

УДК 553.98

К ВОПРОСУ О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОСНОВАХ УСТОЙЧИВОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ

© 2024 г. Е. С. Охотникова^{1,*}, Ю. М. Ганеева¹, Е. Е. Барская¹, Г. Р. Фазылзянова¹,
Т. Н. Юсупова¹, В. И. Морозов¹, Д. С. Иванов²

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

² Казанский федеральный университет

* E-mail: okhotnikova@iopc.ru

Поступила в редакцию: 17.10.2023

После доработки 14.02.2024

Принята к публикации 27.02.2024

Неустойчивость асфальтенов в нефти, выражающаяся в выпадении их в осадок, — серьезная производственная проблема, которая может возникнуть как на этапах добычи, так и переработки нефтяного сырья. В работе предпринята попытка объяснить причины осаждения асфальтенов на основе данных об их молекулярном строении. С этой целью методами ЭПР-, ЯМР- и ИК-спектроскопии проведено исследование молекулярной структуры фракции, выпадающей в осадок из асфальтенового раствора при добавлении осадителя (неустойчивые асфальтены), и фракции, остающейся в растворе (устойчивые асфальтены). На примере нефтяных и битумных асфальтенов замечена лишь слабая тенденция к повышенному содержанию ароматических и пониженному содержанию окисленных структур в неустойчивой фракции. Выявлена различная адсорбционная способность устойчивых и неустойчивых асфальтенов. Показано, что адсорбированные на асфальтенах соединения обогащены сложноэфирными фрагментами ароматических кислот и их удаление еще больше нивелирует различия в структурно-групповом составе асфальтеновых фракций. Сделано предположение, что устойчивость асфальтенов в нефти можно регулировать введением синтетических сложных эфиров ароматических кислот, аналогичных по структуре природным поверхностно-активным веществам.

Ключевые слова: асфальтены; молекулярная структура; агрегация; устойчивость

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-64; EDN: DMRWFS

Асфальтены – это наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, состоящие из органических и элементоорганических соединений [1]. Природные асфальтены представляют собой комбинацию молекул различных структурных типов (типа «остров» и «архипелаг») [2, 3]. Предполагается, что молекулы типа «остров» содержат одно сопряженное полициклическое нафтеноароматическое ядро с алкильными боковыми заместителями, которые содержат от 3 до 8 атомов углерода [4, 5, 6]. Структура типа «архипелаг» содержит несколько ароматических ядер, связанных между собой арильными и алкильными звеньями, а также звеньями, входящими в состав сульфидных, карбоксильных, эфирных фрагментов [7]. Средняя молекулярная масса асфальтенов составляет ~750 г/моль [4, 5, 8, 9]. Различия в молекулярной структуре нефтяных асфальтенов обусловлены, главным образом, генетическим типом

исходного органического вещества и степенью его преобразованности [10, 11].

В нефти асфальтены присутствуют не в виде отдельных молекул, а в виде агрегатов. Согласно модели Йена–Маллинса, молекулы асфальтенов образуют наноагрегаты, которые содержат 3–8 молекул и соединены в виде стопки, образованной за счет стекинг-взаимодействия полициклических ароматических ядер асфальтенов [5, 13, 14]. При концентрациях асфальтенов выше 2–5 г/л, наноагрегаты образуют кластеры (макроагрегаты) с рыхлой внутренней структурой и размером до 40 нм (ступенчатая агрегация) [15, 16]. Согласно супрамолекулярной модели М. Грея, асфальтены образуют агрегаты посредством кислотно-основных взаимодействий, водородных связей, взаимодействия координационных комплексов металлов, а также взаимодействия гидрофобных циклоалкильных и алкильных

групп [17]. Использование метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволило визуализировать топографию как единичных мономолекулярных слоев, так и кластеров асфальтенов [18].

При прочих равных условиях протекание процесса агрегации асфальтенов зависит от их химической структуры [1], а именно ароматичности и содержания гетероатомов [19]. При агрегации молекул типа «остров» образуется меньшее количество осадка асфальтенов с более плотной структурой. При агрегации молекул типа «архипелаг» образуется большее количество осадка с менее организованной структурой [20]. В работе [21] показано, что ключевым фактором, определяющим формирование больших агрегатов, является содержание кислорода в гидроксильных и карбоксильных группах, присутствие которых увеличивает способность молекул связываться посредством водородных связей [22]. Показано, что при снижении доли ароматических структур и количества кислородсодержащих групп в молекулах асфальтенов снижается их полярность, уменьшается количество молекул в агрегате, увеличивается расстояние между ними, вследствие чего увеличивается растворимость асфальтенов [23, 24, 21]. При этом присутствие гетероатомов в сопряженном ядре не меняет формы агрегатов или типа агрегации [22].

Склонность асфальтенов к агрегации является причиной их неустойчивости в нефти и образования отложений при изменении параметров внешней среды (температура, давление, состав нефти, газонасыщенность, закачка CO₂ и т. п.). Эта проблема может возникнуть в любом месте производственной системы: на этапе добычи, транспортировки и переработки нефтяного сырья. Образование асфальтеновых отложений приводит к значительному снижению продуктивности/приемистости пласта, закупорке и закоксовыванию ствола скважины и эксплуатационных трубопроводов, к затруднениям в процессе переработки. Такие случаи, как правило, приводят к дополнительным операционным расходам нефтяных компаний. Прогнозирование стабильности асфальтенов в нефти имеет первостепенное значение, поскольку это позволяет существенно снизить затраты за счет своевременного принятия превентивных мер [25].

Вследствие сложности и разнообразия структуры асфальтенов для создания прогнозных моделей их фазового поведения в нефтяных системах принято использовать параметры структуры «средней молекулы». Однако известно, что с асфальтенами могут соосаждаться и неасфальтеновые компоненты, схожие по растворимости в низкомолекулярных *n*-алканах с асфальтенами, например, высокомолекулярные

парафиновые углеводороды [26]. Кроме того, благодаря пористой структуре и слабо упакованной периферии асфальтенового агрегата, асфальтены могут захватывать (адсорбировать) соединения из окружающей среды (из мальтенов) [27, 28]. Имеется информация, что эти компоненты представлены в основном смолистыми соединениями с повышенным содержанием гетероатомных (кислотных, эфирных, амидных) фрагментов, а также высокомолекулярными *n*-алканами [29, 30]. Присутствие в асфальтенах адсорбированных компонентов может вносить существенную ошибку в определение молекулярных параметров «средней молекулы» асфальтенов [28].

В данной работе проведен сравнительный анализ параметров молекулярной структуры фракции асфальтенов, остающейся в растворе после добавления осадителя (далее — устойчивые асфальтены), и фракции, выпадающей в осадок (далее — неустойчивые асфальтены) с целью выявления различий, определяющих их способность оставаться устойчивыми в нефтяной системе. Для установления молекулярных особенностей устойчивых и неустойчивых фракций асфальтенов была проведена очистка асфальтенов от адсорбированных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выделения и фракционирования асфальтенов были использованы *n*-гептан (ч., производства АО «ЭКОС-1», Россия) и толуол (х.ч., производства ООО ТД «ХИММЕД», Россия). Для приготовления растворов асфальтенов использовали четыреххлористый углерод (х.ч., АО «ЭКОС-1», Россия).

Осаждение асфальтенов из нефтяной системы может происходить как на этапе добычи, так и на этапе переработки нефтяного сырья, поэтому в качестве объектов исследования использованы как природные асфальтены (выделенные из нефти — асфальтены 1), так и техногенно преобразованные (выделенные из окисленного битума — асфальтены 2). Асфальтены 1 выделены из нефти Ромашкинского месторождения (содержание асфальтенов 3.5 мас%). Асфальтены 2 выделены из битума БНК 40/180 (ОАО «Киришинефтеоргсинтез», Россия) (содержание асфальтенов 18 мас%). Асфальтены были выделены согласно ASTM D6560 добавлением 40-кратного избытка *n*-гептана.

Разделение асфальтенов на устойчивые и неустойчивые фракции проводилось по методике, описанной в [31]. Навеску асфальтенов массой 1 г растворяли в 28 мл толуола, выдерживали в темном месте в течение 12 ч до полного растворения. Затем в толуольный раствор асфальтенов добавляли 52 мл гептана, полученную смесь перемешивали и выдер-

живали в течение суток в состоянии покоя. Образовавшийся осадок асфальтенов отфильтровывали через бумажный фильтр. Из фильтрата отгоняли растворитель и сушили до постоянного веса. Фракция, выделенная из фильтрата, далее в статье обозначена, как устойчивые асфальтены (УА). Фильтр с осадком экстрагировали в аппарате Сокслета толуолом, отгоняли растворитель и сушили до постоянного веса. Фракция, выделенная в качестве осадка, далее по тексту статьи обозначена, как неустойчивые асфальтены (НА).

Очистка фракций НА и УА от адсорбированных компонентов проведена методом последовательной экстракции [29]. Для этого в аппарат Сокслета в патроне из фильтровальной бумаги помещали навеску НА или УА и экстрагировали *n*-гептаном в течение 1 сут. В процессе в гептановом растворе концентрировались адсорбированные в асфальтенах компоненты. Затем очищенные *n*-гептаном асфальтены экстрагировали толуолом. Из гептановых и толуольных растворов удаляли растворитель и сушили до постоянного веса. Для удаления адсорбированных компонентов из асфальтенов проведено 4 цикла экстракции. Нерастворимые в цикле последовательной экстракции *n*-гептаном вещества

представляют собой очищенные от захваченных компонентов асфальтеновые фракции и обозначены в статье «очищенные НА и УА», растворимая в *n*-гептане фракция — обозначена по тексту «адсорбированные компоненты». Общая схема исследования приведена на рис. 1.

ЭПР-спектры асфальтенов снимали на спектрометре ELEXSYS модификации E-500 («Bruker», Германия). Фиксировали сигналы двух типов — одиночный симметричный сигнал свободных стабильных радикалов R^* ($g = 2.003$) и мультикомпонентную сверхтонкую структуру (СТС), соответствующую ионам VO^{2+} в ванадиловых комплексах. Полученные значения интенсивностей соответствующих линий в ЭПР-спектре нормировали на массу использованной навески, получая значения и в относитель-

ЭПР-спектры асфальтенов снимали на спектрометре ELEXSYS модификации E-500 («Bruker», Германия). Фиксировали сигналы двух типов — одиночный симметричный сигнал свободных стабильных радикалов R^* ($g = 2.003$) и мультикомпонентную сверхтонкую структуру (СТС), соответствующую ионам VO^{2+} в ванадиловых комплексах. Полученные значения интенсивностей соответствующих линий в ЭПР-спектре нормировали на массу использованной навески, получая значения и в относитель-

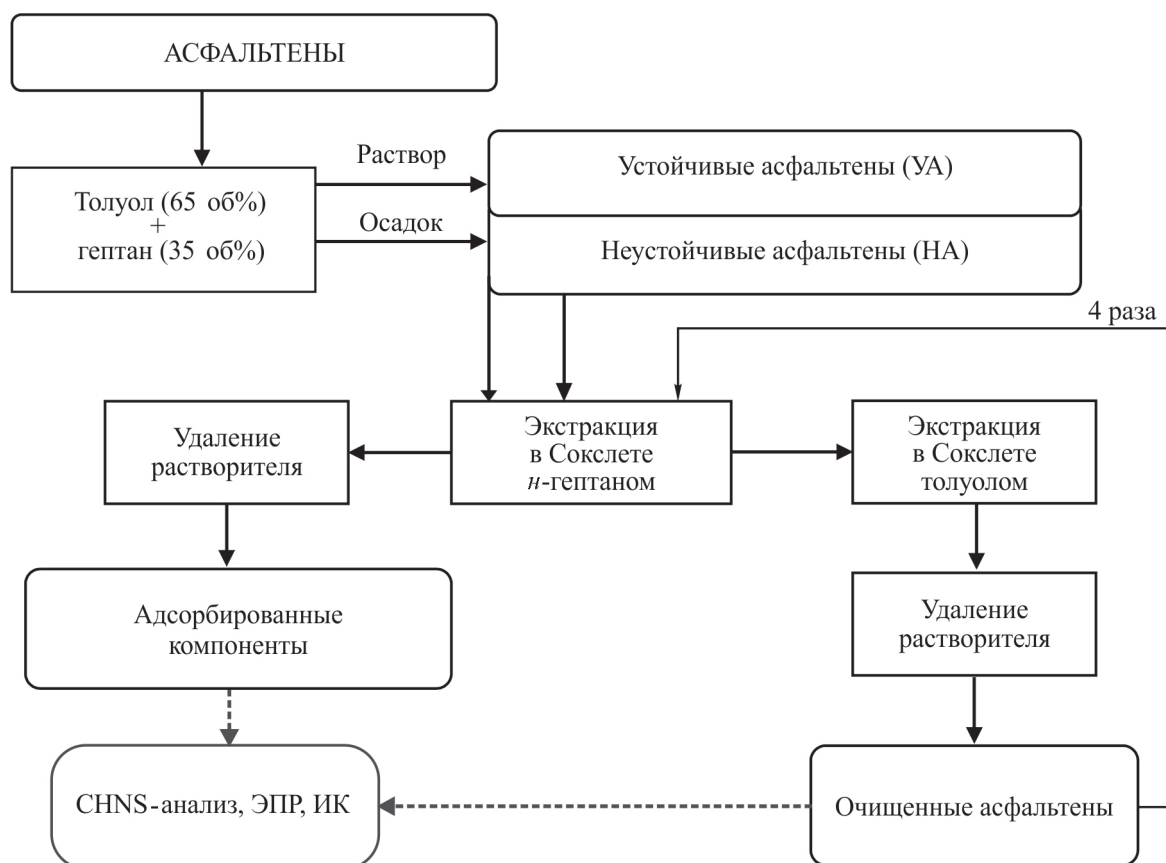


Рис. 1. Общая схема исследования

ных единицах, характеризующие, соответственно, содержание свободных стабильных радикалов и ванадиловых комплексов в асфальтенах. Погрешность определения относительных интенсивностей спектральных линий не превышает 5%.

ИК-спектры записывались на спектрометре Tensor 27 «Bruker» (Германия) в таблетках KBr в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см⁻¹. Для проведения измерений, преобразований и оценки полученных спектральных данных использовалось программное обеспечение OPUS 7/2012. Погрешность определения интенсивностей полос поглощения составляет порядка 5%.

Анализ фрагментного состава асфальтенов производился посредством регистрации спектров ¹H ЯМР 1% раствора асфальтенов в четыреххлористом углеводе на ЯМР спектрометре Bruker Avance III-TM (частота резонанса на ядрах ¹H 400 МГц). Обработка и анализ ¹H ЯМР спектров осуществлялся с помощью программы «Magnetic Resonance Companion» (MestReC). Нормировка интегральных интенсивностей соответствующих диапазонов химических сдвигов производилась на весь регистрируемый спектр (от 0.5 до 9.0 м.д.). Погрешность определения относительных интегральных интенсивностей линий, соответствующих протонам N_{ал}-, N_{ол}-, N_{ар}-, N_γ-, N_β-, N_α-групп (характеристики фрагментарного состава), в спектрах ¹H ЯМР высокого разрешения 1%-ных растворов асфальтенов фракций в CCl₄ не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фракционирование асфальтенов. Методом осаждения асфальтены разделены на устойчивую (УА) и неустойчивую (НА) фракции. При выбранных условиях разделения (соотношение гептан : толуол 35 : 65) содержание устойчивой фракции в асфальтенах 1 составляет 24 мас%, в асфальтенах 2—19 мас% (табл. 1). Методом последовательной экстракции *n*-гептаном (согласно рис. 1) из УА и НА удалены адсорбированные компоненты. Суммарное содержание адсорбированных компонентов в УА составляет

27–32 мас%, в НА — 5–7 мас%. Соотношение адсорбированных компонентов к очищенным фракциям УА составляет (0.4±0.5) : 1, НА на порядок меньше — (0.06±0.07) : 1. Более низкое содержание адсорбированных алканов в асфальтенах, выпадающих в осадок, отмечалось также в работе [32].

Таким образом, показано, что УА содержат повышенное количество адсорбированных компонентов, которые удаляются из асфальтенов посредством их поэтапной перестройки в течение нескольких последовательных циклов растворения в толуоле и экстракции в гептане. При выбранных условиях разделения адсорбированные компоненты стабилизируют около 15 мас% асфальтеновых молекул (16.4 мас% асфальтенов 1, 13.9 мас% асфальтенов 2), (табл. 1).

Элементный состав асфальтенов. Данные элементного анализа приведены в табл. 2. Содержание углерода в асфальтенах составляет порядка 81–84 мас%, водорода — 7–8 мас%, азота — до 1–2 мас%, серы — 2–7 мас%, кислорода и металлов — 2–3 мас%. Несмотря на то, что асфальтены 2 извлечены из окисленного битума, испытывавшего воздействие высоких температур и окисляющих агентов, они не являются более карбонизованными. Наоборот, в асфальтенах 2 отношение N/C_{ат} выше (N/C_{ат} = 1.3), чем в асфальтенах 1 (N/C_{ат} = 1.1).

По содержанию основных элементов (C, H, S, N, O) фракции УА и НА практически не различаются (табл. 2). В НА отношение N/C несколько ниже, чем в устойчивых. Для асфальтенов 1 отношение N/C неустойчивой фракции 1.10, для устойчивой 1.17, для асфальтенов 2 — 1.22 и 1.25 соответственно. Это согласуется с общепринятой точкой зрения о том, что наиболее склонной к осаждению является фракция асфальтенов с повышенной ароматичностью [33].

По мере удаления адсорбированных компонентов состав УА и НА обедняется кислородом и металлами, обогащается серой и углеродом (табл. 2). Соответственно, в составе адсорбированных компонентов аккумулируются соединения, обедненные серой, с повышенным содержанием кислорода и металлов, обогащенные водородом. Различия между

Таблица 1. Содержание адсорбированных компонентов в асфальтенах

	Асфальтены 1		Асфальтены 2	
	устойчивые асфальтены (УА)	неустойчивые асфальтены (НА)	устойчивые асфальтены (УА)	неустойчивые асфальтены (НА)
Содержание, мас%	24.0	76.0	19.0	81.0
из них:				
очищенные асфальтены	16.4	70.8	13.9	76.7
адсорбированные компоненты	7.6	5.2	5.1	4.3

Таблица 2. Элементный анализ фракций асфальтенов

	Содержание, мас%					Н/С _{ат}
	С	Н	N	S	O, Me	
Асфальтены 1	81.2	7.5	<1.0	7.0	3.3	1.11
НА1	80.8	7.4	<1.0	7.2	3.6	1.10
Адсорбированные компоненты НА1	77.1	8.1	1.0	5.6	8.2	1.25
Очищенные НА1	81.0	7.4	<1.0	7.1	3.5	1.10
УА1	81.3	7.9	<1.0	6.6	3.2	1.17
Адсорбированные компоненты УА1	74.6	9.7	<0.5	4.2	11.0	1.56
Очищенные УА1	81.6	8.0	<2.0	7.0	1.4	1.17
Асфальтены 2	84.8	8.8	1.8	2.4	2.2	1.25
НА2	84.6	8.6	2.6	3.2	1.0	1.22
Адсорбированные компоненты НА2	81.9	8.8	0.7	2.2	6.4	1.29
Очищенные НА2	84.5	8.2	2.4	2.5	2.4	1.16
УА2	83.6	8.7	1.8	3.3	2.6	1.25
Адсорбированные компоненты УА2	83.6	8.5	1.8	2.4	3.7	1.22
Очищенные УА2	84.7	7.4	1.4	3.3	3.2	1.05

адсорбированными компонентами и очищенными асфальтенами выше в асфальтенах 1.

Изучение структуры асфальтенов спектральными методами. Структурно-групповой состав асфальтенов и адсорбированных в них компонентов изучен методом ИК-спектроскопии (рис. 2, 3). На ИК-спектрах асфальтенов в области 2000–400 см⁻¹ присутствуют группы полос, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах (1730 см⁻¹), в карбоновых кислотах и кетонах (1700 см⁻¹), амидах (1670 см⁻¹), скелетным колебаниям ароматических С=C связей (1600 см⁻¹), антисимметричным и симметричным деформационным колебаниям СН₃- и –СН₂-групп (1460 и 1380 см⁻¹), колебаниям сульфоксидной группы (1030 см⁻¹), внеплоскостным деформационным колебаниям моно-, би- и тризамещенных ароматических фрагментов (750, 815 и 865 см⁻¹ соответственно), маятниковым колебаниям метиленовой группы (720 см⁻¹) [34]. В литературе [23, 24] отмечается, что устойчивые и неустойчивые асфальтены отличаются по ароматичности и содержанию кислорода. В связи с этим, по значениям интенсивностей полос поглощения, соответствующих колебаниям ароматических С=C-связей и карбонильных и сульфоксидных групп, нормированных относительно полосы 1460 см⁻¹, количественно оценено содержание ароматических (показатель Ар) и окисленных структур (показатель О) (табл. 3).

Существенных различий в структурно-групповом составе между асфальтенами 1 и 2 и их фракция-

ми НА и УА не обнаружено. В области «отпечатков пальцев» полосы поглощения на ИК-спектрах всех образцов практически повторяют друг друга (рис. 2). Исключение составляет повышенное содержание С=О-групп в асфальтенах 2, на что указывает наличие пика средней интенсивности в области 1750–1700 см⁻¹. Причиной этого, по-видимому, является действие окисляющих агентов в процессе техногенного преобразования.

Как следует из табл. 3, значения показателя Ар НА несколько выше, чем УА (табл. 3), что не противоречит общепринятой точке зрения о том, что

Таблица 3. Спектральные коэффициенты асфальтенов

Образец	Ар	О
Асфальтены 1	1.0	1.4
НА1	1.1	1.5
УА1	1.0	1.8
Очищенные НА1	1.1	2.1
Очищенные УА1	1.1	1.9
Асфальтены 2	1.0	2.0
НА2	1.1	2.0
УА2	0.9	3.6
Очищенные НА2	1.1	1.4
Очищенные УА2	1.1	1.3

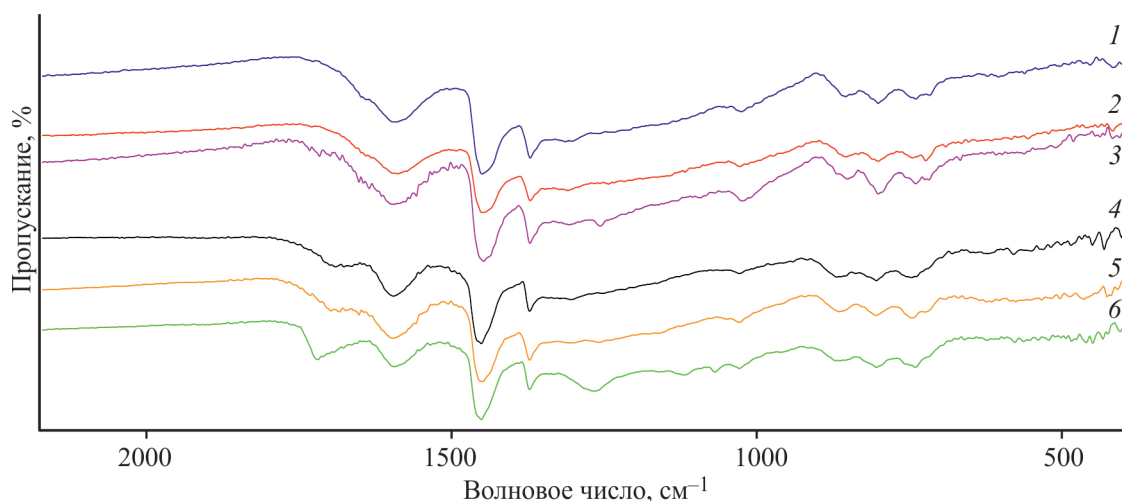


Рис. 2. ИК-спектры исходных асфальтенов и выделенных из них устойчивых и неустойчивых фракций: 1 — асфальтены 1, 2 — неустойчивые асфальтены 1, 3 — устойчивые асфальтены 1, 4 — асфальтены 2, 5 — неустойчивые асфальтены 2, 6 — устойчивые асфальтены 2.

наиболее склонной к осаждению является фракция асфальтенов с повышенной ароматичностью [33, 35]. Кроме того, НА отличаются от устойчивых пониженным содержанием кислородсодержащих групп. Замечено также, что в УА2 полоса валентных колебаний С=О-группы сдвигается в область более высоких частот, которые характерны для сложноэфирных групп (рис. 2).

На ИК-спектрах адсорбированных компонентов (рис. 3, а) кроме описанных выше полос, характерных для асфальтенов, регистрируются полосы высокой интенсивности в интервале 1300–1000 см⁻¹, обусловленные колебаниями С–О–С в сложных эфирах (так называемая «эфирная полоса») [34]. Отмечена

также высокая интенсивность полос поглощения при 750 и 800 см⁻¹ в ИК-спектрах адсорбированных компонентов из устойчивой и неустойчивой фракций асфальтенов 1 (рис. 3, а, 1 и 2), в отличие от фракций асфальтенов 2 (рис. 3, а, 3 и 4), ИК-спектры которых в области 850–750 см⁻¹ имеют характерный для асфальтенов вид (три полосы низкой интенсивности). Преобладание двух полос (при 750 и 800 см⁻¹ для НА1) или одной (при 800 см⁻¹ для УА1) из трех свидетельствует о преимущественном содержании в структуре адсорбированных компонентов из асфальтенов 1 моно- и би- или только бизамещенных ароматических соединений соответственно. Кроме того, отмечено, что в адсорбированных

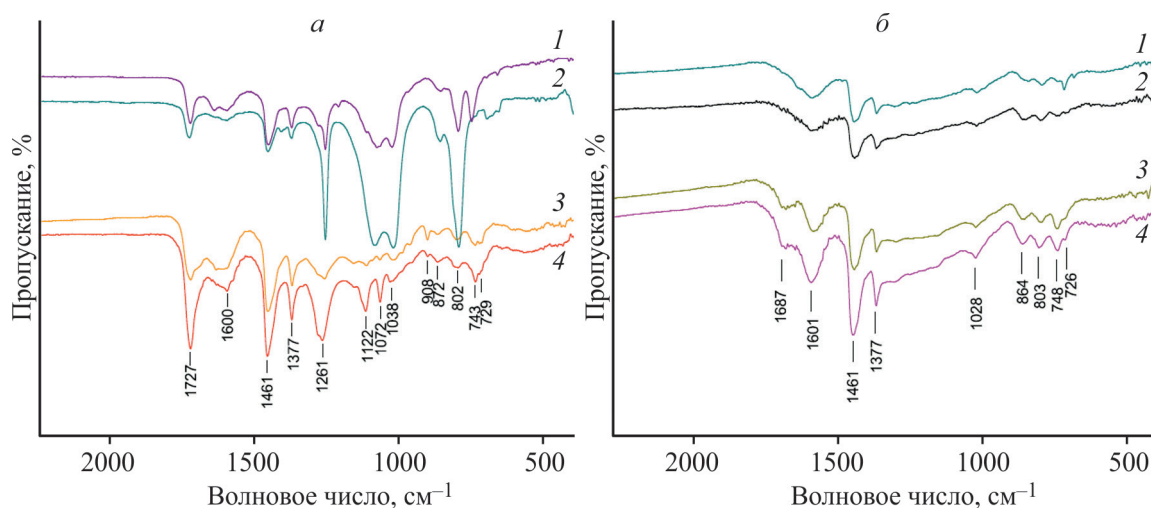


Рис. 3 ИК-спектры адсорбированных компонентов (а) и очищенных (б) устойчивых и неустойчивых асфальтенов: 1 — неустойчивые асфальтены 1, 2 — устойчивые асфальтены 1, 3 — неустойчивые асфальтены 2, 4 — устойчивые асфальтены 2.

компонентах меньше ароматических структур по сравнению с очищенными асфальтенами (рис. 3, б), о чем свидетельствует снижение интенсивности полосы $C=C$ при 1600 см^{-1} . Таким образом, в процессе экстракции из асфальтенов удаляются соединения с пониженным содержанием ароматических фрагментов и повышенным содержанием кислородсодержащих структур. Ранее [36] нами сделано предположение, что эти соединения представлены сложными эфирами моноароматических кислот, которые из-за их амфифильной структуры можно отнести к природным поверхностно-активным веществам.

В результате удаления из устойчивой фракции асфальтенов менее ароматичных и более насыщенных кислородом адсорбированных компонентов нивелируются различия в структурах усредненных молекул устойчивых и неустойчивых асфальтенов (табл. 3, рис. 3, б): значения показателей A_p и O для очищенных фракций устойчивых и неустойчивых асфальтенов становятся практически одинаковыми. Следовательно, более низкая ароматичность и высокое содержание кислородсодержащих групп во фракции устойчивых асфальтенов обусловлены особенностями состава адсорбированных соединений и их высоким содержанием.

Методом ЭПР-спектроскопии в асфальтенах определены такие показатели, как интенсивности сигналов от стабильных свободных радикалов (ССР) ($I_{R\bullet}$) и от VO^{2+} ванадилпорфириновых комплексов (ВК) (IVO^{2+}), ширина линии сигнала ССР (ΔH), характеризующая укомплектованность молекулы [37] (табл. 4). Асфальтены 1, по сравнению с асфальтенами 2, имеют более низкое содержание ССР ($I_{R\bullet} = 1000$ и 1570 у. е. соответственно) и более высокое содержание ВК ($IVO^{2+} = 200$ и 50 у. е. соответственно). Это указывает на то, что в структуре

«средней молекулы» асфальтенов 2 доля конденсированной полиароматической части значительно выше, чем в асфальтенах 1. Более низкие значения ΔH асфальтенов 2 (5.4 Э) указывает, что они образуют более плотные агрегаты [37].

Как следует из табл. 4, при фракционировании методом осаждения в осадок выпадают асфальтены с повышенным содержанием ССР, в растворе же остаются асфальтены с более низким содержанием ССР. Так, во фракции НА1 содержание ССР составляет 1173 у. е., а во фракции УА1 — 1066 у. е.; во фракции НА2 содержание ССР — 1675 у. е., а в УА2 — 1168 у. е. При удалении адсорбированных компонентов интенсивность сигнала ССР в очищенных фракциях повышается. В очищенных фракциях асфальтенов 1, как устойчивых, так и неустойчивых, интенсивность сигнала увеличивается на $15\text{--}20\%$, а в очищенной фракции УА2 на 32% . В очищенной фракции неустойчивых асфальтенов 2 увеличение интенсивности сигнала не является статистически значимым и составляет всего 3% . Интенсивность сигнала ВК при постадийной экстракции несколько снижается, что, по-видимому, связано с частичным извлечением ванадиловых комплексов.

В процессе экстракции адсорбированных компонентов в асфальтенах накапливаются молекулы с повышенной долей конденсированных ароматических структур. По содержанию ССР очищенные УА становятся подобны очищенным НА — в них повышается содержание конденсированных ароматических фрагментов. Следует отметить, что на ЭПР-спектрах очищенных асфальтенов сигнал ССР становится уже, что указывает на их большую укомплектованность [37].

Методом ЯМР в очищенных фракциях асфальтенов оценено содержание ароматических и алифатических структур. Для анализа полученных экспериментальных результатов был использован хорошо известный подход [38], подразумевающий выделение нескольких диапазонов химических сдвигов, характерный для соответствующих групп атомов водорода. К ним относят пять основных групп атомов водорода, наблюдаемых в 1H ЯМР-спектрах нефтепродуктов: алифатические $H_{ал}$, олефиновые $H_{ол}$, ароматические $H_{ар}$ и атомы водорода, находящиеся в γ - и далее (H_γ), β - (H_β) и α - (H_α) положении по отношению к ароматическому кольцу [39]. Данные приведены в табл. 5.

По данным 1H ЯМР-спектроскопии асфальтены 2 содержат больше непредельных ($H_{ол}$) и меньше алифатических ($H_{ал}$) структур по сравнению с асфальтенами 1, что, по-видимому, обусловлено воздействием высоких температур в процессе получения битумных материалов.

Таблица 4. Содержание ССР и ВК в асфальтенах

	$I_{R\bullet}$, у. е.	I , у. е.	ΔH , Э
Асфальтены 1	1002	206	6.35
НА1	1173	223	6.35
Очищенные НА1	1399	219	6.25
УА1	1066	245	6.16
Очищенные УА1	1217	199	6.16
Асфальтены 2	1569	48	5.37
НА2	1675	55	5.37
Очищенные НА2	1728	53	5.37
УА2	1168	43	5.30
Очищенные УА2	1534	53	5.11

Таблица 5. Данные ^1H ЯМР-спектроскопии различных фракций очищенных асфальтенов

Обозначение групп атомов водорода	Химический сдвиг, м.д.	Асфальтены 1, %		Асфальтены 2, %	
		очищенные НА1	очищенные УА1	очищенные НА2	очищенные УА2
$\text{H}_{\text{ар}}$	6.3–9.0	13	10	10	10
$\text{H}_{\text{ол}}$	4.5–6.3	10	8	31	25
$\text{H}_{\text{ал}}$	0.5–4.0	74	79	58	64
В том числе:					
H_{γ}	0.5–1.0	13	15	11	12
H_{β}	1.0–2.0	35	40	29	36
H_{α}	2.0–4.0	26	25	18	16

Очищенные устойчивые асфальтены (УА1 и УА2) содержат чуть больше алифатических структур по сравнению с соответствующими очищенными неустойчивыми асфальтенами (содержание алифатического водорода в устойчивых асфальтенах на 7–10% выше). Неустойчивые асфальтены 1 (НА1) характеризуются повышенным содержанием ароматических структур по сравнению с УА1 (табл. 4). Судя по тому, что соответствующие доли протонов в различных положениях к ароматическому кольцу для разных фракций нефтяных и битумных асфальтенов отличаются мало, можно говорить о схожести алкильного окружения устойчивых и неустойчивых асфальтенов.

Таким образом, по данным ЭПР- и ЯМР-спектроскопии сохраняется тенденция повышенного содержания поликонденсированных ароматических структур в неустойчивой фракции асфальтенов, хотя и не так ярко выражено, как об этом сообщается в литературных источниках. При удалении адсорбированных компонентов замеченные тренды сохраняются в еще меньшей степени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование молекулярной структуры устойчивых (остающихся в растворе при добавлении осадителя) и неустойчивых (выпадающих в осадок) асфальтенов. Вопреки устоявшемуся мнению, что неустойчивые асфальтены характеризуются повышенным содержанием конденсированных ароматических структур и кислородсодержащих фрагментов, являющихся промоуторами процессов агрегирования и последующего выпадения, наши исследования показали, что при дестабилизации асфальтенового раствора *n*-гептаном в осадок выпадает фракция асфальтенов, которая по структурно-групповому составу незначительно, практически только в пределах ошибки измерения, отличается от асфальтенов, оставшихся в растворе. При этом, не-

смотря на схожесть структурно-группового состава, устойчивая фракция асфальтенов характеризуется более высокими адсорбционными свойствами — на ней адсорбируется почти в 5 раз больше неасфальтеновых соединений по сравнению с неустойчивой фракцией. Такие различия в адсорбционных характеристиках свидетельствуют либо о том, что даже незначительные различия в структуре асфальтеновых молекул могут влиять на их агрегационное поведение и формирование агрегатов с разными поверхностными свойствами, либо о том, что спектроскопические методы анализа не позволяют полностью выявить особенности молекулярной структуры асфальтенов и характеризуют в большей степени структуру периферийных заместителей, а не ароматическое ядро молекулы (особенно это относится к методам ИК- и ЯМР-спектроскопии).

Адсорбированные компоненты представляют собой захваченные в процессе флокуляции и агрегации асфальтеновых молекул смолоподобные соединения, обогащенные фрагментами сложных эфиров ароматических кислот. Адсорбированные компоненты препятствуют агрегации и выпадению в осадок части поликонденсированных асфальтеновых молекул (в условиях описанного эксперимента порядка 15%). На основании полученных данных можно предположить, что эффективным способом повышения устойчивости асфальтенов в нефти будет введение дополнительного количества синтетических сложных эфиров ароматических кислот, которые по структуре аналогичны природным поверхностно-активным веществам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников Распределенного коллективного спектро-аналитического Цента изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федерального исследовательского

центра «Казанского научного центра Российской академии наук» за проведенные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Охотникова Екатерина Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-3453>
Ганеева Юлия Муратовна, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0940-9377>
Барская Екатерина Евгеньевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8476-4782>
Фазылзянова Гульнур Рафисовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9799-5061>
Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8338-0034>
Морозов Владимир Иванович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1512-3428>
Иванов Дмитрий Сергеевич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6645-4430>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scott D. E., Schulze M., Stryker J. M., Tykwinski R. R.* Deciphering structure and aggregation in asphaltenes: hypothesis-driven design and development of synthetic model compounds // *Chem. Soc. Rev.* 2021. N 16. <https://doi.org/10.1039/D1CS00048A>
2. *Schuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O. C., Gross L.* Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. N 31. P. 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
3. *Park J. W., Cho Yu., Son S., Kim S., Lee K. B.* Characterization and structural classification of heteroatom components of vacuum-residue-derived asphaltenes using APPI (+) FT-ICR mass spectrometry // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. N 17. P. 13756–13765. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01802>
4. *Mullins O. C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A. E., Barre L., Ballard A. A., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F.* Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model // *Energy Fuels.* 2012. V. 26. N 7. P. 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
5. *Mullins O. C.* The asphaltenes. *Ann. Rev. An. Chem.* 2011. V. 4. P. 393–418. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849>
6. *Zuo P., Qu Sh., Shen W.* Asphaltenes: separations, structural analysis and applications // *J. Energy Chem.* 2019. V. 34. P. 186–207. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.004>
7. *Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С.* Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 1. С. 13. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040103> [*Sergun V. P., Cheshkova T. V., Sagachenko T. A., Min R. S.* Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of USA heavy oil // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. N 1. P. 10–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060109>]
8. *Niles S. F., Chacon-Patino M. L., Smith D. F., Rodgers R. P., Marshall A. G.* Comprehensive compositional and structural comparison of coal and petroleum asphaltenes based on extrography fractionation coupled with fourier transform ion cyclotron resonance MS and MS/MS analysis // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 2. P. 1492–1505. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03527>
9. *Chacon-Patino M. L., Rowland S. M., Rodgers R. P.* Advances in asphaltene petroleomics. Part 1: asphaltenes are composed of abundant island and archipelago structural motifs // *Energy Fuels.* 2017. V. 31. N 12. P. 13509–13518. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
10. *Борисова Л. С.* Асфальтены — наследники генетического кода керогена // *Геология нефти и газа.* 2016. № 6. С. 75–78.
11. *Гордадзе Г. Н., Русинова Г. В.* Генерация насыщенных углеводородов-биомаркеров при термоллизе смол и асфальтенов нефтей // *Нефтехимия.* 2003. Т. 43. № 5. С. 342–355 [*Gordadze G. N., Rusinova G. V.* Generation of saturated biomarker hydrocarbons in the thermolysis of petroleum resins and asphaltenes // *Petroleum chemistry.* 2003. V. 43. N 5. P. 306–319.]
12. *Alostad L. K., Palacio Lozano D. C., Gannon B., Downham R. P., Jones H. E., Barrow M. P.* Investigating the influence of n-heptane versus n-nonane upon the extraction of asphaltenes // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. N 16. P. 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01168>
13. *Acevedo S., Escobar G., Ranaudo M. A., Pinate J., Amorin M., Silva P.* Observations about the structure and dispersion of petroleum asphaltene aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization // *Energy Fuels.* 1997. V. 11. N 4. P. 774–778. <https://doi.org/10.1021/ef960089n>
14. *Zhang Yu., Siskin M., Gray M. R., Walters C. C., Rodgers R. P.* Mechanisms of asphaltene aggregation: puzzles and a new hypothesis. // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 8. P. 9094–9107. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01564>
15. *Yang Yu., Chaisoontornyotin W., Hoepfner M. P.* Structure of asphaltenes during precipitation investigated by ultra-small-angle X-ray scattering // *Langmuir.* 2018. V. 34. N 35. P. 10371–10380. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01873>

16. *Rashid Z., Wilfred C. D., Gnanasudaram N., Arunagiri A., Murugesan T.* A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation // *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. V. 176. P. 249–268. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.004>
17. *Gray M. R., Tykwinski R. R., Stryker J. M., Tan X.* Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. N 7. P. 3125–3134. <https://doi.org/10.1021/ef200654p>
18. *Кутлубаев И. С., Шарипов Т. И., Долматов М. Ю., Нуррахмтеев Т. Н., Салиходжа Ж. М., Бахтизин Р. З.* Визуализация единичных молекул асфальтенов // *Вестник Башкирского ун-та.* 2020. Т. 25. № 2. С. 257–261. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.2.5>
19. *Chacon-Patino M. L., Nelson J., Rogel E., Hench K., Poirier L., Lopez-Linares F., Ovalles C.* Vanadium and nickel distributions in selective-separated n-heptane asphaltenes of heavy crude oils // *Fuel.* 2022. V. 312. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122939>
20. *Acevedo N., Moulian R., Chacon-Patino M. L., Mejia A., Radji S., Daridon J.-L., Barrere-Mangote C., Giusti P., Rodgers R. P., Piscitelli V., Castillo J., Carrier H., Bouyssiere B.* Understanding asphaltene fraction behavior through combined quartz crystal resonator sensor, FT-ICR MS, GPC ICP HR-MS, and AFM characterization. Part 1: extrography fractionations // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 11. P. 13903–13915. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02687>
21. *Villegas O., Vallverdu G. S., Bouyssiere B., Acevedo S., Castillo J., Baraille I.* Molecular cartography of A1 and A2 asphaltene subfractions from classical molecular dynamics simulations // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 11. P. 13954–13965. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02744>
22. *Santos-Silva H., Alfarra A., Vallverdu G. S., Begue D., Bouyssiere B., Baraille I.* Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role of the architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior // *Pet. Sci.* 2019. V. 16. P. 669–684. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0321-y>
23. *Zheng C., Zhu M., Zhang D.* Understanding the characteristics of an asphaltene extract of an oil sand by analyzing its subfractions using HRTEM, EELS, FTIR, and TGA // *International Journal of Energy for a Clean Environment.* 2022. V.23. N 4. P. 1–14. <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2022038090>
24. *Abbas H., Manasrah A. D., Carboognani L., Sebakh K. O., Nokab M. H., Hacini M., Nassar N.* A study on the characteristics of Algerian Hassi-Messaoud asphaltenes: solubility and precipitation // *Pet. Sci. Technol.* 2021. V. 40. N 11. P. 1279–1301. <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.2017457>
25. *Ali S. I., Lalji S. M., Haneef J., Ahsan U., Tariq S. M., Tirmizi S. T., Shamim R.* Critical analysis of different techniques used to screen asphaltene stability in crude oils // *Fuel.* 2021. V. 299. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120874>
26. *Ganeeva Y. M., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Timirgalieva A. H., Yusupova T. N.* Study of hydrocarbons adsorbed in asphaltenes of domanic formation bitumoid // *Pet. Sci. Technol.* 2019. V. 37. N 4. P. 479–485. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1552969>
27. *Neumann A., Chacon-Patino M. L., Rodgers R. P., Ruger C. P., Zimmermann R.* Investigation of island/single-core- and archipelago/multicore- enriched asphaltenes and their solubility fractions by thermal analysis coupled with high-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. N 5. P. 3808–3824. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03751>
28. *Peng F., Ji W., Xuance W., Zhong N.* Comparison of separation of asphaltene absorbed hydrocarbons by different elution methods. // *Acta Pet. Sin.* 2021. V. 42. N. 5. P. 623–633. <https://doi.org/10.7623/syxb202105006>
29. *Ganeeva Yu. M., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Yusupova T. N.* Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. N 3. P. 2493–2505. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022>
30. *Pan Ch., Geng A., Liao Z., Xiong Y., Fu J., Sheng G.* Geochemical characterization of free versus asphaltene-adsorbed hydrocarbons in crude oils: implications for migration related compositional fractionations // *Mar. Pet. Geol.* 2002. V. 19. N 5. P. 619–632. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(02\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(02)00031-4)
31. *Tojima M., Suhara S., Furuta A.* Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil // *Catal. Today.* 1998. V. 48. N. 3–4. P. 347–351. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00163-1)
32. *Охотникова Е. С., Ганеева Ю. М., Барская Е. Е., Юсупова Т. Н.* Перераспределение асфальтенов при моделировании неравновесного состояния в пласте // *Петролеомика.* 2021. Т. 1. № 1. С. 84–90. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010089> [*Okhotnikova E. S., Ganeeva Y. M., Barskaya E. E., Yusupova T. N.* Redistribution of asphaltenes in modeling of a nonequilibrium reservoir state // *Petroleum Chemistry.* 2021. V. 61. N 5. P. 602–607. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060025>].
33. *Zheng F., Shi Q., Vallverdu G. S., Giusti P., Bouyssiere B.* Fractionation and characterization of petroleum asphaltene: focus on metalopetroleomics // *Processes.* 2020. V. 8. N 11. <https://doi.org/10.3390/pr8111504>
34. *Казыцына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1979. 240 с.
35. *Охотникова Е. С., Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Морозов В. И., Фролов И. Н., Романов Г. В.* Высокомолекулярная фракция асфальтенов и ее влияние на структуру и устойчивость окисленных битумов // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 3. С. 199–203 [*Okhotnikova E. S., Ganeeva Y. M., Yusupova T. N.,*

- Morozov V. I., Frolov I. N., Romanov G. V.* High-molecular-mass asphaltene fraction and its effect on the structure and stability of oxidized bitumens // *Pet. Chem.* 2011. V. 51. N 3. P. 187–191.
<https://doi.org/10.1134/S096554411103011X>.
36. *Ganeeva Y. M., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Fazylzyanova G. R., Yusupova T. N., Karabut Y. L., Kemalov R. A.* Characteristics of Asphaltene Fractions Responsible for the Formation of Stable Water-Oil Emulsions // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2024. V. 59. N 6. P. 1162–1168.
<https://doi.org/10.1007/s10553-024-01631-y>
37. *Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Барская Е. Е., Охотникова Е. С., Морозов В. И.* ЭПР-спектроскопия в геохимических исследованиях асфальтенов нефтей месторождений Республики Татарстан // *Нефтехимия.* 2023. Т. 63. № 2. С. 191–201.
<https://doi.org/10.31857/S002824212302003X>
[*Ganeeva Y. M., Yusupova T. N., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Morozov V. I.* ESR Spectroscopy in Geochemical Studies of Asphaltenes of Crude Oils from Tatarstan Oil Fields // *Petroleum Chemistry.* 2023. V. 63. N 4. P. 403–412.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123030179>].
38. *Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия. 2000. 410 с.
39. *Шкаликов Н. В.* Дис. канд. физ.-мат. наук. Казань, Казан. гос. ун-т им. В. И. Ульянова-Ленина. 2010. 182 с.