

УДК 665.642: 547.9

DOI: 10.15372/ChUR2023482

EDN: OHEGFG

## Изменение состава и коллоидной стабильности тяжелой нефти в присутствии хинолина

Д. С. КОРНЕЕВ<sup>1</sup>, Г. С. ПЕВНЕВА<sup>2</sup><sup>1</sup>Югорский государственный университет,  
Ханты-Мансийск (Россия)

E-mail: korneevds90@mail.ru

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН,  
Томск (Россия)

(Поступила 17.04.23; после доработки 27.04.23)

### Аннотация

Исследовано влияние низкомолекулярных азотистых оснований (на примере хинолина) на состав и коллоидную стабильность асфальтенов в растворах и нефтяных дисперсных системах. В качестве объектов исследования использовались модельные нефтяные системы с содержанием основного азота 1.0–3.0 мас. %, полученные смешением исходной нефти и хинолина. Содержание основного азота определяли с использованием метода неводного потенциометрического титрования. Анализ коллоидной стабильности асфальтенов в растворах и нефтяных системах проводился методом спектрофотометрии. Показано, что с увеличением содержания основного азота (хинолина) до 3 мас. % в нефтяных системах снижается содержание асфальтенов на 0.22 мас. %. Вместе с тем увеличивается содержание смол практически на 8 мас. %. С увеличением содержания хинолина в нефтяных системах доля основного азота в выделенных из них асфальтенах возрастает с 1.71 до 3.60 мас. %, что указывает на активное участие хинолина в образовании надмолекулярных структур асфальтенов при осаждении последних *n*-гексаном. Присутствие низкомолекулярных азотистых оснований (хинолина) в нефти способствует значительному повышению скорости роста агрегатов и снижению коллоидной стабильности нефтяных систем.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, асфальтены, хинолин, состав, коллоидная стабильность

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в ресурсной базе углеводородного сырья ежегодно возрастает доля нефтяных дисперсных систем (НДС), которые характеризуются высоким содержанием асфальтенов [1]. В последних концентрируется большая часть гетероатомов и металлов, что способствует возникновению проблем на стадиях добычи, транспорта и переработки тяжелых нефтей [2]. Ресурсоэффективное вовлечение тяжелого сырья в хозяйственный оборот требует создания новых и оптимизации существующих технологий

его извлечения и преобразования в ценные нефтепродукты [3].

Асфальтены являются наиболее сложными компонентами нефти, молекулы которых представляют собой различные комбинации полициклических нафтеноароматических фрагментов, имеющих алкильные заместители и связанных между собой алифатическими цепочками, в том числе серо- и кислородсодержащими мостиками [4–7]. При изменении внешних условий (температура, давление, дисперсионная среда и т. д.) асфальтены склонны к самоассоциации и образованию надмолекулярных структур – ди-,

тримеров, наноагрегатов, кластеров [4, 8–10]. Крупные надмолекулярные образования служат основой при формировании различных отложений в НДС, ухудшающих эксплуатационные и товарные свойства последних [8]. Несмотря на многочисленные попытки решения проблем образования асфальтеносодержащих отложений, точность прогнозирования коллоидной стабильности НДС и поведения надмолекулярных асфальтеновых частиц в различных условиях остается низкой. Это обусловлено тем, что механизм агрегации асфальтенов и формирования асфальтеносодержащих отложений до сих пор слабо изучен [11–13]. Считается, что образование надмолекулярных структур асфальтенов во многом обусловлено стекинг-взаимодействиями ароматических систем их молекул, а также наличием кислотно-основных взаимодействий, водородных связей, координационных комплексов металлов [9, 10, 14, 15]. Показано, что в процессы формирования асфальтеновых агрегатов в растворах вовлекаются молекулы, содержащие помимо ароматических фрагментов, сульфоксидные и эфирные группы, пиридиновые и пиррольные циклы [16]. Однако до сих пор окончательно не установлена роль различных функциональных групп в молекулах дисперсионной среды и асфальтенов в образовании надмолекулярных структур.

Особый интерес имеет оценка влияния азотистых оснований, представленных в НДС смесью производных пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолинов, азапиренов [17–19], на процессы агрегации асфальтенов в связи с их склонностью к межмолекулярным взаимодействиям за счет наличия сопряженных ароматических систем, а также неподеленной пары электронов у атомов азота. Из немногочисленных работ по данному направлению известно, что азотсодержащие полярные основания, выделенные из смолистых компонентов нефти, оказывают влияние на состав НДС и структуру асфальтеновых агрегатов. Так, введение в НДС

избытка азотистых оснований приводит к значительному увеличению выхода асфальтенов с изменением их первичной и вторичной надмолекулярных структур в сторону более рыхлого разупорядоченного строения [20, 21]. Однако исследуемые азотистые основания смол имеют в своем составе также S- и O-содержащие функциональные группы, которые также могут участвовать в агрегационных процессах, в связи с чем сделать вывод о роли собственно пиридиновых фрагментов весьма затруднительно. Таким образом, представляет интерес оценка влияния “чистых” азотистых оснований на процесс образования и поведение надмолекулярных структур асфальтенов.

Цель работы – изучение влияния хинолина на состав и коллоидную стабильность тяжелой нефти, а также ее асфальтеновых веществ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались исходная (нативная) и модельные нефтяные системы с содержанием азота от 0.1 до 3.0 мас. % (табл. 1). Модельные нефтяные системы получали путем смешения исходной нефти (плотность при 20 °С составляет 911.0 кг/м<sup>3</sup>, вязкость при 20 °С – 694.2 мм<sup>2</sup>/с) и хинолина (Sigma-Aldrich, чистота 98.9 %). Нативные нефти с содержанием азота более 3 мас. % практически не встречаются, в связи с чем подготовка модельных смесей с более высоким содержанием азота не представляет интерес.

Характеристика исходной нефти приведена в табл. 2. По плотности исходная нефть относится к тяжелым и характеризуется высоким содержанием смол, но достаточно низким содержанием асфальтенов. Суммарное содержание гетероатомов в исходной нефти высокое (4.98 мас. %), однако доля азота составляет лишь 0.1 мас. %. В связи с этим данная нефть была выбрана в качестве исходного сырья для приготовления модельных нефтяных систем.

ТАБЛИЦА 1

Объекты исследования

Объект исследования	Содержание азота, мас. %
Исходная нефть (Н <sub>0</sub> )	0.1
Модельная нефтяная система (Н <sub>1</sub> )	1.0
Модельная нефтяная система (Н <sub>2</sub> )	2.0
Модельная нефтяная система (Н <sub>3</sub> )	3.0

ТАБЛИЦА 2

Состав исходной нефти

Элементный состав, мас. %					Вещественный состав, мас. %		
С	Н	N	S	O	Масла	Смолы	Асфальтены
82.11	12.91	0.10	3.85	1.03	69.17	29.82	1.01

Элементный состав исходной нефти определялся с использованием CHNS-анализатора Elementar Vario EL Cube (Германия) методом прямого сжигания при температуре 1200 °С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности. Предел обнаружения элемента – 0.01 мас. %.

Вещественный (групповой) состав нефтяных систем определяли по стандартной методике. Для определения содержания асфальтенов нефтяные системы растворяли в 40-кратном избытке *n*-гексана, раствор выдерживали в темном месте в течение 24 ч. Затем раствор фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента”, на котором оставался асфальтеновый осадок. Асфальтены в фильтре помещались в аппарат Сокслета и очищались от соосажденных мальтенов *n*-гексаном в течение 18 ч до обесцвечивания растворителя в аппарате. Далее асфальтены количественно извлекались из фильтра и сушились до постоянной массы при температуре 50 °С. Мальтены, полученные при фильтрации и очистке асфальтенов, объединялись, *n*-гексан упаривался на роторном испарителе. Разделение мальтенов на масла и смолы проводилось методом жидкостной адсорбционной хроматографии. В качестве неподвижной фазы использовался силикагель марки АСКГ (диаметр частиц 0.1–0.5 мм). Массовое соотношение сорбент/мальтены составляло 40 : 1. Перед нанесением мальтенов сорбент в колонке обрабатывался *n*-гексаном для снятия теплоты смачивания. Элюирование углеводородов проводилось *n*-гексаном. Смолистые вещества выделялись смесью этанола и бензола в объемном соотношении 1 : 1.

Определение содержания основного азота ( $N_{\text{осн}}$ ) в смолах и асфальтенах проводили методом потенциометрического титрования с помощью потенциометра Mettler Toledo S80-K (Швейцария). Навеска асфальтенов составляла 0.05 г. Навеску растворяли в 5 мл толуола (бензола), добавляли 20–25 мл уксусной кислоты. В качестве титранта применяли уксуснокислый раствор хлорной кислоты. Концентрацию титранта определяли по титрованию раствора хинолина в толуоле. Титровали по 0.1 мл титранта и отмечали показания прибора после добавки каждой порции кислоты, время между добавкой титранта (30–60 с) отслеживали по секундомеру. Расчет содержания  $N_{\text{осн}}$  (мас. %) в смолах и асфальтенах производился по формуле:

$$N_{\text{осн}} = \frac{14 \cdot 100 \cdot C_{\text{т}} \cdot V_{\text{т}}}{1000 \cdot m}$$

где  $C_{\text{т}}$  – концентрация титранта, моль/л;  $V_{\text{т}}$  – объем титранта, пошедшее на титрование, мл;  $m$  – масса нефтепродукта, г.

Агрегативную устойчивость асфальтенов в нефтяных системах и растворах исследовали спектрофотометрическим методом с использованием прибора Perkin Elmer Lambda 950 (США). Анализ проводился в течение 3600 с (шаг 5 с). Толщина кюветы составляла 10 мм, длина волны – 620 нм. Для исследования осаждения асфальтенов в нефтяных системах в кювете подготавливался раствор “нефтяная система – *n*-гексан” в соотношении 1 : 40, после чего мгновенно производилась фиксация изменения оптической плотности по описанному выше режиму. В качестве раствора сравнения использовался *n*-гексан. Для исследования агрегативной устойчивости асфальтенов без влияния компонентов нефти подготавливались растворы асфальтенов в хлороформе с концентрацией 0.1 мас. %. Данные растворы смешивались в кювете с *n*-гексаном в соотношении 1 : 3, затем проводился анализ по вышеописанному режиму.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 приведены данные группового состава исследуемых нефтяных систем. С увеличением содержания основного азота (хинолина) в нефтяных системах до 2 мас. % снижается содержание асфальтенов на 0.22 мас. %. Однако повышение концентрации азота в нефтяных системах с 2 до 3 мас. % не приводит к дальнейшему снижению содержания асфальтенов. Это может указывать на участие хинолина в формировании надмолекулярных структур асфальтенов. Экспериментальные данные показывают, что с увеличением содержания основного азота (хинолина) в нефтяных системах увеличивается содержание смол с 29.82 до 37.36 мас. %. Вероят-

ТАБЛИЦА 3

Вещественный состав исследуемых нефтяных систем

Объект	Содержание компонентов, мас. %		
	Асфальтены	Смолы	Масла
$H_0$	1.01	29.82	69.17
$H_1$	0.97	29.69	69.34
$H_2$	0.79	34.25	64.96
$H_3$	0.79	37.36	61.85

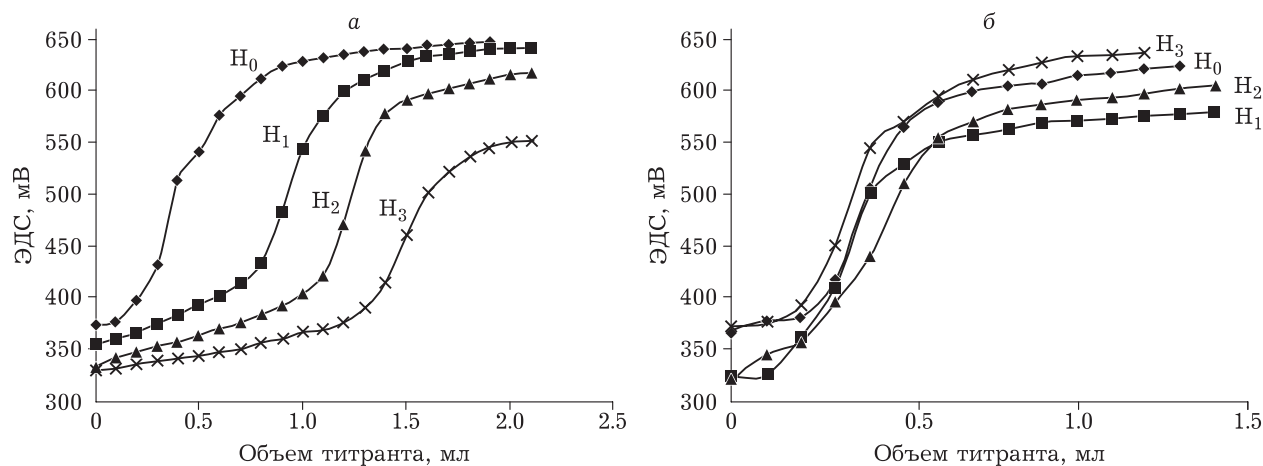


Рис. 1. Кривые неводного потенциометрического титрования смол (а) и асфальтенов (б). ЭДС – электродвижущая сила.

но, это происходит за счет накопления хинолина во фракции смол из-за их схожей адсорбционной способности относительно силикагеля.

Первичная оценка содержания  $N_{\text{осн}}$  в смолисто-асфальтеновых веществах по данным потенциометрического титрования показывает, что содержание  $N_{\text{осн}}$  в смолах различается наиболее значительно, чем в асфальтенах (рис. 1).

В табл. 4 представлены количественные данные по содержанию  $N_{\text{осн}}$  в асфальтенах, рассчитанные на основе кривых потенциометрического титрования. Установлено, что с увеличением содержания основного азота (хинолина) в нефтяной системе доля  $N_{\text{осн}}$  в асфальтенах возрастает с 1.71 до 3.60 мас. %, что указывает на активное участие хинолина в образовании надмолекулярных структур асфальтенов при их осаждении *n*-гексаном. При этом в смолах доля  $N_{\text{осн}}$  увеличивается с 3.03 до 9.92 мас. %, что подтверждает концентрирование хинолина в смолистых веществах. Таким образом, чем больше основного азота (хинолина) присутствует в нефтяной системе, тем больше его накапливается в смолисто-асфальтеновых веществах, вследствие чего происходит изменение их состава и надмолекулярной структуры.

ТАБЛИЦА 4

Содержание основного азота ( $N_{\text{осн}}$ ) в смолах и асфальтенах

Объект	Содержание $N_{\text{осн}}$ , мас. %	
	Асфальтены	Смолы
$H_0$	1.71	3.03
$H_1$	1.98	4.67
$H_2$	2.56	6.98
$H_3$	3.60	9.92

Для оценки количественного влияния  $N_{\text{осн}}$  на динамику агрегации и седиментации асфальтенов в нефтяных системах проведен спектрофотометрический анализ данного процесса. Показано, что концентрация хинолина не оказывает критического влияния на агрегативную устойчивость асфальтенов в присутствии прочих компонентов нефти, которые, как правило, стабилизируют нефть (смолы, полициклические ароматические углеводороды). Однако возрастание оптических плотностей на начальном этапе агрегации в диапазоне 0–200 с нивелируется с увеличением содержания хинолина в системе (рис. 2). Обычно первичное возрастание оптической плотности связано с увеличением количества и размеров агрегатов, затем они достигают критических размеров и осаждаются со снижением оптической плотности раствора. Таким образом, добавление основного азота (хинолина) в нефтяную систему снижает продолжительность стадии роста асфальтеновых агрегатов за счет увеличения скорости агрегации. Это приводит к более быстрой седиментации асфальтенов.

Для исследования динамики осаждения асфальтенов без влияния компонентов НДС использовались асфальтены, выделенные из исходной нефти и модельных смесей, которые обозначены как  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  в соответствии с нефтяными системами (рис. 3). На основании полученных данных установлено, что наибольшей стабильностью обладают асфальтены с содержанием  $N_{\text{осн}}$  1.71 мас. % ( $A_0$ ), а наименьшей – асфальтены с содержанием  $N_{\text{осн}}$  3.60 мас. % ( $A_3$ ). Таким образом, с увеличением содержания основного азота (хинолина) в асфальтенах снижается их агрегативная стабильность. Полученные результаты доказывают, что пиридин, хинолин

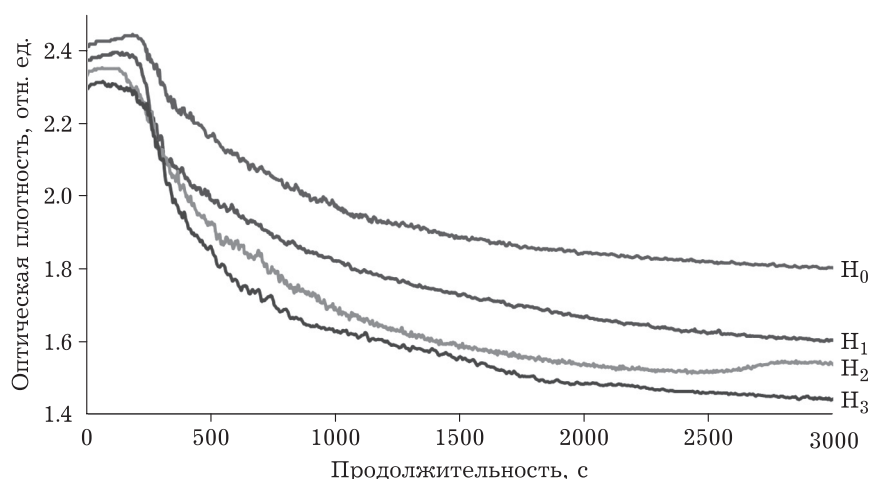


Рис. 2. Влияние содержания основного азота (хинолина) на коллоидную стабильность нефтяных систем при добавлении *n*-гексана.

и их производные, находящиеся в составе дисперсионной среды, оказывают значительное влияние на процессы образования агрегатов и коллоидную стабильность нефтяных систем.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования выявлено влияние азотистого основания (хинолина) на состав и агрегирование асфальтенов в нефти и растворе. С увеличением содержания основного азота (хинолина) до 3 мас. % в нефтяных системах снижается содержание асфальтенов на 0.22 мас. %. Вместе с тем увеличивается содержание смол практически на 8 мас. % за счет накопления хинолина в смолистых веществах. С увеличением концентрации хинолина в нефтяной системе также пропорционально возрастает содержание  $N_{\text{осн}}$  для смол втрое, а для асфальтенов – вдвое. Установлено, что с увеличением содержания  $N_{\text{осн}}$  в асфальтенах снижается их агрегативная стабильность. Низкомолекулярные азотистые основания, находящиеся в составе НДС выступают в роли промоторов процесса агрегации асфальтеновых молекул, значительно повышая скорость роста агрегатов и снижая коллоидную стабильность нефтей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00302).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Вьюков М. Г. К вопросу о мировых тенденциях в добыче нефти // Вопросы отраслевого управления. 2016. № 3. С. 49–59.

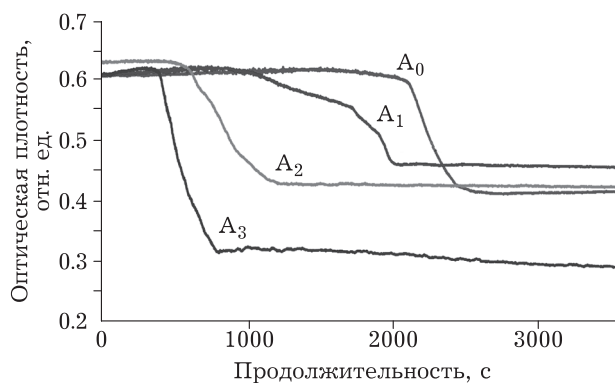


Рис. 3. Влияние содержания основного азота (хинолина) на коллоидную стабильность растворов асфальтенов в  $\text{CHCl}_3$  (0.1 %) при добавлении *n*-гексана.

- Хаджиев С. Н., Шпирт М. Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
- Хисмиев Р. Р., Петров С. М., Башкирцева Н. Ю. Современное состояние и потенциал переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 21. С. 312–315.
- Mullins O. C. The modified Yen model // Energy Fuels. 2010. Vol. 24, No. 4. P. 2179–2207.
- Shuler 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. Vol. 137, No. 31. P. 9870–9876.
- 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 Fuels. 2007. Vol. 21, No. 4. P. 2165–2175.
- 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. 13–18.
- Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S. J., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A. K. M., Marshall A. G., Rodgers R. P., Mullins O. C., Solbakken T. As-

- phaltenes – problematic but rich in potential // *Oilfield Review*. 2007. Vol. 19, No. 2. P. 22–43.
- 9 Evdokimov I. N., Fesan A. A., Losev A. P. New answers to the optical interrogation of asphaltenes: Monomers and primary aggregates from steady-state fluorescence studies // *Energy Fuels*. 2016. Vol. 30, No. 6. P. 4494–4503.
  - 10 McKenna A. M., Donald L. J., Fitzsimmons J. E., Juyal P., Spicer V., Standing K. G., Marshall A. G., Rodgers R. P. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27, No. 3. P. 1246–1256.
  - 11 Guzmán R., Ancheyta J., Trejo F., Rodríguez S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils // *Fuel*. 2017. Vol. 188. P. 530–543.
  - 12 Gabrienko A. A., Morozov E. V., Subramani V., Martyanov O. N., Kazarian S. G. Chemical visualization of asphaltene aggregation processes studied *in situ* with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, No. 5. P. 2646–2660.
  - 13 Morozov E. V., Martyanov O. N. Probing flocculant-induced asphaltene precipitation *via* NMR imaging: From model toluene-asphaltene systems to natural crude oils // *Appl. Magn. Reson.* 2016. Vol. 47. P. 223–235.
  - 14 Ching M.-J. T. M., Pomerantz A. E., Andrews A. B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O. C., Harrison C. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils, and emulsions // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24, No. 9. P. 5028–5037.
  - 15 Gray M. R., Tykwinski R. R., Stryker J. M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltene // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25, No. 7. P. 3125–3134.
  - 16 Gabrienko A. A., Lai C. H., Kazarian S. G. *In situ* chemical imaging of asphaltene precipitation from crude oil induced by *n*-heptane // *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28, No. 2. P. 964–971.
  - 17 Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Resins and asphaltene of light and heavy oils: Their composition and structure // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 9. P. 7971–7982.
  - 18 Герасимова Н. Н., Классен А. С., Мин Р. С., Сагаченко Т. А. Азотсодержащие основания смол тяжелой нефти Усинского месторождения // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 6. С. 739–744.
  - 19 Аюрова А. М., Герасимова Н. Н. Азоторганические основания высокопарафинистой нефти и полученного из нее асфальтосмолопарафинового отложения // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 3. С. 343–349.
  - 20 Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Влияние азотистых соединений нефти на образование агрегатов асфальтенов // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327, № 3. С. 119–126.
  - 21 Ларичев Ю. В., Коваленко Е. Ю., Мартьянов О. Н. Влияние азотсодержащих оснований на строение первичных кластеров асфальтенов и динамику процесса агрегации тяжелых фракций нефти // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59, № 6. С. 638–644.