

УДК 665.6.033.28+547-304

ВЛИЯНИЕ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ НА ОБРАЗОВАНИЕ АГРЕГАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ

Коваленко Елена Юрьевна¹,

azot@ipc.tsc.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна¹,

dissovet@ipc.tsc.ru

Мин Раиса Сергеевна¹,

lgosn@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения информации о роли молекулярных компонентов нефтей, в частности азотистых соединений, в формировании надмолекулярных структур высокомолекулярных компонентов для лучшего понимания строения и функций таких сложных соединений, как асфальтены. Азотсодержащие соединения нефти склонны к образованию таких структур благодаря наличию ароматической системы и присутствию в их составе гетероатома, который за счет неподеленной пары электронов способен выступать в качестве координирующего центра при образовании ассоциатов в нефтяных дисперсных системах.

Цель работы: изучение влияния низко- и высокомолекулярных азотистых соединений на структурирование асфальтеновых компонентов в нефтяной дисперсной системе.

Методы исследования: элементный анализ, криоскопия в бензоле, комплексообразование с газообразным хлористым водородом, кислотная экстракция, ИК-Фурье- и ЯМР ¹H-спектроскопии, рентгеновская дифракция, микроскопия в проходящем свете, структурно-групповой анализ.

Результаты. Установлено, что введение в нефтяную дисперсную систему высоко- и низкомолекулярных азотистых соединений и их смеси приводит к заметному увеличению выхода асфальтеновых компонентов. Наибольший эффект наблюдается при обогащении нефти высокомолекулярными азотистыми соединениями, что обусловлено сходством их строения со строением исходных асфальтенов. С использованием комплекса современных физико-химических методов анализа показано, что новообразованные асфальтеновые компоненты существенно отличаются от исходных асфальтенов по элементному составу, молекулярным массам, степени ароматичности средних молекул и относительному содержанию средних и крупных частиц в их структуре. Изменение характера агрегации молекул асфальтеновых веществ, изначально содержащихся в нефти, в присутствии избытка азотистых соединений, связано с особенностями структуры и функциональных свойств молекул высокомолекулярных азотсодержащих соединений. Фазовое состояние новообразованных асфальтенов не меняется.

Ключевые слова:

Нефтяная дисперсная система, азотистые соединения, исходные и новообразованные асфальтены, состав, структурно-групповой анализ, распределение.

Введение

Постоянно растущий интерес к исследованию асфальтеновых компонентов нефтяных дисперсных систем (НДС) обусловлен, прежде всего, их негативным влиянием на свойства нефтей и остаточных фракций. Асфальтены играют существенную роль в образовании твердых отложений, которые способны закупоривать скважины, трубопроводы, наземное оборудование и поры геологических пластов [1–3], влияют на устойчивость нефтяных эмульсий и эффективность катализаторов процессов нефтепереработки [4, 5]. Особое значение работы по изучению природы асфальтеновых компонентов приобретают в связи с ростом доли тяжелых нефтей в структуре разведанных и добываемых жидких углеводородов.

Исследование асфальтеновых компонентов представляет собой достаточно трудную задачу, так как асфальтены являются наиболее полярными и сложно построенными высокомолекулярными соединениями нефти. Углеводородный скелет

их молекул содержит нафтеновые, ароматические и гетероароматические циклы с алифатическими боковыми заместителями [6–9]. В отличие от всех остальных компонентов нефти, асфальтены более склонны к образованию молекулярных ассоциаций в виде коллоидных частиц значительных размеров. В составе таких частиц собственно асфальтеновые молекулы образуют ядра, на поверхности которых адсорбируются молекулы гетероатомных и углеводородных компонентов нефтяных дистиллятов [10]. До сих пор окончательно не установлено, для каких молекулярных компонентов НДС более всего характерна способность к образованию ассоциативных наноколлоидов с молекулами асфальтенов. В процессе формирования асфальтеновых агрегатов могут участвовать азотсодержащие соединения (АС) нефти, представленные в ней смесью соединений, различающихся по молекулярной массе, содержанию гетероатомов (азота, серы, кислорода) и степени алкильного замещения молекул [11]. За счет неподеленной пары электронов ге-

тероатомы АС способны выступать в качестве координационного центра, образуя надмолекулярные структуры. Информация о вкладе АС в образование надмолекулярных структур высокомолекулярных компонентов НДС в настоящее время практически отсутствует. В работе изучено влияние низко- (НМ АС/ЛМ НС) и высокомолекулярных азотистых соединений (ВМ АС/ НМ НС) на структурирование асфальтеновых компонентов нефти.

Экспериментальная часть

Объекты исследования – асфальтены и АС тяжелой нефти месторождения Усинское (Тимано-Печорская НГП), которая характеризуется достаточно высокими концентрациями общего ($N_{\text{общ}}$) и основного ($N_{\text{осн}}$) азота (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика нефти месторождения Усинское и ее компонентов

Table 1. Characteristics of oil and oil components from Usinsk oilfield

Образец Sample	Выход, мас. % Yield, wt. %	Содержание, мас. % Content, wt. %				
		C	H	S	$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$
Нефть /Oil	100,0	84,94	11,98	1,97	0,62	0,19
Асфальтены Asphaltenes	8,2	79,92	7,07	3,77	1,23	0,35
Смоли/Resins	22,0	81,14	9,45	2,96	1,08	0,55
ВМ АС/ЛМ НС	4,2	83,83	7,62	3,67	1,55	1,20
НМ АС/ЛМ НС	1,2	84,12	9,93	3,31	1,18	0,89

* Данные получены канд. хим. наук Н.Н. Герасимовой.

* The data were obtained by Dr. Gerasimova N.N.

Выделение и разделение АС осуществляется с помощью методов, основанных на межмолекулярных взаимодействиях. Для получения концентратов ВМ АС и НМ АС деасфальтированную нефть разбавляли н-гексаном и последовательно обрабатывали газообразным хлористым водородом и уксуснокислым раствором серной кислоты [11].

Для определения влияния АС на структурную организацию асфальтеновых компонентов в исследуемую нефть добавляли НМ АС, ВМ АС и их смесь в виде бензольных растворов, в которых количество растворенного вещества в 50, 100 и 200 раз превышало содержание каждого типа соединений в исходной нефти. Полученные смеси выдерживали в течение 24 часов для достижения равновесия системы. Использование ароматического растворителя способствует равномерному распределению АС в НДС и коагуляции нерастворимых частиц при их осаждении легкими углеводородами [12].

Из исходной нефти и модельных систем 40-кратным избытком петролейного эфира с температурой кипения 70–100 °С [12] осаждали асфальтены (А, А 50 – А 200), которые исследовали комплексом методов, включающим анализ эле-

ментного состава с использованием СННС-анализатора Vario EL Cube, измерение молекулярных масс криоскопией в бензоле [12], ИК-Фурье-спектроскопию, ЯМР ^1H -спектроскопию, рентгеновскую дифракцию (РД) и микроскопию в проходящем свете.

Спектры ЯМР ^1H получали с помощью спектрометра ЯМР-Фурье AVANCE AV 300 фирмы Bruker при 300 МГц в растворах CDCl_3 . Внутренний стандарт – тетраметилсилан. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах определяли по площади пиков сигналов в соответствующих областях спектра: $\text{H}_{\text{ар}}$ (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – 6,6–8,5 м. д.; H_{α} (доля протонов у атома углерода в α -положении алифатических заместителей ароматических структур) – 2,2–4,0 м. д.; H_{β} и H_{γ} (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул соответственно) – 1,1–2,1 м. д. и 0,3–1,1 м. д.

ИК-спектры регистрировали на FT-IR-спектрометре Nicolet 5700 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} .

Сведения о молекулярных массах, элементном составе образцов и распределении протонов между различными фрагментами молекул исходных и новообразованных асфальтенов и различных типов АС, установленном с помощью ЯМР ^1H -спектроскопии, использовали при расчетах средних структурных характеристик их молекул методом структурно-группового анализа (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН [13–15].

В ходе расчетов определены следующие параметры: число атомов углерода в ароматических ($C_{\text{ар}}$), парафиновых ($C_{\text{п}}$) и нафтеновых ($C_{\text{н}}$) структурных фрагментах в средней молекуле, в α -положении к ароматическим ядрам (C_{α}) и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах (C_{γ}); $f_{\text{ар}}$, $f_{\text{п}}$, $f_{\text{н}}$ – доли атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах; общее число ($K_{\text{с}}$), число ароматических ($K_{\text{ар}}$) и нафтеновых ($K_{\text{н}}$) циклов в средней молекуле; $m_{\text{ар}}$ – число ароматических блоков в средней молекуле.

Дифрактограммы получали на рентгеновском дифрактометре Discever-D8 с 2D-детектором фирмы Bruker. Условия съемки: трубка с медным анодом; расстояние между образцом и детектором – 14,9 см; диапазон измерения углов $2\theta=23\text{--}98^\circ$.

Определение размеров макромолекул асфальтенов проводили с использованием метода микроскопии в проходящем свете на микроскопе AXIO LAB.A1 Carl Zeiss. Хлороформный раствор нефтяных асфальтенов (5 %) наносили на предметное стекло и, после испарения растворителя, наблюдали за изменением кристаллической картины.

ИК-, ЯМР ^1H -спектры получены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, введение в систему АС приводит к заметному увеличению выхода асфальтеновых компонентов лишь при добавлении 100-кратного избытка низко- и высокомолекулярных АС, а также их смеси. Максимальный выход А достигается при 200-кратном избытке только высокомолекулярных АС, что свидетельствует о не существенном влиянии низкомолекулярных АС на процесс агрегации асфальтеновых компонентов в НДС. Более активное участие ВМ АС в образовании агрегатов асфальтенов может быть связано с подобием строения А и ВМ АС нефти.

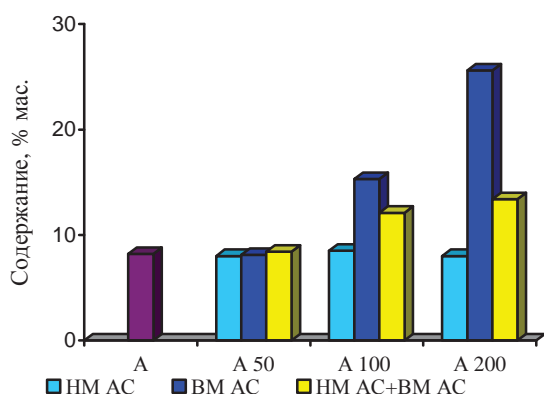


Рис. 1. Выход асфальтенов из исходной нефти и из нефтей, обогащенных азотистыми соединениями

Fig. 1. Yield of asphaltenes from initial oil and oils, enriched with nitrogen compounds

Согласно данным, приведенным в табл. 2, ВМ АС и А характеризуются близкими значениями средних молекулярных масс и структурных параметров. А и ВМ АС аккумулируют в своем составе нефтяной углерод ($f_n=54,81-53,08$ % общего углерода), мало различаются по распределению атомов углерода в ароматических ($f_a=39,86-41,52$ % общего углерода) и парафиновых фрагментах ($f_n=5,33-5,40$ % общего углерода) средних молекул. Состоят эти компоненты преимущественно из трехблочных молекул ($m_a=2,8-3,0$), в основе которых лежит полициклическая структура (K_o^*), построенная из трех ароматических (K_a^*) и пяти нефтяных (K_n^*) колец. Алкильные заместители в структурных блоках (C_n^*) содержат 1,7 углеродных атомов, входящих в состав только метильных групп ($C_n^*=C_n^*$), и равное количество алкильных заместителей у ароматического цикла ($C_a^*=5,0-4,9$).

Средние молекулы ВМ АС и А характеризуются высоким содержанием серы, азота и кислорода. По данным качественной ИК-спектроскопии часть этих атомов участвует в образовании связи C-N азотных гетероциклов (дуплет в области $1600-1400$ cm^{-1}), входит в состав карбонильных (ряд полос в области $1760-1600$ cm^{-1}), гидроксильных ($3580, 3500-2900$ cm^{-1}) и сульфоксидных (1050 cm^{-1}) функциональных групп.

Присутствие в составе средних молекул А и ВМ АС конденсированных ароматических циклов и функциональных групп может приводить к изменению характера агрегации молекул асфальтеновых веществ, изначально содержащихся в нефти, за счет участия этих компонентов в межмолекулярных взаимодействиях ($\pi-\pi$ и кислотно-основные взаимодействия, образование водородных связей) [16–20].

По сравнению с А средние молекулы НМ АС преимущественно моноблочны ($m_a=1,3$). Средние структурные единицы молекул менее цикличны ($K_o^*=5,4$), главным образом, за счет низкой доли ароматических колец ($K_a^*=1,8$). На долю алифатических фрагментов в структурных единицах приходится в среднем около $C_n^*=5,8$ углеродных атомов (против $C_n^*=1,7$). Количество метильных групп, удаленных от ароматического ядра, в расчете на одну структурную единицу, составляет $C_n^*=3,0$ (против $C_n^*=1,7$), что указывает на наличие в молекулах НМ АС более длинных разветвленных алкильных цепей. Значительное преобладание атомов С в насыщенных структурах средних молекул НМ АС ($f_n+f_n=73,25$ %) обуславливает повышенную растворимость таких оснований в петролейном эфире, что снижает эффективность взаимодействия их молекул с молекулами асфальтенов нефти. На снижение эффективности взаимодействия оказывает влияние также низкая концентрация гетерофункций в средних молекулах НМ АС.

О не существенном вкладе НМ АС в процесс агрегации асфальтенов свидетельствуют результаты выхода асфальтеновых компонентов при совместном внесении АС различной молекулярной массы. Добавление в систему смеси НМ АС и ВМ АС так же приводит к увеличению массы асфальтеновых компонентов, но оно не столь заметно, как в случае добавления только ВМ АС. В связи с вышеизложенным сходства и различия в составе и структуре исходных и новообразованных асфальтенов прослежены на образцах асфальтеновых веществ, выделенных из исходной нефти и нефти, обогащенной ВМ АС.

Из анализа результатов, представленных в табл. 2, следует, что введение в НДС избытка ВМ АС приводит к росту средних молекулярных масс новообразованных асфальтенов (с $MM=1405$ до $MM=1945-2649$) и изменению расчетных значений структурных параметров их средних молекул. С увеличением количества добавленных в нефть АС средние молекулы асфальтенов становятся крупнее за счет роста числа структурных блоков (с $m_a=3,0$ до $m_a=3,8-4,9$). При этом параметры, характеризующие общие размеры структурных единиц ($K_o^*=7,4-8,0$) и содержащихся в них ароматических ($K_a^*=3,6-3,9$) и нефтяных ($K_n^*=3,5-4,2$) циклов, практически остаются прежними. Существенно меняется количество углеродных атомов в алифатических фрагментах структурных единиц.

В новообразованных асфальтенах на их долю приходится от $C_n^*=3,1$ до $C_n^*=6,2$ атомов С (против $C_n^*=1,7$ в А). Наблюдаемое обогащение асфальтеновых веществ алифатическими структурами может быть связано с вовлечением в состав образующихся агрегатов парафиновых углеводородов нефти [21].

Результаты СГА, касающиеся строения углеводородных скелетов А и новообразованных асфальтенов, согласуются с данными, полученными методом микроскопии в проходящем свете. Его использование позволило установить, что молекулы исходных и новообразованных асфальтеновых веществ состоят из малых (5,0 мкм), средних (5–10 мкм) и крупных (>10 мкм) частиц. В А это преимущественно частицы малых и средних размеров (80 % отн.). Введение в НДС дополнительного количества ВМ АС приводит к увеличению числа средних и крупных частиц. При переходе от А к А 200 ВМ АС суммарное содержание этих частиц возрастает с 64 до 85 % отн., главным образом за счет роста доли частиц средних размеров (рис. 2).

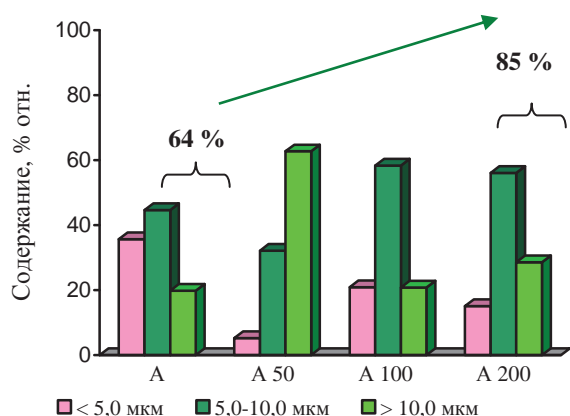


Рис. 2. Распределение молекул асфальтенов по размерам частиц (по данным микроскопии в проходящем свете)

Fig. 2. The distribution of asphaltene molecules by particle size (by the data of microscopy in transmission)

В то же время повышение расчетных габаритов структурных единиц новообразованных асфальтенов по сравнению с А не оказывает существенного влияния на структурное состояние асфальтеновых компонентов. На дифрактограммах А и асфальтенов, выделенных из нефти с различными добавками ВМ АС, картина рассеяния регистрируется как аморфной, так и кристаллической фазами образцов (отражения γ - ($2\theta=35-50^\circ$) и 002 ($2\theta=23-29^\circ$) соответственно). В качестве примера на рис. 3 приведены дифрактограммы, полученные для А и А 100 ВМ АС. На всех дифрактограммах полоса (002) намного уже полосы γ -галло, что указывает на преимущественно аморфную структуру исходных и новообразованных асфальтенов [22].

Таблица 2. Расчетные значения структурных параметров молекул низко- и высокомолекулярных АС и асфальтенов нефти месторождения Усинское

Table 2. The calculated values of structural parameters of molecules of low- and high-molecular nitrogen compounds and asphaltenes in oil from Usinsk oilfield

Параметры/Index		Компоненты ¹ /Components ¹					
		HM AC LM NC	BM AC HM NC	A	A 50 BM AC A 50 HM NC	A 100 BM AC A 100 HM NC	A 200 BM AC A 200 HM NC
Средняя молекулярная масса Average molecular mass		550	1278	1405	1945	2466	2649
Элементный состав, мас. % Elemental composition, wt. %	C	84,12	83,83	79,92	79,41	81,32	79,48
	H	9,93	7,62	7,07	7,41	7,53	7,55
	N	1,18	1,55	1,23	1,20	1,19	1,14
	S	3,31	3,67	3,77	3,8	3,75	3,66
	O	1,46	3,33	8,01	8,18	6,21	8,17
Число атомов в средней молекуле Amount of atoms in an average molecule	C	38,6	89,3	93,6	128,7	167,1	175,5
	H	54,2	96,6	98,6	143,0	184,2	198,4
	N	0,46	1,41	1,23	1,67	2,10	2,16
	S	0,57	1,47	1,66	2,31	2,89	3,03
	O	0,50	2,66	7,03	9,94	9,57	13,53
H/C		1,40	1,08	1,05	1,11	1,10	1,13
Кольцевой состав Annular composition	Ko	7,3	23,6	23,8	28,7	37,6	36,4
	K _a	2,4	8,8	9,8	13,7	18,1	19,0
	K _n	4,9	14,8	14,0	15,0	19,5	17,4
Распределение атомов углерода, % Distribution of carbon atoms, %	f _a	26,76	39,86	41,52	41,44	42,76	42,07
	f _n	53,20	54,81	53,08	47,96	48,36	40,76
	f _n	20,05	5,33	5,40	10,60	8,88	17,17
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле Number of carbon atoms of different types in average molecule	C _a	10,3	35,6	38,9	53,3	71,5	73,8
	C _n	20,5	48,9	49,7	61,7	80,8	71,5
	C _n	7,7	4,8	5,1	13,6	14,8	30,1
	C _α	5,3	13,8	14,7	19,6	25,2	25,4
	C _γ	4,0	4,8	5,1	6,6	8,5	9,2
Число блоков в молекуле Amount of blocks in a molecule	m _a	1,3	2,8	3,0	3,8	4,7	4,9
Параметры средних структурных блоков Parameters of average structural blocks	K _o [*]	5,4	8,5	8,0	7,5	8,0	7,4
	K _a [*]	1,8	3,2	3,3	3,6	3,8	3,9
	K _n [*]	3,6	5,3	4,7	3,9	4,2	3,5
	C [*]	28,8	32,1	31,4	33,9	35,4	35,8
	C _n [*]	5,8	1,7	1,7	3,6	3,1	6,2
	C _α [*]	4,0	5,0	4,9	5,2	5,3	5,2
	C _γ [*]	3,0	1,7	1,7	1,7	1,8	1,9

¹ HM AC, BM AC – низко- и высокомолекулярные азотистые соединения; A, A 50 BM AC, A 100 BM AC, A 200 BM AC – асфальтены, выделенные, соответственно, из исходной нефти и нефти, обогащенной 50-, 100- и 200-кратным избытком ВМ АС. *Относится к структурной единице.

¹ LM NC, HM NC are low- and high-molecular nitrogen compounds; A, A 50 HM NC, A 100 HM NC, A 200 HM NC are asphaltenes extracted from the initial oil and the oil enriched with 50, 100 and 200 fold excess of high-molecular nitrogen compounds. * refers to a structural unit.

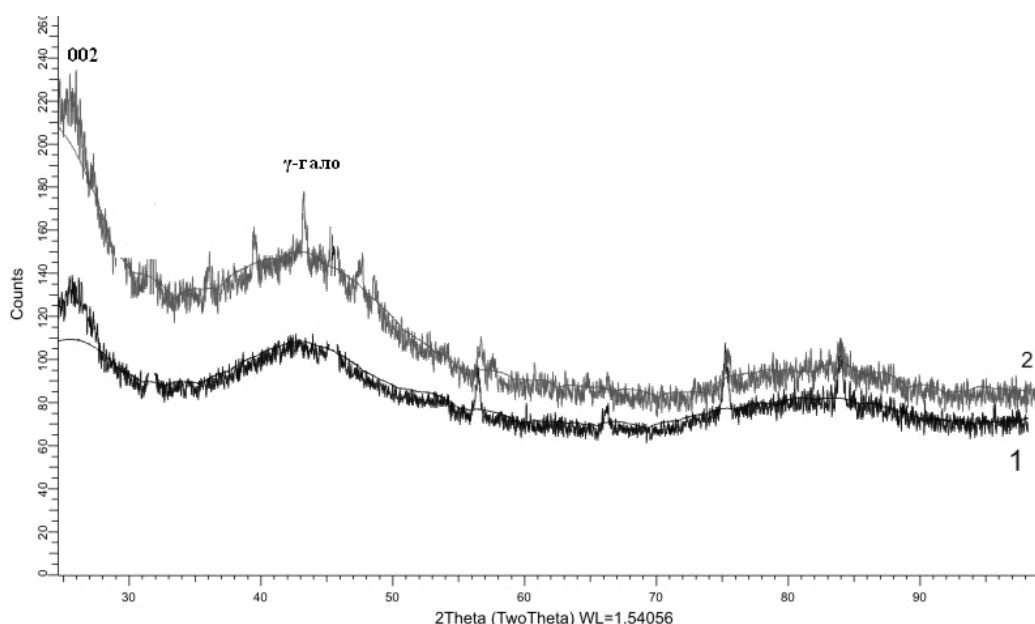


Рис. 3. Дифрактограммы асфальтенов, выделенных из исходной нефти (1) и А 100 ВМ АС (2)

Fig. 3. Diffractograms of asphaltenes isolated from the initial oil (1) and А 100 НМ NC (2)

Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что введение в НДС избытка азотистых соединений приводит к заметному увеличению выхода компонентов, которые по методу выделения относят к асфальтенам. Наиболее ярко эффект образования таких компонентов проявляется для образцов нефтей, обогащенных высокомолекулярными азотистыми соединениями.

Более активное участие высокомолекулярных азотистых соединений в формировании асфальтеновых агрегатов может быть обусловлено сходством их строения со строением исходных асфальтенов.

Процесс агрегации в присутствии избытка высокомолекулярных азотистых соединений, вероятнее всего, связан с межмолекулярными взаимо-

действиями, обусловленными присутствием в структуре их средних молекул и молекул исходных асфальтенов полиареновых ядер и разнообразных гетерофункций. За счет слабых нековалентных взаимодействий происходит формирование «новых» асфальтеновых веществ с образованием агрегатов, молекулы которых состоят из большего числа структурных блоков, характеризующихся меньшей степенью ароматичности. Фазовое состояние новообразованных асфальтенов не меняется. Полученные в работе результаты расширяют представления о механизме формирования асфальтеновых агрегатов в нефтяных флюидах и имеют значение для направленного регулирования свойств нефтяных дисперсных систем с целью создания эффективных технологий их добычи, транспортировки и переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buckley J.S., Wang J. Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2002. – V. 33. – № 1–3. – P. 195–202.
2. Asphaltenes – problematic but rich in potential (review) / K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, O.C. Mullins, T. Solbakken // *Oilfield Review*. – 2007. – V. 19. – № 2. – P. 22–43.
3. Study of the asphaltene aggregation structure by time-resolved fluorescence spectroscopy / R.S. Souza, D.E. Nicodem, S.J. Garden, R.J. Correa // *Energy and Fuels*. – 2010. – V. 24. – № 2. – P. 1135–1138.
4. Перераспределение фракции асфальтенов в процессе термализации остаточного нефтяного сырья / Б.П. Туманян, С.А. Синицин, Н.Н. Петрухина, А.В. Припахайло // *Технологии нефти и газа*. – 2014. – № 2. – С. 29–35.
5. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen / S. Badre, C.C. Goncalves, K. Norinaga, O.C. Mullins // *Fuel*. – 2006. – V. 85. – № 1. – P. 1–11.
6. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, Колосс, 2004. – 465 с.
7. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary type structure / S. Acevedo, A. Castro, J.G. Negrin, A. Fernandez, G. Escobar, V. Piscitelli, F. Delolme, G. Dessalces // *Energy and Fuels*. – 2007. – V. 21. – № 4. – P. 2165–2175.
8. Asphaltene Nanoaggregates Measured in a Live Crude Oil by Centrifugation / K. Indo, J. Ratulowski, B. Dindoruk, J.L. Gao,

- J.L. Zuo, O.C. Mullins // *Energy and Fuels*. – 2009. – V. 23. – № 9. – P. 4460–4469.
9. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. – М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.
10. Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of usa oil // *Petroleum chemistry*. – 2014. – V. 54. – № 3. – P. 178–186.
11. Mullins O.C. The Modified Yen Model // *Energy and Fuels*. – 2010. – V. 24. – № 4. – P. 2179–2207.
12. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy / B. Schuler, V. Meyer, D. Peña, O.C. Mullins, L. Gross // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – № 31. – P. 9870–9876.
13. Álvarez E., Trejo F., Marroquín G. Ancheya J. The Effect of Solvent Washing on Asphaltenes and Their Characterization // *Petroleum Science and Technology*. – 2015. – V. 33. – № 3. – P. 265–271.
14. Химический состав нефтей Западной Сибири / О.А. Бейко, А.К. Головкин, Л.В. Горбунова, В.Ф. Камьянов, А.К. Лебедев, А.Н. Плюснин, Ю.В. Савиных, П.П. Сивирюков, Т.А. Филимонова. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 288 с.
15. Дифференцированное выделение азотистых соединений из нефти и продуктов её деасфальтизации / О.С. Воронова, Н.Н. Герасимова, Л.А. Цой, Т.А. Сагаченко, О.А. Бейко, Г.Ф. Большаков // *Нефтехимия*. – 1987. – Т. 27. – № 4. – С. 447–454.
16. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
17. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 443–449.
18. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450–459.
19. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Особенности применения новой расчетной схемы структурно-группового анализа компонентов нефти // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 460–468.
20. Rogel E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates // *Energy and Fuels*. – 2000. – V. 14. – № 3. – P. 566–574.
21. Molecular dynamics simulation of the heat-induced relaxation of asphaltene aggregates / T. Takonahashi, S. Sato, I. Saito, R. Tanaka // *Energy and Fuels*. – 2003. – V. 17. – № 1. – P. 135–139.
22. Study on the aggregation of residue-derived asphaltene molecules / D. Liu, X. Kong, M. Li, Z. Wang // *Energy and Fuels*. – 2010. – V. 24. – № 6. – P. 3624–3627.
23. Association behavior of pyrene compounds as models for asphaltenes / K. Akbarzadeh, D.C. Bressler, J. Wang, K.L. Gawrys, M.R. Gray, P.K. Kilpatrick, H.W. Yarranton // *Energy and Fuels*. – 2005. – V. 19. – № 4. – P. 1268–1271.
24. Varadaraj R., Brons C. Molecular origins of heavy oil interfacial activity. Part 1: Fundamental interfacial properties of asphaltenes derived from heavy crude oils and their correlation to chemical composition // *Energy and Fuels*. – 2007. – V. 21. – № 1. – P. 195–198.
25. Porte G., Zhou H., Lazzeri V. Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – № 1. – P. 40–47.
26. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.

Поступила 22.01.2016 г.

Информация об авторах

Коваленко Е.Ю., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Сагаченко Т.А., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Мин Р.С., доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 665.6.033.28+547-304

EFFECT OF NITROGEN COMPOUNDS IN OIL ON FORMATION OF ASPHALTENE AGGREGATES

Elena Yu. Kovalenko¹,
azot@ipc.tsc.ru

Tatyana A. Sagachenko¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Raisa S. Min¹,
lgosn@ipc.tsc.ru

¹ Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian Academy of Sciences,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The work is relevant due to the need to obtain information on the role of molecular components, occurring in oil, in particular nitrogen compounds, in formation of supramolecular structures of high-molecular components for better understanding the structure and function of such complex compounds as asphaltenes. Nitrogen-containing compounds in oil are prone to form such structures due to the aromatic system in their structure and the presence of the heteroatom, which can act as a coordinating centre in formation of associates in oil dispersed systems due to a lone-electron pair.

The aim of the research is to study the effect of low- and high-molecular nitrogen compounds on structuring the asphaltene components in the oil dispersed system.

Methods: elemental analysis, cryoscopy in benzene, complexing with gaseous hydrogen chloride, acid extraction, IR-Fourier and ¹H NMR spectroscopy, X-ray diffraction, microscopy in transmission, carbon-group analysis.

Results. It was ascertained that introduction of high- and low-molecular nitrogen compounds and their mixture into oil dispersed system increases significantly the yield of the asphaltene components. The greatest effect was observed in the oil, enriched with high-molecular nitrogen compounds, due to their structural similarity with the structures of the initial asphaltenes. Using a complex of up-to-date physicochemical methods of analysis it was shown that the newly formed asphaltene components differ considerably from the initial asphaltenes in elemental composition, molecular weight, degree of aromaticity of average molecules and relative content of average and large particles in their structure. The change in the way of molecule aggregation in asphaltene substances, originally contained in oil, at the excess of nitrogenous compounds is related to structural features and functional properties of the high-molecular nitrogen compounds. The phase state of the newly formed asphaltenes remains.

Key words:

Oil dispersed system, nitrogen compounds, initial and newly formed asphaltenes, composition, carbon-group analysis, distribution.

REFERENCES

1. Buckley J.S., Wang J. Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2002, vol. 33, no. 1–3, pp. 195–202.
2. Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T. Asphaltenes – problematic but rich in potential (Review). *Oilfield Review*, 2007, vol. 19, no. 2, pp. 22–43.
3. Souza R.S., Nicodem D.E., Garden S.J., Correa R.J. Study of the asphaltene aggregation structure by time-resolved fluorescence spectroscopy. *Energy and Fuels*, 2010, vol. 24, no. 2, pp. 1135–1138.
4. Tumanyan B.P., Sinitsin S.A., Petrukhnina N.N., Pripakhaylo A.V. Pereraspredelenie fraksii asfaltenov v protsesse termoliza ostatnochnogo nefryanogo syrya [Asphaltenes subfractions redistribution during thermolysis of residual petroleum feedstock]. *Tekhnologii nefi i gaza*, 2014, no. 2, pp. 29–35.
5. Badre S., Goncalves C.C., Norinaga K., Mullins O.C. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel*, 2006, vol. 85, no. 1, pp. 1–11.
6. Manovyan A.K. *Tekhnologiya pererabotki prirodnnykh energonositely* [Technology for processing natural energy carriers]. Moscow, Khimiya, Koloss Publ., 2004. 465 p.
7. Acevedo S., Castro A., Negrin J.G., Fernandez A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary type structure. *Energy and Fuels*, 2007, vol. 21, no. 4, pp. 2165–2175.
8. Indo K., Ratulowski J., Dindoruk B., Gao J.L., Zuo J.L., Mullins O.C. Asphaltene Nanoaggregates Measured in a Live Crude Oil by Centrifugation. *Energy and Fuels*, 2009, vol. 23, no. 9, pp. 4460–4469.
9. Gordadze G.N. *Termoliz organicheskogo veshchestva v neftegazoposkovoy geokhimii* [Thermolysis of organic matter in oil- and gas-prospecting geochemistry]. Moscow, IGI RGI Publ., 2002. 336 p.
10. Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of usa oil. *Petroleum chemistry*, 2014, vol. 54, no. 3, pp. 178–186. In Rus.
11. Mullins O.C. The Modified Yen Model. *Energy and Fuels*, 2010, vol. 24, no. 4, pp. 2179–2207.
12. Schuler B., Meyer V., Peña D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015, vol. 137, no. 31, pp. 9870–9876.
13. Alvarez E., Trejo F., Marroquín G. Ancheytá J. The Effect of Solvent Washing on Asphaltenes and Their Characterization. *Petroleum Science and Technology*, 2015, vol. 33, no. 3, pp. 265–271.
14. Beyko O.A., Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kamianov V.F., Lebedev A.K., Plyusnin A.N., Savinykh Yu.V., Sivirilov P.P., Filimonova T.A. *Khimicheskii sostav neftey Zapadnoy Sibiri* [Chemical composition of oils in Western Siberia]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988. 288 p.

15. Voronova O.S., Gerasimova N.N., Tsoy L.A., Sagachenko T.A., Beyko O.A., Bolshakov G.F. Differential isolation of nitrogen compounds of crude oil and their deasphaltenizates. *Petroleum Chemistry*, 1987, vol. 27, no. 4, pp. 447–454. In Rus.
16. Bogomolov A.I., Temyanko M.B., Khotyntseva L.I. *Sovremennye metody issledovaniya neftey* [Modern oil investigation techniques]. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
17. Kamyarov V.F., Bolshakov G.F. Carbon-group analysis of oil components. *Petroleum Chemistry*, 1984, vol. 24, no. 4, pp. 443–449. In Rus.
18. Kamyarov V.F., Bolshakov G.F. Determination of structural parameters in structural and group analysis of petroleum components. *Petroleum Chemistry*, 1984, vol. 24, no. 4, pp. 450–459. In Rus.
19. Kamyarov V.F., Bolshakov G.F. Features of a new design scheme for carbon-group analysis of oil components. *Petroleum Chemistry*, 1984, vol. 24, no. 4, pp. 460–468. In Rus.
20. Rogel E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates. *Energy and Fuels*, 2000, vol. 14, no. 3, pp. 566–574.
21. Takonahashi T., Sato S., Saito I., Tanaka R. Molecular dynamics simulation of the heat-induced relaxation of asphaltene aggregates. *Energy and Fuels*, 2003, vol. 17, no. 1, pp. 135–139.
22. Liu D., Kong X., Li M., Wang Z. Study on the aggregation of residue-derived asphaltene molecules. *Energy and Fuels*, 2010, vol. 24, no. 6, pp. 3624–3627.
23. Akbarzadeh K., Bressler D.C., Wang J., Gawrys K.L., Gray M.R., Kilpatrick P.K., Yarranton H.W. Association behavior of pyrene compounds as models for asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2005, vol. 19, no. 4, pp. 1268–1271.
24. Varadaraj R., Brons C. Molecular origins of heavy oil interfacial activity. Part 1: Fundamental interfacial properties of asphaltenes derived from heavy crude oils and their correlation to chemical composition. *Energy and Fuels*, 2007, vol. 21, no. 1, pp. 195–198.
25. Porte G., Zhou H., Lazzeri V. Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 1, pp. 40–47.
26. Unger F.G., Andreeva L.N. *Fundamentalnye aspekty khimii nef-ti. Priroda smol i asfaltenov* [The fundamental aspects of petroleum chemistry. The nature of resins and asphaltenes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1995. 192 p.

Received: 22 January 2016.

Information about the authors

Elena Yu. Kovalenko, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., leading researcher, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Raisa S. Min, Dr. Sc., Head of the Laboratory, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.