

УДК 665.61:661.715

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ  
НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ****Можайская М.В., Певнева Г.С., Головкин А.К.***ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск,  
e-mail: Mozhayskaya@ipc.tsc.ru*

Исследованы изменения структуры молекул асфальтенов в зависимости от изменения состава нефтяной дисперсионной среды. Эксперименты проводили на модельных системах метаноафтенного типа, приготовленных смешением метановой и нафтенной нефтей. Исходные нефти отличаются по содержанию и структурным параметрам молекул асфальтенов, групповому углеводородному составу. Показано, что увеличение количества нафтенной нефти в составе модельных смесей приводит к изменению структурно-групповых характеристик средних молекул асфальтенов. Снижается количество ароматических и нафтенных циклов, количество парафиновых атомов углерода в алкильных заместителях в средних молекулах асфальтенов. Молекулярная масса молекул асфальтенов модельных смесей ниже, чем в исходной нафтенной нефти, но выше чем в метановой. Изменяется количество структурных блоков в молекулах асфальтенов модельных смесей.

**Ключевые слова:** нефтяные дисперсные системы, структурные параметры, смолы, асфальтены**INFLUENCE OF THE DISPERSION MEDIUM COMPOSITION  
ON THE STRUCTURAL PARAMETERS OF THE ASPHALTENE MOLECULES****Mozhayskaya M.V., Pevneva G.S., Golovko A.K.***Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: Mozhayskaya@ipc.tsc.ru*

Changes of structure of the asphaltene molecules, depending on variations of the oil dispersion medium composition, have been investigated. Experiments were conducted on model systems of methane-naphthenic type, prepared by mixing of methanoic and naphthenic oils. Initial oils differ in content and structural parameters of asphaltene molecules, group composition of hydrocarbons. It has been shown that increasing of the naphthenic oil amount as a part of model mixtures leads to a change of structural group characteristics of average molecules of asphaltenes. The number of aromatic and naphthenic cycles is decreased, the number of paraffinic carbon atoms in alkyl substituents in average molecules of asphaltenes. The molecular weight of asphaltene molecules of model mixtures is lower than in the initial naphthenic oil but higher than in the methanoic one. The number of structural units changes in asphaltene molecules of model mixtures.

**Keywords:** oil dispersions, structural parameters, resins, asphaltenes

Увеличения объема и глубины информации о составе высокомолекулярных соединений нефти, о формировании наноагрегатов в зависимости от состава нефтяных дисперсных систем требуется для решения прикладных проблем, связанных с образованием АСПО [1, 2]. Действия разнообразных внешних факторов, самыми распространенными среди которых являются изменение состава дисперсионной среды и температуры, способствуют изменениям размеров асфальтеновых агрегатов, а также их структурным преобразованиям [3]. Эти превращения изучены слабо, полученные сведения весьма противоречивы.

Ранее нами проведены эксперименты по изучению влияния состава дисперсионной среды на структурные параметры молекул асфальтенов в нефтях различных химических типов [4, 5]. Эксперименты выполняли на модельных смесях метанового и нафтенного основания, в которых изменяли состав нефтяной дисперсионной среды путем добавления масляной фракции одной нефти

в другую. При разбавлении метановой нефти маслами, выделенными из другой метановой нефти, отличающимися по групповому углеводородному составу, в модельной смеси увеличивается доля ароматических УВ. Нафтенные модельные смеси готовили по аналогии с метановыми, и так же как в метановых, в них увеличивается доля аренов при увеличении разбавления нефти маслами.

Установлено, что при изменении состава дисперсионной среды обоих химических типов изменяются структурные параметры средней молекулы асфальтенов [4, 5]. При увеличении доли ареновых УВ в дисперсионной среде, как метановых, так и нафтенных происходит снижение количества ароматических, нафтенных циклов и количества парафиновых атомов углерода в алкильных заместителях средней молекулы асфальтенов. Таким образом, при увеличении доли ареновых УВ в составе дисперсионной среды модельных смесей происходит уменьшение размеров средней молекулы асфальтенов и изменение в структуре их молекул. В экс-

периментах на модельных смесях, в которых дисперсионную среду разбавляли углеводородами, на формирование молекул асфальтенов оказывало влияние только изменение состава углеводородной среды.

В данной работе приведены результаты по моделированию изменения состава дисперсионной среды при смешении двух нефтей различных химических типов (метановой и нафтеновой), содержащих как УВ, так смолы и асфальтены. При смешении двух нефтей, отличающихся по содержанию ВМС и групповому составу УВ, возможны изменения межмолекулярных взаимодействий молекул асфальтенов как друг с другом, так и с другими компонентами нефтяной дисперсной системы, таких как,  $\pi$ -взаимодействие ароматических фрагментов асфальтенов и молекул смол, радикальное взаимодействие между двумя неспаренными электронами, а также за счет радикалов и системы  $\pi$ -электронов соседних молекул асфальтенов или взаимодействия за счет водородных связей с участием гетероатомов [6].

#### Материалы и методы исследования

Объектами исследования послужили модельные смеси, полученные смешением двух нефтей: метановой Харьягинского месторождения и нафтеновой русской нефти в соотношениях метановая : нафтеновая нефти – 4:1, 1:1, 1:4 по массе. Выбранные нефти отличаются по химическому типу и по содержанию ВМС (табл. 1). Метановая нефть содержит в своем составе 1,6% мас. асфальтенов, нафтеновая – 0,5%, в модельных смесях при увеличении доли нафтеновой нефти

количество асфальтенов снижается с 1,4 до 0,7%. Количество смол в метановой и нафтеновой нефтях составляет 5,7 и 7,7% соответственно, в модельных смесях их содержание увеличивается с 5,8 до 7,2%.

Разделение исходных нефтей и модельных смесей на масла, смолы и асфальтены проводили по методике [7]. Асфальтены осаждали 40-кратным избытком гексана, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок отмывали гексаном от масел и смол. Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:15 по массе), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла н-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1:1 по объему).

Групповой углеводородный состав исходных нефтей и модельных нефтяных смесей определяли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии [8]. Разделение углеводородного концентрата (масел) на фракции насыщенных, моно-, би-, три- и полиароматических УВ проводили на  $Al_2O_3$  II степени активности. Качество разделения контролировали методами УФ-спектроскопии и газо-жидкостной хроматографии.

Структурно-групповой анализ (СГА) основан на данных ПМР-спектроскопии, элементного состава и молекулярной массы [9-11]. ПМР-спектры снимали на ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при 1%-ной концентрации образца [16]. Молекулярные массы асфальтенов измеряли криоскопией в нафталине. Элементный состав определяли на анализаторе углерода, водорода, азота, серы и кислорода Vario EL Cube ELEMENTAR Analysensysteme GmbH. Метод СГА позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул смол и асфальтенов [12].

Таблица 1

Вещественный состав модельных смесей

Компоненты нефти	Нефти		Модельные смеси (соотношение метановая: нафтеновая нефти)		
	Метановая (Харьягинская)	Нафтеновая (Русская)	4:1	1:1	1:4
Смолы	5,4	7,7	5,8	6,5	7,2
Асфальтены	1,6	0,5	1,4	1,0	0,7
Масла	93,0	91,8	92,8	92,5	92,1

Таблица 2

Групповой углеводородный состав модельных смесей

Группы углеводородов	Нефти		Модельные смеси (соотношение метановая: нафтеновая нефти)		
	Метановая (Харьягинская)	Нафтеновая (Русская)	4:1	1:1	1:4
Насыщенные	52,9	45,7	51,5	49,4	47,1
Моноарены	15,8	15,9	15,8	15,8	15,9
Биарены	14,0	4,3	12,0	9,2	6,3
Триарены	6,8	16,7	8,8	11,7	14,7
ПАУ	10,5	17,4	11,9	13,9	16,0
Сумма аренов	47,1	54,3	48,5	50,7	52,9
арены/насыщенные	0,89	1,19	0,94	1,03	1,12

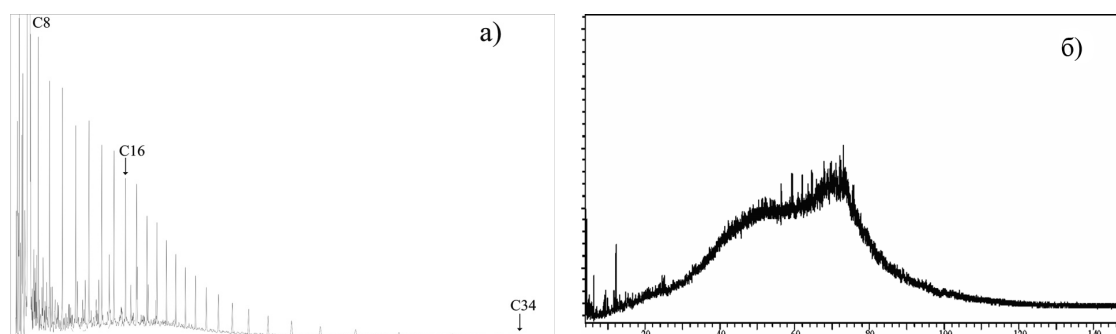


Рис. 1. Хроматограммы нефтей а) метановой, б) нефтяной

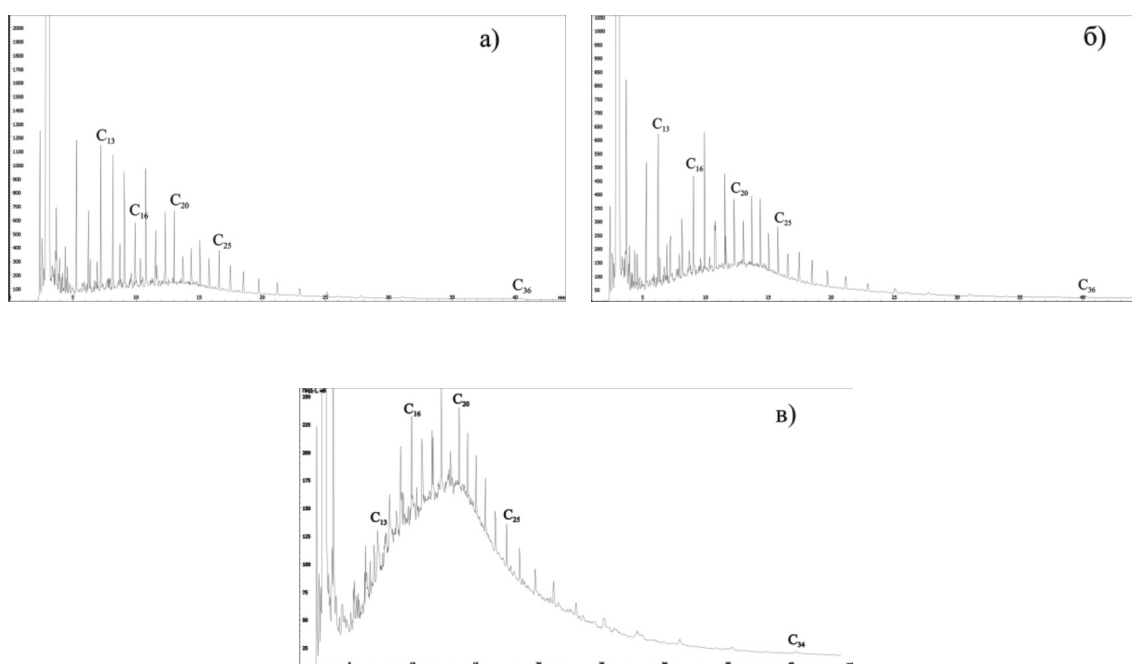


Рис. 2. Хроматограммы модельных смесей а) метановой:нефтяной – 4:1, б) метановой:нефтяной – 1:1, в) метановой:нефтяной – 1:4

### Результаты исследования и их обсуждение

По данным группового углеводородного состава установлено, что в обеих исходных метановой и нефтяной нефтях преобладают насыщенные УВ – 52,9 и 45,7% мас. соответственно (табл. 2). Методом газовой хроматографии показано, что в составе насыщенных УВ метановой нефти преобладают н-алканы (рис. 1, а), тогда как в нефтяной они практически отсутствуют и фракция насыщенных УВ преимущественно представлена циклическими УВ (рис. 1, б). По содержанию ароматические УВ в метановой нефти располагаются в ряд: моно- > би- > ПАУ > триарены, в нефтяно-

вой нефти – ПАУ > три- > моно- > биарены, концентрация моноаренов в обеих нефтях одинакова.

Групповой углеводородный состав полученных модельных смесей показал, что увеличение количества нефтяной нефти в модельной смеси приводит к снижению содержания насыщенных УВ и увеличению доли аренов (табл. 2). Методом ГЖХ анализа модельных смесей установлено, что снижение насыщенных УВ происходит за счет снижения концентрации в модельной смеси нормальных и изо-алканов после добавления к метановой нефти нефтяной (рис. 2, а, б, в).

Для выявления зависимости изменения архитектурной организации молекул ас-

фальтенов от изменения состава нефтяной дисперсионной среды проведен их структурно-групповой анализ.

Молекулярные массы асфальтенов метановой и нафтеновой нефти составляют 1132 и 1708 а.е.м. соответственно. В модельных смесях молекулярная масса асфальтенов ниже, чем в исходной нафтеновой нефти (1708 а.е.м.), но выше чем в метановой (1132 а.е.м.) и составляет величины от 1294 до 1582 а.е.м. Необходимо отметить, что молекулярная масса асфальтенов модельных смесей не является аддитивной величиной соответственно долям исходных нефтей. При увеличении доли аренов и снижении насыщенных УВ в модельных смесях наблюдается снижение молекулярной массы асфальтенов (табл. 3). Молекулы асфальтенов, выделенных из исходной метановой нефти, являются двух- и трехблочными ( $m_a = 2,5$ ), из нафтеновой – двублочными

( $m_a = 1,3$ ). В модельных нефтяных системах они в основном двух- и трехблочные с преобладанием молекул с двумя структурными блоками – величина  $m_a$  составляет 1,9-2,3.

Структура молекул высокомолекулярных соединений состоит из ароматических и нафтеновых колец, содержащих алкильные заместители. Количество ароматических циклов ( $K_a$ ) в молекулах асфальтенов метановой нефти в 2 раза ниже, чем в нафтеновой, и составляет 7,4 и 15,4, соответственно. Среди ароматических колец в каждом структурном блоке в молекулах асфальтенов обеих исходных нефтей доминируют триареновые –  $K_a^* = 3,0$  и 2,9. Увеличение ароматических и снижение насыщенных УВ в дисперсионной среде с увеличением доли нафтеновой нефти в модельной системе приводит к снижению ареновых циклов как в средней молекуле асфальтенов, так и в каждом структурном блоке (табл. 3).

**Таблица 3**

Общие характеристики и средние структурные параметры асфальтенов модельных смесей

Показатели	Исходные		Модельные системы		
	Харьгинская	Русская	4:1	1:1	1:4
Степень ароматичности	0,89	1,19	0,85	1,06	1,21
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	1132	1708	1582	1445	1295
Элементный состав, % мас.: С	84,17	84,0	84,48	85,08	84,38
Н	8,33	6,9	7,90	7,79	7,78
N	0,68	0,9	0,78	0,8	0,79
S	2,79	1,2	2,78	2,57	1,83
O	4,03	7,0	4,06	3,76	5,22
Число атомов в «сред-ней молекуле»: С	79,4	119,59	111,38	102,75	91,06
$C_a$	31,55	61,2	54,38	49,27	42,61
$C_n$	39,65	54,4	35,35	40,91	37,46
$C_n$	8,20	3,99	21,65	12,57	10,99
$C_\alpha$	11,28	16,61	14,38	14,00	12,05
$C_\gamma$	3,9	3,99	4,66	4,00	3,42
Распределение атомов углерода, %: $f_a$	39,74	51,2	48,10	46,79	49,03
$f_n$	49,93	45,5	39,93	41,14	37,83
$f_n$	10,33	3,3	11,98	12,07	13,14
Кольцевой состав: $K_o$	17,04	29,2	22,05	19,56	19,47
$K_a$	7,41	15,38	13,59	12,25	10,60
$K_n$	9,62	13,84	8,49	9,80	8,96
Количество структурных блоков: $m_a$	2,50	1,32	2,25	2,11	1,91
$K_o^*$	6,90	7,13	9,80	10,47	10,22
$K_a^*$	3,00	2,96	6,03	5,82	5,54
$K_n^*$	3,90	4,17	3,77	4,65	4,68
$C^*$	32,15	36,45	49,46	48,64	47,57
$C_n^*$	3,32	6,65	9,61	5,83	5,74
$C_\alpha^*$	4,57	4,63	6,38	6,65	6,29
$C_\gamma^*$	1,59	2,64	2,07	1,90	1,79

\* – Параметры структурного блока

Количество нафтеновых колец ( $K_n$ ) равно 9,6 в асфальтенах из метановой нефти и 13,8 – в асфальтенах из нафтеновой. В каждом структурном блоке молекулы асфальтенов исходных нефтей метановой и нафтеновой в среднем содержится по 4 нафтеновых цикла ( $K_n^* = 3,9$  и 4,2 соответственно). При изменении углеводородной среды с метановой на нафтеновую изменяется количество нафтеновых циклов с 8,5 до 9,0 в средней молекуле и с 3,8 до 4,7 в каждом структурном блоке. Увеличение в дисперсионной среде нафтеновых и ароматических УВ приводит к увеличению нафтеновых циклов в молекулах асфальтенов (табл. 3).

Число парафиновых атомов углерода ( $C_n$ ) в молекулах асфальтенов метановой нефти составляет 8,2, для нафтеновой нефти это число равно 4,0. На один структурный блок молекулы асфальтенов метановой нефти приходится в среднем 3,3 парафиновых атомов  $C_n$  в асфальтенах нафтеновой нефти – 6,7. Снижение количества насыщенных УВ, в частности,  $n$ -алканов в дисперсионной среде модельных смесей, приводит к снижению количества парафиновых атомов  $C_n$  в алкильном обрамлении молекул асфальтенов (табл. 3).

### Заключение

На примере нефтяных модельных смесей изучено влияние состава дисперсионной среды на изменение структурных параметров молекул асфальтенов.

Асфальтены, выделенные из модельных смесей имеют молекулярную массу больше, чем в исходной метановой, но меньше чем в нафтеновой нефти. Показано, что увеличение количества нафтеновой нефти в составе модельных смесей приводит к снижению ароматических и нафтеновых циклов, количества парафиновых атомов углерода в алкильных заместителях.

Показано, что при смешении двух нефтей в дисперсионной среде модельных смесей возможны изменения сил межмолекулярного взаимодействия молекул ас-

фальтенов как друг с другом, так и с другими нефтяными компонентами. За счет чего и происходят структурные преобразования в молекулах асфальтенов.

### Список литературы

1. Estrella Rogel. Theoretical Estimation of the Solubility Parameter Distributions of Asphaltenes, Resins, and Oils from Crude Oils and Related Materials. // *Energy & Fuels*. 1997. – V. 11. – № 4. – P. 920–925.
2. Estrella Rogel. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates // *Energy Fuels* – 2000. – № 14. – P. 566–574.
3. Jamilia O. Safieva, Victor V. Likhatsky, V.M. Filatov, and Rustem Z. Syunyaev. Composition of Asphaltene Solvate Shell at Precipitation Onset Conditions and Estimation of Average Aggregate Sizes in Model Oils // *Energy Fuels*. – 2010. – № 24. – P. 2266–2274.
4. Можайская М.В. Изменение структурных характеристик молекул асфальтенов в зависимости от состава и химической природы дисперсионной среды. / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, А.К. Головки // *Материалы IX Международной Конференции «Химия нефти и газа» 22-25 сентября 2015, г. Томск*. – 2015. – С. 413–416.
5. Шаманаева В.С. Изменения структурных параметров молекул асфальтенов в зависимости от состава дисперсионной среды метанового типа / В.С. Шаманаева, М.В. Можайская, Е.В. Бешагина, Г.С. Певнева // *Сборник научных трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 21-24 апреля 2015 года*. – Изд-во Томского политехнического университета. – С. 556–558. – 3 стр. Минобр. Науки, ТПУ, ТГУ, ТУСУР.
6. Поконова Ю.В., Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. – 110 с.
7. Богомолов А.И., Темьянко М.Б. Хотынцева Л. И. Современные методы анализа нефтей. – Ленинград, Недра, 1984. – 432 с.
8. Певнева Г.С. Воронежская Н.Г., Головки Ю.А., Головки А.К. Нафтоароматические углеводороды нефтей различного генезиса. // *Геология и геофизика*. – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 375–383.
9. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В. Нефтяные смолы и асфальтены. / *Химический состав нефтей Западной Сибири*. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
10. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти. // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 443–449.
11. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти. // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450–459.
12. Головки А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазового бассейна // *Геология и геофизика*. – 2012. – Т. 53. – № 12. – С. 1786–1795.