

УДК 665.6.03:547:544.77:543.4

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ БИТУМА ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2022 г. Г. И. Волкова<sup>1,\*</sup>, А. В. Морозова<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: galivvol@yandex.ru

\*\*e-mail: anastassiya\_petukhova@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Исследована агрегативная и седиментационная устойчивость раствора асфальтенов в толуоле, обработанного в ультразвуковом поле (интенсивность поля 18 Вт/см<sup>2</sup>, частота 22 кГц) в течение 5 и 10 мин. Для изучения микроструктуры надмолекулярных образований асфальтенов и структурно-группового состава их усредненных молекул асфальтены повторно выделены из толуольных растворов. Показано, что в результате ультразвукового воздействия в течение 10 мин повышаются степень дисперсности асфальтеновых агрегатов, агрегативная и седиментационная устойчивость, при этом происходит уменьшение относительного содержания алифатических фрагментов, числа колец в нафтеноароматической системе, гетероатомных структурных фрагментов, а также количества блоков в усредненной молекуле асфальтенов.

*Ключевые слова:* асфальтены, ультразвуковая обработка, агрегативная устойчивость, седиментационная устойчивость, структурные фрагменты, структурно-групповой анализ

DOI: 10.31857/S0023117722020116

### ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые нефти, доля которых увеличивается в структуре мировых запасов углеводородного сырья, отличаются от легких более высоким содержанием смол и асфальтенов. Высокие концентрации этих компонентов изменяют коллоидную структуру нефти, повышают вязкость, количество асфальтосмолопарафиновых отложений. За последние два десятилетия асфальтены являлись предметом многочисленных исследований. Влияние асфальтенов на структурно-механические свойства нефти вызвано их склонностью к самоагрегации и способностью, при высоком содержании в нефти, формировать ядро сложной структурной единицы (дисперсной фазы) [1–3]. Согласно работам [4, 5] и др., на устойчивость асфальтенов в дисперсионной среде влияют как межмолекулярные, так и внутримолекулярные π-π-связи. В работе [6] утверждается, что седиментационная устойчивость частиц асфальтенов зависит от вида структурных фрагментов, формирующих их молекулы.

Улучшение структурно-механических характеристик тяжелой нефти может быть достигнуто при использовании различных методов воздействия, приводящих к изменению внутренней организации системы. Одним из перспективных

способов воздействия на нефтяные дисперсные системы является обработка ультразвуковым полем, которая обладает такими преимуществами, как простота эксплуатации, высокая эффективность, низкая стоимость и экологическая безопасность, и может быть использована для улучшения структурно-реологических параметров тяжелой нефти [7]. Для широкого применения ультразвука в нефтедобыче и транспорте нефти необходимо исследовать влияние ультразвуковой обработки не только на макропараметры (вязкость, температура застывания), но и структурные превращения основных компонентов тяжелой нефти, в частности асфальтенов. Поэтому представляется важным оценить, как изменяется микроструктура асфальтеновых агрегатов и структурно-групповой составу усредненных молекул асфальтенов после ультразвукового воздействия.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Источником асфальтенов служил битум строительный БН 90/10 (ГОСТ 6617-76), который содержит (мас. %) 49.6 масел, 15.1 смол и 35.3 асфальтенов.

Исходные асфальтены (А0) выделяли из битума с использованием “холодного” метода Гольде. Навеску битума растворяли в 40-кратном объеме гексана и оставляли на сутки в темном месте при 15–20°C для выпадения асфальтенов. На следующий день асфальтены отфильтровывали, промывали в экстракторе Соклета горячим гексаном до тех пор, пока последний не становился прозрачным, что свидетельствовало о полном удалении сорбированных нефтяных смол и парафинов, и сушили в шкафу при 102–105°C до постоянной массы. Содержание асфальтенов (мас. %) в исследуемом образце находили по формуле:

$$X = \frac{a}{m} \times 100,$$

где  $a$  – масса асфальтенов, г;  $m$  – навеска битума, г.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Асфальтены растворяли в толуоле (концентрация 0.7 мас. %) и проводили ультразвуковую обработку (УЗО) на установке УЗДН при интенсивности поля 18 Вт/см<sup>2</sup> на резонансной частоте 22 кГц в течение 5 и 10 мин при температуре окружающей среды 20°C. При большей продолжительности УЗО происходит значительный разогрев раствора и изменение концентрации асфальтенов. Из обработанных растворов асфальтены повторно высаживали гексаном, после чего исследовали их микроструктуру и структурно-групповой состав. В статье использованы следующие обозначения: А0 – исходные асфальтены, выделенные из битума; А5 и А10 – асфальтены, выделенные из толуольного раствора после УЗО в течение 5 и 10 мин соответственно.

Агрегативную и седиментационную устойчивость асфальтенов в смешанном растворителе исследовали с использованием спектрофотометра *UNICO 2800* при температуре 20°C. Асфальтены растворяли в толуоле (0.02 г/л), обрабатывали ультразвуком, а затем в раствор дозировали гептан таким образом, чтобы в смешанном растворителе соотношение толуол:гептан составляло 3:5 (об. %). Раствор помещали в кварцевую кювету толщиной 10 мм и измеряли оптическую плотность ( $D$ ) раствора на длине волны 610 нм в течение 4 ч.

Исследование микроструктуры асфальтеновых агрегатов проводили с использованием метода оптической микроскопии в проходящем свете на микроскопе *AXIO LAB.A1 Carl Zeiss*.

Относительное содержание структурных фрагментов в асфальтенах определяли с использованием данных ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали в таблетках KBr. Данные регистрировали на *FTIR*-спектрометре *NICOLET 5700*.

Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения *OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation*. Для определения относительного содержания структурных фрагментов использовали следующие характеристические полосы поглощения (п.п.): 1700 см<sup>-1</sup> – С=О-группы, 1600 см<sup>-1</sup> – ароматические С=C-связи, 818 см<sup>-1</sup> – С–Н-связи в полизамещенных ароматических соединениях, 1380 см<sup>-1</sup> – СН<sub>3</sub>-группы, 1030 см<sup>-1</sup> – S=O-группы. Относительное содержание структурного фрагмента оценивали по спектральному коэффициенту, рассчитанному из отношения интегральной оптической плотности, соответствующей характеристической п.п., к интегральной оптической плотности п.п. 1465 см<sup>-1</sup> – алифатические С–Н-связи, использованной как внутренний стандарт [8].

Элементный состав исследуемых образцов определяли на элементном анализаторе *VARIO EL CUBE* (Германия). Кислород определяли по разности.

Молекулярные массы асфальтенов определяли криоскопией в нафталине с помощью прибора “Крион” (ИХН СО РАН).

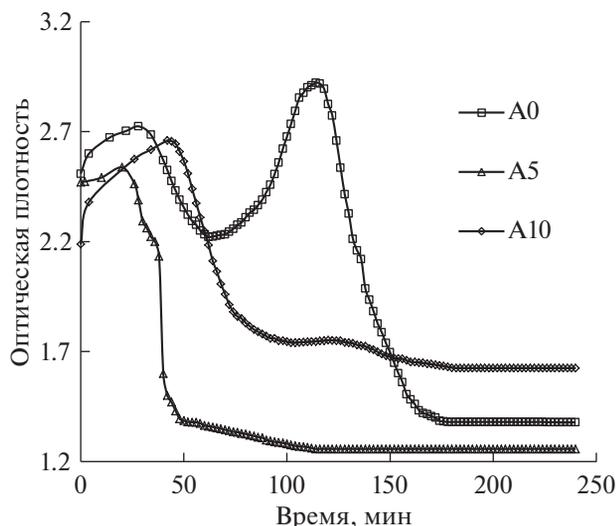
Анализ распределения протонов в асфальтенах проводили согласно спектрам, полученным на <sup>1</sup>H ЯМР-Фурье-спектрометре *AVANCE III HD 400* фирмы *Bruker* (Германия). Спектры записывали в растворах CDCl<sub>3</sub>, химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Площади областей H<sub>ar</sub>, H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, пропорциональные количеству протонов, дающих эти сигналы, определяли по значениям интегральной кривой полученного спектра.

Структурно-групповой анализ (СГА) смол проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН [9]. СГА на основе данных ПМР-спектроскопии, элементного анализа и значений молекулярной массы позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул асфальтенов. Такое распределение дает информацию о строении молекул, составе и количестве различных структурных групп.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Спектрофотометрическое исследование растворов асфальтенов.* Исследована агрегативная и седиментационная устойчивость растворов асфальтенов в смешанном растворителе толуол-гексан. При добавлении в толуольный раствор асфальтенов гексана в дисперсионной среде постепенно формируются, а затем седиментируют агрегаты асфальтенов.

Зависимости оптической плотности от времени для исследуемых систем представлены на рис. 1. Сразу после добавления гексана в толуольные



**Рис. 1.** Изменение оптической плотности растворов асфальтенов в смешанном растворителе (толуол:гексан = 5:3).

растворы, как в исходный, так и в обработанные ультразвуком в течение 5 и 10 мин, наблюдается увеличение  $D$  вследствие формирования твердой фазы, обусловленной агрегированием диспергированных частиц асфальтенов. Через 30 мин после внесения гексана в исходный раствор величина  $D$  достигает максимального значения. В точке максимума  $D$  размеры частиц достигают предельного значения, при котором они могут находиться во взвешенном состоянии. В течение следующих 30 мин коагулирующие частицы асфальтенов оседают и  $D$  снижается. Затем в течение 56 мин протекает вторичный процесс агрегации, на что указывает второй максимум  $D$ . Более высокое значение  $D$  в области второго максимума свидетельствует о том, что коагуляция частиц протекает более интенсивно, чем на первом этапе. В течение следующего часа наблюдается снижение  $D$  до выхода на плато.

Начальная  $D$  раствора, обработанного в течение 5 мин, близка к  $D$  исходного раствора. В тече-

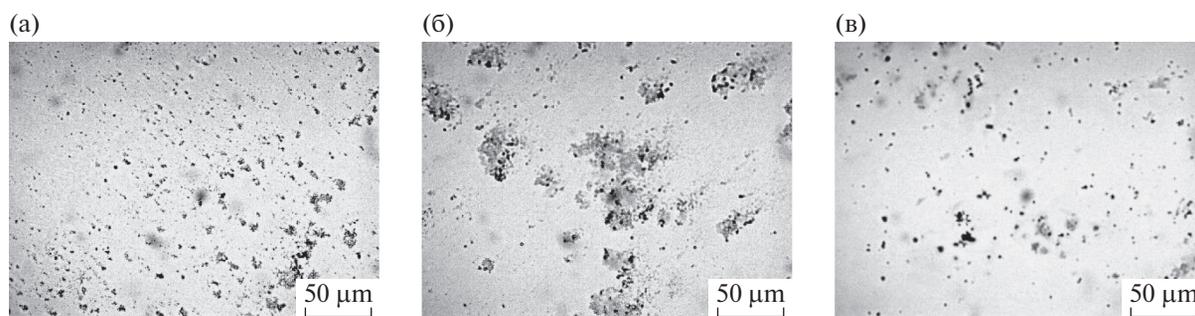
ние первых 20 мин исследования наблюдается медленное увеличение значений  $D$ , в последующие 30 мин происходит резкое снижение  $D$  до значения, равного 1.36, что связано с седиментацией крупных частиц асфальтенов. Затем в течение 3 ч система находится в стабильном состоянии при  $D = 1.3$ .

После 10 мин УЗО толуольного раствора асфальтенов начальное значение оптической плотности самое низкое ( $D = 2.35$ ), при этом время выхода на максимум  $D$  (45 мин) самое продолжительное по сравнению с исходным и обработанным ультразвуком в течение 5 мин растворами. Следующие 30 мин происходит постепенная коагуляция асфальтеновых частиц ( $D = 1.85$ ) с выходом на плато. Небольшой максимум  $D$  (98 мин) обусловлен, вероятно, коагуляцией менее крупных частиц.

Таким образом, УЗО в течение 5 мин приводит к незначительному диспергированию исходных асфальтеновых агрегатов, которые после снижения растворяющей способности дисперсионной среды (внесение гексана) интенсивно агрегируют. Более длительное ультразвуковое воздействие приводит к повышению дисперсности асфальтеновых частиц, которые слабо агрегируют после снятия ультразвуковой нагрузки.

*Оптическая микроскопия.* Исследована микроструктура асфальтенов с использованием оптической микроскопии. Видно (рис. 2, а), что исходные асфальтены А0 представлены в основном частицами 1–5 мкм и некоторым количеством более крупных агрегатов (около 15 мкм). В результате УЗО в течение 5 мин микроструктура исходных асфальтенов меняется, так как формируются крупные надмолекулярные структуры (рис. 2, б). После 10 мин ультразвукового воздействия в основном образуются частицы диаметром около 2 мкм, однако присутствует небольшая доля крупных агрегатов (рис. 2, в).

*Структурно-групповые характеристики асфальтенов.* Представленные изменения размеров частиц и их агрегативной и седиментационной устойчивости подтверждены исследованиями



**Рис. 2.** Микрофотографии частиц асфальтенов: исходный (а); после 5 мин УЗО (б); после 10 мин УЗО (в).

**Таблица 1.** Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах асфальтенов

Асфальтены	Положение полосы поглощения, см <sup>-1</sup>					
	(720 + 1380)/1600*	818/1600**	1700	1600	1380	1030
	Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см <sup>-1</sup> , отн. ед.***					
A0	2.36	0.58	0.17	0.53	0.77	0.35
A10	1.90	0.54	0.14	0.52	0.75	0.34

\* Степень алифатичности.

\*\* Условное содержание полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматических структур.

\*\*\* Относительные единицы.

структурно-групповых особенностей асфальтенов A0 и A10. По данным ИК-спектроскопии, асфальтены A0 и A10 характеризуются одинаковым набором структурных фрагментов. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие ароматическим (3050, 1600, 870, 820, 750 см<sup>-1</sup>), алифатическим (1465, 1380 и 720 см<sup>-1</sup>), кислородсодержащим (1700 см<sup>-1</sup>) структурам и сульфоксидным (1030 см<sup>-1</sup>) группам. Результаты исследования асфальтенов методом ИК-спектроскопии, представленные в виде нормированных оптических плотностей п.п. в области волновых чисел 1700–700 см<sup>-1</sup>, позволили выявить отличия в относительном содержании структурных фрагментов в асфальтенах. Согласно результатам, представленным в табл. 1, усредненные молекулы асфальтенов A0 и A10 содержат близкое количе-

ство ароматических структур (1600/1465) и сульфоксидных (1030/1465) групп, в то время как относительное содержание алифатических (720 + 1380/1600) и полизамещенных ароматических (818/1600) фрагментов, карбонильных (1700/1465) групп и степень разветвленности (1380/1465) в структуре усредненной молекулы A10 ниже по сравнению с усредненной молекулой A0.

*Структурно-групповой анализ асфальтенов* основан на данных элементного состава, ПМР-спектроскопии и значений молекулярной массы. Усредненные молекулы A10 содержат меньше углеродных атомов (C) за счет меньшего их количества в ароматических (C<sub>а</sub>), парафиновых (C<sub>п</sub>) и нафтеновых (C<sub>н</sub>) структурных фрагментах (табл. 2), что приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов. Содержание гетероатомов (N, S, O) больше в усредненной молекуле A0 по сравнению с A10. В усредненных молекулах A0 атомы углерода образуют не менее 48 колец, из которых 17–18 ароматические и 31 нафтеновое. Для усредненной молекулы A10 общее число колец уменьшается до 34–35, в том числе ароматических до 13–14 и нафтеновых до 21. Несмотря на большее содержание ароматических колец, степень ароматичности ( $f_a = 40.4\%$  против 39.0%) для усредненных молекул A0 и A10 близка. Ультразвуковое воздействие приводит не только к уменьшению колец в нафтеноароматической системе A10, но и к снижению числа блоков в усредненной молекуле с 4.4 до 3.8 для A0 и A10 соответственно. Количество заместителей, связанных с ароматическими циклами (C<sub>α</sub>), и доля атомов углерода парафинового характера ( $f_p$ ) в усредненной молекуле A0 больше, чем в усредненной молекуле A10.

**Таблица 2.** Общие характеристики и усредненные структурные параметры асфальтенов

Показатель		A0	A10
Молекулярная масса, а.е.м.		2440	2020
Число атомов в средней молекуле	C	173.6	142.9
	H	179.6	159.5
	N	1.7	1.5
	S	0.8	0.7
	O	9.2	6.3
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C <sub>а</sub>	70.3	55.8
	C <sub>п</sub>	90.6	79.5
	C <sub>н</sub>	12.7	7.6
	C <sub>α</sub>	23.2	18.8
Кольцевой состав	K <sub>о</sub>	48.5	34.6
	K <sub>а</sub>	17.4	13.5
	K <sub>н</sub>	31.1	21.0
Распределение атомов C, %	$f_a$	40.4	39.0
	$f_p$	7.3	5.3
Число блоков в молекуле	$m_a$	4.4	3.8

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние УЗО на состав, агрегативную и седиментационную устойчивость, микроструктуру асфальтенов, выделенных из битума. Согласно результатам ИК-спектроскопии и СГА, в результате ультразвукового воздействия в ас-

фальтенах наблюдается снижение относительно содержания алифатических и полизамещенных ароматических фрагментов. УЗО в течение 10 мин повышает агрегативную и седиментационную устойчивость асфальтовых частиц. Увеличение агрегативной и седиментационную устойчивости асфальтовых частиц может быть обусловлено диффузией в дисперсионную среду (толуол) нефтяных компонентов, окклюдированных в процессе первичного выделения асфальтенов, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии и СГА. В результате диффузии окклюдированных молекул из межпачечного пространства повторно осажденных асфальтенов уменьшается аддитивная составляющая дисперсионных сил притяжения между молекулами асфальтенов, что приводит к повышению степени дисперсности асфальтовых агрегатов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zuo J.Y., Pan S., Wang K., Mullins O.C., Dumont H., Chen L., Mishra V., Canas J.* // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3717.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03305>
2. *Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. № 2. С. 225.  
<https://doi.org/10.15372/KhUR20180214>
3. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.* // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034. [*Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* // *Russ. Chem. Rev.*, 2011, V. 80, no. 10, P. 1034.  
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>.  
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
4. *Шкалик Н.В., Васильев С.Г., Скурда В.Д.* // *Коллоид. журн.* 2010. № 1. С. 120. [*Shkalikov N.V., Vasiliev S.G., Skirda V.D.* // *Colloid J.*, 2010, vol. 72, no. 1, p. 133].
5. *Adams J.J.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 5. P. 2831.  
<https://doi.org/10.1021/ef500282p>
6. *Riedeman J.S., Kadasala N.R., Wei A., Kentamaa H.I.* // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 2. P. 805.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02002>
7. *Shi C., Yang W., Chen J., Sun X., Chen W., An H., Duo Y., Pei M.* // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 37. P. 648.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.027>
8. *Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р., Романов Г.В.* // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 4. С. 252. [*Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, p. 252.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544111040062>].
9. *Patrakov Yu.F., Fedyaeva O.N., Kamyranov V.F.* // *Fuel*. 2005. V. 84. № 2–3. P. 189.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>