УДК 544.169

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ НА СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ПРИМЕРЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ДВУХ ОБРАЗЦОВ ГУДРОНОВ

© 2021 г. Д. И. Панюкова¹, Р. Н. Магомедов^{1,*}, Е. Ю. Савонина¹, Т. А. Марютина¹

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, 119991 Россия *E-mail: tetrationat@rambler.ru

> Поступила в редакцию 22 мая 2020 г. После доработки 31 августа 2020 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

С использованием комплекса методов анализа [элементный анализ С, H, N, S и O, рентгеноструктурный анализ (PCA), ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI-TOF и MC-ИСП] определены элементный состав и усредненные молекулярные и структурные параметры асфальтенов, выделенных из образцов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и вакуумных нефтяных остатков (гудронов) двух различных нефтеперерабатывающих заводов РФ. Выявлено отличие в размерах наноагрегатов асфальтенов тяжелой нефти и гудронов, а также дана оценка влияния состава и молекулярной структуры асфальтенов на состав и свойства исследуемых образцов тяжелого нефтяного сырья.

Ключевые слова: тяжелое нефтяное сырье, тяжелая нефть, нефтяные остатки, асфальтены, молекулярная структура асфальтенов

DOI: 10.31857/S0028242121030047

В связи с истощением запасов легких нефтей и возрастающим потреблением дистиллятных нефтепродуктов в процессы нефтепереработки все в в большей степени вовлекается низкокачественное тяжелое нефтяное сырье (THC) (высоковязкие нефти, природные битумы, нефтяные остатки), характеризующееся высоким содержанием ароматических углеводородов, смол и асфальтенов [1]. Среди групповых компонентов нефтяных дисперсных систем (НДС) асфальтены отличаются наиболее сложным составом (гетероатомы, коксовый остаток, металлы – преимущественно V и Ni), обуславливающим разнообразие их свойств [1–4].

В настоящее время для описания молекулярной структуры асфальтенов предложено две основные модели: «континент» и «архипелаг» [2, 5–8]. Наиболее совершенная модель для описания молекулярных характеристик предложена Маллинсом – «Модифицированная модель Йена» [7]. Фундаментом модели является «континентальная»

молекула, как наиболее стабильная и часто встречающаяся в составе асфальтенов. В соответствии с этой моделью молекула асфальтенов содержит центральный полициклический ароматический фрагмент (ПАФ), окруженный боковыми алкильными заместителями. Молекула «континент» состоит из объемного ПАФ (7-8 колец) и коротких периферийных заместителей длиной в 5-6 атомов углерода. Модель же «архипелаг», напротив, характеризуется небольшим ПАФ (5-7 колец) и длинными алкильными заместителями (более 6 атомов углерода). Из-за особенностей состава ПАФ является основным центром межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, который предопределяет основное свойство асфальтенов - способность к ассоциации [6, 8, 9]. Благодаря этому свойству, асфальтены в нефтяном сырье формируют наноагрегаты и кластеры, оказывающие влияние на характеристики НДС. Таким образом, асфальтеновые ассоциаты в зависимости от размера способны стабилизировать водонефтяные эмульсии [3, 4], дестабилизировать НДС [4, 5] и т.д.

Известно, что реологические и физико-химические свойства НДС зависят не только от концентрации, но и молекулярной и коллоидной структуры асфальтенов [5, 10–12], потребность в изучении которой возрастает в связи с необходимостью разработки новых и усовершенствования применяемых технологий добычи и переработки ТНС. Особую актуальность приобретает определение структурных особенностей асфальтенов ТНС и поиск взаимосвязи структура–свойства.

В настоящей работе проведено определение состава и молекулярной структуры асфальтенов, выделенных из образцов тяжелой нефти и двух вакуумных нефтяных остатков (гудронов). С помощью комплекса физико-химических методов анализа рассчитаны усредненные молекулярные структурно-групповые и геометрические параметры образующихся упаковок асфальтенов. Выявлены особенности строения асфальтенов выбранных образцов ТНС и проведена оценка влияния их состава и структурной организации на свойства исходных нефтяных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ Материалы

В качестве исходных нефтяных образцов были исследованы: тяжелая нефть Ашальчинского месторождения (HT); два вакуумных нефтяных остатка (гудрона), являющихся продуктами блоков атмосферно-вакуумной трубчатки (АВТ) на нефтеперерабатывающих предприятиях (НПЗ) АО «ТАНЕКО» (Г1) и ООО «Лукойл-Ухтанефтепереработка» (Г2). Тяжелая нефть данного месторождения, несмотря на относительно невысокую концентрацию асфальтенов, содержит большое количество тяжелых металлов и серы, что представляло интерес с точки зрения изучения состава и структуры асфальтенов образца НТ и их сопоставления с асфальтенами гудронов, вырабатываемых на НПЗ. В свою очередь, образцы гудронов Г1 и Г2 были выбраны из соображений существенного различия как микроэлементного и элементного состава, так и физических свойств, имея при этом сопоставимое содержание асфальтенов и групповой химический состав.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Выделенным образцам асфальтенов были присвоены условные обозначения А-НТ, А-Г1 и А-Г2, соответственно.

Анализ нефтяных образцов

Методы анализа состава и свойств исходных образцов ТНС. Содержание асфальтенов. Осаждение асфальтенов и определение их массовой доли в составе образцов ТНС проводилось согласно ASTM D 6560 (IP 143) [13].

Плотность. Определение плотности образца НТ проводили в соответствии с ASTM D 5002 на автоматическом измерителе плотности DA-500; плотность образцов Г1 и Г2 определяли пикнометрическим методом в соответствии со стандартной методикой ГОСТ 32183-2013.

Температура размягчения. Измерение температуры размягчения методом «кольцо и шар» выполнено по ГОСТ 33142-2014 для образцов Г1 и Г2; стандартная методика не распространяется на нефти.

Динамическая вязкость. Динамическую вязкость образцов THC определяли на ротационном вискозиметре Brookfield DV2TRV в соответствии с методическими указаниями к вискозиметру. Определение вязкости нефти и гудронов проводили при температурах 20 и 100°С, соответственно. Температура в 100°С была выбрана в качестве оптимума для гудронов, т.к. при этом оба образца достигали текучего состояния. При погружении шпинделя в емкость с гудроном в этих условиях он свободно подвергался перемешиванию, нагревание не сопровождалось выделением летучих соединений.

Содержание микроэлементов (V, Ni). Содержание наиболее распространенных в составе ТНС металлов (V, Ni) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) на масс-спектрометре Agilent 7900 в соответствии с ASTM D 5708 после предварительной подготовки образцов к анализу по методике ASTM D 7876.

Содержание серы. Определение концентрации серы в образцах проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе Спектроскан SL в соответствии с ГОСТ 32139-2013.

Коксовый остаток. Массовую долю коксового остатка ТНС определяли по методу Конрадсона на автоматическом анализаторе коксового остатка ACR-6 согласно ASTM D 189 [14].

Групповой состав. Изучение группового химического состава проводили методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ТСХ-ПИД) в соответствии с методикой стандарта IP 469 на анализаторе Iatroscan MK-6S [15]. Стандарт позволяет определить четыре группы углеводородов: насыщенные, ароматические, полярные I и полярные II. Согласно стандарту IP 469 полярные I – полярные соединения с низкой молекулярной массой, содержащие азот, серу, кислород (например, бензохинолины, карбоновые кислоты, фенолы, металлопорфирины); полярные II – полярные соединения с высокой молекулярной массой, этот класс соединений аналогичен, но не идентичен асфальтенам, нерастворимым в н-гептане и определяемым по стандартным методикам IP 143/ASTM D 6560 [13].

Методы анализа выделенных образцов асфальтенов

Элементный анализ. Определение концентрации элементов в выделенных асфальтенах проводили методом Прегла–Думоса путем динамического сжигания пробы в присутствии чистого кислорода с последующим разделением на хроматографической колонке образующихся газов: CO₂, N₂, H₂O, SO₂ [16]. Анализ проводили на элементном анализаторе Thermo Scientific Flash EA-2000.

Содержание микроэлементов (V, Ni). Содержание V и Ni в составе асфальтенов определяли аналогично пункту по определению содержания данных металлов в составе исходных образцов THC.

Средняя молекулярная масса. Средние молекулярные массы (MM) асфальтенов определяли методом масс-спектрометрии с лазернодесорбционной ионизацией с времяпролетным масс-анализатором (MALDI-TOF) на масс-спектрометре Bruker Autoflex Speed, оснащенном твердотельным УФ-лазером с длиной волны $\lambda = 355$ нм, в линейном режиме и с регистрацией положительных однозарядных ионов (диапазон регистрируемых масс 500-5000 Да). В качестве матрицы использовали раствор 2,5-дигидроксибензойной кислоты в дихлорметане (30 мг/мл). Растворы матрицы и аналитов (2 мг/мл в толуоле) наносили на подложку последовательно после высыхания в порядке матрица-аналит-матрица. Значения средних ММ оценены по расположению экстремума на масс-спектрах.

ЯМР-спектроскопия. ¹Н и ¹³С *ЯМР-спектры* асфальтенов записаны с использованием спектрометра Bruker Avance III HD 500, оснащенного криодатчиком повышенной чувствительности Bruker Prodigy CPBBOH&F. Рабочие частоты ЯМР-спектрометра: 500.13 МГц для ¹Н и 125.76 МГц для ¹³С, соответственно. Растворы образцов асфальтенов (3.5 мас. %) готовили в дейтеробензоле (99.9%); тетраметилсилан (99.6%) использовали в качестве внутреннего стандарта. Полученные растворы выдерживали 12 ч. После записи спектров проводили интегрирование в пределах границ химических сдвигов, характерных для асфальтенов, рассчитывали структурно-групповые параметры молекул асфальтенов с использованием комплекса методов (ЯМР-спектроскопия, элементный анализ, масс-спектрометрия) [5, 17–19].

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Рентгеновские дифрактограммы асфальтенов получали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200, оснащенном вращающимся медным анодом (длина волны излучения $\lambda = 1.542$ Å), горизонтальным гониометром фирмы Rigaku D/MAX-b, фокусирующим графитовым кристаллом-монохроматором и сцинтилляционным детектором. Регистрацию дифрактограмм осуществляли в геометрии Брэгга-Брентано в режиме непрерывного θ -2 θ сканирования в угловом диапазоне 5°-90° по 20, шагом сканирования 0.04° и скоростью 2°/мин. Полученные дифрактограммы сглаживали, проволили деконволюцию с выявлением характерных дифракционных максимумов для асфальтеновых структур, рассчитывали геометрические параметры афальтеновых наноагрегатов [17-22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ Характеристика ТНС

Состав и свойства исследуемых образцов ТНС представлены в табл. 1.

Как и ожидалось, образцы нефтяных остатков по сравнению с образцом нефти характеризуются более высоким содержанием асфальтенов и полярных смолисто-асфальтеновых веществ (полярные соединения I и II). Асфальтены – наиболее тяжелые и высокомолекулярные компоненты НДС, обладающие наибольшей ароматичностью, что обуславливает существенные различия плотности и

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ

Параметр	Единицы измерения	HT	Г1	Г2
Содержание асфальтенов, А	мас. %	3.6	6.8	8.5
Температура размягчения, <i>Т</i> р	°C	—	38.0	54.0
Плотность, р	кг/м ³	965.6	1007.0	1014.0
Динамическая вязкость, η ^а	мПа∙с	2500.0	1400.0	2500.0
Содержание ванадия, V	ΜΚΓ/Γ	197	227	102
Содержание никеля, Ni	ΜΚΓ/Γ	46	64	76
Содержание серы, S	мас. %	3.9	3.0	2.1
Коксуемость, К	мас. %	9.9	18.5	19.6
Групповой углеводородный состав:	мас. %			
насыщенные		7.5	4.8	8.5
ароматические		57.2	50.6	42.4
полярные І		23.5	30.6	30.6
полярные II		11.8	14.0	18.5

Таблица 1. 🤇	Физико-химические	характеристики	образцов и	сследуемой тяже	елой нефти	(HT)	и гудронов	[Γ1	иΓ	2)
--------------	-------------------	----------------	------------	-----------------	------------	------	------------	-----	----	----

^а Динамическая вязкость для нефти измерена при $T = 20^{\circ}$ С, для гудронов – при $T = 100^{\circ}$ С.

коксуемости нефти и нефтяных остатков (табл. 1). Еще более резкое изменение характерно для вязкости, которая является наиболее чувствительной к содержанию асфальтенов, формирующих частицы дисперсной фазы вследствие своей возможности к агрегации и самоассоциации. По данным статьи [2] на примере модельных растворов показано увеличение вязкости за счет повышения в них концентрации асфальтенов определенного типа – А1 («континент»), являющихся пропагаторами агрегирования [6]. В свою очередь, увеличение размеров и усиление способности к ассоциации асфальтеновых частиц за счет проявления комплекса внутри- и межмолекулярных взаимодействий с ростом концентрации асфальтенов в системе являются одними из основных факторов, определяющих реологические и структурно-механические свойства НДС [23]. В целом наблюдается общая тенденция увеличения плотности, вязкости и коксуемости с ростом содержания асфальтенов в нефтяных образцах независимо от их типа и происхождения. Необходимо отметить значительные изменения температуры размягчения и вязкости при незначительном изменении содержания асфальтенов в образцах гудронов. Так, увеличение концентрации асфальтенов на 1.7 мас. %. при переходе от Г1 к Г2 способствует увеличению температуры размягчения на 16°С и вязкости на 1100 мПа·с.

Наибольшее содержание серы среди исследуемых образцов (3.9 мас. %) имел образец тяжелой

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

нефти, несмотря на более низкие относительно нефтяных остатков суммарную концентрацию полярных соединений и содержание асфальтенов. Также следует отметить, что содержание V в нефти сопоставимо с его содержанием в образце $\Gamma 1$ и выше, чем в образце $\Gamma 2$. Можно проследить известную корреляцию между концентрациями ванадия и серы в образцах остатков [24]. Однако зависимость концентрации ванадия в гудронах от концентрации асфальтенов носит обратный характер, т.е. содержание ванадия снижается, несмотря на увеличение содержания асфальтенов в составе (табл. 1).

Характеристика асфальтенов нефти и нефтяных остатков

Элементный состав. Результаты элементного анализа выделенных асфальтенов приведены в табл. 2.

Наличие в составе асфальтенов функциональных групп, образованных гетероатомами, а также металлов (V, Ni), образующих при взаимодействии с ними металлокомплексные соединения, определяет полярность асфальтенов [9]. В первом приближении полярность образцов можно оценить на основании суммарного количества металлов и гетероатомов без проведения идентификации типа функциональных групп и соединений металлов [25].

Наибольшее содержание гетероатомов и металлов в А-НТ позволяет объяснить наблюдаемую наибольшую сернистость и высокую концентра-

Элемент	Единицы измерения	A-HT	Α-Γ1	А-Г2
V	ΜΚΓ/Γ	2156	1179	476
Ni	ΜΚΓ/Γ	517	333	416
С	мас. %	81.24	84.90	85.16
Н	мас. %	7.46	7.35	7.71
Ν	мас. %	1.75	1.60	1.46
S	мас. %	7.67	4.07	3.70
Oa	мас. %	1.88	2.08	1.97
H/C	моль/моль	1.10	1.04	1.08

Таблица 2. Элементный состав асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти (А-НТ) и гудронов (А-Г1, А-Г2)

^а Определено по разности.

цию ванадия в нефти, несмотря на заметно более низкое содержание асфальтенов по сравнению с образцами гудронов (табл. 1). При этом наблюдается симбатное изменение содержания металлов и содержания серы и азота в асфальтенах, что подтверждает нахождение ванадия и никеля в нефти в форме различных комплексных соединений с данными гетероатомами, в том числе металлопорфиринов. Образец асфальтенов А-Г2 имеет наименьшее содержание гетероатомов и ванадия, что по всей видимости является причиной более низкого содержания ванадия и серы в данном образце гудрона при наибольшей концентрации асфальтенов в его составе (табл. 1). Несмотря на предполагаемую высокую полярность, асфальтены нефти А-НТ имели более высокое атомное соотношение Н/С по сравнению с асфальтенами гудронов, что является показателем их более низкой ароматичности (табл. 2).

Таким образом, полярность асфальтенов, наряду с их концентрацией, – один из основных факторов, определяющих содержание гетероатомов и тяжелых металлов в ТНС. Как следствие, для тяжелой нефти при более низкой концентрации асфальтенов может быть характерно сопоставимое или большее содержание металлов и серы относительно нефтяных остатков.

Структурно-групповой анализ асфальтенов. На основании данных элементного анализа и значений средних ММ были рассчитаны обобщающие параметры, позволяющие оценить особенности строения ПАФ и периферийной части молекул асфальтенов. В табл. 3 представлены абсолютные количества атомов (размерность – «штука») [17, 26] и усредненные молекулярные структурно-групповые параметры асфальтенов исследуемых образцов ТНС. В свою очередь, усредненные параметры надмолекулярных структур асфальтенов были рассчитаны на основании результатов РСА образцов (табл. 4).

Образцу А-НТ соответствует более низкая ММ, наименьшее общее количество ароматического водорода и углерода и фактор ароматичности по сравнению с асфальтенами гудронов (табл. 3), что согласуется с более высоким соотношением Н/С. Среди асфальтенов гудронов образец А-Г2 отличается несколько большей ароматичностью и количеством ароматического углерода в молекулах. Как известно, молекулярная структура асфальтенов оказывает непосредственное влияние на агрегацию молекул. В частности, более высокая ароматичность и число ароматических колец способствуют увеличению энергии ассоциации молекул и размеров образующихся агрегатов [9]. В этой связи, полученные данные ЯМР-анализа хорошо согласуются с результатами РСА и усредненными значениями структурных параметров упаковок молекул, образующих надмолекулярную структуру. Согласно табл. 4, А-НТ характеризуются наименьшим диаметром ароматического листа (L_a), количеством ароматических листов в стопке (М) и высотой стопки (L_c). Термин «ароматические листы» в данном случае обозначает ароматические плоскости молекул асфальтенов, сложенные в упаковки/ стопки, а «высота стопки» - усредненный размер (усредненная высота) ароматических кластеров, расположенных перпендикулярно плоскости листа [17-22, 26]. Стоит отметить, что наблюдаемое нами изменение структурных параметров асфальтенов, в частности, увеличение количества молекул и высоты соответствующих упаковок при переходе от образца тяжелой нефти к образцам гудронов также

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ

	15 51 1	<i>y</i> 1 1 1	()		
Определение	Параметр	Диапазон регистрируемых масс (Да)/химических сдвигов (ррт)	A-HT	Α-Γ1	А-Г2
Средняя молекулярная масса	MM ^a	500-5000	1500	1680	1710
Абсолютное количество	H _{aπ}	0.5-4.5	103	112	120
алифатического водорода					
Атомы водорода в ү-положении	Ηγ	0.5-1.0	21	26	27
и далее по отношению к					
ароматическому кольцу					
Атомы водорода в β-положении по	H_{β}	1.0-1.9	57	65	70
отношению к ароматическому кольцу					
Атомы водорода в α-положении по	H_{α}	1.9–4.5	25	21	23
отношению к ароматическому кольцу					
Абсолютное количество	H _{ap}	5.0-10.0	9	11	12
ароматического водорода					
Абсолютное количество	С _{ал}	10.0-70.0	31	31	30
алифатического углерода					
Абсолютное количество	C _{ap}	100.0-170.0	71	88	91
ароматического углерода		C			
Фактор ароматичности	$f_{\rm a}$	<u> </u>	0.70	0.74	0.75
		$c_{\rm ap} + c_{\rm an}$			
Ллина боковых алкильных	п	$H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}$	4	5	5
заместителей (цепей)		$-\frac{\alpha - \beta - \gamma}{H}$			
		ιι _α			

Таблица 3.	Усредненные мол	кулярные ст	груктурно-гру	пповые парамет	гры асфальтенов	(A)
,						· ·

^а Значения определены по расположению экстремума на масс-спектрах.

Таблица 4. Усредненные геометрическ	кие параметры асфальтенов (А)
-------------------------------------	-------------------------------

Параметр	Единица измерения	Формула для расчета	A-HT	А-Г1	А-Г2
Расстояние между ароматическими листами, $d_{\rm m}$	Å	$\frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}$	3.52	3.52	3.51
Расстояние между алифатическими слоями (боковые заместители или насыщенные кольца), <i>d</i> _у	Å	$\frac{5\lambda}{8\sin\theta_{\gamma}}$	5.90	5.64	5.79
Средний диаметр ароматического листа, L _a	Å	$\frac{1.84\lambda}{\omega\cos\theta_{10}}$	19.0	19.3	19.4
Средняя высота стопки ароматических листов, $L_{\rm c}$	Å	$\frac{0.9\lambda}{\omega\cos\theta_{002}}$	18.2	22.1	21.4
Количество ароматических листов в стопке, М	ШТ.	$\frac{L_{\rm c}}{d_{\rm m}}$ + 1	6.2	7.3	7.1
Количество ароматических колец в листе, NO _{ap}	ШТ	$\frac{L_{\rm a}}{2.667}$	7.1	7.2	7.3

согласуется с результатами работы [27]. Авторами данной работы на основании результатов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было показано, что асфальтены двух образцов вакуумных нефтяных остатков с НПЗ Китая и Венесуэлы имеют большее усредненное количество слоев в упаковках по сравнению с асфальтенами образца природного битума из нефтяных песков (Бутон, Индонезия). Помимо этого, при переходе от гудронов к битуму наблюдалось увели-

чение среднего межслоевого расстояния в асфальтеновых стопках [27]. В нашем случае расстояние между ароматическими листами (d_m) для образца А-НТ и образцов А-Г практически не изменялось, что может быть связано с высокой полярностью асфальтенов нефти, способствующей усилению взаимодействия и притяжения ПАФ за счет большого количества гетероатомов и металлов и компенсирующей их меньший размер [9]. Также необходимо отметить наибольшее значение показателя d_{y} для A-HT (5.90 Å). Можно предположить, что схожие расстояния между ароматическими листами в упаковках асфальтенов образцов тяжелой нефти и гудронов поддерживаются в том числе благодаря изменению расстояния между алифатическими слоями. Вероятно, в А-НТ алкильные заместители для сохранения баланса с высокополярным ПАФ проявляют наибольшее отталкивание.

Для асфальтенов гудронов также прослеживается зависимость геометрических параметров образующихся упаковок от строения молекул. Так, более высокая ароматичность А-Г2 приводит к увеличению количества ароматических колец в листе (NO_{ap}) и L_a и способствует некоторому уменьшению $d_{\rm m}$, что может свидетельствовать о формировании более упорядоченной структуры в данном случае. В работе [11] было показано, что наряду с концентрацией асфальтенов более регулярная и упорядоченная слоистая структура (высокая степень упорядоченности ароматических листов) асфальтенов способствует увеличению температуры размягчения асфальта. Известно, что вязкость является функцией температуры и наиболее чувствительным параметром к содержанию асфальтенов. В результате, повышенные концентрации асфальтенов с высокой степенью упорядоченности будут способствовать увеличению как температуры размягчения сырья, так и его вязкости. Основным предшественником кокса является входящий в состав асфальтенов ПАФ, формирующий слоистую надмолекулярную структуру ассоциатов, в то время как алкильные заместители в составе молекул асфальтенов создают стерические препятствия к ассоциации и структурному упорядочению [9]. Увеличение размеров ПАФ должно сопровождать повышение количеств образующегося при термическом разложении коксового остатка. Ароматичность наряду со степенью упорядоченности ароматических листов также оказывает влияние на вязкость [11, 12]. Таким образом, можно предположить, что структура асфальтенов А-Г2 вносит свой вклад в изменение свойств образца гудрона, способствуя увеличению температуры размягчения и вязкости, а также коксуемости Г2 по сравнению с Г1 при близкой концентрации асфальтенов в их составе (см. табл. 1).

В свою очередь, высокие значения показателей C_{ap} и f_{a} , небольшое количество H_{ap} и сопоставимое количество NO_{ap} позволяют судить о присутствии объемного ПАФ в составе молекул асфальтенов. По результатам анализа распределения параметра Н_{ал} установлено, что длина боковых алкильных цепей (*n*) для всех образцов асфальтенов не превышает 5 атомов углерода и является «короткой» [5-8, 17-19]. Выявлена особенность распределения Нап в зависимости от положения относительно ароматического кольца. Наибольшее количество водорода в β-положении при сопоставимом содержании водорода в α- и γ-положениях характерно также для всех асфальтенов (табл. 3). Специфика такого распределения связана с количеством и расположением CH₂- и CH₃-групп. Исходя из количества водорода в β -положении и $n \sim 5$, показано преимущественное содержание СН₂-групп, входящих в состав алкильных цепей и нафтеновых колец. Учитывая наличие коротких боковых заместителей и размеры поликонденсированного ядра, состоящего в среднем из 7 ароматических колец (NO_{ap}), можно сделать предположение о значительной доле «континентальных» молекул в составе исследуемых образцов [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением комплекса физико-химических методов анализа определены свойства, элементный и групповой химический состав выбранных образцов ТНС, а также элементный состав, молекулярная масса и структурные характеристики выделенных из них асфальтенов.

Показано, что в отличие от асфальтенов исследуемых образцов нефтяных остатков асфальтены тяжелой нефти Ашальчинского месторождения характеризуются более низкой средней молекулярной массой (1500 против ~1700), меньшим количеством атомов ароматического углерода (71 против ~90) и фактором ароматичности (0.70 против 0.74– 0.75), а также меньшими размерами упаковок молекул, образующих надмолекулярную структуру. Асфальтеновые агрегаты нефти состояли в среднем из меньшего количества молекул (6 против 7) и имели как меньшую высоту стопки ароматических листов (~18 против ~21–22 Å), так и диаметр ароматического листа (19.0 против 19.3–19.4 Å).

Содержание металлов в асфальтенах в значительной степени определяется полярностью молекул и, в частности, содержанием в их составе атомов серы и азота, способных к образованию координационных связей с ванадием и никелем. В свою очередь, полярность асфальтенов, наряду с их концентрацией, является одним из основных факторов, определяющих содержание гетероатомов и тяжелых металлов в ТНС.

Увеличение содержания асфальтенов, степени их ароматичности, размеров и упорядоченности образуемых агрегатов сопровождается увеличением плотности, вязкости, температуры размягчения (для нефтяных остатков) и коксуемости ТНС. Так, увеличение концентрации асфальтенов в гудроне на 1.7 мас. % и степени их ароматичности с 0.74 до 0.75 при одновременном увеличении среднего размера ароматического листа на 0.1 Å и уменьшении расстояния между листами на 0.01 Å в упаковках агрегатов сопровождалось ростом плотности и вязкости нефтяного остатка с 1007 кг/м³ и 1400 мПа·с до 1014 кг/м³ и 2500 мПа·с, а также увеличением температуры размягчения и коксуемости на 16°С и 1.1 мас. %, соответственно. На основании этого можно утверждать, что реологические и эксплуатационные свойства НДС зависят не только от содержания асфальтенов, но и структурных характеристик молекул асфальтенов и образуемых ими агрегатов.

Для подтверждения и/или уточнения выявленных закономерностей необходимо проведение дальнейших исследований с большой выборкой образцов тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Авторы надеются, что проводимые исследования расширят представление о структурной организации асфальтенов различных видов ТНС и их влиянии на свойства НДС. Вместе с тем исследования в данном направлении должны способствовать более глубокому пониманию и оптимизации процессов облагораживания и переработки ТНС. В частности,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

полученные данные анализа планируется использовать для дальнейшего изучения влияния состава и структурных характеристик асфальтенов на эффективность процесса сольвентной деасфальтизации исследуемых в текущей работе образцов ТНС, проводимого с добавлением наноразмерных сорбционных материалов [28].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Панюкова Дарья Игоревна, ORCID: https://orcid. org/0000-0001-6847-0162

Магомедов Рустам Нухкадиевич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1682-7024

Савонина Елена Юрьевна, к.х.н., ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-7570-4764

Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5591-2133

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта №18-29-06044 мк.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 269 с.
- Tukhvatullina A.Z., Barskaya E.E., Kouryakov V.N., Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Supramolecular structures of oil systems as the key to regulation of oil behavior // J. Pet. Environ. Biotechnol. 2013. V. 4. № 4. P. 1–8. https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000152
- Honse S.O., Mansur C.R.E., Lucas E.F. The influence of asphaltenes subfractions on the stability of crude oil model emulsions // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23. № 12. P. 2204–2210. https://doi.org/10.1590/S0103-50532013005000002
- Акбарзаде К., Хаммами А., Харрат А., Чжан Д., Алленсон С., Крик Д., Кабир Ш., Джамалуддин А.Д., Маршалл А.Дж., Роджерс Р.П., Маллинс О.К., Солбаккен Т. Асфальтены: проблемы и перспективы // Нефтегазовое обозрение. 2007. Т. 2. С. 28–53 [Akbarzadeh K., Наттат А., Kharrat A., Zhang D., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A.J., Marshall A.G.,

Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T. Asphaltenes – problematic, but rich in potential // Oilfield review. 2007. V. 19. № 2. P. 22–43].

- 5. *Mullins O.C., Sheu E.Y.* Structure and dynamics of asphaltenes. N.Y.: Springer. 1998. 438 p.
- 6. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034– 1050 [Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. Р. 993–1008. https://doi.org/10.1070/ RC2011v080n10ABEH004174]
- Mullins O.C. The asphaltenes // Annual Review of Analytical Chemistry. 2011. V. 4. P. 393–418. https:// doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849
- Mullins O.C. The modified Yen model // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 4. P. 2179–2207. https://doi.org/10.1021/ ef900975e
- Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 18. P. 5765–5776. https://doi.org/10.1021/jp401584u
- 10. *Ramirez-Corredores M.M.* The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. L.: Academic Press. 2017. 745 p.
- Fan M., Sun X., Xu Z., Zhao S., Xu C., Chung K.H. Softening point: an indicator of asphalt granulation behavior in the selective asphaltene extraction (SELEX-Asp) process // Energy & Fuels. 2011. V. 25. № 7. P. 3060–3067. https://doi.org/10.1021/ef2003359
- 12. Ariza E., Chaves-Guerrero A., Molina V.D. Effect of average molecular parameters of asphaltenes on the rheological properties of crude oils from Colorado oil field // Energy & Fuels. 2018. V. 32. № 6. P. 6557–6564. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00664
- ASTM D6560-12 (IP 143) Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products // ASTM International. 2012. 6 p.
- ASTM D189-14 Standard test method for Conradson carbon residue of petroleum products // ASTM International. 2014. 7 p.
- 15. IP 469/01-2006 Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection // Energy Institute (Institute of Petroleum). 2006. 6 p.
- Xia W., Xu T., Wang H. Thermal behaviors and harmful volatile constituents released from asphalt components at high temperature // J. of Hazardous Materials. 2019. V. 373. P. 741–752. https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2019.04.004
- Liu Y.-J., Li Z.-F. Structural characterisation of asphaltenes during residue hydrotreatment with light cycle oil as an additive // J. of Chemistry. 2015. V. 2015. P. 1–8. https://doi.org/10.1155/2015/580950

- Michael G., Al-Siri M., Khan Z.H., Ali F.A. Differences in average chemical structures of asphaltene fractions separated from feed and product oils of a mild thermal processing reaction // Energy & Fuels. 2005. V. 19. № 4. P. 1598–1605. https://doi.org/10.1021/ef0498541
- Ali F.A., Ghaloum N., Hauser A. Structure representation of asphaltene GPC fractions derived from Kuwaiti residual oils // Energy & Fuels. 2006. V. 20. № 1. P. 231–238. https://doi.org/10.1021/ef050130z
- AlHumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study // Fuel. 2015. V. 150. P. 558–564. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2015.02.076
- 21. Christopher J., Sarpal A.S., Kapur G.S., Krishna A., Tyagi B.R., Jain M.C., Jain S.K., Bhatnagar A.K. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry // Fuel. 1996. V. 75. № 8. P. 999–1008. https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00023-3
- 22. Yen T. F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-Ray diffraction // Anal. Chem. 1961. V. 33. № 11. P. 1587–1594. https:// doi.org/10.1021/ac60179a039
- Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes // Energy & Fuels. 2011. V. 25. № 7. P. 3125–3134. https://doi.org/10.1021/ef200654p
- Краюшкин В.А., Гусева Э.Е., Морозова Р.М. Геохимия порфиринов и генезис нефти // Геологический журн. 2008. № 4. С. 26–38.
- 25. *Speight J.G.* Petroleum asphaltenes. Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum // Oil & Gas Science and Technology. 2004. V. 59. № 5. P. 467–477. https://doi.org/10.2516/ogst:2004032
- 26. Bansal V., Patel M.B., Sarpal A.S. Structural aspects of crude oil derived asphaltenes by NMR and XRD and spectroscopic techniques // Petroleum science and technology. 2004. V. 22. № 11–12. P. 1401–1426. https:// doi.org/10.1081/lft-200027776
- Zheng C., Zhu M., Zhang D. Characterisation of asphaltenes extracted from an oil sand and two petroleum vacuum residues using HRTEM // Energy Procedia. 2017. V. 105. P. 143–148. https://doi.org/10.1016/j. egypro.2017.03.293
- 28. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А. Влияние наночастиц оксида железа на эффективность сольвентной деасфальтизации нефтяного остатка субкритическим пентаном // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 56–63 [Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A. Effect of iron oxide nanoparticle addition on the efficiency of solvent deasphalting of oil residue with subcritical pentane // Russian J. of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 7. Р. 1098–1102. https:// doi.org/10.1134/S1990793120070131]