

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ АСФАЛЬТЕНОВЫХ И СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2024 г. Ю. В. Лоскутова*, Н. В. Юдина**, А. В. Лукьянец***

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: reoil@ipc.tsc.ru

**e-mail: natal@ipc.tsc.ru

***e-mail: lukyanetsav@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

С помощью вольтамперометрического метода электровосстановления кислорода проведен анализ антиоксидантной активности выделенных из двух нефтей различного состава смолисто-асфальтеновых компонентов до и после воздействия магнитного поля. Для исследуемых асфальтенов, слабополярных и полярных смол с увеличением концентрации образца в растворе фонового электролита наблюдается рост или снижение антиоксидантной активности. Нефтяные антиоксиданты являются частью сложной коллоидно-структурной системы и связаны с ней ассоциативными взаимодействиями, протекающими за счет изменения размера и активности ассоциатов нефтяной системы в целом.

Ключевые слова: нефть, магнитное воздействие, антиоксидантная активность, смолы, асфальтены

DOI: 10.31857/S0023117724020044 EDN: OMRZTT

ВВЕДЕНИЕ

Вязкоупругое поведение нефтяной коллоидно-дисперсной системы во многом определяется содержанием и составом дисперсной фазы. Сложные структурные единицы в такой системе построены из углеводородных и гетероатомных соединений в соответствии со значением потенциала межмолекулярного взаимодействия и находятся в молекулярном и ассоциированном состоянии [1].

В современной научной литературе в основном обсуждаются вопросы самоорганизации нефтяных асфальтенов в различных растворителях [2, 3]. Однако, исследования поведения смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) непосредственно в нефтяной системе (НС) представляют гораздо больший интерес, поскольку полученные в растворах закономерности не отражают характера и полноты процессов, происходящих в реальных системах. Известно, что в НС смолистые компоненты представлены молекулами, находящимися в первом слое сольватной оболочки и непосредственно примыкающими к асфальтеновому ядру, спиновые состояния которых меняются при любом энергетическом воздействии (температура, давление, ввод химических реагентов или растворителя, физическое воздействие, в том числе физическими полями)

[1, 4]. Изучение механизмов процессов структурообразования в НС под воздействием внешних факторов и их взаимосвязь с вязкостно-температурными свойствами показало, что в результате волнового воздействия разрываются слабые межмолекулярные или водородные связи молекулярных комплексов (кластеров), что приводит к увеличению концентрации в дисперсионной среде ароматических и насыщенных углеводородов [5–8]. Высвобождение их из состава кластеров сопровождается снижением вязкостно-температурных параметров.

Оценить влияние внешних воздействий на структурные изменения в НС возможно по изменению кинетических характеристик нефтяных антиоксидантов (АО). Известно, что антиоксидантная активность (АОА) определяется как активностью соединений с функциональными группами, имеющими подвижный атом водорода, так и протекающими процессами, основанными на межмолекулярных взаимодействиях, приводящих к ассоциативным преобразованиям через высвобождение или связывание реакционных центров [9]. В качестве реакционных центров в нефтяных смолах и асфальтенах обычно выступают функциональные группы, свободные радикалы и незамещенные пространственно доступные положения ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментов [10].

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых нефтей

Образец	ρ_{20} , кг/м ³	T_3 , °С	Парафины, мас. %	Смолы, мас. %	Асфальтены, мас. %	ПУ/САК
СТ	872	-40.3	0.4	7.2	2.6	0.04
ВК	867	-3.6	6.7	6.2	1.6	0.86

В работе исследования АОА проводились вольтамперометрическим методом, который отличается высокой чувствительностью к присутствию в жидкой среде кислорода и его активных радикалов, что позволяет рассчитывать АОА сложных объектов, используя в качестве модельной системы процесс электровосстановления кислорода при наличии или отсутствии АО различной природы [11]. Для характеристики всего спектра действия различных классов АО можно использовать понятие “суммарной антиоксидантной активности”, характеризующей потенциальную возможность взаимодействия между собой всех компонентов сложной системы с учетом синергизма их совместного антиоксидантного действия и вклада неизвестных АО.

В статье представлены исследования вольтамперометрическим методом антиоксидантной активности нефтесодержащих систем, а именно, выделенных из двух смолистых нефтей различного состава асфальтеновых и смолистых компонентов до и после обработки постоянным магнитным полем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на образцах асфальтенов, бензольных и спиртобензольных смол, выделенных из нефти Столбового СТ (Томская обл.) и Восточно-Каменного ВК (ХМАО) месторождений. Нефти значительно различаются по температуре застывания (T_3), содержанию парафинов и асфальтенов (табл. 1). Если в СТ нефти САК являются основным компонентом дисперсной фазы НДС (соотношение парафины/САК = 0.04), то в ВК – это парафины (ПУ/САК = 0.86).

Фракции асфальтенов, бензольных и спиртобензольных смол были выделены из нефти до и после магнитного воздействия. Асфальтены осаждали “холодным” способом Гольде (ГОСТ 11858), определение содержания масляных и смолистых компонентов проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ГОСТ 11851-2018), а парафиновых углеводородов – по ГОСТ 11851-2018.

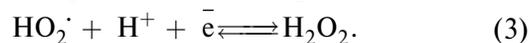
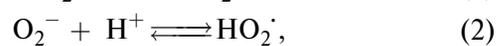
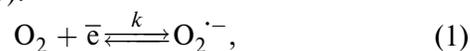
Обработку магнитным полем нефти осуществляли с помощью магнитного активатора

проточного типа серии МАУТ (ООО ПКФ “Эк-си-Кей”, г. Томск), созданного на основе постоянных магнитов Ne–Fe–В (индукция 0.3–0.4 Т). МАУТ позволяет получить 6–7 зон с чередующимися направлениями радиального магнитного поля. Влияние знакопеременного магнитного поля на нефти изучали при комнатной температуре в проточном режиме течения, время пребывания нефти в рабочей зоне МАУТ составляло порядка 2–4 с.

Температуру застывания (T_3) нефтей определяли на приборе ИНПН “Кристалл” SX-800 (г. Томск, №31553-06 Гос. Реестр РФ) с погрешностью измерения $\pm 2^\circ\text{C}$.

АОА выделенных САК оценивали с помощью вольтамперометрического метода катодного восстановления кислорода на анализаторе “Антиоксидант” (г. Томск) с использованием ртутного пленочного электрода [12]. Суть метода заключается в регистрации зависимости тока, протекающего в цепи электрохимической ячейки, от приложенного к ее электродам напряжения. Аналитическим сигналом является максимальное значение тока электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) в присутствии АО, содержащихся в исследуемом образце.

Генерация активных кислородных радикалов происходит на поверхности рабочего электрода по схеме (1–3):



При добавлении образца, содержащего АО, происходит ингибирование процесса восстановления кислорода. Система детектирования основана на определении по вольтамперограмме степени ингибирования предельного тока кислорода.

Условия проведения эксперимента: диапазон потенциалов – от 0 до -1.0 В, скорость развертки 50 мВ/с, потенциал предельного тока кислорода -0.3 В. Рабочий электрод: ртутно-пленочный; электрод сравнения: хлорид-серебряный.

Исходя из требований к хорошей растворимости НС в фоновом электролите (ФЭ) и стабильности полученных результатов, опытным путем

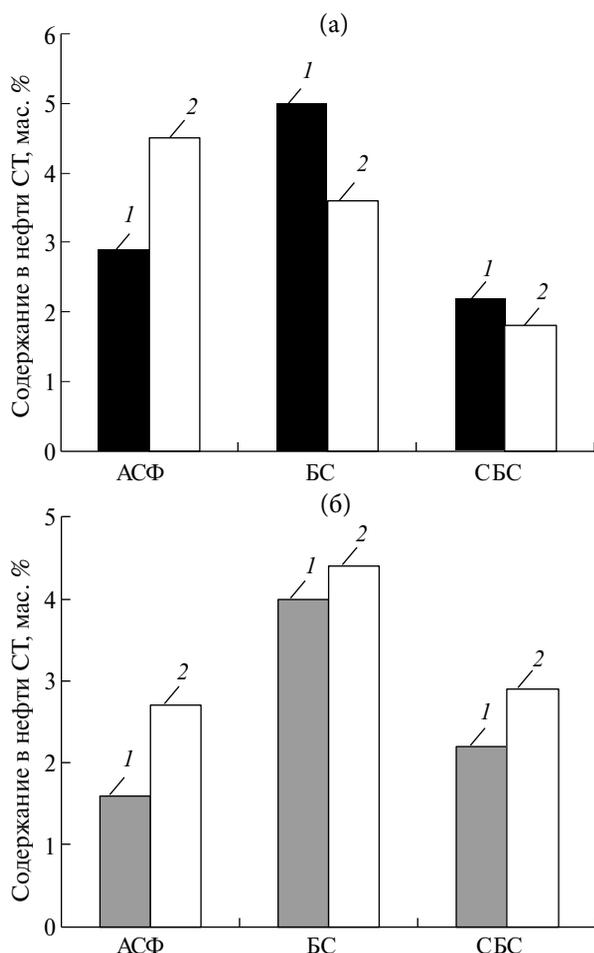


Рис. 1. Влияние магнитного воздействия на компонентный состав нефтей (а) СТ и (б) ВК: 1 – АСФ; 2 – БС; 3 – СБС.

проводили подбор сложной системы растворителей. Предложено в качестве ФЭ использовать раствор 0.1 М NaClO_4 в смеси толуол : этанол (1 : 1). Навеску анализируемого вещества растворяли в ФЭ, помещали в электрохимическую ячейку установки и перемешивали при помощи магнитной мешалки.

В ходе исследований регистрировались вольтамперограммы катодного тока ЭВ O_2 в отсутствии и присутствии добавок смол или асфальтенов, активность которых оценивали по относительному изменению предельного тока ЭВ O_2 . Вольтамперограммы фиксировали каждый раз после выдерживания исследуемого раствора при потенциале предельного тока ЭВ O_2 ($E = -1.0$ В для неводных сред) в течение 3 минут. Концентрацию анализируемого вещества в ФЭ варьировали от 0.10 до 0.30 ppm. По результатам определений строили график зависимости функции $(1 - I/I_0)$ от времени t протекания реакции восстановления кислорода в присутствии нефтяного образца в ФЭ. После обработки графика

методом наименьших квадратов рассчитывали тангенс угла наклона по линейной части кривой $d(1 - I/I_0)/dt$ и определяли кинетический критерий антиоксидантной активности K (мкмоль/(лмин)) по формуле (4):

$$K = C_{\text{O}_2}^0 \times (1 - I/I_0)/t, \quad (4)$$

где I – ток ЭВ O_2 в присутствии антиоксиданта в растворе, мкА, I_0 – ток ЭВ O_2 в отсутствии антиоксиданта в растворе, мкА, $C_{\text{O}_2}^0$ – исходная концентрация кислорода в растворе, мкмоль/л; t – время протекания реакции взаимодействия АО с активными кислородными радикалами, мин. Погрешность измерений не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из исследуемых нефтей выделены фракции асфальтенов (АСФ), слабополярных бензольных (БС) и полярных спиртобензольных (СБС) смол (рис. 1). Показано, что после магнитного воздействия (МВ) содержание асфальтенов в нефтях возросло на 27% для СТ и на 31% для ВК. Однако перераспределение смолистых компонентов после МВ протекает по-разному: если в малопарафинистой смолистой нефти СТ снижаются содержания БС и СБС, то в высокопарафинистой обработанной нефти – возрастают. Вероятно, это связано с разрушением в магнитном поле сольватной оболочки сложной структурной единицы (ССЕ), с высвобождением в дисперсионную среду асфальтеновых и окклюдируемых смолистых компонентов, являющихся концентратом молекул с полярными функциональными группами и дополнительно связанных водородными связями. В магнитном поле происходит формирование новых ССЕ, где полярные СБС играют роль дополнительных реакционно-активных центров, вокруг которых идет формирование сольватной оболочки из частично поляризованных БС и обладающих дипольным моментом высокомолекулярных углеводородов нормального и изо-строения.

В работе методом ИК-спектроскопии было продолжено изучение влияния магнитной обработки на компонентный состав выделенных смол и асфальтенов. В ИК-спектрах нефтяных фракций обнаруживаются практически все характеристические полосы поглощения (п.п.) основных функциональных групп многоатомных органических молекул (рис. 2). По значениям оптических плотностей характеристических полос поглощения рассчитывали спектральные коэффициенты ароматичности C_1 (A_{1600}/A_{720}), окисленности C_2 (A_{1710}/A_{1460}), разветвленности C_3 (A_{1380}/A_{1460}), алифатичности C_4 ($A_{720} + A_{1380}/A_{1600}$)

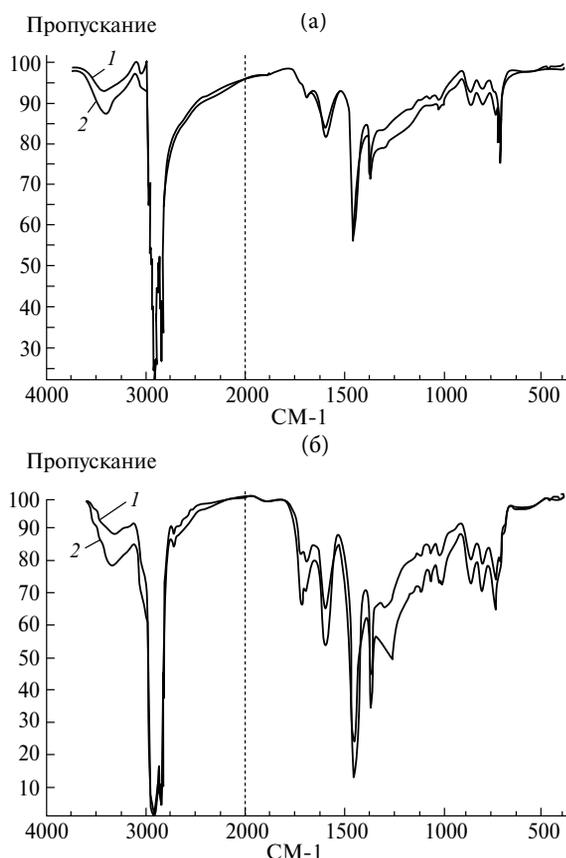


Рис. 2. ИК-спектры (а) асфальтенов, (б) бензолных смол, выделенных из нефти СТ до и после магнитного воздействия: 1 – исходный образец, 2 – после МВ.

Таблица 2. Спектральные коэффициенты, рассчитанные для выделенных из нефтей СТ и ВК асфальтенов и смол после магнитного воздействия

Образец	Спектральный коэффициент					
	C_1	C_2	C_3	C_4	A_{870}/A_{1600}	A_{1460}/A_{1600}
Нефть СТ						
АСФ до МВ	0.60	0.13	0.49	3.33	0.40	3.38
после МВ	0.93	0.16	0.61	2.73	0.55	2.71
БС до МВ	1.86	0.16	0.55	2.41	0.51	3.37
после МВ	1.45	0.19	0.56	2.37	0.36	2.99
СБС до МВ	2.3	0.34	0.69	2.23	0.39	2.59
после МВ	2.0	0.27	0.62	2.70	0.45	3.54
Нефть ВК						
АСФ до МВ	2.06	0.21	0.75	1.91	0.60	1.91
после МВ	1.95	0.22	0.75	1.97	0.57	1.95
БС до МВ	5.23	0.16	0.56	1.95	0.53	3.13
после МВ	1.68	0.18	0.62	2.44	0.57	2.90
СБС до МВ	2.11	0.27	0.61	2.48	0.42	3.32
после МВ	2.05	0.40	0.68	2.71	0.44	3.28

для определения относительного содержания структурных фрагментов в смолисто-асфальтеновых компонентах до и после МВ (табл. 2). Дополнительно определены спектральные коэффициенты, отражающие отношение замещенных (би- и трициклических ароматических структур) к общему содержанию ароматических фрагментов (A_{870}/A_{1600}) и отношение суммы алифатических фрагментов ($CH_2 + CH_3$) к ароматическим структурам (A_{1460}/A_{1600}) [13].

Показано, что для асфальтенов, выделенных из высокопарафинистой нефти ВК, коэффициент ароматичности C_1 в 2.4 раза выше, чем для асфальтенов из нефти СТ. В АСФ не обнаружено полос, характерных для карбонильных $C=O$ -групп в сложных эфирах (A_{1735}) и амидах (A_{1665}). И только в структуре асфальтенов ВК проявляются полосы небольшой интенсивности в области карбоксильных групп (A_{1700}).

Для всех смолистых компонентов характерны высокие значения коэффициентов алифатичности, а выделенные из парафинистой нефти ВК смолы БС отличаются также большим коэффициентом ароматичности C_1 . Кроме того, в структуре смол присутствуют карбонильные и карбоксильные группы, а в составе полярных СБС появляются полосы, соответствующие $C=O$ -группам в амидах.

По данным ИК-спектров, после МВ существенных изменений в структуре асфальтенов нефти ВК не происходит, у асфальтенов из обработанного полем образца СТ отмечен рост ароматичности C_1 и разветвленности парафиновых структур C_3 при понижении доли алифатических структур C_4 .

Таким образом, показано, что обработка магнитным полем нефтей СТ и ВК не приводит к существенным изменениям в алифатической структуре выделенных смолисто-асфальтеновых компонентов. При этом в асфальтенах малопарафинистой нефти СТ наблюдается снижение содержания ароматических структур и увеличение их доли в смолистых компонентах парафинистой нефти ВК.

Для выделенных из нефтей фракций смол и асфальтенов были проведены исследования антиоксидантной активности и построены зависимости величины кинетического критерия антиоксидантной активности K от концентрации образца C в фоновом электролите ФЭ (рис. 3). Для АСФ и БС исходных нефтей значения критериев K близки между собой при минимальном содержании в ФЭ (0.1 ppm), а у образца полярных смол СБС нефти СТ критерий K в этих условиях в 2 раза выше, чем у СБС нефти ВК.

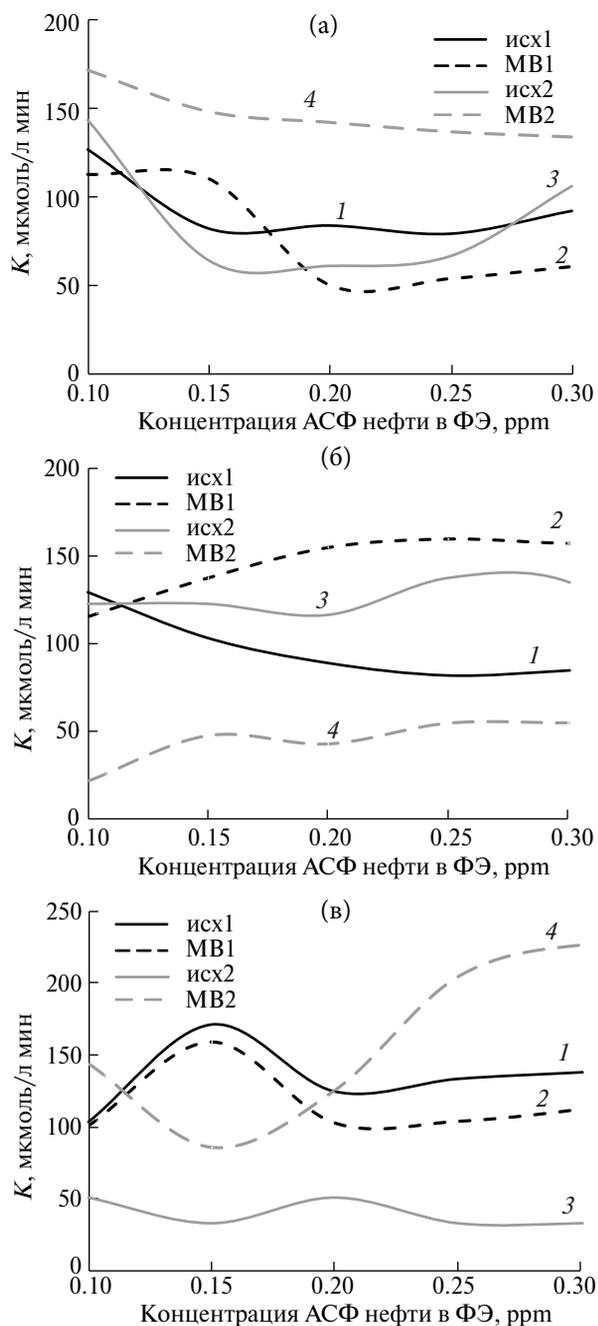


Рис. 3. Изменение величины критерия антиоксидантной активности K от концентрации C образца в ФЭ до и после магнитного воздействия асфальтенов (а), бензолных смол (б), спиртобензолных смол (в) нефтей: 1 – исх. СТ, 2 – МВ СТ, 3 – исх. ВК, 4 – МВ ВК.

С ростом концентрации C в растворе ФЭ от 0.15 до 0.30 ppm для САК малопарафинистой нефти СТ критерий K изменяется незначительно, а для фракции АСФ парафинистой нефти ВК отмечается как его понижение, так и последующий рост.

После МВ реакционная активность асфальтенов и полярных смол нефти СТ с ростом C

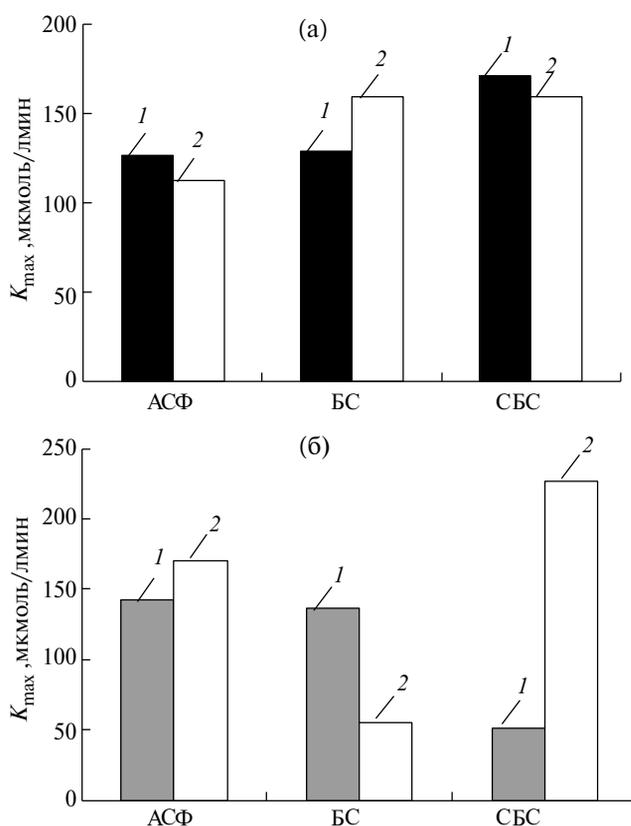


Рис. 4. Максимальные значения критерия K_{max} нефтяных компонентов нефти СТ (а) и нефтяных компонентов нефти ВК (б) до и после магнитного воздействия: 1 – АСФ; 2 – БС; 3 – СБС.

снижается, а малополярных смол, напротив, возрастает. АСФ и СБС, выделенные из магнитообработанной нефти ВК, характеризуются более высокими значениями критерия K , а антиоксидантная активность смол БС, напротив, снижается.

Рассматривая изменение после МВ максимальных значений кинетического критерия K_{max} фракций САК малопарафинистой нефти СТ, можно отметить, что наблюдается незначительное понижение критерия для асфальтенов и спиртобензолных смол (на 11 и 7% соответственно), а для фракции малополярных смол БС рост K_{max} составил 24% (рис. 4, а). Реакционная активность выделенных из обработанной парафинистой нефти ВК компонентов изменяется более существенно: так для смол БС значение K_{max} снижается на 59%, для АСФ – возрастает на 20%, а для фракции смол СБС – увеличивается в 5.3 раза (рис. 4, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение окислительно-восстановительной активности исследуемых нефтей в маг-

нитном поле связано с перераспределением в составе нефтяной коллоидно-дисперсной структуры высокомолекулярных нефтяных компонентов между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Воздействие магнитного поля на малопарафинистую нефть СТ с соотношением компонентов дисперсной фазы ПУ/САК = 0.04 приводит к снижению количества малополярных смол СБ и, напротив, росту выделенных асфальтенов и полярных смол СБС. В процессе воздействия магнитного поля происходит формирование новых ССЕ, где роль дополнительных реакционно-активных центров выполняют асфальтены и полярные смолы, вокруг которых формируются сольватные оболочки из поляризованных нейтральных смол, обладающих в магнитном поле повышенной антиоксидантной активностью. Реакционная активность асфальтенов и полярных смол при этом немного понижается.

После обработки в магнитном поле парафинистой нефти ВК (ПУ/САК = 0.86) наблюдается значительный рост реакционной активности асфальтенов и полярных смол. Это может быть связано с разрушением сольватной оболочки ССЕ с высвобождением в дисперсионную среду асфальтенов и окклюдируемых смолистых компонентов, являющихся концентратом молекул с полярными функциональными группами и дополнительно связанных водородными связями. В результате происходит формирование ССЕ, в которых полярные смолы играют роль новых реакционно-активных центров с сольватными оболочками из частично поляризованных нейтральных смол, а также из обладающих дипольными моментами высокомолекулярных углеводородов, представленных в основном алканами нормального и изо-строения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Syunyaev, R.Z., Safieva, R.Z., Safin, R.R.* // JPSE. 2000. V. 26. № 1–4. P. 31.
[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00018-8)
2. *Goncalves J.L., Bombard A.J.F., Soares D.A.W., Alcantara G.B.* // Energy&Fuels. 2010. V. 24. № 5. P. 3144.
<https://doi.org/10.1021/ef901302y>
3. *Tukhvatullina A.Z., Barskaya E.E., Kouryakov V.N., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* // Petroleum & Environmental Biotechnology. 2013. V. 4. № 4. P. 1.
<https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000152>
4. *Zaidullin I.M., Valieva G.R., Aliev A.K., Lakhova A.I., Petrov S.M.* // Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. V. 53 P. 470.
<https://doi.org/10.1007/s10553-017-0825-3>
5. *Sjoblom J., Simon S., Xu Zh.* // Colloid Interface Sci. 2015. V. 218. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.002>
6. *Волкова Г.И., Калинина Т.В., Морозова А.В.* // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 12. С. 71. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196212.6016> [Volkova G.I., Kalinina T.V., Morozova A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019, vol. 62, no 12. p. 71].
7. *Hjartnes T.N., Mhatre S., Gao B., Sørland G. H., Simon S., Sjöblom J.* // Colloids Surf. A. Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 586. № 5. P. 124188.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124188>
8. *Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H.* // Fuel. 2018. V. 228. P. 243.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.141>
9. *Лоскутова Ю.В., Сизова Н.В., Юдина Н.В., Петренко Т.В.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 146. [Loskutova Yu.V., Sizova N.V., Yudina N.V., Petrenko T.V. // Petroleum Chemistry. 2005. V. 45. № 2. P. 126].
10. *Loskutova Yu.V., Kukhareva E.V., Yudina N.V.* // Pet. Chem. 2022. V. 62. P. 250.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122060135>
11. *Korotkova E.I., Karbainov Yu.A., Shevchuk A.V.* // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2002. V. 518. № 1. P. 56.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00664-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00664-7)
12. *Korotkova E.I., Karbainov Yu.A.* Volt-ampere method determining summary activity of antioxidants. RU2224997C1. 27.02.2004.
13. *Peinder P., Petrauskas D., Singelenberg F., Salvatori F., Visser T., Soulimani F., Weckhuysen B.M.* // Appl. Spectrosc. 2008. V. 62. № 4. P. 414.
<https://doi.org/10.1366/000370208784046849>

Antioxidant Activity of Asphaltene and Resinous Components in the Magnetic Field

J. V. Loskutova*, N. V. Yudina, A. V. Lukyanets*****

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e mail: reoloil@ipc.tsc.ru*

***e mail: natal@ipc.tsc.ru*

****e mail: lukyanetsav@mail.ru*

Using the voltammetric method of oxygen electroreduction, an analysis of the antioxidant activity of resin-asphaltene components isolated from 2 crude oils of different compositions before and after exposure to a magnetic field was carried out. For the studied asphaltenes, weakly polar and polar resins, an increase or decrease in antioxidant activity is observed with increasing sample concentration in the background electrolyte solution. Petroleum antioxidants are part of a complex colloidal structural system and are associated with it by associative interactions that arise as a result of changes in the size and activity of associates of the petroleum system as a whole.

Keywords: *crude oil, magnetic impact, antioxidant activity, resins, asphaltenes*