УДК 665.6.033.28

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.12

СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© Р. Н. Ширяева^{1*}, Ч. Х. Сагитова¹, А. Д. Бадикова^{2,3}, М. А. Цадкин¹¹Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

³Уфимский Институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 229 97 12.

*Email: shiryayeva@rambler.ru

Изучены асфальтены, выделенные двумя способами из тяжелой нефти Усинского месторождения с применением физико-химических методов. Установлено, что основную массу асфальтенов составляет фракция, нерастворимая в толуоле. Проведен сравнительный анализ состава и структуры асфальтеновых компонентов с использованием ИК-спектроскопии. Выявлены особенности состава и строения асфальтеновых веществ для прогнозирования фазовой устойчивости нефтей. Наибольший коэффициент ароматичности имеют асфальтены из нефти ДНС-13 при низкой доле замещенных полициклических ароматических структур. Определен элементный состав асфальтенов методом рентгенофлуоресцентного анализа и размеры частиц асфальтенов на лазерном дифрактометре SALD-7101. Асфальтены ДНС-13 имеют большие размеры, и содержат больше углерода и кремния, меньше хлора и металлов, чем асфальтены ДНС-20 и ДНС-В1. Исследованы реологические свойства нефтей на ротационном вискозиметре HAAKE MARS III и влияние на них неомогенных ПАВ.

Ключевые слова: нефть, асфальтены, структурно-групповой состав, рентгенофлуоресцентный анализ, устойчивость асфальтенов, реология.

Введение

В связи со снижением в мире запасов легких нефтей в добычу и переработку больше вовлекаются тяжелые нефти, которые характеризуются высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Асфальтены являются наиболее полярной фракцией нефти, их молекулы содержат полиароматические и полициклические кольца с алифатическими цепями и гетероатомами N, S, O и металлами V, Ni, Fe. Молекулы асфальтенов могут агрегироваться в макромолекулы за счет π-системы ароматических колец, водородных связей и взаимодействия полярных групп [1]. При определенных условиях агрегаты асфальтенов способны осаждаться и создавать серьезные проблемы при добыче, транспортировке и переработке нефти [2]. Поэтому изучению строения асфальтенов и их влиянию на устойчивость нефтяных дисперсных систем (НДС) уделяется большое внимание.

Исследованию асфальтеновых компонентов НДС посвящено много публикаций [3–7]. Но, несмотря на большой объем работ по асфальтеновым веществам, химическая природа этих компонентов изучена недостаточно, что во многом объясняется чрезвычайно сложным строением асфальтенов, представляющих собой смесь соединений с различной молекулярной массой, полярностью и растворимостью [8–27].

Цель работы – определение состава трех образцов нефти Усинского месторождения и струк-

турная характеристика компонентов для сопоставления их потенциальной склонности к осаждению асфальтенов, а также изучение влияния содержания асфальтенов и размеров их агрегатов на реологию асфальтеновых нефтей.

Экспериментальная часть

Асфальтены получали осаждением трех нефтей Усинского месторождения (ДНС-13, ДНС-20, ДНС-В1) двумя методами. По методу ВНИИнефть асфальтены осаждали 40-кратным количеством петролейного эфира с температурой кипения 40–70 °С, по методике SARA-анализа – 40-кратным количеством гептана. Смесь выдерживали 24 ч в темном месте при комнатной температуре, после чего асфальтены отфильтровывали от мальтенов с помощью бумажного фильтра. Удаление соосажденных мальтенов проводили экстракцией *n*-гептаном или петролейным эфиром в аппарате Сокслета до полного обесцвечивания элюата, стекающего из экстрактора. Асфальтены, оставшиеся на фильтре, растворяли в дихлорметане (SARA-анализ) или толуоле (ВНИИнефть), далее производили отгонку растворителя и асфальтены высушивали, доводя до постоянной массы.

Разделение асфальтенов на фракции проводилось на колонке, заполненной силикагелем АСК (зерно 0.25–0.40 мм) с использованием растворителей гептан – толуол в соотношении 1:1, 2:1, 1:2, 0:1.

ИК спектры асфальтенов и их фракций анализировали на спектрометре фирмы “Shimadzu” в области 4000–650 см⁻¹ с использованием пластинок из KBr. 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 ($A_{720} + A_{1380}/A_{1600}$), осерненности C_5 (A_{1030}/A_{1460}) для определения относительного содержания структурных фрагментов в асфальтенах.

Устойчивость асфальтенов к осаждению контролировали также по изменению оптической плотности толуольных растворов на спектрофотометре «КФК-2МП» во времени при длине волны 340 нм.

УФ-спектры асфальтенов с концентрацией 10^2 – 10^4 г/л регистрировали на спектрометре “Shimadzu” UV-2450 в области 190–300 нм.

Элементный состав асфальтенов определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS при следующих условиях: атмосфера – воздух или вакуум, напряжение 15–100 кВ, ток 20–1000 мкА, коллиматор 1–10 мм.

Размеры частиц асфальтенов анализировали на лазерном дифрактометре SALD-7101 с показателем преломления 1.49.

Реологические свойства нефтей исследовали на ротационном вискозиметре HAAKE MARS III в диапазонах скоростей сдвига (1–100 с⁻¹) и температур (20–60 °С). Динамическую вязкость (η) в мПа·с рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r} \cdot 100,$$

где D_r – скорость сдвига, с⁻¹; τ_r – напряжение сдвига, Па.

Обсуждение результатов

Нефти Усинского месторождения содержат разное количество смол, асфальтенов и ароматических углеводородов (табл. 1), характеризуются различной фазовой устойчивостью. Фазовая устойчивость (Φ) нефтей к осаждению асфальтенов рассчитывалась по формуле [14]:

$$\Phi = \frac{\text{ароматические углеводороды} + \text{смолы}}{\text{насыщенные углеводороды} + \text{асфальтены}}$$

Фазовая устойчивость выше у нефти ДНС-13 по сравнению с нефтями ДНС-20 и ДНС-В1.

Фракционирование асфальтенов с использованием, как чистых растворителей, так и их бинарных смесей показало, что основной выход асфальтенов приходится на фракцию, нерастворимую в толуоле (табл. 2). Содержание фракции асфальтенов, нерастворимой в смеси растворителей гептан-толуол в соотношении 1:2, также составляет значительную часть асфальтенов.

В табл. 3 приведен элементный состав асфальтенов. Асфальтены ДНС-20 и ДНС-В1 по содержанию углерода и серы, а также металлов имеют близкие значения. В асфальтенах ДНС-13 содержится больше углерода и кремния, но меньше хлора и металлов, чем в асфальтенах ДНС-20 и ДНС-В1.

Таблица 1

Характеристика нефтей по данным SARA-анализа

Показатели	Месторождение Усинское		
	ДНС-13	ДНС-20	ДНС-В1
Плотность, кг/м ³	971.2	959.6	986.3
Фазовая устойчивость	1.24	1.02	0.83
Групповой химический состав, % масс:			
Насыщенные углеводороды	38.20	43.25	46.46
Ароматические углеводороды	42.36	36.60	29.75
Смолы	11.27	13.95	15.65
Асфальтены	8.17	6.20	8.14

Таблица 2

Выход фракций асфальтенов

Фракции асфальтенов	ДНС-20		ДНС-13		ДНС-В1	
	ВНИИ	SARA	ВНИИ	SARA	ВНИИ	SARA
I (гептан)	23.46	14.90	44.89	24.27	25.50	38.64
II (гептан:толуол, 2:1)	1.70	2.87	0.06	4.06	0.26	1.84
III (гептан:толуол, 1:2)	8.22	4.53	6.04	5.33	4.32	3.42
IV (толуол)	7.48	5.19	8.74	14.43	11.12	11.88
V (нерастворимый остаток)	59.14	72.51	40.27	51.91	58.30	44.22

Таблица 3

Элементный состав асфальтенов по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Элементы	ДНС-13	ДНС-20	ДНС-В1
C	93.30	89.30	90.34
S	3.91	5.04	5.08
Cl	1.49	3.12	2.60
Na	0.77	1.95	1.24
Si	0.24	0.16	0.12
Ca	0.17	0.27	0.24
P	0.07	0.08	-
V	0.03	0.01	0.04
Fe	0.02	0.01	0.01
K	0.01	0.01	0.02
Ni	0.01	0.02	0.01
Mg	-	-	0.11
Al	-	-	0.04
Cu	-	-	0.01

Таблица 4

Спектральные коэффициенты по данным ИК-спектроскопии

Образец	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	A ₈₇₀ /A ₁₆₀₀	A ₁₄₆₀ /A ₁₆₀₀
ДНС-20 (SARA)	1.56	0.73	0.81	0.86	0.51	0.73	1.53
ДНС-20 (ВНИИ)	1.59	0.63	0.72	1.22	0.46	-	-
ДНС-13(SARA)	1.67	0.61	0.67	1.16	0.42	0.65	1.61
ДНС-13 (ВНИИ)	1.37	0.67	0.78	1.28	0.54	-	-
ДНС-В1(SARA)	1.53	0.66	0.86	0.32	0.58	0.79	1.46
ДНС-В1 (ВНИИ)	-	0.50	0.67	1.19	0.42	-	-

Асфальтены, выделенные SARA-методом, содержат одинаковый набор полос поглощения и отличаются только их интенсивностью. Интенсивности полос поглощения асфальтенов ДНС-13 значительно выше по сравнению с асфальтенами ДНС-В1 и ДНС-20. Наличие ароматических колец в асфальтенах с разным числом заместителей подтверждается полосами поглощения при 780, 794, 870, 1500, 1610 см⁻¹. Полоса поглощения 1030 см⁻¹ свидетельствует о присутствии сульфоксидных групп. Полосы поглощения при 2920, 2850, 1456, 1380 см⁻¹ характерны для алкильных групп. Ароматические полициклические ядра асфальтенов ДНС-20 и ДНС-В1 представлены высокоразветвленными структурами, у них самый высокий коэффициент разветвленности и самый низкий коэффициент алифатичности (табл. 4). Наибольшая ароматичность наблюдается для асфальтенов ДНС-13, выделенных методом SARA-анализа. По величине коэффициента ароматичности определяется тип нефти. Чем больше величина C₁, тем в более устойчивом состоянии находятся асфальтосмолистые вещества в нефти.

Дополнительно определены спектральные коэффициенты, отражающие отношение замещенных (би- и трициклических ароматических структур) к общему содержанию ароматических фрагментов

(A₈₇₀/A₁₄₆₀) и отношение суммы алифатических фрагментов (CH₂ + CH₃) к ароматическим структурам (A₁₄₆₀/A₁₆₀₀). Низкий показатель относительно содержания замещенных аренов A₈₇₀/A₁₆₀₀ у асфальтенов ДНС-13 указывает на то, что в их составе мало поликонденсированных ароматических структур. Это свидетельствует о высоком содержании моноциклических ароматических углеводородов, являющихся естественными растворителями для поликонденсированных ароматических структур, что повышает их агрегативную устойчивость и обуславливает минимальное количество отложений на стенках оборудования.

В УФ-спектрах асфальтенов этих нефтей содержится одинаковое количество моноциклических (λ = 240 нм), бициклических (λ = 269 нм) и полициклических (λ = 367 нм) сопряженных фрагментов. Видимо, использование УФ-спектроскопии для определения различий в структурных фрагментах макромолекул асфальтенов является нецелесообразным.

Изменение стабильности асфальтенов во времени фиксировалось измерением оптической плотности толуольных растворов (табл. 5). Увеличение оптической плотности растворов асфальтенов связано с их агрегированием, а снижение – выпадением частиц асфальтенов в отдельную фазу.

Таблица 5

Динамика изменения оптической плотности толуольных растворов асфальтенов от времени

Содержание асфальтенов, %	Значения оптической плотности											
	ДНС-20				ДНС-13				ДНС-В1			
	исходное	30 дн.	60 дн.	120 дн.	исходное	30 дн.	60 дн.	120 дн.	исходное	30 дн.	60 дн.	120 дн.
10^{-2}	1.905	1.920	1.987	1.703	1.833	1.845	1.878	1.624	1.699	1.911	1.951	1.659
10^{-3}	0.522	0.563	0.573	0.455	0.185	0.192	0.288	0.163	0.163	0.612	0.648	0.245

Таблица 6

Размеры частиц асфальтенов (мкм)

Размеры частиц	Асфальтены ДНС-В1	Асфальтены ДНС-13	Асфальтены ДНС-20
X_{10}	6	11	11
X_{50}	16	28	26
X_{90}	33	50	40

Рис.1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц асфальтенов по размерам: ● – ДНС-В1; ▲ – ДНС-13; ▲ – ДНС-20.

Размеры частиц определяют склонность нефти к осаждению асфальтенов. Для оценки распределения частиц по размеру используют значения X_{10} , X_{50} , X_{90} , соответствующих объемным долям: 10, 50, 90% [28]. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц асфальтенов по размерам приведены на рис. 1. Размеры частиц асфальтенов представлены в табл. 6, из которой видно, что асфальтены из нефти ДНС-13 содержат более крупные частицы, находящиеся в устойчивом состоянии.

Вязкость является важнейшей характеристикой, определяющей эксплуатационные свойства нефти, и в значительной степени связана со структурой и молекулярной массой составляющих нефть углеводородов. В связи с этим представляло интерес проведение исследований по влиянию состава нефти на их реологические свойства.

Нефти месторождения ДНС-В1 и ДНС-13 отличаются по вязкости в 2 раза (рис. 2, рис. 3), что

указывает на различие в структуре и размерах частиц НДС. Более высокой вязкостью обладает нефть ДНС-В1, у которой повышенное содержание асфальто-смолистых веществ и парафинов, меньшее количество ароматических углеводородов. Нефти ДНС-13 и ДНС-В1 имеют одинаковое количество асфальтенов 8%, но как видно из представленных таблиц асфальтены ДНС-13 существенно отличаются по спектральным коэффициентам, имеют меньшую разветвленность алкильных фрагментов, высокую алифатичность и ароматичность, что сказывается на размерах НДС и фазовой устойчивости нефти к осаждению асфальтенов.

Из рисунков видно, что при температуре 20 °С нефти ведут себя как псевдопластичные жидкости (рис. 4, рис. 5), подчиняющиеся модели Бингама-Шведова. При температуре выше 50 °С, когда основная масса парафинов находится в расплавленном состоянии и система переходит из состояния геля в состояние золя, образцы проявляют свойства ньютоновских жидкостей.

Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига (1 – ДНС-В1, 2 – ДНС-В1 + 0.05% неонола, 3 – ДНС-В1 + 0.05% лапрола).

Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига (1 – ДНС-13, 2 – ДНС-13 + 0.05% неонола, 3 – ДНС-13 + 0.05% лапрола).

Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига (1 – ДНС-В1, 2 – ДНС-В1 + 0.05% неонола, 3 – ДНС-В1 + 0.05% лапрола).

Рис. 5. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига (1 – ДНС-13, 2 – ДНС-13 + 0.05% неонола, 3 – ДНС-13 + 0.05% лапрола).

Эффективными регуляторами вязкости асфальтеносодержащих НДС являются ПАВ, оказывающие пептизирующее действие, блокирующие плоскости сцепления частиц и уменьшающие прочность контактов между прослойками дисперсионной среды, через которые контактируют частицы дисперсной фазы [21].

Неонол АФД 9-12 и лапрол 6003 являются неионогенными ПАВ, которые используют для регулирования реологических свойств нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Неонол АФД 9-12 представляет собой моноалкилфенол на основе тримеров полипропилена, лапрол 6003 – блоксополимер окиси этилена и окиси полипропилена.

Введение модификатора неонол приводит к увеличению вязкости НДС-В1 в 1.4 раза и НДС-13 в 5.6 раза. Влияние модификатора лапрол неоднозначно, он повышает вязкость нефти НДС-13 в 4.6 раза, а вязкость нефти НДС-В1 при этом уменьшается в 3.6 раза. Имеющиеся различия в характере изменения динамической вязкости так же могут быть объяснены различиями в строении НДС и, в частности, асфальтенов, которые определяют различный механизм структурирования этих сложных систем.

Выводы

Асфальтены нефти одного и того же месторождения, имеют различные структурные фрагменты, отличаются как по ароматичности, так и по алифатичности. Установлено, что с увеличением ароматичности асфальтенов и доли алкильных заместителей потенциальная склонность нефти к осаждению асфальтенов снижается. Выявленные различия в составе и структуре изученных асфальтенов, вероятно, связаны с условиями залегания продуктивных нефтяных пластов. Полученные данные об особенностях состава и структуры асфальтенов представляют научный интерес при разработке новых и оптимизации существующих технологий подготовки и переработки высоковязких нефтей.

ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- Акбарзаде К., Хаммаи А., Харрат А., Чжан Д. Асфальтены: проблемы и перспективы // Нефтегазовое обозрение. 2007. С. 28–53.
- Петрова Л. М., Аббакумова Н. А., Фосс Т. Р., Романов Г. В. Структурные особенности фракций асфальтенов нефтяных смол // Нефтехимия. 2011. Т. 51. №4. С. 262–266.
- Сергун В. П., Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Состав низкомолекулярных соединений асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // Нефтехимия. 2014. Т. 54. №2. С. 83–87.
- Петрова Л. М., Аббакумова Н. А., Зайдуллин И. М., Борисов Д. Н. Фракционирование асфальтенов из тяжелой нефти полярным растворителем и их характеристика // Нефтехимия. 2013. Т. 53. №2. С. 94.
- Каримов Р. М., Мастобаев Б. Н. Влияние содержания парафинов, смол и асфальтенов на товарные качества нефти // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. №1. С. 97–102.
- Trejo F., Cendeno G., Ancheya Z. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes // Fuel. 2004. No. 83. Pp. 2169–2175.
- Абдрафикова И. М., Каюкова Г. П., Вандюкова И. И. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии // Вестник Казанского технол. ун-та. №9. С. 179–183.
- Евдокимов И. Н., Лосев А. П., Фесан А. А. Выявление порога агрегирования асфальтенов нефти методом измерения показателя преломления // Бурение и нефть. 2014. №7–8. С. 46–47.
- Коржов Ю. В., Орлов С. А. Агрегирование и коагуляция асфальтенов в пленке нефти: физические характеристики продуктов поверхностных отложений // Известия Томского политех. ун-та. 2016. Т. 32. №12. С. 62–74.
- Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Структурные фрагменты, сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // Нефтехимия. 2016. Т. 56. №1. С. 13–18.
- Галимова Г. А., Юсупова Т. Н., Ибрагимова Д. А., Якупов И. Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестник Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. №20. С. 60–64.
- Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство. М.: Лаборатория знаний, 2015. 531 с.
- Гринько А. А., Головкин А. К. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения // Нефтехимия. 2011. Т. 51. №3. С. 204–213.
- Ахметов Б. Р., Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Особенности оптических спектров поглощения нефтей и нефтяных асфальтенов // Наука и технология углеводородов. 2002. №3. С. 25–30.
- Ширяева Р. Н., Асадуллина А. С. Исследование структуры асфальтенов спектральными методами // Междунар. научно-исслед. журнал. 2014. №3(22). С. 31–34.
- Рыскулова Г. Р., Ширяева Р. Н., Серебренников Д. В. Исследование состава асфальтенов высоковязких нефтей методом ИК-спектроскопии // Вестник Баш. гос. ун-та. 2016. Т. 21. №4. С. 928–930.
- Сафиева Р. З., Кошелев В. Н., Иванова Л. В. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Баш. гос. ун-та. 2008. Т. 13. №4. С. 859–894.
- Hong E. Study of Asphaltene Solubility and Precipitation // Fuel. 2004. No. 83. Pp. 1881–1887.
- Badikova A. D., Muhamadeev R. U., Shiryayeva R. N., Mustafin A. G., Rullo A. V., Ibragimov I. G. Spectral methods of analysis capabilities for investigation // SOCAR Proceedings. 2019. V. 4. P. 32–38.
- Ягафарова С. Т., Ширяева Р. Н., Бадикова А. Д. Влияние реагентов различной природы на реологические свойства высоковязкой нефти // Российская нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы: Тр. Всерос. конф. Уфа, 2018. С. 106–108.
- Ягафарова С. Т., Ширяева Р. Н., Бадикова А. Д. Определение углеводородного и минерального состава АСПО высоковязкой нефти // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: Тез. докл. Междунар. конф. Уфа, 2018. С. 315–317.
- Вильданова А. Ф., Ширяева Р. Н., Бадикова А. Д., Рыскулова Г. Р. Структурные характеристики асфальтенов Усинской нефти // Научные технологии в решении проблем нефтегазового комплекса в год экологии в России: сб. Междунар. конф., Уфа. 2017. С. 22–23.
- Петрухина Н. Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке: дис. ... канд. технических наук. М., 2014. 204 с.

25. Чешкова Т. В., Сергун В. П., Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Структура асфальтенов нефтей различной химической природы // Известия Томского политех. ун-та. 2018. Т. 329. №9. С. 61–71.
26. Якубов М. Р. Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия: дис. ... д-ра химических наук. Казань, 2019. 297 с.
27. Панюкова Д. И., Припахайло А. В., Магомедов Р. Н., Марютина Т. А. Влияние молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелого нефтяного сырья // Сб. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, 2019. Т. 4. С. 105.
28. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Яровая О. В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 52 с.

Поступила в редакцию 17.11.2019 г.

После доработки – 17.02.2020 г.

COMPOSITION AND STRUCTURAL FEATURES OF ASPHALTENES OF HEAVY OIL

© R. N. Shiryaeva^{1*}, Ch. Kh. Sagitova¹, A. D. Badikova^{2,3}, M. A. Tsadkin¹

¹*Bashkir State University*

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²*Ufa State Petroleum Technological University*

1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS*

71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 229 97 12.

**Email: shiryaeva@rambler.ru*

The asphaltenes extracted in two ways from the heavy oil of the Usinsky field were studied using physicochemical methods of analysis. It was revealed that the main mass of asphaltenes is the fraction insoluble in toluene. The content of the fraction of asphaltenes soluble in a solvent mixture of heptane-toluene in a ratio of 2:1 is 2–4%. The testing of the stability of heavy oils of the Usinsky field to asphaltene precipitation was carried out on the basis of studying the component composition of oils (SARA analysis) and the structure of components by IR Fourier spectroscopy. The stability of the oils CSN-13 and CSN-20, calculated according to the SARA-analysis is higher than the stability of the oil CSN-B1. The relative content of the functional groups of asphaltenes, the spectral coefficients of aromaticity, oxidation, branching, aliphaticity, and sulphurization were calculated by standard methods. It was found that the aromaticity index is higher for asphaltene DNS-13 oil with a low proportion of substituted polycyclic aromatic structures. This indicates a high content of monocyclic aromatic hydrocarbons, which are natural solvents for polycondensed aromatic structures, which increases their aggregate stability and causes a minimum amount of deposits on the walls of the equipment. It was shown that the use of UV spectroscopy to detect differences in the structural fragments of asphaltene macromolecules is impractical. The elemental composition of the isolated asphaltenes was analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence analysis. Asphaltenes from the CSN-13 oil contain more carbon and silicon, but less chlorine and metals than the asphaltenes of the CSN-20 and CSN-B1. Differential size distribution curves of asphaltene particles showed that they are distributed in the range from 5 to 70 microns. Particles ranging in size from 10 to 40 microns were found in the largest amount in the asphaltenes of CSN-B1 oil. Asphaltene particle sizes correlate with oil viscosity. At a temperature of 20 °C, the studied oils behave as pseudoplastic fluids complying to the Bingham-Shvedov model. At temperatures above 50 °C, oil samples exhibit the properties of Newtonian fluids. The high viscosity of CSN-B1 oil is due to the high content of tar-asphaltene substances and paraffins.

Keywords: asphaltenes, oil, fractionation, asphaltene stability.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Romanov G. V. *Uspekhi khimii*. 2011. Vol. 80. No. 10. Pp. 1034–1050.
2. Akbarzade K., Khammami A., Kharat A., Chzhan D. *Neftegazovoe obozrenie*. 2007. Pp. 28–53.
3. Petrova L. M., Abbakumova N. A., Foss T. R., Romanov G. V. *Neftekhimiya*. 2011. Vol. 51. No. 4. Pp. 262–266.
4. Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Sagachenko T. A., Min R. S. *Neftekhimiya*. 2014. Vol. 54. No. 2. Pp. 83–87.
5. Petrova L. M., Abbakumova N. A., Zaidullin I. M., Borisov D. N. *Neftekhimiya*. 2013. Vol. 53. No. 2. Pp. 94.
6. Karimov R. M., Mastobaev B. N. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*. 2012. Vol. 19. No. 1. Pp. 97–102.
7. Trejo F., Cendeno G., Anchevda Z. *Fuel*. 2004. No. 83. Pp. 2169–2175.
8. Abdrafikova I. M., Kayukova G. P., Vandyukova I. I. *Vestnik Kazanskogo tekhnol. un-ta*. No. 9. Pp. 179–183.
9. Evdokimov I. N., Losev A. P., Fesan A. A. *Burenie i nef't*. 2014. No. 7–8. Pp. 46–47.

10. Korzhov Yu. V., Orlov S. A. Izvestiya Tomskogo politekh. un-ta. 2016. Vol. 32. No. 12. Pp. 62–74.
11. Sergun V. P., Cheshkova T. V., Sagachenko T. A., Min R. S. Neftekhimiya. 2016. Vol. 56. No. 1. Pp. 13–18.
12. Galimova G. A., Yusupova T. N., Ibragimova D. A., Yakupov I. R. Vestnik Kazanskogo tekhnol. un-ta. 2015. Vol. 18. No. 20. Pp. 60–64.
13. Drugov Yu. S., Rodin A. A. Gazokhromatograficheskii analiz zagryaznennogo vozdukh: prakticheskoe rukovodstvo [Gas chromatographic analysis of polluted air: practical guide]. Moscow: Laboratoriya znaniy, 2015.
14. Grin'ko A. A., Golovko A. K. Neftekhimiya. 2011. Vol. 51. No. 3. Pp. 204–213.
15. Akhmetov B. R., Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu. Nauka i tekhnologiya uglevodorodov. 2002. No. 3. Pp. 25–30.
16. Shiryayeva R. N., Asadullina A. S. Mezhdunar. nauchno-issled. zhurnal. 2014. No. 3(22). Pp. 31–34.
17. Ryskulova G. R., Shiryayeva R. N., Serebrennikov D. V. Vestnik Bash. gos. un-ta. 2016. Vol. 21. No. 4. Pp. 928–930.
18. Safieva R. Z., Koshelev V. N., Ivanova L. V. Vestnik Bash. gos. un-ta. 2008. Vol. 13. No. 4. Pp. 859–894.
19. Hong E. Fuel. 2004. No. 83. Pp. 1881–1887.
20. Badikova A. D., Muhamadeev R. U., Shiryayeva R. N., Mustafin A. G., Rullo A. V., Ibragimov I. G. SOCAR Proceedings. 2019. Vol. 4. Pp. 32–38.
21. Yagafarova S. T., Shiryayeva R. N., Badikova A. D. Rossiiskaya neftepererabotka i neftekhimiya. Problemy i perspektivy: Tr. Vseross. konf. Ufa, 2018. Pp. 106–108.
22. Yagafarova S. T., Shiryayeva R. N., Badikova A. D. Fundamental'naya matematika i ee prilozheniya v estestvoznaniy: Tez. dokl. Mezhdunar. konf. Ufa, 2018. Pp. 315–317.
23. Vil'danova A. F., Shiryayeva R. N., Badikova A. D., Ryskulova G. R. Naukoemkie tekhnologii v reshenii problem neftegazovogo kompleksa v god ekologiy v Rossii: sb. Mezhdunar. konf., Ufa. 2017. Pp. 22–23.
24. Petrukhina N. N. Regulirovanie prevrashcheniy komponentov vysokovyazkikh neftei pri ikh podgotovke k transportu i pererabotke: dis. ... kand. tekhnicheskikh nauk. Moscow, 2014.
25. Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Sagachenko T. A., Min R. S. Izvestiya Tomskogo politekh. un-ta. 2018. Vol. 329. No. 9. Pp. 61–71.
26. Yakubov M. R. Sostav i svoystva asfal'tenov tyazhelykh neftei s povyshennym soderzhaniem vanadiya: dis. ... d-ra khimicheskikh nauk. Kazan', 2019.
27. Panyukova D. I., Pripakhailo A. V., Magomedov R. N., Maryutina T. A. Sb. XXI Mendelevskogo s'ezda po obshchei i prikladnoi khimii. Sankt-Peterburg, 2019. Vol. 4. Pp. 105.
28. Gavrilova N. N., Nazarov V. V., Yarovaya O. V. Mikroskopicheskie metody opredeleniya razmerov chastits dispersnykh materialov [Microscopic methods for determining particle size of dispersed materials]. Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2012.

Received 17.11.2019.

Revised 17.02.2020.