

УДК 665.613+617:547.83

DOI: 10.15372/ChUR2024545

EDN: VAURZE

## Состав соединений, окклюдированных асфальтенами тяжелых нефтей

Д. В. ОСТАПЕНКО, Т. В. ЧЕШКОВА, Т. А. САГАЧЕНКО, Р. С. МИН

Институт химии нефти СО РАН,  
Томск, Россия

E-mail: chtv12@mail.ru

(Поступила 15.12.2023; принята к печати 22.12.2023)

### Аннотация

Исследованы продукты окислительной деструкции асфальтенов тяжелых палеозойских нефтей Ашальчинского и Нурлатского месторождений, различающихся возрастом вмещающих отложений. Показано, что при окислении асфальтенов обеих нефтей пероксидом водорода в присутствии уксусной кислоты идет высвобождение окклюдированных соединений. В их составе идентифицированы *n*-алканы, стераны, гопаны и метиловые эфиры *n*-алкановых кислот. Особенностью асфальтенов нурлатской нефти, залегающей в девонских отложениях, является наличие *n*-алкенов в составе захваченных соединений. Наличие окклюдированных соединений в структуре асфальтенов подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

**Ключевые слова:** асфальтены, окисление, окклюдированные соединения

### ВВЕДЕНИЕ

Асфальтены нефти – это макромолекулы со сложной многомерной структурой, в которой могут формироваться полые ячейки, способные захватывать низкомолекулярные соединения [1]. Захваченные (окклюдированные) молекулы в значительной степени защищены от влияния каталитических, микробиальных и химических процессов, протекающих в нефтяной системе, что делает их полезными геохимическими маркерами для характеристики условий осадконакопления материнских пород, отслеживания путей миграции нефтей и выявления процессов их преобразований в коллекторе [1, 2]. Кроме отмеченного выше, важна информация о составе соединений, захваченных макромолекулами асфальтенов, для прогнозирования качества продуктов переработки углеводородного сырья.

Охарактеризовать компоненты, которые не были затронуты различными превращениями, можно с помощью реакций окисления асфальтенов химическими реагентами [1, 3]. Исполь-

зуемые реагенты-окислители должны соответствовать ряду требований: разрушать ароматическое ядро агрегатов асфальтенов [4], не изменять окклюдированные соединения [1], быть эффективными при комнатной температуре или ниже [5], чтобы избежать потерь при испарении окклюдированных соединений [6]. Среди широкого круга реагентов, применяемых в исследовательской практике, наиболее полно данным требованиям отвечает 30 % раствор пероксида водорода в уксусной кислоте.

Механизм реакции заключается в следующем: под действием окислителя молекулы асфальтенов разрушаются за счет деструкции межкластерных мостиков, которые окисляются до карбоксильных групп. Соединения, находящиеся между ароматическими кластерами, высвобождаются [7].

Цель работы – изучение методом окислительной деструкции состава соединений, окклюдированных макромолекулами высокомолекулярных асфальтенов тяжелых палеозойских нефтей Ашальчинского и Нурлатского место-

рождений, различающихся возрастом вмещающих отложений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования

Объекты исследования – высокомолекулярные асфальтены (ВМА) тяжелых нефтей Ашальчинского и Нурлатского месторождений, отобранных соответственно из пермской и девонской залежей палеозойского комплекса, расположенного в пределах Волго-Уральской нефтегазоносной провинции.

Ашальчинская и нурлатская нефти являются высокосернистыми (содержание серы = 3.89 и 4.70 мас. % соответственно) и характеризуются высоким содержанием асфальтенов (6.40 и 11.09 мас. % соответственно).

### Методики приготовления образцов

Методика подготовки образцов ВМА включает стадии осаждения асфальтенов 40-кратным избытком *n*-гексана, экстракцию полученных осадков *n*-гексаном для удаления соосажденных мальтенов и последующую экстракцию осадков горячим ацетоном для удаления адсорбированных соединений [8, 9].

Характеристика образцов ВМА, подвергнутых окислению, приведена в работе [8].

Высокомолекулярные асфальтены нефтей окисляли 30 % раствором пероксида водорода в уксусной кислоте в течение 24 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. По окончании реакции для нейтрализации остатков уксусной кислоты добавляли слабощелочной водный раствор гидроксида калия (КОН). Органическую фазу отделяли, сушили над сульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и разделяли экстракцией 40-кратным избытком *n*-гексана на растворимые и нерастворимые компоненты. Образец ВМА после удаления окклюдированных соединений обозначен ВМА\*. Растворимые компоненты метилировали раствором 13–15 мас. %  $\text{BF}_3$  в метаноле ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) по методике, описанной в работе [9].

### Методы исследования

Состав продуктов метилирования анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на масс-спектрометре высокого разрешения Thermo Scientific DFS (Германия), оснащенном газовым хроматографом Trace GC Ultra. Условия регистрации хроматограмм

по общему ионному току, их обработки и подходы к идентификации соединений приведены в работе [10].

Относительное содержание различных типов соединений в анализируемых образцах оценивали по суммарным площадям идентифицированных пиков фрагментных и молекулярных ионов, характеристичных для каждого типа соединений.

Для характеристики условий осадконакопления, термической преобразованности и степени катагенной зрелости окклюдированных соединений использовали геохимические показатели Pr/Ph, Ts/Tm,  $K_{\text{соэп}}$  соответственно, где Pr – пристан ( $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ ); Ph – фитан ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ); Ts – 22,29,30-трисноргопан-17 $\alpha$ -метил, 18 $\alpha$ ; Tm – 22,29,30-трисноргопан-18 $\alpha$ -метил, 17 $\alpha$ ;  $K_{\text{соэп}} = (\alpha\beta\beta, 20R + \alpha\beta\beta, 20S)/(\alpha\alpha\alpha, 20R)$  – отношение суммы изостеранов  $\text{C}_{29}$  к  $\alpha$ -стеранам  $\text{C}_{29}$ .

Образцы ВМА и ВМА\* изучали методом рентгенофазового анализа (РФА), который в последнее время широко применяется в практике исследования макроорганизации асфальтеновых веществ [8, 10, 11].

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker Discover D8 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154184$  нм), который оборудован 2D-детектором. Дифракционные картины в области 5–80° по 2 $\theta$  регистрировались при комнатной температуре. На основе полученных дифрактограмм с использованием пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2 были рассчитаны параметры кристаллитов макромолекул ВМА и ВМА\*. Исследования РФА проводили с использованием дифрактометра Центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН (Томск).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Общая характеристика исследуемых образцов асфальтенов

По данным, приведенным в [8], ВМА составляют основную массу асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей. На их долю в асфальтенах нефти Ашальчинского месторождения приходится 94.1 %, а в нефти Нурлатского месторождения – 95.0 %. При близких значениях относительного содержания ВМА в составе исходных асфальтенов исследуемые образцы различаются по значениям измеренных молекулярных масс, величине атомного отношения Н/С и распределению гетероатомов. Так, ВМА нефти Нурлатского месторождения в сравнении с Ашальчин-

ским характеризуются меньшей молекулярной массой (1247 против 1700 а.е.м.), их макромолекулы менее ароматичны ( $H/C = 1.18$  против 1.15), но содержат больше атомов азота (1.68 против 1.56 мас. %) и серы (7.45 против 5.38 мас. %). По результатам окислительной деструкции ВМА нурлатской нефти содержат вдвое больше окклюдируемых соединений, чем ВМА нефти Ашальчинского месторождения (4.79 против 2.65 мас. %).

**Состав соединений,  
окклюдируемых высокомолекулярными  
асфальтенами тяжелых нефтей**

Согласно данным ГХ-МС анализа, в составе продуктов окисления исследуемых асфальтенов присутствуют насыщенные углеводороды и гетероорганические соединения.

В обоих образцах ВМА окклюдируемые углеводороды (УВ) представлены *n*-алканами, изопреноидными алканами (пристаном и фитаном), гопанами и стеранами. Среди УВ, окклюдируемых асфальтенами нурлатской (девонской) нефти, дополнительно идентифицированы *n*-алкены с четным числом атомов углерода в цепи ( $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ). Авторы работы [2] предположили, что *n*-алкены являются продуктами разрушения асфальтенов, захвативших эти углеводороды на ранних стадиях преобразования органического вещества.

Сравнение соответствующих масс-хроматограмм позволило выявить сходства и различия в составе одноименных соединений. На рис. 1, а видно, что *n*-алканы, окклюдируемые асфальтенами ашальчинской нефти из пермских отложений, характеризуются мономодальным мо-

лекулярно-массовым распределением гомологов от  $C_{17}$  до  $C_{32}$  с максимумом на  $C_{23}$ , а *n*-алканы, окклюдируемые асфальтенами нефти из девонских отложений, – бимодальным молекулярно-массовым распределением гомологов от  $C_{14}$  до  $C_{34}$  с максимумами на  $C_{18}$  и  $C_{25}$  (см. рис. 1, б). Наличие низкомолекулярных гомологов  $C_{14}$ – $C_{16}$  в составе УВ, захваченных ВМА нурлатской нефти, может свидетельствовать о более рыхлой структуре ее асфальтенов, которая способствует окклюзии *n*-алканов с низкой молекулярной массой [3]. Особенностью УВ в составе ВМА нурлатской нефти является также более высокая концентрация изопреноидных алканов – пристана и фитана. Величина их соотношения ( $Pr/Ph = 2.2$ ) свидетельствует о том, что окклюзия УВ асфальтенами тяжелой девонской нефти происходила в окислительных условиях осадконакопления [2].

Гопаны, идентифицированные в составе окклюдируемых УВ, в обоих случаях представлены гомологическим рядом от  $C_{27}$  до  $C_{33}$  (рис. 2). Более низкое значение соотношения  $Ts/Tm$  для ВМА нурлатской нефти (0.94) по сравнению с ВМА ашальчинской нефти (1.09) может свидетельствовать о том, что окклюзия насыщенных УВ в случае нурлатской нефти происходила на более ранних стадиях накопления исходного органического вещества [12]. Такое различие, вероятнее всего, связано с особенностями строения асфальтенов нефти Нурлатского месторождения, в частности, с более рыхлой их структурой [10].

Стераны в составе УВ, окклюдируемых ВМА обеих нефтей, представлены холестеранами ( $C_{27}$ ), метилхолестеранами ( $C_{28}$ ) и этилхолестеранами ( $C_{29}$ ).

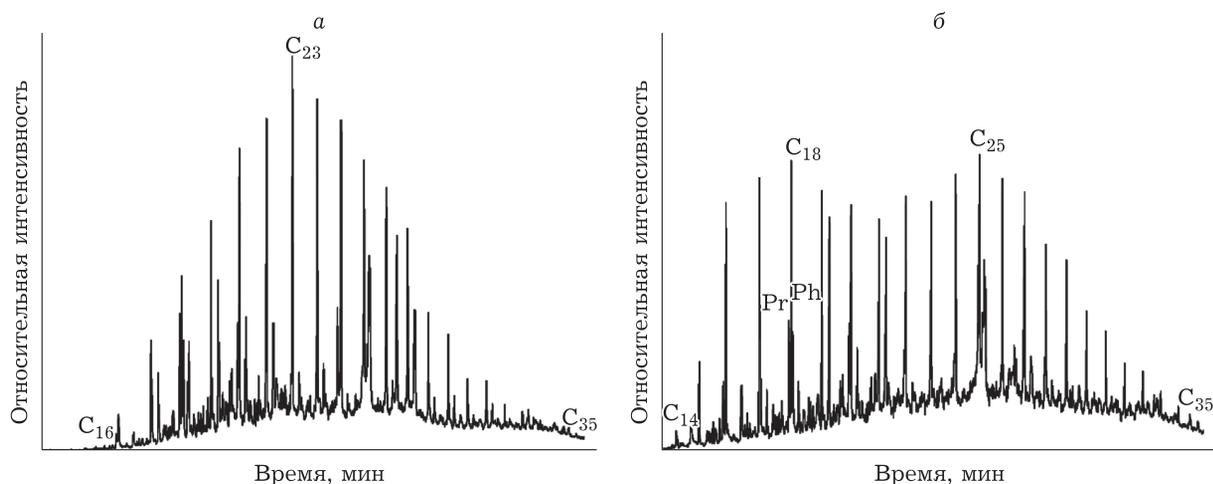


Рис. 1. Масс-хроматограммы *n*-алканов ( $m/z$  71), окклюдируемых высокомолекулярными асфальтенами ашальчинской (а) и нурлатской (б) нефтей.

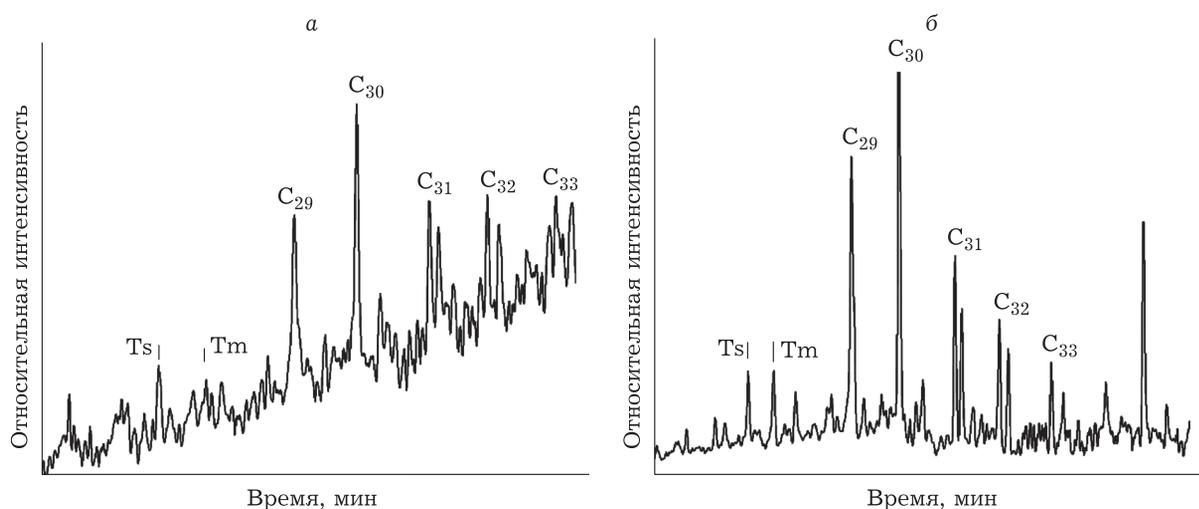


Рис. 2. Масс-хроматограммы гопанов ( $m/z$  191), окклюзированных высокомолекулярными асфальтенами ашальчинской (а) и нурлатской (б) нефтей.

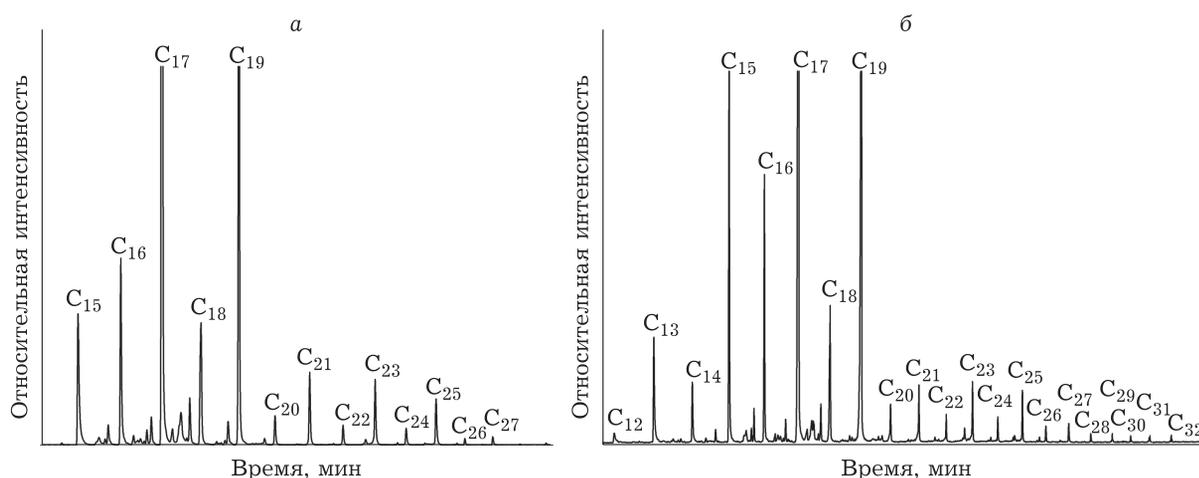


Рис. 3. Масс-хроматограммы метиловых эфиров жирных кислот ( $m/z$  74), окклюзированных высокомолекулярными асфальтенами ашальчинской (а) и нурлатской (б) нефтей.

Коэффициент созревания ( $K_{\text{созр}}$ ), характеризующий степень термической зрелости окклюзированных соединений, для ВМА ашальчинской нефти (1.89) выше, чем для ВМА нурлатской нефти (1.56). Это может свидетельствовать о том, что окклюзия УВ в структуру асфальтенов нурлатской нефти произошла на более ранних стадиях преобразования органического вещества [13].

В составе гетероорганических соединений, захваченных ВМА тяжелых нефтей, идентифицированы метиловые эфиры  $n$ -алкановых кислот. В случае нурлатской нефти они представлены гомологическим рядом от  $C_{12}$  до  $C_{32}$ , а в случае ашальчинской нефти – от  $C_{15}$  до  $C_{27}$  с максимальным содержанием в обоих случаях гомологов  $C_{17}$  и  $C_{19}$  (рис. 3).

Доминирование метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот может свидетельствовать о значительном вкладе жиров морских или озерных организмов (планктон или водоросли) в формирование органического вещества нефтей [14, 15]. Нельзя исключать также, что метиловые эфиры могли образоваться при метилировании  $n$ -алкановых кислот, захваченных асфальтенами на ранней стадии формирования их структуры.

#### Рентгенофазовый анализ асфальтенов

Использование метода РФА позволило получить информацию о структуре макромолекул исследуемых асфальтенов. Как следует из рис. 4, дифрактограммы ВМА и ВМА\* тяжелых неф-

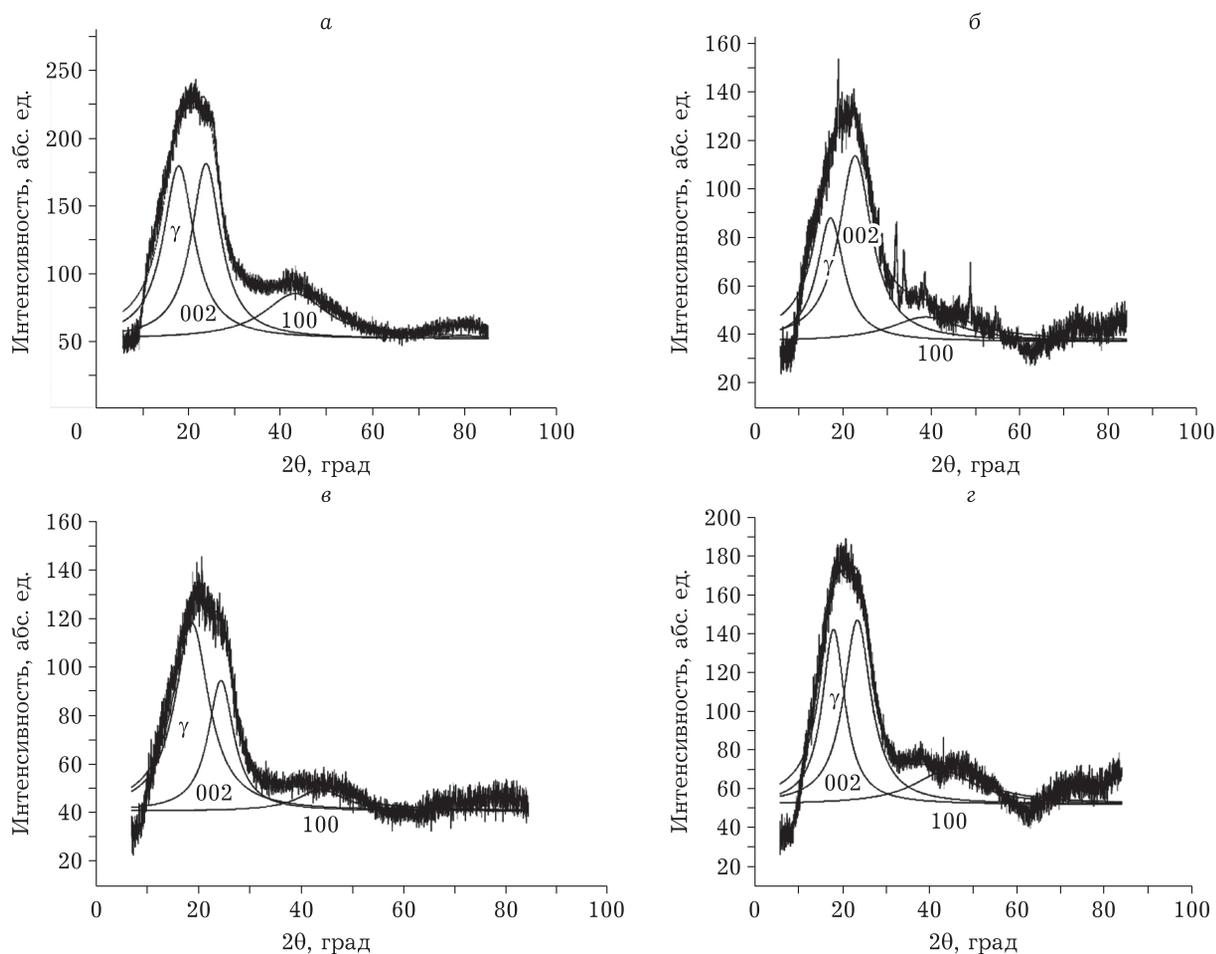


Рис. 4. Дифрактограммы и кривые деконволюции основных пиков для высокомолекулярных асфальтенов ашальчинской (а и б) и нурлатской (в и г) нефтей до (а, в) и после (б, г) удаления окклюдированных соединений.

тей имеют профили с тремя широкими пиками. Первый пик ( $\gamma$ -линия) в диапазоне углов  $19\text{--}21^\circ$  по  $2\theta$  соответствует наличию в структуре макромолекул асфальтенов насыщенных (нафтеновых и/или ациклических) фрагментов, второй пик (линия 002) в диапазоне углов  $25\text{--}26^\circ$  по  $2\theta$  – кристаллоподобных пачечных образований, третий пик (линия 100) в диапазоне углов  $40\text{--}45^\circ$  по  $2\theta$  относится к плоской структуре ароматических листов в наноагрегатах макромолекул асфальтенов [16, 17].

Из сравнения интенсивностей пиков на кривых, полученных в результате деконволюции основных пиков, следует, что при переходе от ВМА к ВМА\* снижается интенсивность пиков насыщенных фрагментов и возрастает интенсивность пиков, соответствующая наличию кристаллоподобных пачечных образований. Интенсивность пиков, характеризующих наличие ароматических структур, практически не меняется. Снижение интенсивности пиков в области  $19\text{--}20^\circ$  по  $2\theta$  доказывает наличие окклюдирован-

ных насыщенных соединений в макроструктуре ВМА тяжелых нефтей.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, пачечное ядро макромолекул ВМА ашальчинской и нурлатской тяжелых нефтей имеет близкую толщину кристаллоподобной пачки ( $L_c$ ) 10.50 и 13.47 Å, которая содержит 4-5 ароматических слоев ( $M = 3.83$  и 4.69) со средним диаметром ( $L_a$ ), равным 10.59 и 16.17 Å соответственно. Расстояние между отдельными ароматическими слоями ( $d_m$ ) составляет 3.72 и 3.66 Å, что не превышает 4 Å. Один слой вмещает в себя от четырех до шести ароматических колец, среднее число ароматических колец в слое ( $N_a$ ) равно 3.94 и 6.06. Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на расстоянии ( $d_r$ ) 4.74 и 4.92 Å. Степень ароматичности ( $f_a$ ) равна 0.34 и 0.49 соответственно.

Удаление захваченных соединений приводит к изменению структуры кристаллоподобных пачечных образований ВМА. Можно полагать

ТАБЛИЦА 1

Структурные параметры ВМА и ВМА\* ашальчинской нефти (АН) и нурлатской нефти (НН) по данным рентгенофазового анализа

Образец	Показатель						
	$d_m, \text{Å}$	$d_r, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$M$	$L_a, \text{Å}$	$N_a$	$f_a$
ВМА АН	3.72	4.92	10.52	3.83	10.50	3.94	0.49
ВМА* АН	3.65	5.79	12.47	4.42	10.61	3.98	0.65
ВМА НН	3.66	4.74	13.47	4.69	16.17	6.06	0.34
ВМА* НН	3.58	5.64	20.20	6.64	20.36	7.63	0.56

*Примечание.* ВМА и ВМА\* – высокомолекулярные асфальтены до и после удаления окклюдированных соединений соответственно;  $d_m$  – расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке;  $d_r$  – расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алкильными цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках;  $L_a$  – средний диаметр ароматического слоя;  $L_c$  – средняя высота пачки ароматических слоев;  $M$  – число ароматических слоев в пачке;  $N_a$  – среднее число ароматических колец в слое;  $f_a$  – степень ароматичности молекул асфальтенов.

(см. табл. 1), что характер изменения структуры ВМА\* связан с повышением степени ароматичности молекул асфальтенов, увеличением размеров ароматической пачки и числа ароматических слоев в ней, увеличением диаметра ароматического слоя и среднего числа ароматических колец в слое, уменьшением межслоевого расстояния в пачках. Совокупность значений параметров макроструктуры ВМА\* свидетельствует, что удаление окклюдированных соединений приводит к более компактной структуре кристаллоподобной пачки, которая, вероятнее всего, обусловлена преимущественно  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями (стэкинг-взаимодействия) между ароматическими ядрами [18, 19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом окислительной деструкции изучен состав соединений, окклюдированных макромолекулами высокомолекулярных асфальтенов тяжелых палеозойских нефтей Ашальчинского и Нурлатского месторождений, различающихся возрастом вмещающих отложений. Показано, что соединения, захваченные асфальтеновыми компонентами тяжелых нефтей, представлены  $n$ -алканами, гопанами, стеранами и метиловыми эфирами  $n$ -алкановых кислот. С использованием геохимических показателей установлено, что окклюзия в структуру асфальтенов нурлатской нефти, залегающей в отложениях девона, происходила на более ранних стадиях преобразования органического вещества, чем окклюзия в структуру асфальтенов ашальчинской нефти из пермской залежи. Высвобождение захвачен-

ных соединений приводит к изменению макроструктуры ВМА. По результатам РФА, у ВМА\* (по сравнению с ВМА) выше относительное содержание кристаллоподобных пачечных образований, которые характеризуются большими размерами ароматической пачки ( $L_c$ ), увеличением числа слоев в ней ( $M$ ), увеличением диаметра ароматического слоя ( $L_a$ ) и среднего числа ароматических колец в слое ( $N_a$ ), а также уменьшением межслоевого расстояния ( $d_m$ ). Совокупность этих параметров свидетельствует, что высвобождение окклюдированных соединений приводит к увеличению степени ароматичности молекул ВМА за счет образования более компактной структуры кристаллоподобной пачки, обусловленной преимущественно  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями между ароматическими фрагментами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХН СО РАН П. Б. Кадычагову за регистрацию ГХ-МС-спектров, С. А. Перевезенцеву за регистрацию РФА-спектров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers // *Org. Geochem.* 2016. Vol. 91. P. 3–15.
- Каширцев В. А. Углеводороды, окклюдированные асфальтенами // *Геология и геофизика.* 2018. Т. 59, № 8. С. 1211–1219.
- Ganeva Y. M., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Yusupova T. N. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field // *Energy Fuels.* 2021. Vol. 35, No. 3. P. 2493–2505.

- 4 Liao Z., Zhou H., Gracia A., Chrostowska A., Creux P., Geng A. Adsorption/occlusion characteristics of asphaltenes: some implication for asphaltene structural features // *Energy Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 1. P. 180–186.
- 5 Goual L. Petroleum asphaltenes // *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization* / M. E. Abdel-Raouf (Ed.). Rijeka, Croatia : InTech, 2012. P. 27–42.
- 6 Muhammad A. B. The molecular composition and geochemical applications of asphaltenes, Thesis, Dr. of Philos. in the Fac. of Sci., Eng. and Agric., New Castle, 2009. 199 p.
- 7 Hayashi J. I., Chiba T. Quantitative description of oxidative degradation of brown coal in aqueous phase on the basis of Bethe lattice statistics // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 6. P. 1230–1238.
- 8 Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А., Мин Р. С., Огородников В. Д., Перевезенцев С. А. Особенности состава и структуры асфальтеновых компонентов битуминозных нефтей // *Химия твердого топлива*. 2023. № 2–3. С. 35–40.
- 9 Peng P., Fu J., Sheng G., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strausz O. P. Ruthenium-ions-catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 266–277.
- 10 Kovalenko E. Y., Sagachenko T. A., Cherednichenko K. A., Gerasimova N. N., Cheshkova T. V., Min R. S. Structural organization of asphaltenes and resins and composition of low polar components of heavy oils // *Energy Fuels*. 2023. Vol. 37, No. 13. P. 8976–8987.
- 11 Antipenko V. R., Fedyaeva O. N., Grin'ko A. A., Vostrikov A. A. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water // *Pet. Chem*. 2020. Vol. 60, No. 6. P. 668–674.
- 12 Конторович А. Э., Долженко К. В., Фомин А. Н. Закономерности преобразования террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе // *Геология и геофизика*. 2020. Т. 61, № 8. С. 1093–1108.
- 13 Петров А. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
- 14 Рокосова Н. Н., Рокосов Ю. В. Карбоновые кислоты в битумоидах сапропелитов // *Химия твердого топлива*. 2012. № 4. С. 15–22.
- 15 Серебрянникова О. В., Стрельникова Е. Б., Дучко М. А., Кадычагов П. Б., Русских И. В. Распределение органических соединений в донных отложениях гиперсоленого и пресного озер юга Западной Сибири // *Вода: химия и экология*. 2014. № 7. С. 18–23.
- 16 Yen T. F., Erdman J. G., Pollack S. S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Anal. Chem*. 1961. Vol. 33, No. 11. P. 1587–1594.
- 17 Mullins O. C. The modified Yen model // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24, No. 4. P. 2179–2207.
- 18 Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. 2011. Т. 80, № 10. С. 1034–1050.
- 19 Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity) // *Heliyon*. 2022. Vol. 8, No. 12. Art. e12170.