

НЕФТЯНЫЕ АСФАЛЬТЕНЫ КАК НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Е.К. Онгарбаев^{1,2*}, М.М. Байгулбаева¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения», ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
5 Ноября 2019

Принято на печать:
10 декабря 2019

Доступно онлайн:
26 декабря 2019

УДК: 665.6.033.28

АННОТАЦИЯ

В статье приведен обзор литературных источников по исследованию образования асфальтенов и их наноагрегатов в составе нефти и нефтепродуктов. Нефтяные асфальтены рассмотрены как компоненты нефти, имеющие наноразмеры и структуры, на основе которых образуются наноагрегаты. Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований по установлению структуры асфальтенов и их поведению в растворе. Рассмотрение асфальтенов в качестве наноразмерных объектов исследования позволяет выявить пути устранения их отрицательного воздействия при переработке и транспортировке нефти.

Ключевые слова: асфальтены, нефть, наноагрегаты, наночастицы, смолы, структура, нефтяные остатки.

Введение

Асфальтены наряду со смолами относятся к высокомолекулярным групповым компонентам нефти. Содержание асфальтенов в нефтях достигает до 45 мас.%, в природных асфальтах и битумах – до 73 мас.%, в высококипящих фракциях процессов нефтепереработки составляет 10-30 мас.%. Они являются широко распространенными, но малоизученными объектами природных систем.

Асфальтены представляют собой хрупкие и твердые вещества черного цвета, которые имеют высокую температуру кипения. Они образуют отложения при транспортировке и переработке нефти, их повышенное содержание снижает выход целевого продукта, а также отравляют катализатор. Асфальтены не растворяются в алканах и спиртах, но растворяются в ароматических углеводородах. Физической причиной такого поведения асфальтенов является их тенденция к самосборке и формированию наноразмерных агрегатов, как в нефти, так и в некоторых растворителях преимущественно за счет п-п взаимодействий между плоскими участками молекул [1, 2].

В работе [3] представлен материал о структуре молекул нефтяных асфальтенов и способах их агрегирования. Обсуждены возможные фазовые переходы в асфальтеновых наноагрегатах и рассмотрено их влияние на свойства нефтяных дисперсных систем.

В виде отдельных молекул асфальтены присутствуют в нефтяных средах при концентрациях менее 1-2 мг/л [4, 5], по некоторым данным [6] – при концентрациях менее 5-10 мг/л. Стабильные наноагрегаты размерами 2-10 нм формируются из 6-10 асфальтеновых макромолекул [7, 8] при критической концентрации наноагрегирования, величина которой составляет 50-200 мг/л для разных асфальтенов [9-12]. Дальнейшее увеличение концентрации асфальтенов приводит к увеличению количества наноагрегатов, но их размеры не меняются. При повышении концентрации асфальтенов в растворе до 2-5 г/л происходит образование кластеров из наноагрегатов. Кластеры представлены фрактальными структурами, состоящими из 8-10 наноагрегатов [8, 13]. Размеры кластеров находятся в пределах 6-30 нм, иногда до 100 нм.

Согласно исследованиям [7], молекулы асфальтенов при низких концентрациях (массовая доля менее 10^{-4}) образуют идеальный раствор в толуоле. При концентрации порядка 100 мг/л (массовая доля около 10^{-4}) образуют наночастицы в виде отдельных нафтоароматических плоских конденсированных структур, имеющих боковые алкильные заместители с молекулярными массами от 400 до 1200 а.е.м., а при более высокой концентрации наночастицы находятся в виде агрегатов из 8-10 молекул. Концентрация образования наноагрегатов подтверждена путем диффузионных измерений методами ЯМР и по результатам удельной

*Ответственный автор
E-mail: erdos.ongarbaev@kaznu.kz (Е.К. Онгарбаев).

проводимости. Когда массовая доля асфальтенов достигает значения $5 \cdot 10^{-3}$, наноагрегаты начинают объединяться в кластеры. При концентрациях больше 10^{-2} кластеры асфальтенов флокулируют, формируя неустойчивые в толуоле сгустки, которые затем осаждаются [14].

Йен предполагает о том, что кристаллиты асфальтенов образуются в виде графитоподобных пачек из нескольких наночастиц асфальтенов [15]. Асфальтены, исследованные с помощью рентгеновской дифракции имеют кристаллическую структуру и состоят из пачек 4-5 слоев на расстоянии друг от друга 0,36 нм, а диаметр пачечных структур составляет 0,9-1,7 нм [16]. В работе [17] известные модели асфальтеновых молекул разделили на несколько видов: модель С.Р.Сергиенко состоит из конденсированных ареновых циклов, модель Спейта представлена из компактной поликонденсированной структуры, модель Альтгейта составлена из отдельных конденсированных циклоалкано-арено-гетероциклических фрагментов, которые соединены метиленовыми цепочками.

Основу любого асфальтена составляет один или несколько плоских фрагментов, состоящих из нескольких ароматических циклов, которые могут включать в себя различные гетероатомы. К плоским участкам асфальтенов ковалентно присоединены короткие алифатические цепи (в случае одного плоского участка в асфальтене их архитектура называется «островной» или «континент»), эти же цепочки могут соединять различные плоские участки одного асфальтена, в этом случае его архитектуру относят к типу «архипелаг».

В настоящее время предложены две модели агрегации асфальтенов – модели «континентального» типа и структуры типа «архипелаг». Модель «континент» представлена мощной конденсированной системой, включающей 10 и более ароматических, нафтеновых колец и гетероциклов, в центре короткими боковыми цепочками по периферии. Предполагается, что стопкообразные асфальтеновые наноагрегаты формируются из молекул «континентального» типа путем стэкинг-взаимодействия ароматических ядер [18].

Асфальтеновая молекула типа «архипелаг» состоит из небольших кластеров (конденсированных 3-4 ароматических и нафтеновых колец), которые соединяются алифатическими, сульфидными, эфирными и сложноэфирными мостиками [19]. Согласно [20], асфальтены типа «архипелаг» обладают большей устойчивостью, чем молекулы типа «континент». Устойчивость «архипелага» объясняется наличием длинных алкильных заместителей, препятствующих сближению агрегатов и образованию флокул благодаря силам отталкивания.

Сюняевым З.И. исследовано влияние размера и структуры надмолекулярных образований на фи-

зико-химические свойства нефтяных систем [21]. Им предложена модель частицы дисперсной фазы нефтяной системы – сложная структурная единица (ССЕ) и установлено, что под влиянием внешних факторов происходит изменение размеров асфальтенового ядра и толщины сольватного слоя ССЕ. Также установлено, что фазовое состояние асфальтенов влияет на скорость образования кокса и выход светлых нефтепродуктов.

Исследованием процесса осаждения асфальтенов пленочной нефти Западно-Салымского месторождения воздействием паров н-гексана зафиксировано несколько структурных образований из асфальтенов: наноагрегаты – 10-100 нм, агрегаты – 100-350 нм, флокулы – 0,3-1 мкм [22]. По данным АСМ средняя толщина одного слоя принята за средний размер кластера наноагрегата асфальтенов 28 нм.

В высококонцентрированных асфальтеносодержащих системах – остаточных и окисленных битумах [23, 24], нефтяных пеках установлено формирование «пчелоподобной» структуры надмолекулярных образований микроскопических размеров. «Пчелоподобные» структуры имеют длину от 2 до 15 мкм, высоту порядка 150 нм и распределены по всей поверхности битума.

В работе [25] описана модель для определения структурных характеристик нефтяных дисперсных систем импульсным методом ЯМР. Получено, что радиус асфальтенового ядра изменяется от 27 до 106 нм, толщина адсорбционно-сольватного слоя из смол составляет 8–55 нм. Показано, что основную роль в формировании надмолекулярных структур играют слабые водородные связи с энергией 5,6–8,9 кДж/моль, которые обуславливают формирование в дисперсной системе фрактальных агрегатов с переменной плотностью от центра к периферии комплекса.

Наряду с экспериментальными методами изучения асфальтенов используются теоретические подходы, основанные на современном компьютерном моделировании. Методы компьютерного моделирования условно разделены на три группы [26]: 1) квантово-химические расчеты; 2) моделирование, основанное на классической ньютоновской механике и использовании детальных атомистических моделей; 3) моделирование, основанное на использовании мезоскопических (крупнозернистых) моделей. Эти методы могут служить как для описания свойств отдельных молекул асфальтенов и их агрегатов, так и для установления влияния наличия асфальтенов в различных системах на конечные свойства систем.

В работах [27, 28] неэмпирическим методом RHF/3-21G** и методом молекулярной механики MM⁺ рассчитаны структурно-химические параметры молекулярных наночастиц нефтяных асфаль-

тенов. Установлен непланный чашеобразный характер нафтоароматических колец. Авторы пришли к выводу о том, что плотная упаковка нафтоароматических алкилзамещенных наночастиц асфальтенов в упорядоченные «йеновские» кристаллиты невозможна и наиболее вероятной считают аморфную, неупорядоченную структуру кластеров из наночастиц асфальтенов. Также результаты расчетов [29] показали, что энергия межмолекулярного взаимодействия молекулярных фрагментов находятся в пределах от 7 до 226 кДж/моль, что свидетельствует о возможности стабилизации структур из 2-10 молекулярных фрагментов за счет сил донорно-акцепторного взаимодействия.

Авторы статьи [30] методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовали асфальтены гудронов западно-сибирской нефти и установили существование устойчивых агрегатов из нанокластеров нефтяных асфальтенов в виде структур эллипсоидной формы высотой около 4,5 нм и латеральным размером до 100 нм. Методом молекулярной механики ММ⁺ рассчитана и подтверждена устойчивость нанокластеров в виде квазикристаллических пачкообразных структур с числом молекулярных фрагментов от 2 до 10. При этом расстояние между плоскостями молекулярных фрагментов нанокластера находилось в интервале от 3,53 до 3,67 Å, а диаметр частиц 11-40 Å.

Асфальтены проявляют также полупроводниковые свойства и являются перспективными материалами для наноэлектроники. Результатами расчетов показана принадлежность диамагнитных фракций нефтяных асфальтенов к диэлектрикам, а парамагнитной – к полупроводникам [31]. Методом электронной феноменологической спектроскопии асфальтены нефти месторождения Северный Балык охарактеризованы низким значением эффективного потенциала ионизации 4,22 эВ и высоким значением эффективного сродства к электрону 2,28 эВ, что подтверждает возможность использования наночастиц нефтяных асфальтенов в качестве электропроводящих материалов для молекулярной электроники [32].

Одним из перспективных направлений использования асфальтенов является их добавление в полимерные связующие при создании нанокompозитов. Благодаря наличию в химической структуре асфальтенов плоских фрагментов, состоящих из нескольких ароматических циклов, их можно рассматривать как нанонаполнители, близкие по структуре к графену.

В работе [33] с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и энергодисперсионной спектроскопии обнаружено, что, образцы асфальтенов состоят из углеродной структуры, содержащей S, V,

Si, связанной с фуллереновым углеродом. Показано образование фуллеренов луковичной структуры и C₂₄₀@C₆₀, которые разлагались при дальнейшем облучении. Нестабильность структуры фуллеренов объясняется присутствием гетероатомов. Результаты работы указывают на возможность получения фуллеренов из сырой нефти и предполагают, что молекула асфальтена, когда она не содержит смолы, может быть предшественником фуллереновых структур.

В работах [34, 35] на основе данных ИК-, ПМР-спектроскопического, элементного, структурно-группового анализа методом Монте-Карло построены гипотетические усредненные структуры смол и асфальтенов природных битумов месторождения Беке до и после крекинга. Установлено, что в результате крекинга в структуре асфальтенов происходит разрушение алифатических и полинафтоновых структур, возрастает ароматичность, уменьшается количество кислородсодержащих структур. В структуре смол повышается фактор ароматичности с разрушением нафтоновых колец и алкильных заместителей.

В работе [36] при сравнении электронно-микроскопических снимков асфальтенов, осажденных из природного битума Мунайлы Мола и нефтяного битума БНД 60/90, обнаружено, что степень упорядоченности асфальтенов нефтяного битума гораздо ниже, имеются большие монолитные включения, слабо ориентированные на поверхность, представленной аморфным углеродом.

В монографии [37] исследована наноструктура природных битумов, полученных из нефтебитуминозных пород Казахстана и нефтяных битумов, модифицированных резиновой крошкой. Электронно-микроскопические снимки показали, что асфальтены, осажденные из природных и нефтяных битумов имеют частицы размерами 40-50 нм. При нагреве асфальтенов при температуре 600 °С в среде инертного газа образованы углеродсодержащие наноматериалы, размерами 5,12 нм.

Таким образом, проведенный обзор материалов об образовании наноразмерных частиц из нефтяных асфальтенов, показал возможность получения наноматериалов на их основе. При этом применяются экспериментальные исследования и расчеты математического и квантово-химического моделирования. Полученные результаты позволяют выявить пути образования асфальтенов и их наноагрегатов в структуре нефти и нефтяных остатков. Проведение таких исследований дает возможность снизить отрицательное влияние асфальтенов при переработке и транспортировке нефти и нефтепродуктов.

Литература

- [1]. Mullins O.C. The asphaltenes // *Annual Reviews of Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 4. – P. 393-418.
- [2]. Fávero C.V.B., Maqbool T., Hoepfner M., Haji-Akbari N., Fogler H.S. Revisiting the flocculation kinetics of destabilized asphaltenes // *Advances in Colloid and Interface Sciences*. – 2017. – Vol. 244. – No. 6. – P. 267-280.
- [3]. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. – 2011. – № 80 (10). – С. 1034-1050.
- [4]. Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Некоторые особенности надмолекулярных структур в нефтяных средах // *Химия и технология топлив и масел*. – 2002. – № 4. – С. 41-43.
- [5]. Рогачева О.В., Гимаев Р.Н., Губайдуллина В.З., Хакимов Д.К. Исследование поверхностной активности асфальтенов нефтяных систем // *Коллоидный журнал*. – 1980. – Т. 42. – № 3. – С. 586-589.
- [6]. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Нефтяные нанотехнологии – преодоление стереотипов // *Нефтяное хозяйство*. – 2008. – № 8. – С. 78-81.
- [7]. Акбарзаде К., Хамаи А., Харрат А. и др. Асфальтены: проблемы и перспективы // *Нефтегазовое обозрение*. – 2007. – С. 28-53.
- [8]. Mullins O.C. The Modified Yen Model // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – No. 4. – P. 2179-2207.
- [9]. Lisitz N.V., Freed D.E., Sen P.N., Song Y-Q. Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) // *Energy & Fuels*. – 2019. – Vol. 23. – No. 3. – P. 1189-1193.
- [10]. Andreatta G., Goncalves C.C., Buffin G. et al. Nanoaggregates and structure-function relations in asphaltenes // *Energy & Fuels*. – 2005. – Vol. 19. – P. 1282-1289.
- [11]. Goncalves S., Castillo J., Fernandez A., Hung J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83. – P. 1823-1828.
- [12]. Zeng H., Song Y-Q., Johnson D.L., Mullins O.C. Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes by Direct-Current (DC) Electrical Conductivity // *Energy & Fuels*. – 2019. – Vol. 23. – No. 3. – P. 1201-1208.
- [13]. Ching M.J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B. et al. On the nanofiltration of asphaltene solutions // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – No. 9. – P. 5028-5037.
- [14]. Давлетшина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С. О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин // *Территория нефтегаз*. – 2016. – № 4. – С. 90-96.
- [15]. Dickie J., Yen T. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // *Analytical Chemistry*. – 1967. – Vol. 39. – № 14. – С. 1847-1852.
- [16]. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2004. – 112 с.
- [17]. Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 60-64.
- [18]. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // *Energy & Fuels*. – 2000. Vol. 14. – No. 8. – P. 677.
- [19]. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Lown E.M. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story // *Fuel*. – 1992. – Vol. 71. – No. 12. – P. 1355-1363.
- [20]. Петрухина Н.Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке: дисс.... канд. техн. наук. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2014. – С. 69-70.
- [21]. Сюняев З.И. Фазовые превращения и их влияние на процессы производства нефтяного углерода. – ЦНИИТЭНефтехим, М., 1977.
- [22]. Коржов Ю.В., Орлов С.А. Агрегирование и коагуляция асфальтенов в пленке нефти: физические характеристики продуктов поверхностных отложений // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327. – № 12. – С. 62-74.
- [23]. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Структурная организация асфальтенов // *Доклады Академии Наук*. – 2009. – Т. 426. – № 5. – С. 629-631.
- [24]. Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. и др. Высокомолекулярная фракция асфальтенов и ее влияние на структуру и устойчивость окисленных битумов // *Нефтехимия*. – 2011. – Т. 51. – № 3. – С. 199-203.
- [25]. Злобин А.А. Экспериментальные исследования процессов агрегации и самосборки наночастиц в нефтяных дисперсных системах // *Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2015. – № 15. – С. 57-72.
- [26]. Lyulin S.V., Glova A.D., Falkovich S.G. et al. Computer simulation of asphaltenes // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – No. 12. – P. 983-1004.
- [27]. Долوماتов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В. Структура молекулярных наночастиц нефтяных асфальтенов // *Журнал структурной химии*. – 2012. – Т. 53. – № 2. – С. 569-573.
- [28]. Шуткова С.А., Долوماتов М.Ю., Дезорцев С.В. Структурно-химические модельных молекулярных фрагментов нефтяных асфальтенов // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 4. – С. 299-303.
- [29]. Шуткова С.А., Долوماتов М.Ю., Ишниязов З.З. и др. Исследование молекулярной структуры

- нанокластеров нефтяных асфальтенов // Бутлеровские сообщения. – 2019.
- [30]. Шарипов Т.И., Бахтизин Р.З., Долوماتов М.Ю. и др. Исследование надмолекулярной структуры нефтяных асфальтенов // Бутлеровские сообщения. – 2019.
- [31]. Долوماتов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В. Исследование структуры наночастиц нефтяных асфальтенов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 3. – С. 18-21.
- [32]. Шуляковская Д.О., Долوماتова М.М., Еремина С.А. Исследование электропроводящих наноструктур асфальтенов Западно-Сибирской нефти методом электронной феноменологической спектроскопии // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2013. – Т. 9. – № 1. – С. 112-115.
- [33]. Camacho-Bragado G.A., Santiago P., Marin-Almazo M. Fullerenic structures derived from oil asphaltenes // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 2761-2766.
- [34]. Imanbayev Y., Ongarbayev Y., Tileuberdi Y., Krivtsov E., Golovko A., Mansurov Z. High temperature transformation of tar-asphaltene components of oil sand bitumen // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2017. – Vol. 82, No. 9. – P. 1063-1073.
- [35]. Imanbayev Ye., Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye., Mansurov Z., Batyrbayev A., Akkazin Ye., Krivtsov E., Golovko A., Rudyk S. Changing the Structure of Resin-Asphaltene Molecules in Cracking // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2017. – Vol. 19, No. 2. – P. 147-154.
- [36]. Тилеуберди Е., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Султанов Ф.Р. Исследование структуры асфальтенов, осажденных из нефтяных и природных битумов // Белая книга по нанотехнологиям. Под ред. З.А. Мансурова. – Алматы, 2018. – С. 182-184.
- [37]. Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye.K., Behrendt F., Mansurov Z.A. Nanostructure of Bitumen Produced from Heavy Oil: monograph. – Almaty: Qazaq University, 2017. – 164 p.

Мұнай асфальтендері наноөлшемді зерттеу нысаны ретінде

Е.К.Оңғарбаев^{1,2}, М.М. Байгулбаева¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²«Жану проблемалары институты» РМК, Алматы, Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Мақалада мұнай және мұнай өнімдерінің құрамында асфальтендер мен олардың наноагрегаттарының түзілуін зерттеуге арналған әдебиеттерге шолу жасалған. Мұнай асфальтендері наноөлшемі және құрылымы бар және олардың негізінде наноагрегаттар түзілетін компоненттер ретінде қарастырылған. Асфальтендердің құрылымын және олардың ерітіндідегі іс-әрекетін анықтауға арналған эксперименттік және теориялық зерттеулердің нәтижелері берілген. Асфальтендерді наноөлшемді зерттеу нысаны ретінде қарастыру мұнай өңдеу және тасымалдау кезіндегі олардың теріс әсерін жою жолдарын анықтауға мүмкіндік береді.

Түйіндік сөздер: Асфальтендер, мұнай, наноагрегаттар, нанобөлшектер, шайырлар, құрылым, мұнай қалдықтары.

Petroleum asphaltenes as nano-sized objects of research

Y.K. Ongarbayev^{1,2}, M.M. Baygulbaeva¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The literature on the formation of asphaltenes and their nanoaggregates in crude oil and petroleum products are reviewed. Petroleum asphaltenes are considered as components having nanoscale sizes and structures, on the basis of which nanoaggregates are formed. The results of experimental and theoretical studies on the establishment of the structure of asphaltenes and their behavior in solution are presented. Consideration of asphaltenes as nanoscale objects of research allows us to identify ways to eliminate their negative impact during the processing and transportation of petroleum.

Keywords: Asphaltenes, crude oil, nano-aggregates, nanoparticles, resins, structure, petroleum residues.