

## **Особенности оптических спектров поглощения нефтей и нефтяных асфальтенов**

Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина

Известно, что многие физико-химические и эксплуатационные характеристики природных нефтей определяются свойствами высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и, прежде всего, асфальтенов [1,2]. Это утверждение базируется на многолетних исследованиях тяжелых («аномальных») нефтей [3] и может быть распространено на другие категории нефтей, рассматриваемые как дисперсные системы [4]. Для выявления особенностей молекулярного строения САВ широко используют методы оптической абсорбционной спектроскопии нефтей. В фундаментальных научных исследованиях основное внимание уделяют изучению спектров инфракрасного (ИК) диапазона [5], в которых присутствует большое количество узких характерных пиков, облегчающих расшифровку молекулярных структур САВ [1]. Спектры же видимого (В) и ультрафиолетового (УФ) диапазонов сравнительно менее изучены, так как их считают малоинформативными [1] из-за того, что для большинства нефтяных систем и растворов САВ характерные пики в подобных спектрах не наблюдаются и соответствующие графики описываются достаточно гладкими кривыми. Однако само отсутствие характерных особенностей В/УФ спектров непосредственно связано со свойствами САВ. Специфическая коричневатая окраска является одним из типичных признаков САВ [1,2] и обусловлена присутствием широких электронных полос поглощения в В/УФ диапазоне. По этой причине представляется перспективным получение экспериментальной информации о поведении молекул САВ в

нефтяных системах именно на основе изучения В/УФ спектров поглощения. Другой причиной является то, что для оптических измерений в промышленных лабораториях используют преимущественно спектрофотометры (фотоколориметры) В/УФ диапазонов [6] в связи с относительно малой стоимостью подобной аппаратуры и простотой ее обслуживания.

В данной работе особенности В/УФ спектров поглощения нефтей и их асфальтеновых компонентов изучали с помощью фотоколориметра КФК-2, оборудованного набором узкополосных светофильтров для диапазона длин волн от 750 нм до 315 нм. Исследованные асфальтены были осаждены из смеси нефтей Татарстана (Ромашкинское месторождение). Измеряли спектры поглощения для растворов этих асфальтенов в толуоле. Массовые доли асфальтенов лежали в широком диапазоне от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$ . Образцы сырых нефтей Татарстана (Ромашкинское месторождение, две скважины НГДУ «Азнакаевскнефть») имели обводненность 25-30% и содержание асфальтенов 3-4%. Образцы были подвергнуты обезвоживанию путем отстаивания и хранились при комнатной температуре. В связи с малой прозрачностью нефтей, оптические характеристики измеряли, разбавляя исходные образцы толуолом до массовых долей нефти  $2 \cdot 10^{-4}$  -  $5 \cdot 10^{-2}$ . Для приготовления раствора в толуоле каждый раз использовали новую порцию нефти.

На рис.1 часть измеренного нами спектра поглощения асфальтенов нефтей Татарстана (пунктирная кривая) показана в сравнении со спектрами поглощения из работы [7] для растворов асфальтенов нефтей Франции, Калифорнии и Кувейта (сплошные кривые). Во всех случаях растворителем служил толуол, массовая доля асфальтенов составляла  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$ . Как и в работе [7], все зависимости оптической плотности  $A$  от длины волны  $\lambda$  нормированы к значению  $A$  при  $\lambda=350$  нм. Видно хорошее общее согласие результатов, указывающее на сходство характеристик нефтяных асфальтенов различного происхождения. Наилучшее количественное совпадение наших данных наблюдается с результатами для калифорнийских асфальтенов, имеющих (по сравнению с асфальтенами Франции и

Кувейта) наименьшие молекулярные размеры, наиболее высокую концентрацию атомов серы (3,75% по массе) и, соответственно, большее содержание гетероатомных полярных групп [7]. Кроме того, для образцов из Калифорнии характерно наибольшее содержание атомов металлов (Ni,V), располагающихся в порфириноподобных частях молекул асфальтенов. В результате, при анализе соответствующих В/УФ спектров отчетливо регистрировались особенности, связанные с электронными  $\pi$ - $\pi^*$  переходами в порфириновых хромофорах – характерные полосы поглощения при длинах волн, несколько превышающих 400 нм [8]. В работе [7] выявление  $\pi$ - $\pi^*$  полос производили путем вычисления первых производных от измеренных гладких спектров  $A(\lambda)$  и считали, что положение экстремумов  $dA/d\lambda$  (минимумов абсолютной величины производной) совпадает с положением соответствующих полос поглощения, хотя в теоретических работах по спектроскопии показано [9], что истинное положение полос необходимо выявлять по экстремумам четных производных спектров поглощения. Однако многие реальные эксперименты имеют целью выявление влияния *изменений* концентрационного состава образцов, их температуры и других параметров на характеристики оптических спектров. В этом случае играет роль не столько точность регистрации *положения* полос поглощения, сколько точность определения *смещения* (*сдвига*) этих полос при изменении параметров эксперимента. При этом можно считать допустимым рассмотрение тех производных, которые в данном эксперименте обеспечивают наибольшую чувствительность к изменениям спектра в исследуемой области длин волн. Наши исследования подтвердили, что при анализе спектров поглощения асфальтенов (и нефтей) использование первой производной (как в [7]) является продуктивным и позволяет получить новую информацию о процессах образования молекулярных комплексов в жидких средах на нефтяной основе.

Типичные результаты наших измерений показаны на рисунке 2. В верхней части рисунка приведены спектры поглощения с близкими оптическими плотностями для растворов в толуоле ромашкинских

асфальтенов (кривая 1; массовая доля асфальтенов  $7,6 \cdot 10^{-5}$ ) и нефтей из двух скважин ромашкинского месторождения (кривые 2,3; массовые доли нефтей  $7,7 \cdot 10^{-4}$  и  $8,2 \cdot 10^{-4}$ ). Качественно, спектры рис.2 аналогичны известным результатам для растворов нефтей и асфальтенов, приведенным в монографии [6]. На всех спектрах хорошо видна широкая и интенсивная полоса поглощения при  $\lambda \leq 400$  нм, возникновение которой можно связать с электронными  $\pi$ - $\pi^*$  переходами в полиароматических хромофорах молекул асфальтенов, с числом конденсированных циклов не менее 4-5 [1,9,10]. Упомянутая выше характерная  $\pi$ - $\pi^*$  полоса порфириновых хромофоров имеет значительно меньшую интенсивность и на спектрах поглощения асфальтенов и нефтей эта полоса видна в виде небольшого «горба» при длинах волн, несколько меньших 450 нм. Основные отличия спектров для растворов нефтей (кривые 2,3) – заметно меньшее поглощение в области порфириновой полосы и, наоборот, более резкий рост поглощения полициклических фрагментов. Подобные отличия от спектров растворов асфальтенов (кривая 1) можно объяснить тем, что в нефтях поглощение в В/УФ диапазоне определяется не только асфальтенами, но и смолами. Как известно, полиароматические хромофоры присутствуют и в молекулах смол, в то время как наличие порфириновых хромофоров характерно лишь для молекул асфальтенов [1,8].

В нижней части рис.2 приведены результаты расчетов первых производных измеренных спектров поглощения (обозначения кривых – как в верхней части рисунка). Расчеты производили с помощью стандартной графической программы для ЭВМ (EasyPlot 4.0). Видно, что и после математической обработки сохраняется подобие зависимостей, полученных для растворов асфальтенов и различных нефтей. В области длин волн 435-445 нм на всех кривых хорошо видны экстремумы  $dA/d\lambda$ , связанные [7] с наличием  $\pi$ - $\pi^*$  порфириновых полос поглощения. Для повышения точности обработки результатов наших измерений, значения длин волн  $\lambda^*$ , соответствующие положению экстремумов  $dA/d\lambda$ , определяли по положению нулей вторых производных измеренных спектров.

На рисунке 3 показано изменение измеренных значений  $\lambda^*$  при изменении концентрационного состава жидких образцов (пределы диапазона концентраций, изучаемого в любом диапазоне длин волн, определялись аппаратными возможностями достаточно надежного определения оптических плотностей лишь в интервале от  $A \approx 0,005$  до  $A \approx 1,9$ ). В верхней части рисунка приведены данные для растворов асфальтенов в толуоле с массовой долей асфальтенов от  $1,08 \cdot 10^{-5}$  до  $1,74 \cdot 10^{-4}$ . Наблюдаемое изменение положения  $\pi$ - $\pi^*$  полосы поглощения можно объяснить изменениями электронного окружения порфириновых структур при образовании комплексов с участием молекул асфальтенов. Несмотря на разброс результатов, достаточно хорошо видны характерные области концентраций с различной скоростью изменения  $\lambda^*(C)$ , которые можно отождествить с различными стадиями формирования молекулярных комплексов. В нижней части рис.3 приведены результаты измерений  $\lambda^*$  для растворов в толуоле обезвоженных нефтей из двух скважин ромашкинского месторождения. Светлые квадраты – данные для первой скважины (массовая доля нефти от  $1,8 \cdot 10^{-4}$  до  $2,3 \cdot 10^{-3}$ ); темные кружки – данные для второй скважины (массовая доля нефти:  $3,9 \cdot 10^{-4}$  -  $2,1 \cdot 10^{-3}$ ). Несмотря на отличия компонентных составов нефтей, измеренные зависимости  $\lambda^*(C)$  практически совпадают и на кривых присутствуют характерные участки с различными скоростями изменений  $\lambda^*$ , предположительно связанные с процессами образования различных молекулярных комплексов.

Концентрации, при которых происходят наиболее резкие изменения молекулярных структур в растворах, можно назвать «критическими концентрациями структурообразования» *ККС* (по аналогии с «критическими концентрациями мицеллообразования» *ККМ*). Значения *ККС* естественно выявлять по экстремумам (максимумам абсолютной величины) производной  $d\lambda^*/dC$ . Для устранения «шумов» производных, связанных с разбросом результатов, измеренные зависимости  $\lambda^*(C)$  (рис.3) подвергали сглаживанию с помощью «скользящего окна» (содержащего 7 точек). Сглаженные кривые  $\lambda^*(C)$  дифференцировали и концентрационные зависимости  $d\lambda^*/dC$  вновь сглаживали («скользящее

окно» в 3 точки). Результаты подобной математической обработки на ЭВМ (графическая программа EasyPlot 4.0) приведены на рис.4, где отчетливо наблюдаются резкие экстремумы  $d\lambda^*/dC$ , позволяющие с достаточной точностью определить соответствующие численные значения ККС. Следует отметить, что на рис.4 абсолютные значения  $d\lambda^*/dC$  для растворов асфальтенов в 10-30 раз превышают значения  $d\lambda^*/dC$  для растворов нефтей с близкими оптическими плотностями.

Подробный сравнительный анализ наборов ККС для обоих типов растворов позволил предположить, что процессы молекулярной ассоциации в растворах нефтей определяются не полными концентрациями сырых нефтей в толуоле, а «парциальными» концентрациями асфальтенов, независимо от содержания остальных компонентов природных нефтей (в том числе и от содержания смол). В качестве обоснования такого предположения, кривые  $\lambda^*(C)$  для растворов нефти в толуоле были построены как зависимости от «парциальной» массовой доли асфальтенов (исходя из начального содержания асфальтенов 3,5%, по данным НГДУ «Азнакаевскнефть»), после чего вновь были вычислены соответствующие производные  $d\lambda^*/dC$ . Как видно из рис.5, после подобного преобразования наблюдается хорошее соответствие результатов для растворов нефтей и растворов асфальтенов - количественное совпадение значений  $d\lambda^*/dC$  при массовых долях асфальтенов  $(2,5-7,0) \cdot 10^{-5}$ , а также совпадение характерных «критических концентраций структурообразования» ККС (на рисунке обозначены индексами А, В и С).

По данным рис.5, преобразования молекулярных структур происходят при следующих массовых долях асфальтенов во всех исследованных растворах:  $ККС_A=(1,2-1,5) \cdot 10^{-5}$ ;  $ККС_B=(3,7-3,8) \cdot 10^{-5}$  и  $ККС_C=(5,3-5,5) \cdot 10^{-5}$  (соответствующие концентрации в толуоле: 10-13; 32-33 и 46-49 мг/л). Отметим, что обычно начало образования комплексных «надмолекулярных структур», «мицелл», «молекулярных агрегатов» отождествляют с гораздо большими концентрациями асфальтенов в жидких средах: 2-11 г/л [11] ; 10 г/л [12] ; 2-5 г/л [13]. При подробном анализе литературы удалось обнаружить лишь три публикации, в

которых отмечено образование молекулярных агрегатов асфальтенов в диапазоне исследованных нами малых концентраций. В работе [14] наблюдался локальный минимум интенсивности люминесценции асфальтенов в хлороформе при концентрации 10 мг/л, соответствующей измеренной нами величине  $KK_{C_A}$ . При концентрации 50 мг/л, практически совпадающей с нашей  $KK_{C_C}$ , был обнаружен экстремум диффузионных характеристик асфальтенов в толуоле [15]. В работе [16] исследовали особенности люминесценции асфальтенов в толуоле и при концентрациях порядка 60 мг/л наблюдали эффекты, предположительно связанные с образованием молекулярных комплексов.

Таким образом, проведенные нами измерения показывают, что процессы ассоциации молекул асфальтенов уже в значительно разбавленных растворах. Если для молекулярного веса асфальтенов принять часто используемое значение  $\approx 2000$  [1,2], то весь диапазон состава растворов асфальтенов в толуоле на рис.3-5 соответствует содержанию 1-3 молекул асфальтенов на миллион молекул растворителя.

Совпадение измеренных ККС для растворов асфальтенов и сырых нефтей указывает на то, что и в многокомпонентных жидких средах наблюдаемые эффекты связаны с формированием одних и тех же молекулярных комплексов асфальтенов. Для этих комплексов характерно, очевидно, очень интенсивное внутреннее взаимодействие, параметры которого мало чувствительны к особенностям состава и физико-химических параметров «растворителя» - основной (по массе и объему) части жидкости.

Обнаружение нескольких «критических концентраций структурообразования» можно отождествить с процессами последовательной «сборки» молекул асфальтенов во все более крупные комплексы: димеры, тримеры и т.п. По имеющимся в литературе данным, процессы «молекулярной сборки» завешаются после формирования устойчивых агрегатов («первичных ассоциатов», «мицелл», «молекулярных нанокластеров»), содержащих 4-6 молекул асфальтенов. В качестве предварительного вывода, образование

устойчивых агрегатов можно связать с особенностями, наблюдаемыми при концентрациях асфальтенов 45-60 мг/л. Измеряемые же при концентрациях  $\geq 2-10$  г/л значения «ККМ» [1,11-13,17] связаны, очевидно, уже с процессами вторичной ассоциации упомянутых устойчивых агрегатов.

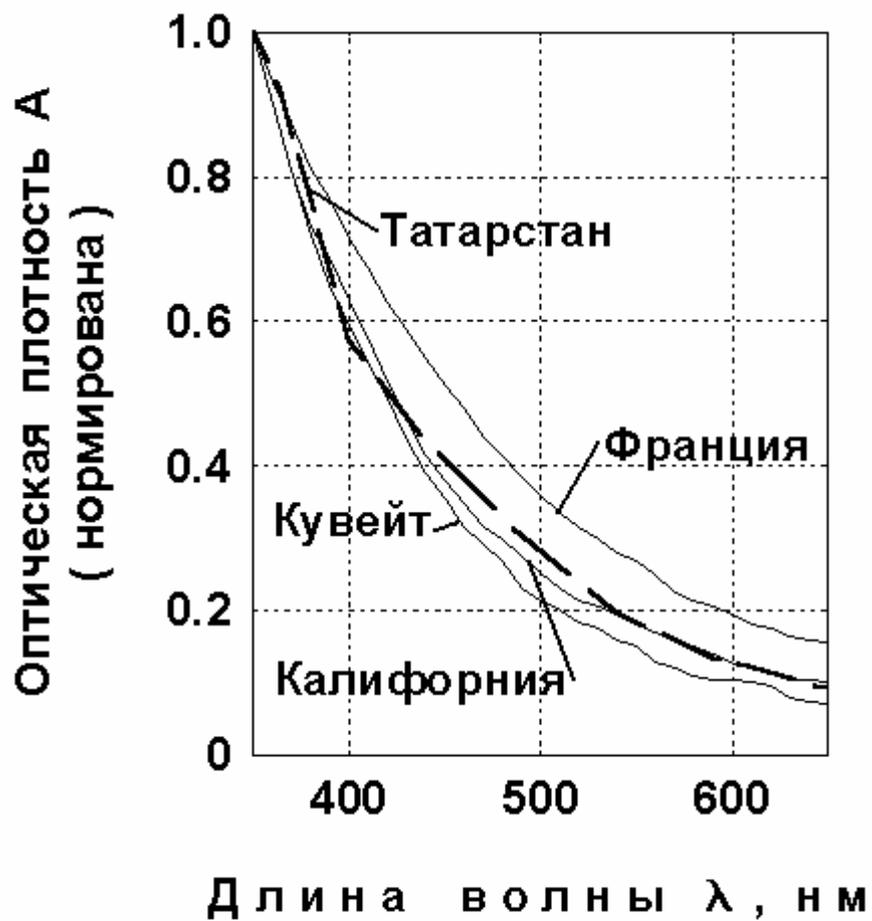
Описанные выше результаты необходимо учитывать и при проведении стандартных оптических измерений нефтяных сред в производственных условиях. Многие из применяемых на практике методик принципиально основаны на гипотезе линейной связи оптических характеристик с концентрациями молекулярных компонент, возможной лишь при отсутствии образования молекулярных комплексов (см., например, [6]). Наши исследования показывают, что при некоторых условиях измерений линейная гипотеза оказывается неверной, что может привести к ошибкам в выводах лабораторного анализа.

#### *Литература*

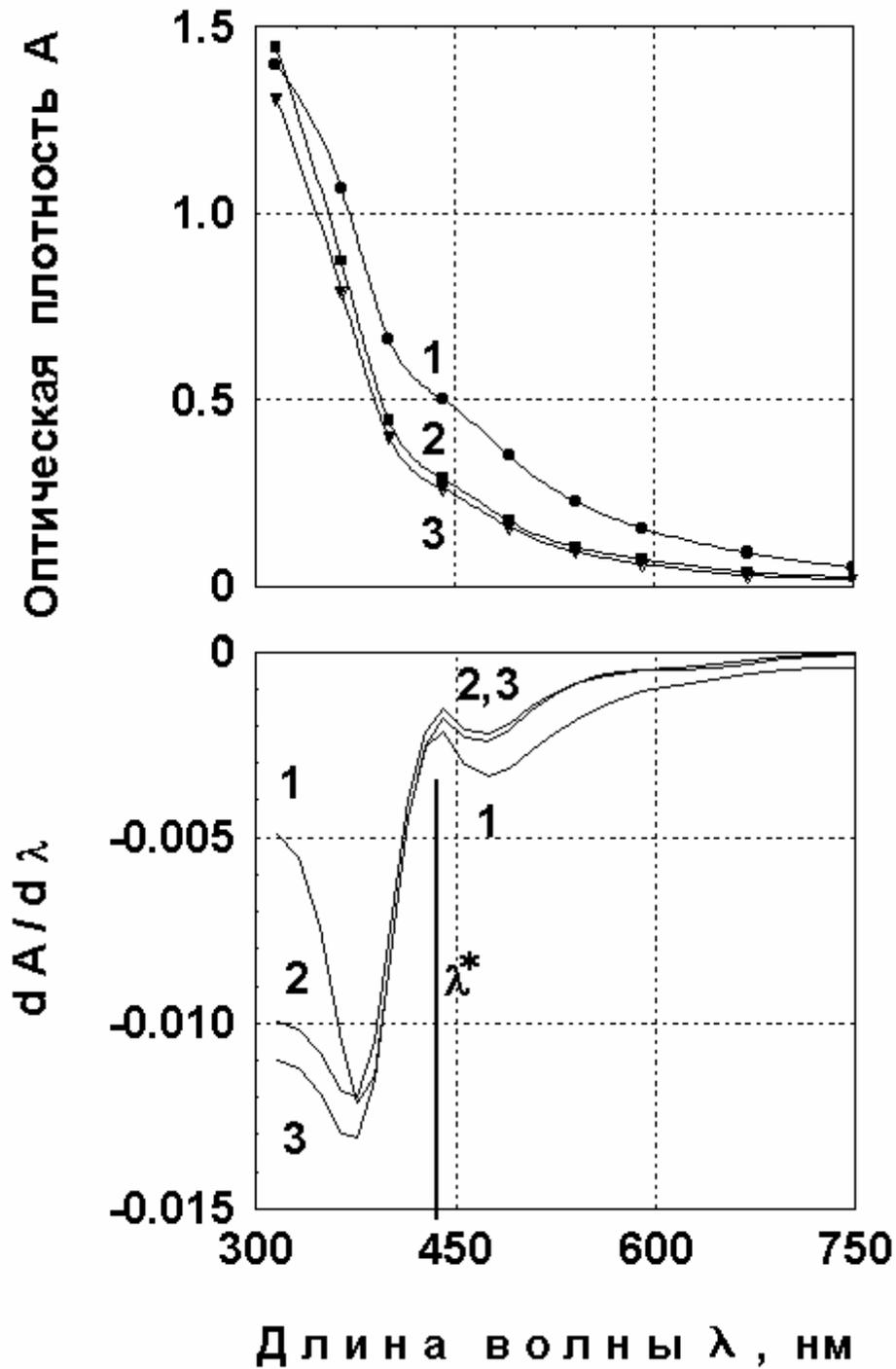
1. *Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти.- М.: Наука, 1979. – 269 с.
2. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. - Л.: Изд. ЛГУ, 1980. -172 с.
3. *Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М.* Аномальные нефти. - М.: Недра, 1975. -168 с.
4. *Туманян Б.П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 336 с.
5. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений./Пер.с англ./Под ред. Ю.А.Пентина. – М.: Химия, 1969.
6. *Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А.* Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. - М.: Недра, 1970. - 159 с.
7. *Groenzig H., Mullins O.C.* Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // Energy and Fuels. - 2000. - V.14. - P.677-684

8. *Phillips J. N.* Physico-chemical properties of porphyrins. / In: *Comprehensive Biochemistry* (Florkin and Stotz, eds.). - New York.: Elsevier, 1963. - p. 34.
9. *Rao C.N.R.* Ultra-violet and visible spectroscopy. Chemical applications. - London.: Butterworths, 1975. - 242 pp
10. *Mullins O.C., Sheu E.Y.* (Eds.) Structures and Dynamics of Asphaltenes; Plenum Press: New York, 1998. Ch.2.
11. *Leon O., Rogel E., Espidel J., Torres G.* Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior // *Energy and Fuels*. – 2000. – V.14. – P. 6-10.
12. *Сюняев П.З.* Кандидатская диссертация. - М., МГУ, 1985.
13. *Andersen S.I., Christensen S.D.* The Critical Micelle Concentration of Asphaltenes As Measured by Calorimetry // *Energy and Fuels*. – 2000. - V.14. – P. 38-42.
14. *Казакова В.И., Корецкий А.Ф.* // *Изв. АН СССР, сер. хим.* – 1970. – с.1971.
15. *Acevedo S., Ranaudo M.A., Pereira J.C., Castillo J., Fernandez A., Perez P., Caetano M.* // *Fuel*. – 1999. – V.78. – P.997.
16. *Groenzin H., Mullins O.C.* // *J. Phys. Chem. A*. - 1999. – V.103. – P.11237.
17. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu.* Rheological evidence of structural phase transitions in asphaltene-containing petroleum fluids // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2001. – Vol.30. – No.3-4. P.199-211.

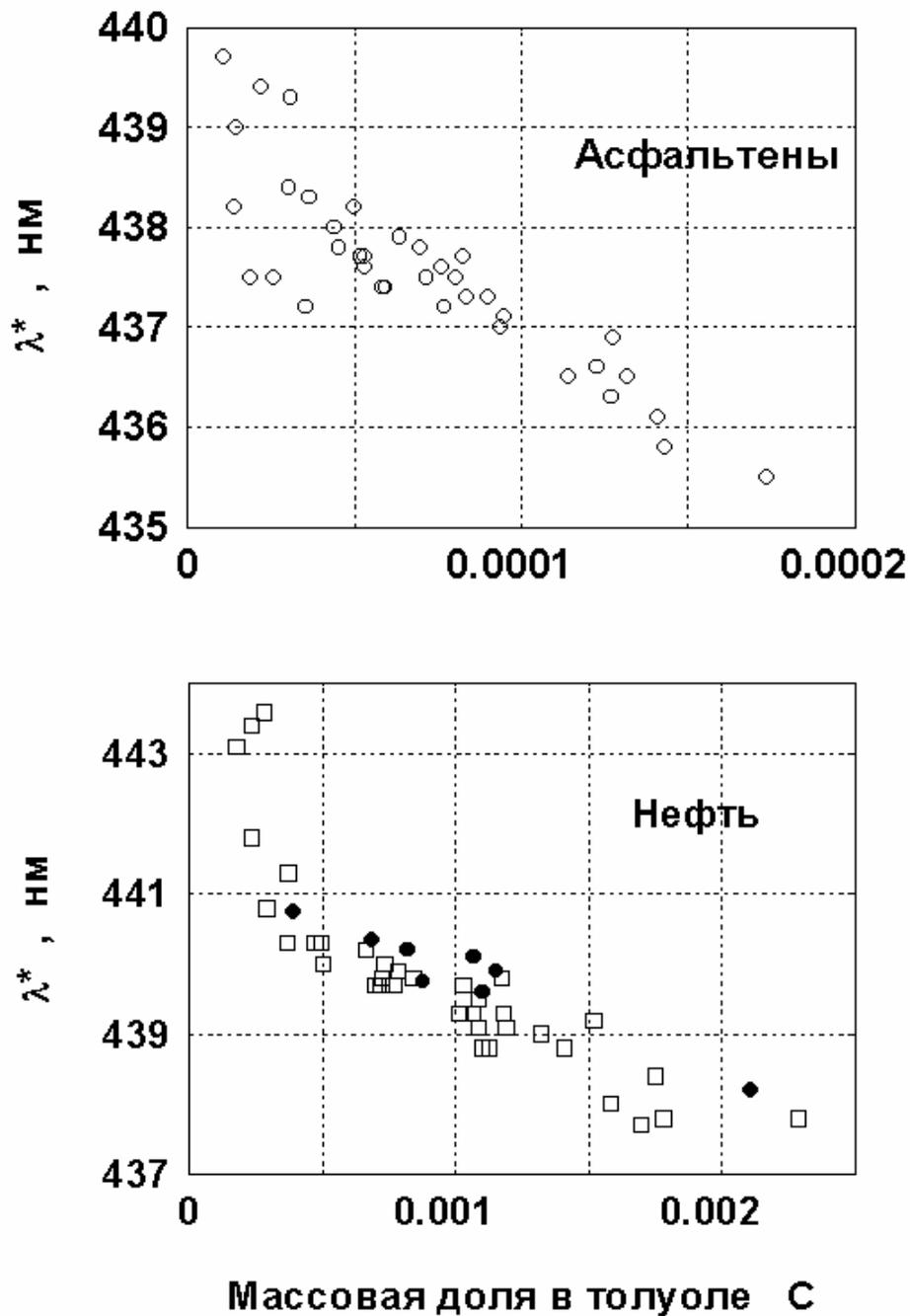
**Рис. 1.** Оптические спектры поглощения для растворов в толуоле асфальтенов природных нефтей Татарстана (пунктирная кривая, результаты данной работы), а также асфальтенов нефтей Франции, Калифорнии и Кувейта (сплошные кривые, результаты работы [7] ).



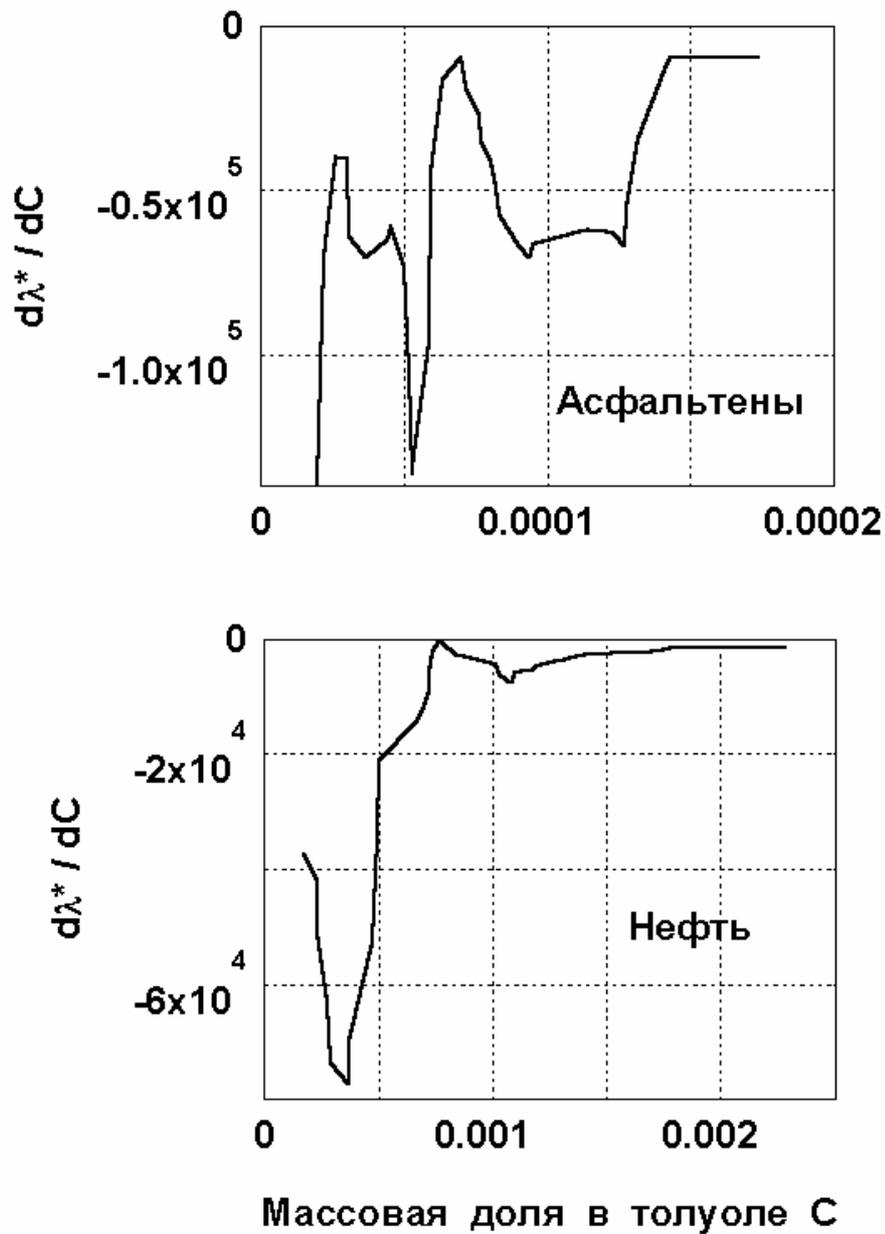
**Рис. 2.** Оптические спектры поглощения (вверху) и их первые производные (внизу) для растворов в толуоле ромашкинских асфальтенов (1) и нефтей различных скважин ромашкинского месторождения (2,3). Максимум производной при длине волны  $\lambda^*$  отождествлен с  $\pi$ - $\pi^*$  полосой поглощения порфириновых хромофоров.



**Рис. 3.** Зависимость положения  $\pi$ - $\pi^*$  полосы поглощения растворов в толуоле от массовой доли ромашкинских асфальтенов (вверху) и от массовой доли нефтей ромашкинского месторождения (внизу).



**Рис. 4.** Первые производные сглаженных зависимостей рис.3. Хорошо видны характерные максимумы абсолютных значений  $d\lambda^*/dC$ , отождествленные с различными стадиями образования молекулярных структур асфальтенов.



**Рис. 5.** Первые производные сглаженных данных рис.3, пересчитанных к единой зависимости от «парциальной» массовой доли асфальтенов в различных типах растворов. Видно хорошее качественное и количественное соответствие результатов для растворов асфальтенов и нефтей, а также наличие практически совпадающих «критических концентраций структурообразования» асфальтенов, отмеченных индексами А,В и С.

