulphur Residual Marine Fuels' Stability. *J. Mar. Sci. Eng.* 2021, 9, 1235. <https://doi.org/10.3390/jmse9111235>

Аннотация: Проведена оценка и сравнение влияния асфальтенов из двух тяжелых нефтяных остатков на седиментационную стабильность остаточных морских топлив. В качестве базовых компонентов остаточного судового топлива были взяты вакуумный остаток (ВакОст) и остаток висбрекинга (ВисОст). Нерастворимые в гептане фракции (HI-фракции), включая асфальтены, выделенные из вакуумного остатка и остатка висбрекинга, были проанализированы для определения элементного состава (XRF – рентгенофлуоресценция) и кластерных параметров (XRD – рентгеновская дифракция). Результаты анализа параметров асфальтенового кластера (HI-фракции) для вакуумного остатка и остатка висбрекинга показали, что $d_7 - 6,1$ и $5,9 \text{ \AA}$, $L_c - 26,72$ и $20,78 \text{ \AA}$, $L_a - 7,68$ и $7,20 \text{ \AA}$. Седиментационная стабильность остаточного морского топлива определялась по методу ISO 10307-1-2009 (TSA) и описывалась с помощью троичных фазовых диаграмм. Отношение стабильных композиций к общему числу возможных композиций (с шагом 10 мас. %) составило 65/66 или 98,5 % для остаточного судового топлива, состоящего из смеси ВакОст/УНСД/ЛГКК (вакуумный остаток/ультранизкосернистое дизельное топливо/легкий каталитический газойль). При этом соотношение стабильных композиций к общему числу возможных составов составило 38/66 или 57,6 % для остаточного судового топлива, состоящего из смеси ВисОст/УНСД/ЛГКК (висбрекинг-остаток/ультранизкосернистое дизельное топливо/легкий каталитический газойль).

Ключевые слова: нефтяные остатки; САСА; тернарные фазовые диаграммы; гептан-нерастворимая фракция; TSA.

Influence of Asphaltenes on the Low-Sulphur Residual Marine Fuels' Stability

Ksenia I. SMYSHLYAEVA¹, Viacheslav A. RUDKO¹ ✉, Vladimir G. POVAROV¹, Alina A. SHAIDULINA¹, Ignaty I. EFIMOV¹, Renat R. GABDULKHAKOV¹, Igor N. PYAGAY¹ and James G. SPEIGHT²

¹ Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

² CD and W Incorporated, Laramie, USA

✉ rva1993@mail.ru

Abstract: The effects of asphaltenes from two heavy oil residues on the sedimentation stability of residual marine fuels were assessed and compared. As base components of residual marine fuels, the vacuum residue (VacRes) and visbreaking residue (VisRes) were taken. The heptane-insoluble fractions (HI-fractions), including asphaltenes, isolated from vacuum residue and visbreaking residue, were analyzed to determine the elemental composition (XRF) and cluster parameters (XRD). The results of the analysis of the parameters of the asphaltene cluster (HI-fraction) for vacuum residue and visbreaking residue showed that $d - 6.1$ and 5.9 \AA , $L_c - 26.72$ and 20.78 \AA , and $L_a - 7.68$ and 7.20 \AA . The sedimentation stability of residual marine fuel was determined according to the ISO 10307-1-2009 (TSA) method and described using ternary phase diagrams. The ratio of stable compositions to the total number of possible compositions (with a step of 10 wt%) was 65/66 or 98.5% for residual marine fuel comprising a mixture VacRes/ULSD/LCGO (vacuum residue/ultralow sulphur diesel/light catalytic gas oil). Meanwhile, the ratio of stable compositions to the total number of possible compositions was 38/66 or 57.6% for residual marine fuel comprising a mixture VisRes/ULSD/LCGO (visbreaking residue/ultra-low sulphur diesel/light catalytic gas oil).

Keywords: heptane-insoluble fraction; SARA; ternary phase diagrams; petroleum residues; TSA.

* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

© 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

© Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (перевод), 2024.

1. Введение

С 1 января 2020 года Международная морская организация (ММО) ужесточила требования к содержанию серы в остатках судового топлива (с 3,50 до 0,50 весовых процентов), что связано с вопросами охраны окружающей среды и здоровья человека и имеет важное значение для реализации Целей устойчивого развития ЮНЕСКО [1, 2]. Топливо на основе нефти исторически использовалось в качестве судового топлива. Однако для снижения выбросов SO_x с судов и уменьшения парникового эффекта были предложены альтернативные виды топлива, например, СПГ в качестве судового топлива с низким содержанием серы [3, 4]. В настоящее время он применяется только на СПГ-танкерах [5]. Основной проблемой остается ограниченное распространение СПГ в портах и на заправочных базах [6]. Анализ результатов исследований [7-9] показывает, что замещение большинства углеводородных ресурсов альтернативными в ближайшее время невозможно, поэтому переработка нефтяных запасов и получение остаточных судовых топлив останется актуальной.

Наиболее сложной технической задачей является производство малосернистых мазутов (МНМ) из нефтяного сырья [10]. Существующие методы производства низкосернистого нефтяного топлива (НСНТ) можно разделить на два основных класса: прямое и не прямое гидрирование [11]. Непрямое гидрирование – самый дешевый метод, не требующий больших капитальных вложений (например, ЭксонМобил [12], Шелл [13], Суноко Партнерс Маркетинг энд Терминалс Л.П. [14], Маветал [15]). В этом случае НСНТ получают путем селективного компаундирования сернистых остаточных нефтяных фракций первичной или вторичной переработки нефти с малосернистыми средними дистиллятными фракциями гидрогенизационных процессов. В качестве последних обычно используются различные виды дизельных и газойлевых фракций с высоким содержанием парафиновых/нафтеновых углеводородов (от 50-85 до 100 %) в составе (Эксон Мобил [12], Шелл [13], Суноко Партнерс Маркетинг энд Терминалс Л.П. [14]). Помимо насыщенных ароматических соединений и смол, остаточные нефтяные фракции содержат асфальтены – высокомолекулярные углеродные соединения, которые обычно относят к веществам, нерастворимым в обычных алкановых растворителях, например, н-гептане (гептан-нерастворимый или НН); однако они растворимы в ароматических растворителях [16-18].

Таким образом, получение НСНТ путем селективного компаундирования требует решения проблемы несовместимости, возникающей при смешивании компонентов топлива на парафиновой/нафтеновой и асфальтеновой основе [19, 20]. В результате судовое топливо, как многокомпонентный нефтепродукт, при хранении и транспортировке теряет седиментационную устойчивость, а асфальто-смолопарафиновые отложения (АСПО) расслаиваются, коагулируют и выпадают в осадок на трубопроводах и в резервуарах [21-24].

Асфальтены – высокомолекулярные компоненты сырой нефти и нефтепродуктов, включающие полиароматические кольца с длинными или короткими алифатическими цепями, различные функциональные группы и гетероатомы. Структура и свойства асфальтенов сильно зависят от их происхождения. Например, по сравнению с природными асфальтенами, термические асфальтены, образующиеся в результате термодеструктивных процессов, имеют меньшую молекулярную массу и преимущественно сосредоточены в плоскости [16, 18, 20, 25-29].

При увеличении концентрации асфальтенов в морском топливе их молекулы образуют наноагрегаты, а при дальнейшем увеличении концентрации наноагрегаты образуют кластеры и выпадают в осадок. Поскольку асфальтены склонны к агрегации, выпадению в осадок и осаждению на различных поверхностях, изучение структуры этих материалов и механизма их образования всегда оставалась актуальной. На рисунке 1 представлена модифицированная модель Ена, которая имеет наибольшее согласие с экспериментальными данными среди существующих моделей [16, 25].

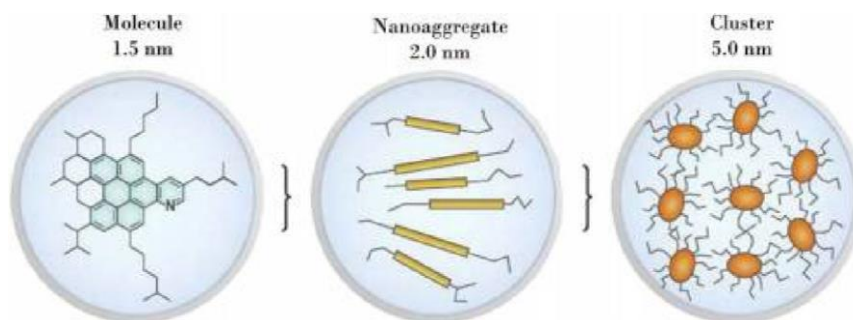


Рис. 1. Механизм образования агрегатов и кластеров асфальтенов, основанный на модифицированной модели Йена [16]

В обзоре Чжан Й. и др. механизм агрегации асфальтенов представлен как блинная связь, возникающая в результате гетероассоциации между радикальными частицами и полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) и/или ПАУ с гетероатомами [16].

Для определения состава и структуры нефтяных асфальтенов используются различные аналитические методы, например, измерения ядерного магнитного резонанса (ЯМР), определение молекулярной структуры с помощью рентгеновской дифракции (РД) и моделируемая дистилляция для анализа состава [30, 31].

Согласно методу растворителей Ричардсона, компоненты группы можно разделить на мальтены (γ -фракция, растворимая в гептане-HS), асфальтены (β -фракция, гептан-растворимые и толуол-растворимые-НТ-TS), карбены (α_2 -фракция, толуол-растворимые и хинолин-растворимые-TIQS) и карбиды (α_1 -фракция, толуол-растворимые и хинолин-растворимые-TI-QI).

Для количественной оценки тонкой структуры нефтяных асфальтенов можно использовать рентгеноструктурный анализ (РСА). С помощью этого метода можно получить информацию о параметрах кластера асфальтенов. К таким параметрам относятся межплоскостные расстояния между алифатическими цепями (d_γ), межплоскостные расстояния между ароматическими экранами (d_{002} или d_m), диаметр кластера (L_a), высота кластера (L_c), число ароматических листов в кластере (NO_{ar}) и ароматичность (f_a) [32].

Рентгеновские дифракционные картины нефтяных асфальтенов состоят из четырех основных пиков или полос (отражений), а именно: γ -полосы, графеновой полосы или (002), полосы (100) и полосы (110). На рис. 2 показано общее изображение типичной рентгеновской дифракционной картины и вид поперечного сечения модели нефтяного асфальтена с отмеченными межплоскостными расстояниями и размерами кластеров.

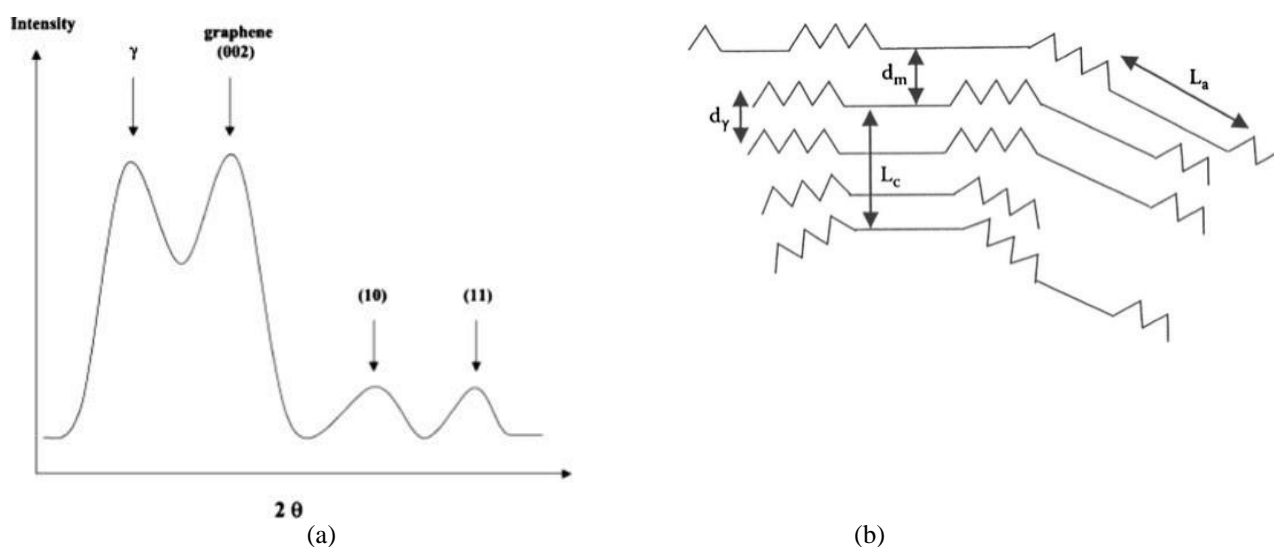


Рис. 2. Рентгеновская дифракционная картина образца нефтяного асфальтена (а) [33] и вид поперечного сечения модели асфальтена (б) [34]. Воспроизведено или адаптировано из [33, 34], с разрешения Эльзевир, 2002 и Группа компаний ХРК Пресс Тейлор и Фрэнсис, 2009

Полоса γ характеризует расстояние между насыщенными структурами, которое возникает из-за рентгеновских лучей, рассеянных конденсированными нафтеновыми кольцами или алифатическими цепями. Полоса графена или (002), с другой стороны, возникает в результате дифракции рентгеновских лучей от скопления ароматических листов, расположенных один под другим. Отражения полос (100) и (110) происходят от внутрислойной структуры ароматических листов, что указывает на средний диаметр кластера. Размер ароматического листа часто рассчитывается по полосе (100), поскольку полоса (110) не всегда видна из-за ее очень низкой интенсивности.

Положение полос или отражений на рентгеновской дифракционной картине определяется двойным брэгговским углом дифракции (2θ) и составляет около 20° для γ -полосы, около 26° для полосы (002), около 43° для полосы (100) и около 77° для полосы (110) [32-36].

Важным выводом о закономерностях изменения структуры асфальтенов при термическом воздействии является то, что с увеличением степени превращения диаметр кластера (L_a) уменьшается, а ароматичность (f_a) увеличивается, что связано в основном с потерей алифатических углеводородов в боковых цепях за счет реакций dealкилирования и уменьшением числа ароматических листов (NO_{ar}) в кластере [32].

В остаточных судовых мазутах количество и структура асфальтенов влияют на характеристики, связанные с хранением и использованием топлива. Например, в тяжелом мазуте (ТМТ) время задержки воспламенения (ВЗВ) в двигателе внутреннего сгорания уменьшается с уменьшением количества асфальтенов [37].

Цель исследования – сравнить влияние структуры асфальтенов ВакОст и ВисОст на седиментационную стабильность остаточных морских топлив.

2. Материалы и методы

2.1. Материалы

Компоненты судовых остаточных топлив были отобраны на одном из сибирских промышленных предприятий, перерабатывающих смесь западносибирских нефтей. В качестве носителей асфальтенов для испытаний были выбраны остаток висбрекинга (ВисОст) и вакуумный остаток (ВакОст). Сырьем для установки висбрекинга является вакуумный остаток. Также были выбраны и исследованы дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы (УНСД) с установки гидроочистки дизельного топлива и легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК)/легкий газойль каталитического крекинга с установки каталитического крекинга (жидкостный каталитический крекинг) (ЖКК) для приготовления образцов остаточных судовых топлив. В таблице 1 приведены физико-химические показатели качества и анализ САСА (сатураты, ароматические вещества, смолы, асфальтены) отобранных нефтепродуктов.

Таблица 1

Физико-химические характеристики компонентов судового топлива

Параметр	ВакОст	ВисОст	УНСД	ЛГКК
Плотность при 15°C , кг/м^3	990,2	961,2	855,0	956,0
Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$ при 40°C	-	-	2,790	2,400
Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$ при 50°C	19,516,7	1743,9	-	-
Сера, %	1,6020	0,9458	0,0007	0,0766
Анализ САСА, масс:				
сатураты	14,90	20,35	96,08	24,77
ароматические	48,10	42,65	3,92	75,23
смолы	21,00	10,40	-	-
асфальтены, включая	16,00	26,60	-	-
- карбоиды (TI-QI)	1,1	1,6	-	-
- карбены (TI-QI)	0,5	0,8	-	-

В качестве основных высоковязких компонентов для определения влияния нефтяных асфальтенов (НІ-фракция) на седиментационную устойчивость остатков морского топлива были взяты два типа тяжелых нефтяных остатков: (1) прямогонный – остаточная фракция процесса вакуумной перегонки нефтяного сырья (ВакуОст), (2) термодеструктивный – остаточная фракция висбрекинга гудрона (ВисОст). НІ-фракция также содержит карбены и карбиды (как в продукте термодеструктивного процесса) [38].

2.2. САСА-анализ остатков вакуумного крекинга и висбрекинга

САСА-анализ – один из простых и широко используемых лабораторных методов разделения тяжелых нефтяных остатков на компоненты. В этом методе соединения разделяются на четыре аналитические группы по растворимости: насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены (соответственно, насыщенные, ароматические, смолы, асфальтены-САСА). На рисунке 3 представлена общая блок-схема анализа группового углеводородного состава остаточных нефтяных фракций.

На первом этапе нефтяные остатки (вакуумный остаток, остаток висбрекинга) смешивали при соотношении n -гептан/остаток = 40:1, затем смесь выдерживали в течение 24 ч в темном месте при комнатной температуре, после чего с помощью фильтра отфильтровывали от мальтенов β -фракции (асфальтены) и α -фракции (карбены и карбиды). После деасфальтизации мальтены анализировали методом жидкостной адсорбционной хроматографии.

2.3. XRF-анализ состава нефтяных асфальтенов

Количественное содержание микроэлементного состава нефтяных асфальтенов проводили на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 Shimadzu без предварительного озоления образцов и с использованием классического метода добавок (CaCl_2). Катодный ток составлял 90 мА, напряжение на трубке – 40 кВ. Для расчетов использовался метод фундаментальных параметров со стандартным алгоритмом, учитывающим влияние углеродной матрицы образца на поглощение рентгеновского излучения [39]. Масса образца составляла около 0,1 г. Мы использовали метод калибровки детектора по одному элементу, суть которого заключается в следующем:

(1) Сначала к взвешенной порции асфальтена добавляли 1 мл раствора CaCl_2 в изопропанол (концентрация 2 мг Са на 1 мл изопропанола) и высушивали при 120°C. Каждый образец снимали дважды. Первый раз без добавки и второй раз с добавкой. При этом в обоих случаях содержание углерода считалось одинаковым и принималось равным 98 % от массы. Оставшиеся 2 % были распределены согласно стандартному алгоритму методом полуколичественного анализа между обнаруженными элементами.

(2) Затем были рассчитаны два соотношения: $A = \% \text{Ca} / \% \text{S}$ в исходном образце и $B = \% \text{Ca} / \% \text{S}$ в образце с добавлением кальция. Естественно, B всегда больше A , поскольку сера не добавлялась. Уравнение вида $(D + A \cdot X - M) / (X - M) = B$. Здесь D – масса добавки кальция (2 мг), M – масса образца (100 мг), а X – истинная массовая доля серы в образце (она неизвестна).

(3) Решив уравнение для X , получим $X = D / (M - (B - A))$ – истинную массовую долю серы. Количественное содержание остальных элементов рассчитывается по пропорции из данных для образца без добавки. То есть мы считаем, что если содержание кальция в результатах анализа образца без добавки в 10 раз меньше, чем содержание серы, то его истинное содержание также в 10 раз меньше, чем содержание X .

(4) Если сумма всех примесей отличается от 2 % более чем на 10 % (то есть более 2,2 или менее 0,18 %), то вносится поправка на содержание углерода в образце. Ну, то есть если сумма всех элементов оказывается равной 3 %, то расчеты повторяются с самого начала с $\% \text{C} = 97$. Процедура сходится. Обычно требуется 3-4 итерации.

(5) Этот метод был проверен при анализе искусственных углеродных смесей и сравнен с классическим методом калибровочной кривой. Он всегда оказывался намного лучше, так как соотношения концентраций подвержены меньшим колебаниям, чем сами концентрации. Аналогичная методика широко используется в количественном газохроматографическом анализе.

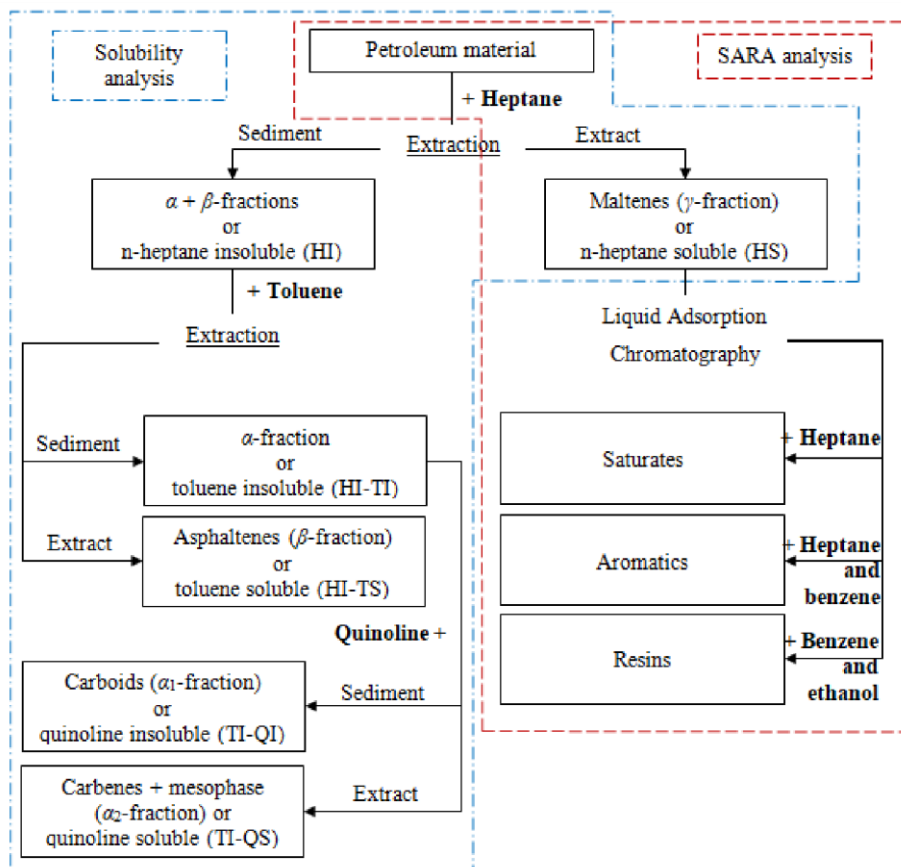


Рис. 3. Блок-схема комплексного анализа группового химического состава по растворимости по методу SARA

2.4. Рентгеноструктурный анализ структуры нефтяных асфальтенов

Рентгеноструктурный анализ образцов нефтяных асфальтенов проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-7000 Shimadzu (Cu K α -излучение, 2,7 кВт) при комнатной температуре. Рентгеновские дифракционные картины были получены при длительном времени интегрирования (2 с) и шаге сканирования 0,02. Полученные пики (отражения) нефтяных асфальтенов с максимумом при двойном брэгговском угле дифракции 2θ характеризуют определенные структурные компоненты.

Для определения размеров кластеров нефтяных асфальтенов полученные рентгеновские дифракционные картины были деконволютированы на отдельные пики. Для этого спектр был разложен на отдельные гауссианы, как показано в уравнении (1):

$$f_i(x) = A_i \cdot e^{-\frac{(x-\mu_i)^2}{B_i}}, \quad (1)$$

где A_i и B_i – параметры, отвечающие за высоту и ширину пика, а μ_i – координата максимума пика.

Полученный спектр был определен как сумма четырех гауссианов с максимумами вблизи 20° (γ -полоса), 26° ((002) полоса), 40° ((100) полоса) и 21° (полоса парафиновой примеси), как показано в уравнении (2):

$$g(x) = \sum_{i=1}^4 f_i(x) + C, \quad (2)$$

где C – фоновый уровень.

Первые три пика представляют собой пики исследуемых асфальтенов. Четвертый пик является результатом присутствия парафина в образце; учет этого пика улучшает качество деконволюции спектра. Уровень фонового сигнала (C) рассчитывался путем усреднения сигнала в конце спектра ($85-90^\circ$). Параметры A_i , B_i и μ_i для каждого гауссиана функции $g(x)$ рассчитывались методом доверительного интервала из пакета SciPy (метод='trf') [40]. На параметр μ_i накладывалось

ограничение $\mu_i \in [2\theta_i - 1; 2\theta_i + 1]$, где $2\theta_i$ соответствует максимуму соответствующего пика. Параметры A_i и B_i рассчитывались без наложения ограничений.

Для определения межплоскостных расстояний d_{002} (или d_m), d_{100} или d_{110} в Å полученных образцов нефтяных асфальтенов использовалось уравнение Вульфа-Брэгга [41,42]:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta, \quad (3)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, например, равная 1,5406 Å для CuK α ; θ – брэгговский угол дифракции, рад.

Расстояние между насыщенными структурами асфальтенов измерялось согласно модифицированному уравнению Вульфа-Брэгга, предложенному Йеном и др. [33,35,43]:

$$d_\gamma = 5\lambda / 8 \sin \theta_\gamma \quad (4)$$

Средний линейный размер кластера L_c (средняя высота кластера) и L_a (средний диаметр кластера) были определены в Å согласно уравнениям Шерера (5) и Уоррена (6), соответственно [44,45]:

$$L_c = 0,89\lambda / \beta_{002} \cos \theta_{002}, \quad (5)$$

$$L_a = 1,84\lambda / \beta_{100} \cos \theta_{100} \text{ или } L_a = 1,84\lambda / \beta_{110} \cos \theta_{110}, \quad (6)$$

где 0,89 – постоянная Шерера, которая условно задана одинаковой для согласованности опубликованных результатов [46]; 1,84 – коэффициент, полученный Уорреном для двумерного размера частиц; β – полная ширина на полумаксимуме (FWHM) высоты дифракционной полосы (в радианах) минус инструментальная ширина пика b , равная 0,14°.

Количество ароматических листов в одном кластере определялось по уравнению (7):

$$M = \frac{L_c}{d_m} + 1 \quad (7)$$

Среднее число ароматических колец на один ароматический лист (слой) определялось из уравнения (8):

$$NO_{ar} = \frac{L_a}{2667} \quad (8)$$

Ароматичность молекул асфальтена (f_a) рассчитывалась по площади (A) пиков γ -полос и графеновых полос (002) с помощью уравнения (9):

$$f_a = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_\gamma} = \frac{C_A}{C} = \frac{C_A}{C_A + C_S} \quad (9)$$

где C_S , C_A и C – количество насыщенных, ароматических и общих атомов углерода на структурную единицу, соответственно. Следует отметить, что расчет ароматичности f_a основан только на кластере ароматического углерода, который участвует в образовании графенового пика (002), а не на общем количестве ароматических углеродов в асфальтенах, поэтому он не отражает истинную ароматичность молекулы асфальтена [32].

2.5. Анализ стабильности остаточных морских топлив с помощью троичных фазовых диаграмм

Одним из лучших графических способов описания зависимости состава от относительного количества фаз являются фазовые диаграммы, предложенные Дж. В. Гиббс и Х. В. Рузевум [47]. Метод построения и анализа диаграмм состав-свойство был сформулирован Н.С. Курнаковым [48]. Состав трехкомпонентных конденсированных систем на плоскости изображается с помощью равностороннего треугольника – треугольника концентраций (рис. 4). Чистые компоненты (А, В и С) расположены в вершинах треугольника концентраций, двухкомпонентные системы (АВ, ВС и СА) соответствуют точкам на сторонах треугольника, а трехкомпонентные системы – точкам (например, точкам 1 и 2) внутри треугольника концентраций.

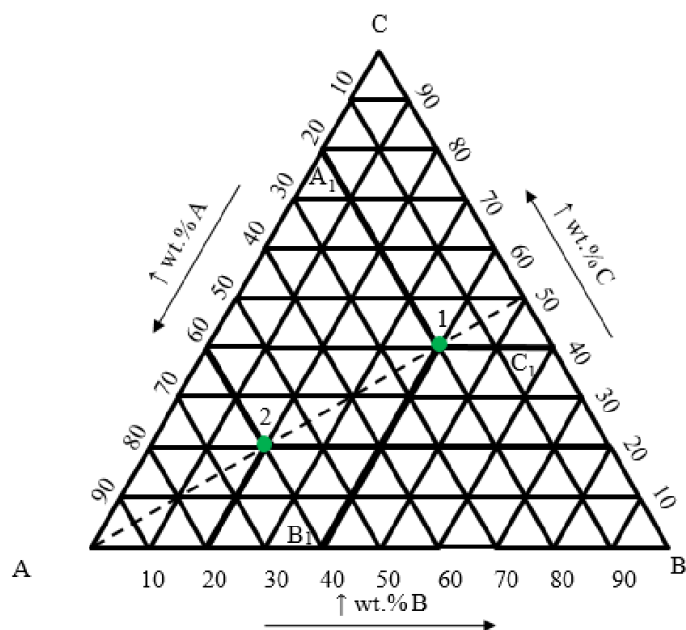


Рис. 4. Тернарная фазовая диаграмма А-В-С

Количество всех трех компонентов в концентрационном треугольнике можно определить, проведя линии, параллельные сторонам треугольника, через точку, выбранную в треугольнике, и используя отложение сторон треугольника. Например, определим компонентный состав пробы 1. Проведем прямую, параллельную стороне ВС и проходящую через точку А – получим прямую А₁1. Точка А₁ на стороне СА показывает относительное количество компонента А. Аналогично мы можем получить количество компонентов В и С.

В данной работе в качестве внешних условий используются параметры эксперимента в соответствии с ISO 10307-1-2009 (анализ «общего осадка после химического старения» – TSA). Молекулы асфальтеновых углеводородов находятся либо в коллоидно-дисперсной форме (жидкая фаза), либо в осажденном состоянии (твердая фаза). С шагом в 10 весовых процентов в каждой точке троичной фазовой диаграммы был определен показатель «общий осадок после старения», характеризующий стабильность топлива. Стабильные топливные композиции объединяются в «область стабильности».

2.6. Влияние добавления асфальтенов ВакОст и ВисОст к коммерческому остаточному морскому топливу на индекс TSA

НН-фракция (асфальтены), выделенная из остатков вакуумного и висбрекинга, была отфильтрована, высушена и измельчена. Остаточное морское топливо нагревали до 70°C. Затем в остаточное судовое топливо частями вводили асфальтены в течение 1 ч при нагревании и перемешивании. Затем полученную смесь перемешивали в течение 5 ч до получения однородной массы при температуре 70°C.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Состав и морфология нефтяных асфальтенов

Содержание НН-фракции составляет 16,0 % для ВакОст и 26,6 % для ВисОст (табл. 1). По результатам рентгенофазового анализа был определен микроэлементный состав примесей асфальтенов (табл. 2). Как и ожидалось, основной примесью в асфальтенах, выделенных из ВакОст и ВисОст, является сера, содержание которой составляет 4,74 и 3,58 мас. % соответственно. Количество потенциально ценных элементов нефтяного сырья в выделенных асфальтенах-V и Ni- составляет от 0,099 до 0,108 мас. % и от 0,028 до 0,036 мас. %, соответственно. Содержание серы в асфальтенах ВисОст на 24,4 % меньше, чем в асфальтенах ВакОст. Это объясняется термическим крекингом асфальтенов ВисОст, который приводит к растрескиванию алифатических цепей, содержащих серу. В результате крекинга происходит разрыв связей, в состав которых входит сера, которая удаляется в виде летучих соединений. По содержанию этих веществ вакцины сопоставимы с нефтяными коксами. Содержание

Ni и V в ВакоОст и ВисОст незначительно и находится в пределах погрешности измерения прибора. Количество Ca, Si и Al составляет от 0,00812 до 0,01131 мас. %, от 0,00903 до 0,01508 мас. % и от 0,00271 до 0,00471 мас. %, соответственно. Ca, Si и Al не разрушаются в процессе крекинга, а остаются в составе асфальтена. Однако с уменьшением массы углеводородной части при неизменных массах Ca, Si и Al содержание этих гетероатомов возрастает.

Таблица 2

Микроэлементный состав асфальтенов ВакоОст и ВисОст (% мас.)

Асфальтены	S	V	Fe	Ni	Ca	Si	Al	Zn	Cl	K
ВакоОст	4,74	0,10833	0,04514	0,03611	0,00812	0,00903	0,00271	0,00181	0,01625	-
ВисОст	3,58	0,09993	0,02734	0,02828	0,01131	0,01508	0,00471	0,00189	-	0,00283

3.2. Структура нефтяных асфальтенов

На рисунке 5 представлены дифрактограммы асфальтенов ВакоОст (рисунок 5а) и ВисОст (рисунок 5б) для реального спектра и деконволюции кривых. После деконволюции рентгенограмм асфальтенов ВакоОст и ВисОст были получены четыре пика (полосы).

Один из пиков, расположенный под углом 2θ около 21° , не характерен для асфальтенов и обусловлен присутствием длинноцепочечных кристаллизованных n-парафиновых углеводородов, которые в некоторых случаях соосаждаются с асфальтенами [49]. Три других пика характерны для асфальтенов и расположены примерно при 20° (γ -полоса), 26° (полоса (002) или графеновая полоса) и 40° (полоса (100)). Результаты значений, измеренных в ходе рентгенофазового анализа, и рассчитанные параметры тонкой структуры асфальтенов приведены в табл. 3.

Расстояние между насыщенными структурами (d_γ) больше для асфальтенов ВакоОст, чем для асфальтенов ВисОст, и составляет около 6,1 и 5,9 Å соответственно. Это связано с уменьшением длины алифатических цепей в результате реакций крекинга.

Межплоскостное расстояние между ароматическими листами d_{002} , напротив, выше для асфальтенов из ВисОст (3,88 Å), чем для асфальтенов из ВакоОст (3,57 Å). Увеличение расстояния между соседними ароматическими листами после термического крекинга связано с удалением боковых цепей и, как следствие, ослаблением компактности кластера.

В результате растрескивания, для размера кластера, L_c и L_a уменьшаются (с 26,72 до 20,78 Å, соответственно, и с 7,68 до 7,20 Å для асфальтенов ВакоОст и ВисОст, соответственно) за счет разрыва алифатических цепей между ароматическими листами в кластере. Вследствие разделения кластера на части происходит уменьшение количества ароматических листов в одном уложенном кластере M (с 8 до 7) и уменьшение среднего количества ароматических колец в листах NO_{ar} (с 2,9 до 2,7).

В результате реакции термолитза происходит крекинг алифатических цепей, их количество уменьшается, доля реакции денсификации незначительна, а количество ароматических колец практически не изменяется, что подтверждается увеличением ароматичности молекул асфальтенов (f_a с 0,04 до 0,10).

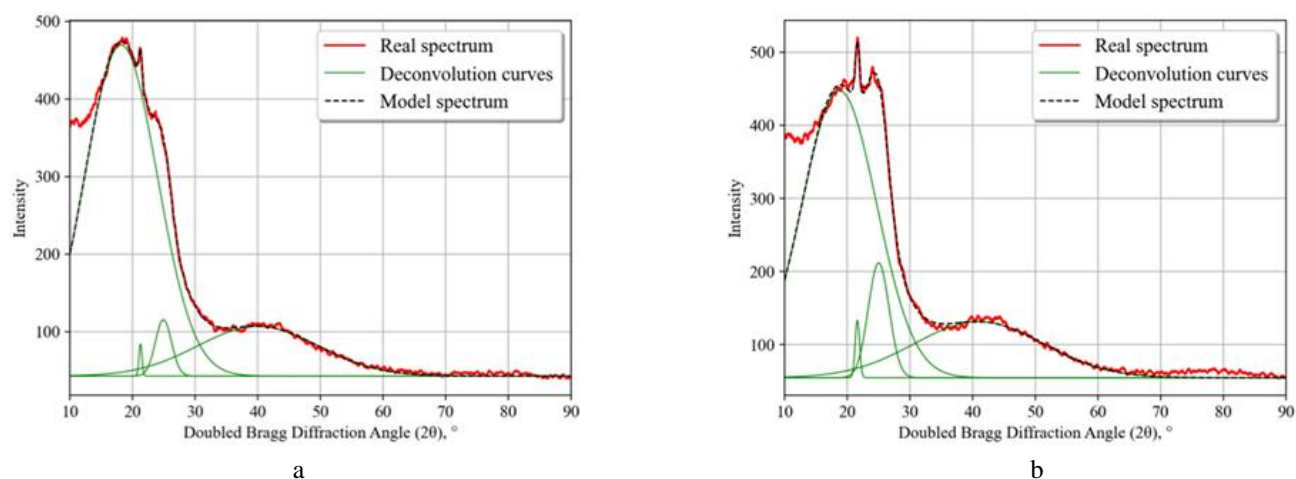


Рис. 5. Сравнение дифрактограмм асфальтенов из ВакоОст и ВисОст: (а) асфальтены, полученные из ВакоОст, и (б) асфальтены, полученные из ВисОст

Кристаллические параметры, полученные из данных XRD для нефтяных асфальтенов

γ- группа			Графен или группа (002)			Группа (100)		
Оценка	ВакОст	ВисОст	Оценка	ВакОст	ВисОст	Оценка	ВакОст	ВисОст
$2\theta, ^\circ$	18.1802	18.7465	$2\theta, ^\circ$	24.9476	25.0246	$2\theta, ^\circ$	40.0377	41.0000
FWHM, $^\circ$	13.4967	13.8509	FWHM, $^\circ$	3.0142	3.8752	FWHM, $^\circ$	22.5059	24.0985
$d, \text{Å}$	6.0946	5.9121	$d_{002}, \text{Å}$	3.5663	3.8752	$d_{100}, \text{Å}$	2.2502	2.1996
fa	0.04	0.10	$L_c, \text{Å}$	26.7221	20.7793	$L_a, \text{Å}$	7.6808	7.1955
			M	8	7	$NOar$	2.9	2.7

3.3. Стабильность остаточного морского мазута

На рисунке 6 представлены тернарные фазовые диаграммы стабильности остаточного судового мазута (ВакОст-УНСД-ЛГКК и ВисОст-УНСД-ЛГКК).

Из фазовых диаграмм стабильности отстаивания (ISO 10307-1-2009) видно, что полученные результаты кардинально отличаются для судового топлива на основе остатков первичной переработки (ВакОст) и остатков термодеструктивного процесса (ВисОст). Вакуумные и висбрекингвые остатки содержат около 37,0 мас. % смолисто-асфальтеновых веществ, где вакуумные остатки содержат 16,0 мас. % асфальтенов, а ВисОст – 26,6 мас. % НИ-фракций, которые, помимо асфальтенов, содержат также карбены и карбориды. Карбены и карбориды представляют собой более конденсированные структуры, чем асфальтены. Кроме того, их растворимость ниже, чем растворимость асфальтенов в углеводородах. Таким образом, карбены и карбориды более склонны к образованию осадка. Отношение 65 стабильных составов (количество зеленых точек на рисунке 6) к общему числу возможных составов из 66 составов составило 98,5 % для остаточного морского топлива, состоящего из смеси ВакОст-УНСД-ЛГКК. Между тем, отношение 38 стабильных композиций (количество зеленых точек на рисунке 6) к общему количеству возможных композиций 66 составило 57,6 % для остаточного морского топлива, состоящего из смеси ВисОст-УНСД-ЛГКК.

Были проведены дополнительные исследования, подтверждающие утверждение о том, что различия в структуре асфальтенов оказывают значительное влияние на стабильность остаточного морского топлива. Выделенные асфальтены из ВакОст и ВисОст были добавлены в количестве 2,5 и 5,0 % соответственно, в товарное судовое остаточное топливо RMG 380. Показатели качества товарного остаточного судового топлива RMG 380 представлены в табл. 4. Результаты определения TSA представлены в табл. 5.

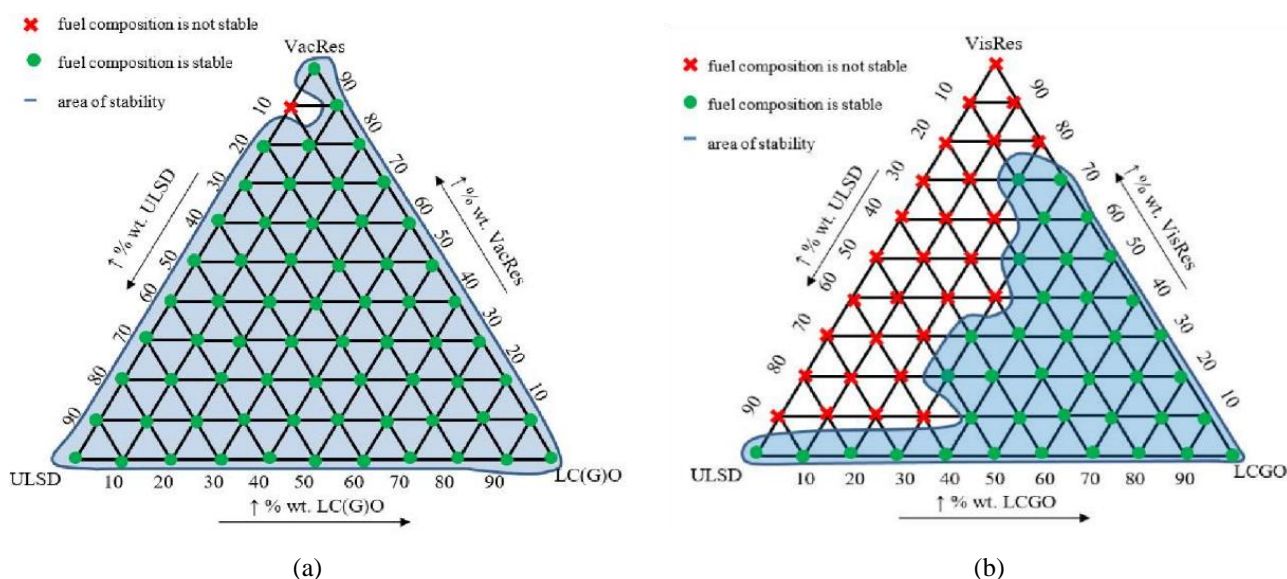


Рис. 6. Тернарные фазовые диаграммы стабильности остаточного судового мазута: (а) ВакОст-УНСД-ЛГКК и (б) ВисОст-УНСД-ЛГКК

Таблица 4

Показатели качества товарного судового остаточного топлива RMG 380

Параметр	RMG 380
Плотность при 15°C, кг/м ³	956,0
Вязкость, мм/с при 50°C	321,5
Температура вспышки, °C	98
Температура застывания, °C	19
TSA, % массы	0,0268

Таблица 5

Результаты TSA для RMG 380 с асфальтенами ВакОст и ВисОст

Содержание асфальтенов, добавленных в RMG 380, % масс.	TSA RMG 380 + асфальтены, % масс.	
	Асфальтены ВакОст	Асфальтены ВисОст
0,0		0,0268
2,5	0,0320	0,0984
5,0	0,1278	0,2653

TSA остаточного судового топлива с добавлением 2,5 % асфальтенов из ВакОст увеличивается в 1,2 раза, а с добавлением асфальтенов из ВисОст – в 3,7 раза. TSA остаточного морского топлива с добавлением 5,0 % асфальтенов ВакОст увеличивается в 4,8 раза, а с добавлением асфальтенов ВисОст – в 9,9 раза по сравнению с исходным значением TSA. Таким образом, дополнительное исследование подтверждает, что структура асфальтенов является важным фактором, влияющим на изменение области стабильности остаточного морского топлива. Групповой углеводородный состав (УВС) топлива оказывает значительное влияние на стабильность остаточного судового топлива, однако степень конденсации асфальтенов, параметры кластеров, микроструктура и морфология также оказывают огромное влияние на стабильность топливной системы.

Это связано с тем, что именно снижение растворимости асфальтенов тяжелых нефтяных остатков является основной причиной потери стабильности топлива, которая, в свою очередь, зависит от этих параметров.

4. Выводы

На стабильность остаточного судового топлива влияет не только компонентный и углеводородный состав, но и структура асфальтенов.

Основной причиной нестабильности остаточного судового топлива является компонентный и углеводородный состав, что подтверждается с помощью трехкомпонентных фазовых диаграмм. Вакуумный и висбрекинг-остатки содержат около 37,0 мас. % смолисто-асфальтеновых веществ, при этом вакуумный остаток содержит 16,0 мас. % асфальтенов, а ВисОст – 26,6 мас. % НФфракций. Парафино-нафтеносодержащие углеводороды (96 %), содержащиеся в УНСД, оказывают существенное влияние на стабильность топливной системы, особенно н-парафины, содержание которых достигает 43 %. При увеличении их концентрации в смеси ВакОст/УНСД и достижении критической концентрации углеводородный состав смеси изменяется настолько, что топливная смесь становится нестабильной. ЛГКК имеет высокое содержание ароматических углеводородов, которые при добавлении даже в количестве 20 % повышают растворимость асфальтенов и делают всю топливную смесь стабильной.

Кроме того, асфальтены разной природы, которые являются основной причиной нестабильности остаточного судового топлива, имеют различную структуру.

В результате крекинга, при размере кластера, L_c и L_a уменьшаются (с 26,72 до 20,78 Å, соответственно, и с 7,68 до 7,20 Å для асфальтенов из ВакОст и ВисОст, соответственно) из-за разрыва алифатических цепей между ароматическими листами в кластере. Из-за разделения кластера на части происходит уменьшение количества ароматических листов в каждом уложенном кластере M (с 8 до 7) и уменьшение среднего количества ароматических колец в листах NO_{ar} (с 2,9 до 2,7).

Вклад авторов: формальный анализ, исследование, написание первоначального проекта, К.И.С.; формальный анализ, методология, написание и редактирование, В.А.Р.; методология, контроль, В.Г.П.; исследование, А.А.С.; программное обеспечение, И.Е.; исследование, Р.Р.Г.; формальный анализ, управление проектом, контроль, И.Н.П.; методология, управление проектом, Дж.Г.С. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи. Финансирование: Данное исследование не получало внешнего финансирования.

Заявление Совета по институциональному надзору: не применимо.

Заявление об информированном согласии: не применимо.

Заявление о доступности данных: не применимо.

Благодарности: исследование выполнено в Научном центре «Вопросы переработки минеральных и техногенных ресурсов» с привлечением лабораторной базы Центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета.

Конфликты интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Spezzano, P. Mapping the susceptibility of UNESCO World Cultural Heritage sites in Europe to ambient (outdoor) air pollution. *Sci. Total Environ.* 2021, 754, 142345. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142345>
- Buslaev, G.; Morenov, V.; Konyaev, Y.; Kraslawski, A. Reduction of carbon footprint of the production and field transport of high-viscosity oils in the Arctic region. *Chem. Eng. Process.-Process Intensif.* 2020, 159, 108189. <http://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108189>
- El-Houjeiri, H.; Monfort, J.C.; Bouchard, J.; Przesmitzki, S. Life Cycle Assessment of Greenhouse Gas Emissions from Marine Fuels: A Case Study of Saudi Crude Oil versus Natural Gas in Different Global Regions. *J. Ind. Ecol.* 2019, 23, 374–388. <http://doi.org/10.1111/jiec.12751>
- Thomson, H.; Corbett, J.J.; Winebrake, J.J. Natural gas as a marine fuel. *Energy Policy* 2015, 87, 153–167. <http://doi.org/10.1016/j.enpol.2015.08.027>
- Raitt, D. LNG as marine fuel—Where technology meets logistics. *APPEA J.* 2018, 58, 593. <http://doi.org/10.1071/AJ17082>
- Herdzik, J. Consequences of using LNG as a marine fuel. *J. KONES* 2013, 20, 159–166.
- Litvinenko, V. The Role of Hydrocarbons in the Global Energy Agenda: The Focus on Liquefied Natural Gas. *Resources* 2020, 9, 59. <http://doi.org/10.3390/resources9050059>
- Litvinenko, V.S.; Dvoynikov, M.V.; Trushko, V.L. Elaboration of a conceptual solution for the development of the Arctic shelf from seasonally flooded coastal areas. *Int. J. Min. Sci. Technol.* 2021, in press. <http://doi.org/10.1016/j.ijmst.2021.09.010>
- Filatova, I.; Nikolaichuk, L.; Zakaev, D.; Ilin, I. Public-Private Partnership as a Tool of Sustainable Development in the Oil-Refining Sector: Russian Case. *Sustainability* 2021, 13, 5153. <http://doi.org/10.3390/su13095153>
- Aramkitphotha, S.; Tanatavikorn, H.; Yenyuak, C.; Vitidsant, T. Low sulfur fuel oil from blends of microalgae pyrolysis oil and used lubricating oil: Properties and economic evaluation. *Sustain. Energy Technol. Assess.* 2019, 31, 339–346. <http://doi.org/10.1016/j.seta.2018.12.019>
- Gulyaeva, L.A.; Lobashova, M.M.; Mitusova, T.N.; Shmel'kova, O.I.; Khavkin, V.A.; Nikul'shin, P.A. Production of Low-Sulfur Marine Fuel. *Chem. Technol. Fuels Oils* 2020, 55, 704–711. <http://doi.org/10.1007/s10553-020-01085-y>
- Stern, D.L.; Mauro, S.R.D.; Roccaro, A.; Bessonette, P.W. ExxonMobil Research and Engineering Co. Fuel Compositions and Methods for Making Same. US Patent 8999011 B2, 28 March 2012.
- Droubi, D.F.; Branch, M.A.; Delaney-Kinsella, C.; Lipinsky, D.T.; Kraus, L.S.; Brumfield, T.L.; Bru, A.; Steernberg, K.; Tardif, P.; Boudreaux, S. Shell Internationale Research Maatschappij BV. Fuel Compositions. US Patent 8,987,537 B1, 23 March 2015.
- Buchanan, K.D. Sunoco PartnersMarketing & Terminals L.P. Low SulfurMarine Fuel. US Patent 20150353851A1, 10 December 2015.
- Wohaibi, M.; Pruitt, T.F. Mawetal LLC. Environment-Friendly Marine Fuel. US Patent 20190093026A1, 18 October 2016.
- Zhang, Y.; Siskin, M.; Gray, M.R.; Walters, C.C.; Rodgers, R.P. Mechanisms of Asphaltene Aggregation: Puzzles and a New Hypothesis. *Energy Fuels* 2020, 34, 9094–9107. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01564>
- Speight, J.G. Petroleum asphaltenes—Part 2: The effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes. *Oil Gas Sci. Technol.* 2004, 59, 479–488. <http://doi.org/10.2516/ogst:2004033>
- Speight, J.G. *Refinery Feedstocks*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2021; 356p.
- Sultanbekov, R.; Nazarova, M. The influence of total sediment of petroleum products on the corrosiveness of the metal of the tanks during storage. *E3S Web Conf.* 2019, 121, 01015. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912101015>
- Sultanbekov, R.; Islamov, S.; Mardashov, D.; Beloglazov, I.; Hemmingsen, T. Research of the Influence of Marine Residual Fuel Composition on Sedimentation Due to Incompatibility. *J. Mar. Sci. Eng.* 2021, 9, 1067. <http://doi.org/10.3390/jmse9101067>
- Struchkov, I.A.; Rogachev, M.K.; Kalinin, E.S.; Roschin, P.V. Laboratory investigation of asphaltene-induced formation damage. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 2019, 9, 1443–1455. <http://doi.org/10.1007/s13202-018-0539-z>
- Golubev, I.; Golubev, A.; Laptev, A. Practice of using the magnetic treatment devices to intensify the processes of primary oil treating. *J. Min. Inst.* 2020, 245, 554–560. <http://doi.org/10.31897/PMI.2020.5.7>
- Khormali, A.; Sharifov, A.R.; Torba, D.I. Experimental and modeling study of asphaltene adsorption onto the reservoir rocks. *Pet. Sci. Technol.* 2018, 36, 1482–1489. <http://doi.org/10.1080/10916466.2018.1496116>
- Rogachev, M.; Aleksandrov, A. Justification of a comprehensive technology for preventing the formation of asphalt-resin-paraffin deposits during the production of highlyparaffinic oil by electric submersible pumps from multiformation deposits. *J. Min. Inst.* 2021, 250, 596–605. <http://doi.org/10.31897/PMI.2021.4.13>

25. Hosseini-Dastgerdi, Z.; Tabatabaei-Nejad, S.A.R.; Khodapanah, E.; Sahrae, E. A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose asphaltene structure; molecular and aggregates: A review. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2014, 17, 743–753. <http://doi.org/10.1002/apj.1836>
26. Anchita, J. HYDRO-IMP technology for heavy oil refining. *J. Min. Inst.* 2017, 224, 229–234.
27. Ilyina, M.G.; Khamitov, E.M.; Galiakhmetov, R.N.; Mustafin, I.A.; Akhmetov, A.F.; Shayakhmetova, R.K.; Mustafin, A.G. Light gasoil of catalytic cracking: A quantitative description of the physical properties by joint use of chromato-mass-spectrometry and molecular dynamics. *J. Chin. Chem. Soc.* 2020, 67, 33–40. <http://doi.org/10.1002/jccs.201800342>
28. Badikova, A.D.; Muhamadeev, R.U.; Shiryayeva, R.N.; Mustafin, A.G.; Rullo, A.V.; Ibragimov, I.G. Spectral methods of analysis capabilities for investigation of the composition of oil sludges. *SOCAR Proc.* 2019, 4, 32–38. <http://doi.org/10.5510/OGP20190400408>
29. Speight, J.G. *Heavy Oil Recovery and Upgrading*; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2019; 821p.
30. Luo, P.; Wang, X.; Gu, Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. *Fluid Phase Equilib.* 2010, 291, 103–110. <http://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.010>
31. AlHumaidan, F.S.; Rana, M.S.; Tanoli, N.J.; Lababidi, H.M.; Al-Najdi, N.A. Changes in asphaltene surface topography with thermal treatment. *Arab. J. Chem.* 2020, 13, 5377–5389. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.016>
32. AlHumaidan, F.S.; Hauser, A.; Rana, M.S.; Lababidi, H.M.; Behbehani, M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel* 2015, 150, 558–564. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076>
33. Siddiqui, M.N.; Ali, M.F.; Shirokoff, J. Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions. *Fuel* 2002, 81, 51–58. [http://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00116-8](http://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00116-8)
34. Ancheyta, J.; Trejo, F.; Rana, M.S. *Asphaltenes Chemical Transformation during Hydro Processing of Heavy Oils*; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2009; 441p.
35. Yen, T.F.; Erdman, J.G.; Pollack, S.S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-ray Diffraction. *Anal. Chem.* 1961, 33, 1587–1594. <http://doi.org/10.1021/ac60179a039>
36. Bouhadda, Y.; Bormann, D.; Sheu, E.; Bendedouch, D.; Krallafa, A.; Daaou, M. Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction. *Fuel* 2007, 86, 1855–1864. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.006>
37. Jameel, A.G.; Alkhateeb, A.; Telalović, S.; Elbaz, A.M.; Roberts, W.L.; Sarathy, S.M. Environmental Challenges and Opportunities in Marine Engine Heavy Fuel Oil Combustion. In *Proceedings of the Fourth International Conference in Ocean Engineering (ICOE2018) 2019*; Springer: Singapore, 2019; pp. 1047–1055.
38. Chesnokov, V.V.; Chichkan, A.S.; Parmon, V.N. Effect of Nickel-Containing Catalyst on the Tar Coking Process. *Catal. Ind.* 2021, 13, 143–149. <http://doi.org/10.1134/S2070050421020045>
39. Shaltout, A.A.; Gomma, M.M.; Ali-Bik, M.W. Utilization of standardless analysis algorithms using WDXRF and XRD for Egyptian iron ore identification. *X-ray Spectrom.* 2012, 41, 355–362. <http://doi.org/10.1002/xrs.2410>
40. SciPy.org. 2020. Available online: https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html (accessed on 5 November 2021).
41. Bragg, W.L. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1913, 89, 248–277.
42. Wulff, G. Über die Kristallröntgenogramme. *Phys. Zeitschrift.* 1913, 14, 217–220.
43. Shirokoff, J.W.; Siddiqui, M.N.; Ali, M.F. Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltenes by X-ray Diffraction. *Energy Fuels* 1997, 11, 561–565. <http://doi.org/10.1021/ef960025c>
44. Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1912; pp. 387–409.
45. Warren, B.E. X-ray diffraction in random layer lattices. *Phys. Rev.* 1941, 59, 693–698. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.59.693>
46. Feret, F.R. Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction. *Analyst* 1998, 123, 595–600. <http://doi.org/10.1039/a707845e>
47. Gibbs, J.W. The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. *Nature* 1907, 75, 361–362.
48. Kurnakov, N.S. *Introduction to Physicochemical Analysis*. *Izv. Akad. Nauk SSSR.* 1940.
49. Andersen, S.I.; Jensen, J.O.; Speight, J.G. X-ray Diffraction of Subfractions of Petroleum Asphaltenes. *Energy Fuels* 2005, 19, 2371–2377. <http://doi.org/10.1021/ef050039v>