

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕЖФАЗНЫЕ СВОЙСТВА *n*-ГЕКСАН- И *n*-ГЕПТАН-АСФАЛЬТЕНОВ

© 2022 г. Yuwen Wang¹, Tiexin Cheng¹, Guangdong Zhou^{1,*}

¹ College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012 China

*E-mail: zhougd@jlu.edu.cn

Поступила в редакцию 7 апреля 2021 г.

После доработки 28 июня 2022 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

В настоящем исследовании с помощью *n*-гексана и *n*-гептана были отдельно выделены и собраны *n*-гексан-асфальтены (X–A) и *n*-гептан-асфальтены (P–A) соответственно. Два асфальтена были разделены на шесть субфракций (A1–A6) смешанным растворителем (толуол/*n*-гексан или толуол/*n*-гептан). Изучены и сопоставлены различия в свойствах как между асфальтенами, так и субфракциями. Кроме того, была проведена оценка влияния X–A, P–A и субфракций на поверхностное натяжение на границе раздела воды и нефти (IFT). Показано, что содержание и полярность в нефти X–A больше, чем P–A. Способность X–A уменьшать IFT на границе воды и нефти сильнее, чем P–A. Структуры данных асфальтенов были определены с использованием усовершенствованного метода B–L (Bitumen-Liquid product method – метод битумно-жидкого продукта для расчета структурных параметров компонентов). Оба асфальтена, P–A и X–A, являются ката-конденсированными соединениями (т.е. образуют сингулярный ряд – бензол, нафталин, антрацен, тетрацен и их гидропроизводные) и представляют собой в основном трициклические ароматические соединения. Кроме того, X–A – разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации, с регулярным расположением коротких алкильных цепей, низкой жесткостью и большим количеством нафтеновых колец. P–A – разновидность ароматических полимеров с высокой степенью конденсации с плохой регулярностью расположения, длинными алкильными цепями, большой жесткостью, большим количеством ароматических колец; степень конденсации чуть меньше, чем у X–A.

Ключевые слова: асфальтены, субфракции, структура, полярность, межфазное натяжение

DOI: 10.31857/S0028242122050045, **EDN:** JDITPQ

В истории развивающихся стран нефть считалась ключевым фактором развития экономики. С ростом спроса на нефть повышение нефтеотдачи (коэффициента извлечения нефти – EOR) становится все более и более важным. Асфальтены являются важными и наиболее полярными компонентами нефти. Их присутствие в нефти приводит к повышению вязкости, эмульгированию, закоксовыванию, полимеризации и т. д., что создает многочисленные трудности при добыче, хранении, транспортировке и переработке нефти [1, 2]. Для решения этих проблем был проведен ряд исследований асфальтенов.

Асфальтены являются компонентами нефти, растворимыми в толуоле и нерастворимыми в *n*-алканах относительно низкой молекулярной массы (таких как *n*-гептан и *n*-гексан) [3–7]. Они содержат ароматические углеводородные кольца с окружающими их алифатическими цепями, гетероатомы (N, O, S) и металлы (например, V, Ni и Fe) [8, 9]. Атомы азота в них существуют главным образом в составе пиридиновых и пиррольного колец или амидов [10], атомы кислорода – в составе карбоновых кислот, кетонов, простых и сложных эфиров и т. д. [11], атомы серы – тиофена, тиоэфиров, сульфоксидов и сульфидов металлов [12–14].

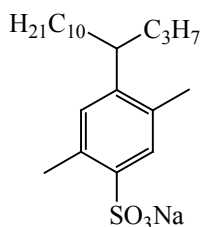


Рис. 1. Молекулярная структура ПАВ p-S14-4.

Структура и свойства асфальтенов вызывают большой интерес с момента их открытия в 1837 г. [15]. Одним из наиболее важных вопросов, обсуждаемых в настоящее время, является структура асфальтенов. В работе Sabbah H. и др. [16] было проведено исследование режимов разрушения шести различных асфальтенов в зависимости от энергии ионизирующего лазерного импульса; в результате было обнаружено, что доминирующим является островной тип структуры асфальтенов. В работе Morales [17] также сделан вывод, что в ходе исследований доминирующей была структура островного типа. Более того, авторы работы Liao и др. [18] при анализе структуры асфальтенов обнаружили, что в ней имеется множество микропористых структурных элементов, на которые не влияют толуол и другие растворители. По модели Йена Маллинза (Yen Mullins model) [19] количественно определили преобладающую молекулярную и коллоидную структуру асфальтенов в нефти и лабораторных растворителях: наиболее вероятная молекулярная масса асфальтенов составляет 750 г/моль с преобладанием островной молекулярной структуры. Стоит отметить, что структура асфальтенов, выделенных различными растворителями в разных физико-химических условиях, может быть различной, а получаемые асфальтены представляют собой смеси соединений, что и обуславливает разнообразие их строения. Однако до сих пор неизвестно, как структура асфальтенов влияет на величину коэффициента извлечения нефти (EOR). Поверхностное натяжение на границе раздела воды и нефти (IFT) является важным параметром для оценки эффективности вытеснения нефти при химическом заводнении [20, 21], поэтому в данной статье использовалось изменение значения IFT для выяснения влияния асфальтенов на характеристики границы раздела нефть–вода.

Чтобы исследовать взаимосвязь структуры асфальтенов и IFT на границе раздела нефти и воды, Р–А и Х–А были разделены на шесть субфракций. Данное исследование преследовало три основные цели:

- 1) выявление разницы в строении между перечисленными асфальтенами;
- 2) исследование структурных характеристики Р–А и Х–А;
- 3) выяснение влияния различных асфальтенов и субфракций на межфазные свойства нефти и воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В лаборатории было синтезировано поверхностно-активное вещество (ПАВ) 2,5-диметил-4-(4-додеканил)бензолсульфонат натрия (p-S14-4); его структура показана на рис. 1 [22–24]. Асфальтены были выделены из нефти месторождения Дацин (Китай). Трихлорметан, толуол, *n*-гексан, *n*-гептан и хлорид натрия (NaCl) были приобретены на Пекинском химическом заводе и использовались без дополнительной очистки; все реактивы были аналитически чистыми. Для приготовления смешанного раствора p-S14-4 и NaCl использовали деионизированную воду.

Разделение асфальтенов и их субфракций методом осаждения. Нефть месторождения Дацин содержит органические компоненты, имеющие различную растворимость в хлороформе, и не растворяющиеся в нем неорганические примеси. Именно поэтому для гарантированного удаления неорганических примесей перед разделением асфальтенов и был использован хлороформ. Затем асфальтены были извлечены методом разделения SARA (насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы, асфальтены) – сначала растворяли органические компоненты в *n*-гептане (массовое соотношение нефти и растворителя 1:40), затем полностью перемешивали и фильтровали. Нерастворимое вещество представляло собой *n*-гептановые асфальтены, которые отделяли и собирали до тех пор, пока их масса не составила 4.0 г. По этой методике также получали *n*-гексан-асфальтены до достижения массы 4.0 г. *n*-Гептан-асфальтены и *n*-гексан-асфальтены были обозначены как Р–А и Х–А соответственно.

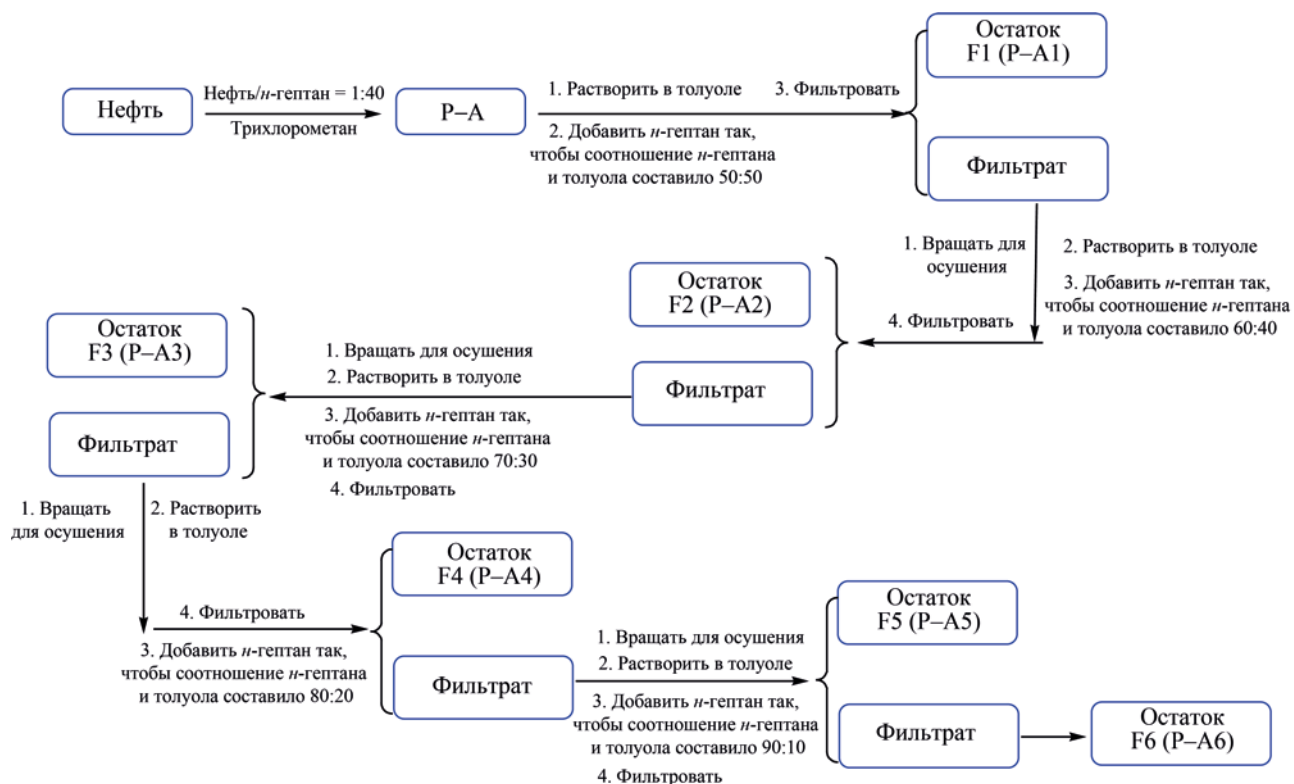


Рис. 2. Отделение субфракций асфальтенов методом осаждения в смешанных растворителях.

Смешанные растворители (толуол/*n*-гептан и толуол/*n*-гексан) использовали для разделения P-A и X-A на шесть субфракций асфальтенов соответственно. Процесс их отделения показан на рис. 2. В качестве примера возьмем отделение P-A: P-A растворяли в толуоле, а затем добавляли *n*-гептан (объемное соотношение толуол/*n*-гептан составляло 50/50). Смесь толуол/*n*-гептан/асфальтены тщательно перемешивали, выдерживали 15 мин, центрифугировали при 350 об/мин в течение 10 мин, сливали надосадочную жидкость и собирали осадок, представлявший собой субфракцию 1 *n*-гептан-асфальтенов. По этой методике последовательно получали субфракции 2, 3, 4 и 5 *n*-гептан-асфальтенов. Объемные соотношения толуол/*n*-гептан составляли 40/60, 30/70, 20/80 и 10/90. Соответствующие субфракции асфальтенов были обозначены как P-A1, P-A2, P-A3, P-A4 и P-A5. Наконец, оставшийся фильтрат центрифугировали и методом ротационного выпаривания получали субфракцию 6 *n*-гептан-асфальтенов, обозначен-

ную как P-A6. Отделение X-A проводили по этой же процедуре, причем субфракции X-A были обозначены как X-A1, X-A2, X-A3, X-A4, X-A5 и X-A6 соответственно.

Анализ методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье-анализ). ИК-Фурье-спектры записывали на спектрометре Nicolet iS5. Пробы готовили с бромидом калия KBr (массовое отношение KBr к асфальтенам составляло около 100:1). Спектральный анализ проводили в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Элементный анализ (ЭА). Содержание C, H, N и S определяли с помощью анализатора химических элементов CHNS (содержание O рассчитывали по разнице).

Гель-проникающая хроматография (ГПХ). Среднечисленную молекулярную массу (M_n) измеряли с помощью гель-проникающего хроматографа Waters 1515. В качестве подвижной фазы использовали тетрагидрофуран (ТГФ), скорость потока составляла 2 мкл/мин.

Таблица 1. Содержание Р–А и Х–А и их субфракций (мас. %)

Асфальтены	А	А1	А2	А3	А4	А5	А6
Х	2.29	5.05	1.25	5.93	7.79	12.38	67.60
Р	1.15	8.44	1.03	7.31	7.91	12.06	63.25

Синхронная флуоресцентная спектроскопия (СФС). Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) различных асфальтенов были охарактеризованы методом синхронной флуоресценции. Диапазон длин волн составлял 310–560 нм, а расстояние между длиной волны возбуждения и длиной волны испускания оставалось фиксированным – 20 нм. Растворы проб готовили с толуолом, концентрация составляла 5 мг/л.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Дифференциальную сканирующую калориметрию TA-Q100 использовали для анализа температуры стеклования (T_g) различных асфальтенов в атмосфере азота. Диапазон температур составлял от –70 до +190°C.

Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия (^1H ЯМР). Анализ асфальтенов и их субфракций методом ^1H ЯМР проводили на ЯМР-спектрометре Avance III-400MHz; в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ, в качестве внутреннего эталона – тетраметилсилан (ТМС).

Измерение динамического межфазного натяжения. 0.0150 г проб Х–А и Р–А и субфракций Р–А соответственно отвешивали в колбу для проб, после чего в нее добавляли 3 мл толуола и растворяли при перемешивании с получением раствора асфальтенов в толуоле с концентрацией 0.50 мас. %, который был весь использован как нефтяная фаза. В качестве водной фазы применяли деионизированный водный раствор, содержащий 1.00 мас. % NaCl и 0.10 мас. % ПАВ р-S14-4. В пробирку с водной фазой вводили нефтяную фазу (0.8 мкл), помещали куб в тензиометр поверхности раздела вращающейся капли JJ2000C для измерения IFT [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ содержания Р–А, Х–А и соответствующих им субфракций. Содержание асфальтенов и их субфракций представлено в табл. 1. В одних и тех же условиях содержание Х–А было больше,

чем Р–А: содержание Х–А составляло 2.29 мас. %, а Р–А – 1.15 мас. %. Это свидетельствует о том, что асфальтены, полученные при экстракции разными растворителями, различны. Х–А содержит нерастворимые в *n*-гексане, но растворимые в *n*-гептане компоненты. Так как между смолами и асфальтенами существует определенный переход, а смолы и переходные компоненты могут адсорбироваться на поверхности асфальтенов, то содержание Х–А, полученное в тех же условиях, больше, чем содержание Р–А.

Регулируя объемное соотношение *n*-гептана (*n*-гексана) и толуола, разделяли Р–А и Х–А на шесть субфракций соответственно. Как показано в табл. 1, независимо от Р–А или Х–А, субфракция А2 имела самое низкое содержание, а А6 – самое высокое. Этот результат можно объяснить тем, что субфракция А6, как оставшийся после разделения компонент, содержит большое количество смол, промежуточных компонентов перехода от смол к асфальтенам и низкомолекулярных асфальтенов. Наименьшее содержание субфракции А2 может быть связано с тем, что после первого извлечения асфальтенов смолы заполняют пустоты между агрегатами асфальтенов и увеличивается их растворимость, в результате чего в растворитель диффундирует большее количество асфальтенов. Содержание нерастворимых компонентов снижается.

ИК-Фурье-анализ. ИК-Фурье-спектры Х–А, Р–А и их субфракций очень похожи (см. рис. 3 и 4). Соответствующие спектральные пики показаны в табл. 2. По сравнению с другими субфракциями, Р–А2 имеет наибольшую характеристическую мощность пика при 1720 cm^{-1} (рис. 4а); Х–А2 имеет наибольшую мощность пика при том же волновом числе (рис. 4б). Это свидетельствует о том, что содержание групп С=О в А2 выше, чем в других субфракциях.

Чтобы сделать вывод о структурных характеристиках асфальтенов, надо в соответствии с

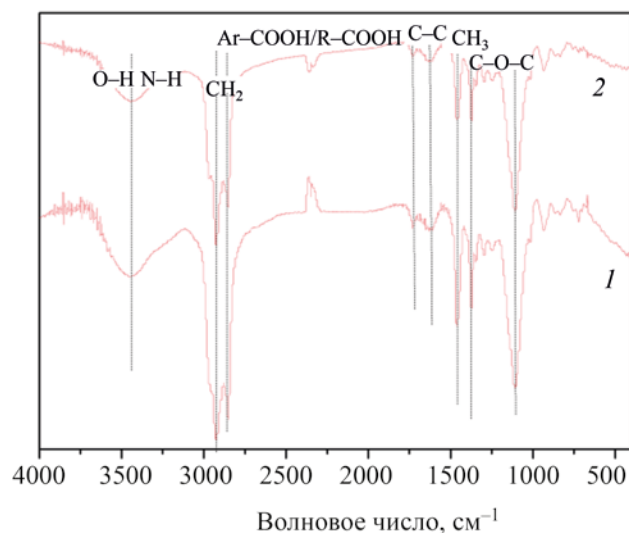
Таблица 2. Определение ИК-спектральных пиков

Функциональные группы	Волновое число, см ⁻¹
CH ₃ (симм. и асимм. валентные колебания)	2987, 2950
CH ₂ (симм. и асимм. валентные колебания)	2850, 2920
R-COO-R/Ar-COO-Ar	3400–3200
Кетон (валентные колебания групп C=O)	1735–1705
Альдегид (валентные колебания групп C=O)	1740–1730
Карбоновая кислота R-COOH или Ar-COOH (валентные колебания групп C=O)	1760 или 1720
Ароматическое кольцо (группа C=C)	1600
CH ₃ (симм. и асимм. деформационные колебания)	1460, 1380
Сложный эфир (C=O); эфир (C-O-C); ароматич. амин (Ar-N)	1280–1306
Ароматические эфиры	1110–1040
Алкил (CH ₂) _n , n ≥ 4	720

площадью пика поглощения ИК-спектра рассчитать различные индексы [26]. Индекс замещения 1 указывает на структуру полиароматических соединений с низкой конденсацией, в которых атом углерода в бензольном кольце имеет общий водород с другими структурами; индекс замещения 2 представляет структуру высококонденсированных полиароматических соединений, в которой атом углерода в бензольном кольце имеет три общих водорода с другими структурами. Если в составе асфальтенов преобладают высококонденсированные полиароматические соединения, то индекс замещения 2 больше, чем индекс замещения 1. При сравнении данных, приведенных на рис. 5, индекс замещения 2 у Р-А, Х-А и их субфракций был значительно больше, чем индекс замещения 1; это доказывает, что все Р-А, Х-А и их субфракции существуют в структурной форме высококонденсированных полиароматических соединений.

Более того, при сравнении индекса замещения 2 у Р-А и его субфракции (рис. 6а) было обнаружено, что индекс замещения 2 у Р-А2 был самым низким. Эти результаты показывают, что содержание высококонденсированных полиароматических соединений в данной субфракции относительно мало. По сравнению с иными субфракциями существует относительно небольшое количество структур бензола, в которых атомы углерода имеют 3 общих атома водорода с другими структурами. Эта структура имеет определенную связь со своим содержанием. Благодаря высокому содержанию низкоконденсированных полиароматических соединений

в структуре данной субфракции ее растворимость увеличилась, а содержание А2 осталось низким. Кроме того, как упоминалось ранее, Р-А2 имеет самое высокое содержание групп C=O и относительно большую полярность. Поэтому она отличается относительно высокой растворимостью в экстрагенте с относительно высокой полярностью (объемное соотношение толуол/гептан составляло 40/60), что также является причиной снижения содержания Р-А2. При сравнении индекса замещения 2 у Х-А и его субфракций (рис. 6б) индекс замещения 2 у Х-А1 оказался самым низким, а индекс у Х-А2 – относительно низким. Такой результат

**Рис. 3.** ИК-Фурье-спектры Р-А (1) и Х-А (2).

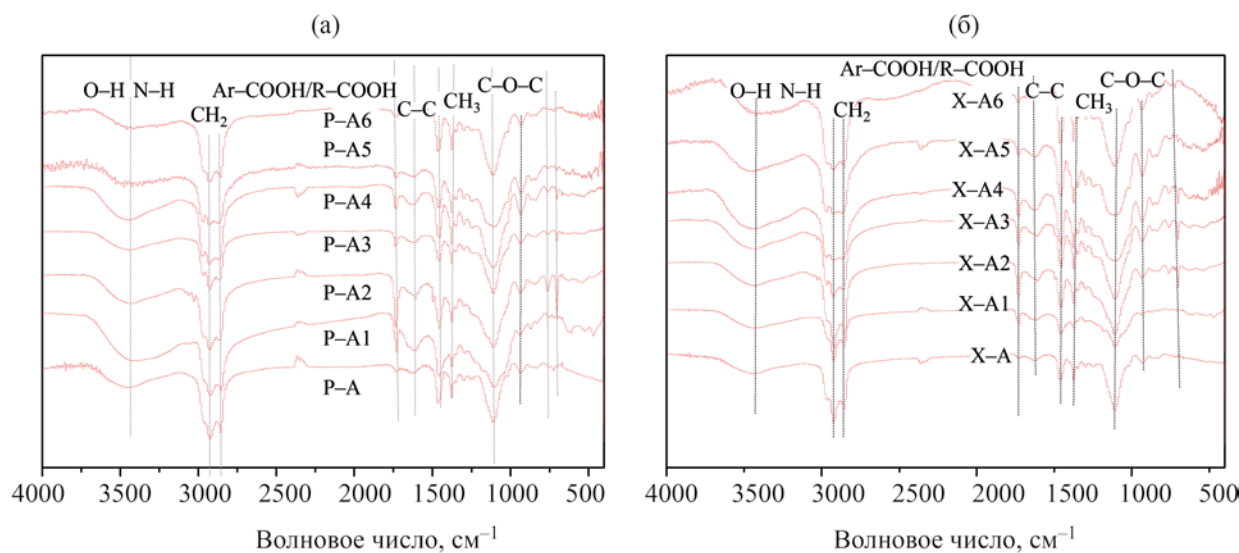


Рис. 4. ИК-Фурье-спектры: P-A и его субфракции (а); X-A и его субфракции (б).

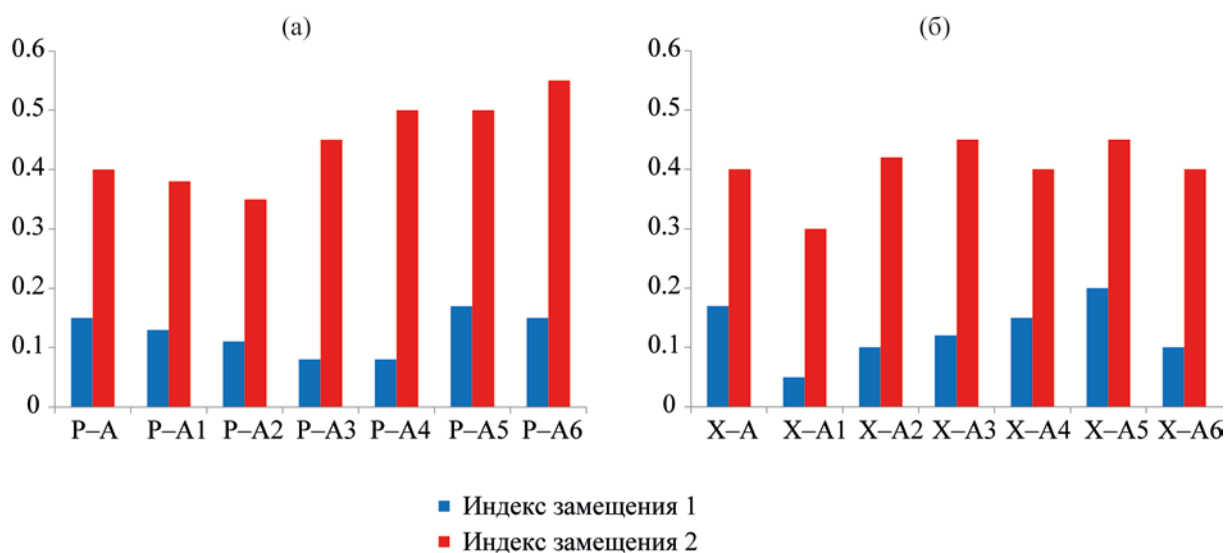


Рис. 5. Индексы замещения 1 и 2 у P-A и его субфракций (а), X-A и его субфракций (б).

может быть связан с тем, что X-A и его субфракции имеют промежуточные компоненты от X-A до P-A, а также с относительно высоким содержанием смол, в определенной степени изменяющих структуру асфальтенов, что влияет на результат сравнения их индексов.

Элементный анализ. Результаты элементного анализа P-A, X-A и их субфракций представлены в табл. 3. Было рассчитано массовое отношение

гетероатом/(C + H) различных асфальтенов [27]. Сравнение отношений гетероатом/углеводород субфракций P-A и X-A показано на рис. 7. Напротив, изменение $m(O)/m(C+H)$ было более очевидным. И для X-A, и для P-A значение $m(O)/m(C+H)$ у A1 было самым высоким, а у A6 – самым низким. По-видимому, полярность A1 самая высокая, а полярность A6 – самая низкая. Однако это утверждение имеет некоторые ограничения, так как полярность асфальтенов не определяется полностью

Таблица 3. Элементный анализ асфальтенов Р-А, Х-А и их субфракций

Асфальтены и их субфракции	С, %	Н, %	Н, %	С, %	О, %	Атомное отношение Н/С
Р-А	71.88	10.49	0.40	3.53	13.70	1.75
Р-А1	61.72	9.29	0.87	2.41	25.71	1.81
Р-А2	68.47	9.44	0.59	1.87	19.63	1.65
Р-А3	66.09	10.09	0.49	1.97	21.36	1.83
Р-А4	69.36	11.03	0.92	1.95	16.75	1.91
Р-А5	63.03	10.04	2.71	1.86	22.36	1.91
Р-А6	68.66	12.89	6.08	2.88	9.49	2.25
Х-А	67.32	10.18	0.76	4.47	17.27	1.81
Х-А1	58.46	8.80	1.46	2.63	28.66	1.81
Х-А2	68.73	9.80	0.78	2.00	18.70	1.71
Х-А3	67.04	10.34	1.39	2.16	19.08	1.85
Х-А4	65.67	9.99	2.23	1.99	20.11	1.83
Х-А5	62.36	10.23	2.09	1.69	23.63	1.97
Х-А6	72.93	11.94	1.02	3.14	10.96	1.97

содержанием гетероатомов, большое влияние на их полярность оказывает структура асфальтенов. Следовательно, хотя содержание гетероатома в А1 самое большое, полярность А1 может не быть самой высокой. За основу лучше брать содержание групп С=О, т. е. А2 – субфракция высшей полярности.

Среднечисленная молекулярная масса асфальтенов Р-А, Х-А и их субфракций. В табл. 4 приведены значения M_n для Р-А, Х-А и их субфракций. Было обнаружено, что значения M_n у

Х-А, Р-А и соответствующих им субфракций близки друг к другу. Когда А3 и А6 не учитывались, порядок M_n между Х-А и Р-А был следующим: А4 > А5 > А > А2 > А1. Эти результаты показывают, что молекулярный размер субфракции А4 относительно велик, что может быть связано с рыхлой структурой ее молекул асфальтенов, позволяющей смолам и другим небольшим молекулам асфальтенов внедряться в нее, образуя, таким образом, агрегаты большого размера, что приводит к относительно

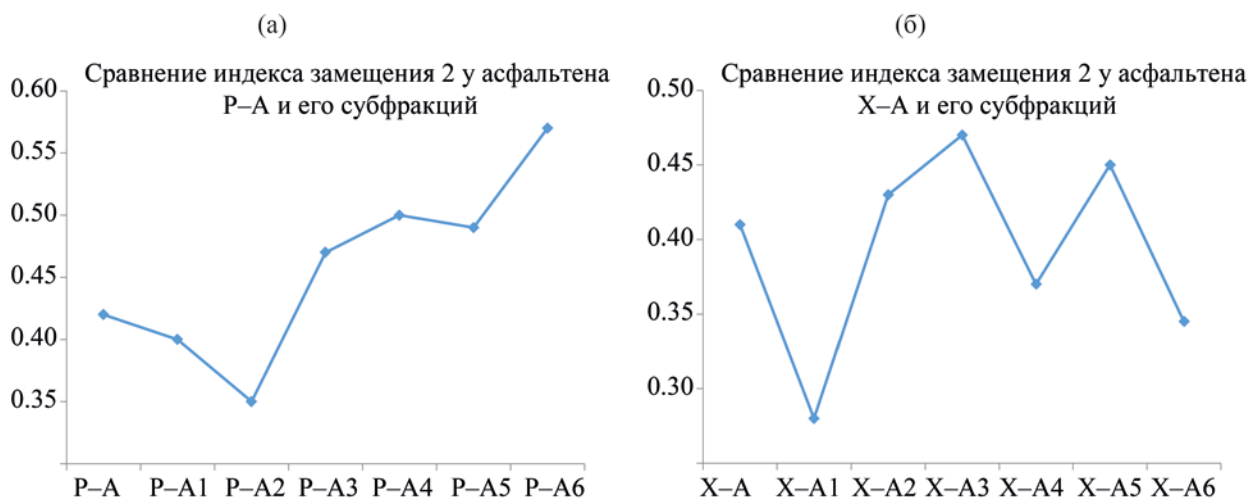


Рис. 6. Сравнение индекса замещения 2 у асфальтенов и их субфракций: Р-А и его субфракции (а); Х-А и его субфракции (б).

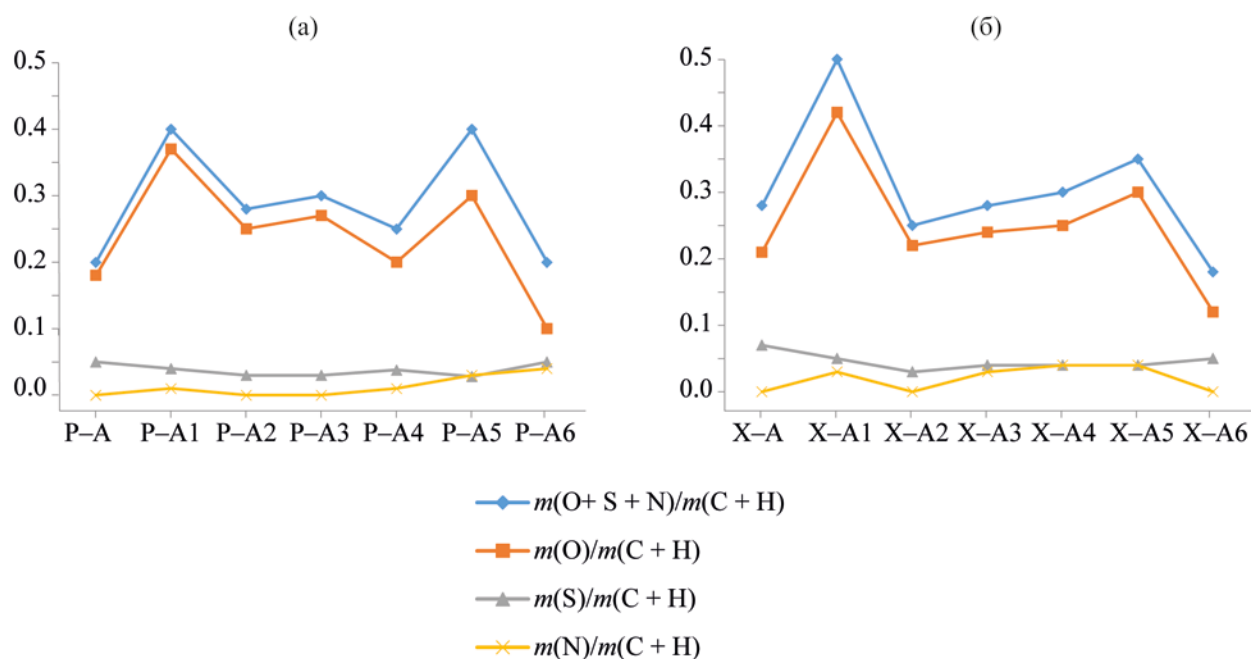


Рис. 7. Отношения гетероатом/углеводород $N/(C+H)$, $S/(C+H)$, $(O+S+N)/(C+H)$ и $O/(C+H)$ у P-A (а), X-A (б) и их субфракций.

высокому значению M_n . Меньший размер молекул субфракций A1 и A2 может быть связан с компактной структурой их молекул асфальтенов, что затрудняет внедрение в них смол и других небольших молекул асфальтенов, приводя к относительно небольшому значению M_n у A1 и A2. Такая компактная структура является основной причиной их низкой растворимости в толуоле. Однако субфракции A3 и A6 имели по два значения M_n ; это связано с тем, что асфальтены представляют собой смесь, определяемую ее растворимостью. Следовательно, при измерении M_n будет происходить раздвоение пика.

Сравнение полициклических ароматических углеводородов в асфальтенах P-A, X-A и их

субфракциях. По характерному положению пика синхронной флуоресценции известных ароматических соединений можно классифицировать число циклов ароматических углеводородов [28].

Как показано на рис. 8, асфальтены P-A, X-A и их субфракции имеют пики поглощения при 380, 400 и 435 нм, причем максимальный пик поглощения приходится на 380 нм. Следовательно, предполагается, что и в P-A, и в X-A преобладают вязкие циклические ароматические углеводороды, содержащие три ароматических кольца, в то же время существует небольшое количество вязких циклических ароматических углеводородов с пятью или более кольцами. Из-за низкой растворимости субфракций A1 и A2 в толуоле не удалось измерить

Таблица 4. Среднечисленные молекулярные массы P-A, X-A и их субфракций

Асфальтены и их субфракции	M_n	Асфальтены и их субфракции	M_n
P-A	2630	X-A	3811
P-A1	2126	X-A1	2001
P-A2	2180	X-A2	2202
P-A3	18527/1760	X-A3	18664/2180
P-A4	12163	X-A4	12893
P-A5	9328	X-A5	9326
P-A6	7375/1456	X-A6	7462/1514

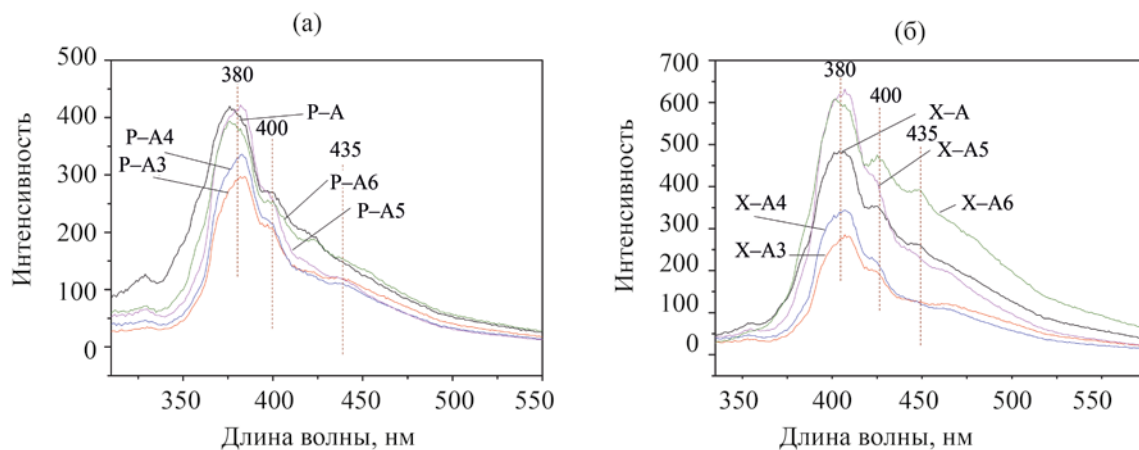


Рис. 8. Спектр синхронной флуоресценции асфальтенов P-A (а), X-A (б) и их субфракций.

их пики поглощения, что оказало определенное влияние на данное исследование.

Сравнение температур стеклования различных асфальтенов. Чтобы лучше понять различие структуры и характеристик X-A и P-A, была измерена температура стеклования T_g двух асфальтенов с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Как показано на рис. 9, T_g у P-A составляла 45, 160 и 173°C, тогда как T_g у X-A – 13 и 45°C соответственно. Эти результаты показывают, что P-A является более жестким, а X-A более гибким. Это связано с тем, что X-A смешивается с бóльшим количеством смол и некоторыми компонентами, переходящими из смол в асфальтены, которые оказывают определенное адсорбционное и диспергирующее действие на асфальтены и разрушают плотную структуру между ними, что приводит к высокой гибкости X-A. Однако из-за отсутствия адсорбции и диспергирования смол и переходных компонентов асфальтен P-A имеет устойчивые внутренние химические связи, поэтому его структура компактная и жесткая.

^1H ЯМР-анализ асфальтенов P-A и X-A. Как показано на рис. 10, спектры водорода ЯМР асфальтенов X-A и P-A аналогичны, и можно выделить четыре разновидности водорода, интерпретация которых представлена в табл. 5. Интегрируя площадь пика поглощения каждого компонента с помощью программного обеспечения MestreNova, можно рассчитать содержание четырех разновидностей водорода (табл. 6).

Структуры асфальтенов P-A и X-A. Для упрощенного определения структур асфальтенов P-A и X-A использовали усовершенствованный метод В-Л, параметры структур показаны в табл. 7. По значению параметра N_{AU}/C_A (все значения у X-A и P-A были больше 0.5) видно, что оба асфальтена, X-A и P-A, являются ката-конденсационными [24], а степень конденсации у X-A была явно больше, чем у P-A. Число n в молекулах X-A значительно больше, чем в молекулах P-A, что свидетельствует об определенной закономерности расположения атомов углерода в структуре X-A, и эта закономерность сильнее, чем у P-A. Кроме того, значения C_p , C_N , R_N и R_T у X-A были больше, чем у P-A, а зна-

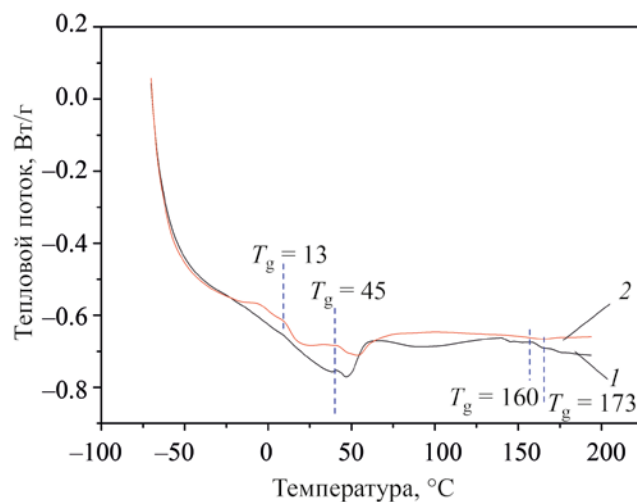


Рис. 9. Кривые температуры стеклования асфальтенов P-A (1) и X-A (2).

Таблица 5. Интерпретация ^1H ЯМР-спектров асфальтенов X–A (слева) и P–A (справа)

H	δ , ppm	H	δ , ppm
H_Δ	6.0–9.0	H_β	1.0–2.0
H_α	2.0–4.0	H_γ	0.5–1.0

Примечание. H_Δ – водород, связанный непосредственно с ароматическим углеродом; H_α – водород, присоединенный к α -углероду ароматического кольца; H_β – водород, присоединенный к β -углероду ароматического кольца, и водород в группах CH_2 и CH , не связанный с β -углеродом; H_γ – водород в группах CH_3 в γ -положении ароматического кольца и вне γ -положения.

Таблица 6. Содержание четырех разновидностей водорода (%) в асфальтенах P–A и X–A

Асфальтены	H_Δ	H_α	H_β	H_γ
P–A	5.04	11.92	77.42	5.62
X–A	11.11	22.22	59.26	7.41

чения L , $n_{\text{ДВ}}$ и R_Δ – меньше, чем у P–A. Значения этих параметров дополнительно иллюстрируют, что существует определенная разница в структуре асфальтенов X–A и P–A. По данным параметрам можно сделать вывод, что X–A представляет собой разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации с регулярным расположением, короткими алкильными цепями, низкой жесткостью и большим количеством нафтеновых колец. P–A представляет собой разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации, плохой регулярностью расположения, длинными алкильными цепями, большой жестко-

стью, большим количеством ароматических колец, но чуть меньшей степенью конденсации, чем X–A.

Влияние асфальтенов на поверхностное натяжение на границе между нефтью и водой. На рис. 11а показан результат сравнения влияния асфальтенов X–A и P–A на ИФТ на границе раздела нефти и воды. Значения ИФТ раствора X–A в толуоле и раствора P–A в толуоле, используемых в качестве нефтяной фазы, были меньше, чем у чистого толуола. Это свидетельствует о том, что введение нефтяных фаз X–A и P–A может уменьшить различие свойств нефти и воды и снизить ИФТ на границе раздела нефти и воды. Значение ИФТ у X–A было

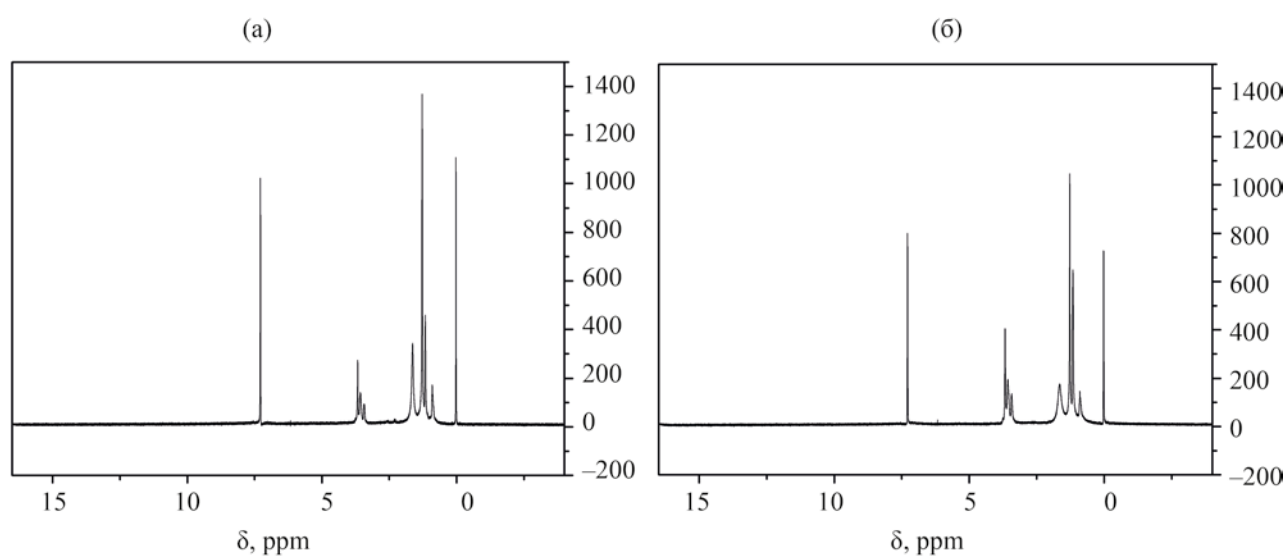
**Рис. 10.** ^1H ЯМР-спектры асфальтенов P–A (а) и X–A (б).

Таблица 7. Средние структурные параметры асфальтенов Р–А и Х–А

Параметры	Р–А	Х–А
H_{AU}/C_A	1.15	5.56
C_T	157.5	213.8
H_T	275.9	388
R_A	6.13	4.40
R_T	7.30	11.00
R_N	4.62	6.60
C_N	1.17	26.38
C_P	126.31	167.81
n	5.74	33.24
usw	45.82	114.65
$N(CH_3)$	32.63	73.46
L	4.27	2.86
n_{DB}	13.25	9.80

Примечание. H_{AU}/C_A представляют собой параметры конденсации системы ароматических колец, C_T – общее число атомов углерода, H_T – общее число атомов водорода, R_A – число ароматических колец, R_T – общее число колец, R_N – число нафтеновых колец, C_N – число атомов углерода нафтена, C_P – число атомов углерода алкила, n – число структурных элементов, usw – относительная молекулярная масса структурных элементов (г/моль), $N(CH_3)$ – число алкильных цепей, L – средняя длина цепи, n_{DB} – число двойных связей в молекуле.

ниже, чем у Р–А, поэтому можно предположить, что Х–А обладает более сильной способностью уменьшать различие свойств нефти и воды. Это может быть связано с тем, что помимо содержания ас-

фальтена Р–А, он также смешивается с компонентами асфальтена Х–А, растворимыми в *n*-гептане, но нерастворимыми в *n*-гексане. Эти компоненты имеют определенную полярность, что делает общую полярность Х–А больше, чем Р–А.

Влияние субфракции Р–А на ИФТ на границе раздела нефти и воды показано на рис. 11б. Порядок равновесного межфазного натяжения (IFT_{eq}) был следующим: $A2 < A1 < A3 < A4 < A5 < \text{толуол} < A6$. Это означает, что субфракция А2 имеет самую сильную, а субфракция А6 – худшую способность снижать ИФТ на границе раздела нефти и воды. Это связано с наибольшим содержанием групп С=О у субфракции А2, что заставляет ее образовывать прочную водородную связь с водой на границе раздела, значительно уменьшая разницу между нефтью и водой. Субфракция А6 состоит из множества мелких молекул асфальтенов. Ее полярность относительно мала, а взаимодействие между молекулами асфальтенов и водой невелико, поэтому изменить ИФТ непросто.

Таким образом, в данной работе *n*-гексан-асфальтены (Х–А) и *n*-гептан-асфальтены (Р–А) были отделены и собраны из нефти месторождения Дацин с помощью *n*-гексана и *n*-гептана соответственно. Два асфальтена были разделены на шесть субфракций (А1–А6) с помощью смешанного растворителя (толуол/*n*-гексан или *n*-гептан). Были изучены различия между Х–А и Р–А и сопоставлены различия

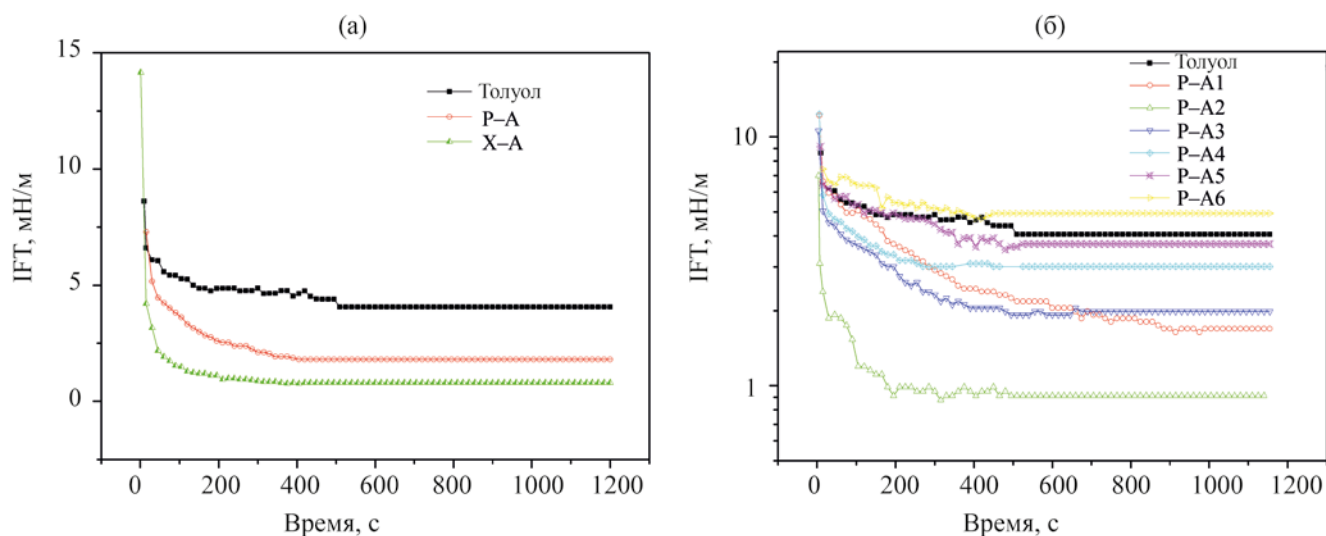


Рис. 11. Влияние асфальтенов на поверхностное натяжение на границе раздела нефть–вода: Р–А и Х–А (а), субфракции Р–А (б).

между субфракциями. Оценено влияние X–A, P–A и субфракций P–A на поверхностное натяжение на границе раздела воды и нефти (IFT). Результаты показали, что асфальтены X–A и P–A аналогичны по составу, содержанию элементов, функциональным группам и полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ). Однако X–A смешивается с нерастворимыми в *n*-гексане, но растворимыми в *n*-гептане компонентами (смолами и переходными компонентами от смол к асфальтенам), содержание X–A (2.29%) больше, чем содержание P–A (1.15%), а полярность X–A больше, чем полярность P–A. Способность X–A уменьшать IFT была сильнее, чем у P–A. Для субфракций, будь то X–A или P–A, содержание A6 было самым высоким (63.25%/67.60%), а содержание A2 – самым низким (1.03%/1.25%). Субфракция A2, как наиболее сильная, способна снижать IFT на границе раздела нефти и воды благодаря самому высокому содержанию групп C=O и наибольшей полярности. Кроме того, структуры асфальтенов X–A и P–A были определены простым предположением с использованием усовершенствованного метода В–L. Оба асфальтена, P–A и X–A, являются ката-конденсированными и представляют собой в основном трициклические ароматические соединения. X–A — разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации, регулярным расположением боковых цепей, короткими алкильными цепями, низкой жесткостью и большим количеством нефтяных колец. P–A – разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации с плохой регулярностью расположения, длинными алкильными цепями, большой жесткостью, большим количеством ароматических колец, но чуть меньшей степенью конденсации, чем у X–A.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы не получили поддержки ни от одной организации при выполнении представленной работы.

ЗАЯВЛЕНИЕ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Yuwen Wang: концептуализация, методология, программное обеспечение, исследование, написание оригинала статьи. Tiexin Cheng: проверка. Guangdong Zhou: концептуализация, методология, ресурсы, написание отзыва и редактирование.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Yuwen Wang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5659-9444>

Tiexin Cheng, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5614-1297>

Guangdong Zhou, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6003-6214>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rane J.P., Harbottle D., Pauchard V., Couzis A., Banerjee S. Adsorption kinetics of asphaltenes at the oil-water interface and nanoaggregation in the bulk // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 9986–9995. <https://doi.org/10.1021/la301423c>
2. Langevin D., Argillier J.F. Interfacial behavior of asphaltenes // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 233. P. 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005>
3. Liu J., Zhao Y.P., Ren S. Molecular dynamics simulation of self-aggregation of asphaltenes at an oil/water interface: Formation and destruction of the asphaltene protective film // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1233–1242. <https://doi.org/10.1021/ef5019737>
4. Horvath-Szabo G., Masliyah J.H., Elliott J.A.W., Yarranton H.W., Czarnecki J. Adsorption isotherms of associating asphaltenes at oil/water interfaces based on the dependence of interfacial tension on solvent activity // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 283. P. 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.174>
5. Sheu E. Petroleum asphaltene – properties, characterization, and issues // *Energy Fuels*. 2002. V. 16. P. 74–82. <https://doi.org/10.1021/ef010160b>
6. Groenzin H., Mullins O.C. Asphaltene molecular size and structure // *Phys. Chem. A*. 1999. V. 103. P. 11237–11245. <https://doi.org/10.1021/jp992609w>
7. Eyssautier J., Levitz P., Espinat D., Jestin J., Gummel J., Grillo I., Barré L. Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and X-ray scattering // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. P. 6827–6837. <https://doi.org/10.1021/jp111468d>
8. Kuznicki T., Masliyah J.H., Bhattacharjee S. Aggregation and partitioning of model asphaltenes at toluene-water interfaces: Molecular dynamics simulations // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. P. 5027–5035. <https://doi.org/10.1021/ef9004576>
9. Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., Van Elp J., George S.J., Chen J., Cramer S.P. Determination of the nitrogen

- chemical structures in petroleum asphaltene using XANES spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 252–258. <https://doi.org/10.1021/ja00054a036>
10. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltene of light and heavy oils: Their composition and structure // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 7971–7982. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
 11. Liu P., Shi Q., Chung K.H., Zhang Y.H., Pan N., Zhao S.Q., Xu C.M. Molecular characterization of sulfur compounds in Venezuela crude oil and its SARA fractions by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 5089–5096. <https://doi.org/10.1021/ef100904k>
 12. Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., Ralston C.Y., Sellis D., Pareis C. Determination of sulfur species in asphaltene, resin, and oil fractions of crude oils // *Appl. Spectrosc.* 1998. V. 52. P. 1522–1525. <https://doi.org/10.1366/0003702981943220>
 13. Greenfield M.L., Byrne M., Mitra-Kirtley S., Kercher E.M., Bolin T.B., Wu T.P., Craddock P.R., Bake K.D., Pomerantz A.E. XANES measurements of sulfur chemistry during asphalt oxidation // *Fuel*. 2015. V. 162. P. 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.074>
 14. Chacon-Patino M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P. Advances in asphaltene petroleomics. Part 1: Asphaltene are composed of abundant island and archipelago structural motifs // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 13509–13518. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
 15. Boussingault J.B. Mémoire sur l'influence des défrichements dans la diminution des cours d'eau // *Annali di Chimica*. 1837. V. 64. P. 113–141.
 16. Sabbah H., Morrow A.L., Pomerantz A.E., Zare R.N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltene // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1597–1604. <https://doi.org/10.1021/ef101522w>
 17. Ruiz-Morales Y., Miranda-Olvera A.D., Portales-Martinez B., Dominguez J.M. Experimental and theoretical approach to determine the average asphaltene structure of a crude oil from the Golden Lane (Faja de Oro) of Mexico // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 7985–8006. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00593>
 18. Liao Z.W., Zhou H.G., Gracia A., Chrostowska A., Creux P., Geng A. Adsorption/occlusion characteristics of asphaltene: Some implication for asphaltene structural features // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. P. 180–186. <https://doi.org/10.1021/ef049868r>
 19. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Morales Y.R., Mostowfi F., Mcfarlane R., Goual L., Lepkovicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J., Zare R.N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
 20. Zhao R.H., Huang H.Y., Dong L.F., Zhang L., Zhang L., Zhao S. Effect of Shengli crude oil active fractions on oil-water interfacial tension of the system of alkylbenzene sulfonate solution and the active fraction // *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*. 2012. V. 5. P. 827–833. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2012.05.019>
 21. Yang L., Li Q.Q., Tian Y.C. Effect of oil property on the formation of super low interfacial tension from ASP system // *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*. 2000. V. 19. P. 37–39. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3754.2000.02.013>
 22. Zhao C.M., Zhang L., Wang Y., Cheng T.X., Yang W.S., Zhou G.D. Synthesis and interfacial tensions of sodium *p*-dimethyl dodecylbenzene sulfonates // *Tenside Surf. Det.* 2018. V. 55. P. 317–324. <https://doi.org/10.3139/113.110569>
 23. Wang Y., Zhao C.M., Jiang Y.L., Jia X.M., Cheng T.X., Zhou G.D. The effects of electrolyte anions on lowering the interfacial tension of oil/alkylbenzene sulfonates solution // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 728. P. 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.013>
 24. Jiang Y. L., Zhao C.M., Wang Y., Cheng T.X., Zhou G.D. Interfacial properties of sodium para-dimethyl alkylbenzene sulfonate in the presence of monovalent metal counterions at the oil-water interface // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2019. V. 41. № 6. P. 809–816. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1612249>
 25. Jia X.M., Cheng T.X., Zhou G.D. Synergism between asphaltene and its subfractions and alkylbenzene sulfonate solutions in lowering dynamic interfacial tensions // *Chemical J. of Chinese Universities*, 2020, V. 41. № 7. P. 1631–1637. <http://doi.org/10.7503/cjcu20200099>
 26. Asemani M., Rabbani A.R. Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples // *Geosci. J.* 2016. V. 20. P. 273–283. <https://doi.org/10.1007/s12303-015-0042-1>
 27. Venkataraman P., Zygourakis K., Chapman W.G., Wellington S.L., Shammai M. Molecular insights into glass transition in condensed core asphaltene // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 1182–1192. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02322>
 28. Michels R., Langlois E., Ruau O., Mansuy L., Elie M., Landais P. Evolution of asphaltene during artificial maturation: A record of the chemical processes // *Energy Fuels*. 1996. V. 10. P. 39–48. <https://doi.org/10.1021/ef9501410>