

УДК 665.61.035

## ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АСФАЛЬТЕНОВ И ПАРАФИНОВ

© 2023 г. Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, Ю. Л. Карабуг

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,  
Казань, Татарстан, РФ  
E-mail: barskaya@iopc.ru*

Поступила в редакцию 17.10.2022

После доработки 6.02.2023

Принята в печать 13.02.2023

В статье приведены результаты сравнительного анализа вязкостно-температурных зависимостей модельных систем на основе нефтяных мальтенов из неустойчивых (с асфальтенами типа «остров») и устойчивых (с асфальтенами типа «архипелаг») нефтей с добавлением 5 мас. % индивидуальных *n*-алканов (C<sub>10</sub> и C<sub>23</sub>) и/или («родных» или «неродных») асфальтенов. На вязкостно-температурных кривых выделены две области: низкотемпературная (от 10 до 30°C) и высокотемпературная (от 30 до 50°C), в которых поведение нефтяных систем определяется, соответственно, наличием кристаллической фазы твердых парафинов и состоянием асфальтенов. Сделано предположение, что особенности вязкостно-температурных характеристик нефтяных систем при повышенных температурах определяются структурой асфальтенов («остров» или «архипелаг») и их склонностью к флокуляции или образованию парафино-асфальтеновых агрегатов. Показано, что флокуляция асфальтенов сопровождается захватом компонентов дисперсионной среды, а именно *n*-алканов, причем асфальтены типа «остров» захватывают больше.

**Ключевые слова:** модельные нефтяные системы; вязкостно-температурная зависимость; парафины; асфальтены

DOI: 10.53392/27823857-2023-3-1-141; EDN: PJYYOJ

Асфальтены и твердые парафины являются наиболее проблемными компонентами нефтей, так как их фазовая устойчивость зависит от многих факторов и тяжело поддается контролю. Экспериментально установлено, что уже при умеренных концентрациях (несколько мас. %) асфальтенов и твердых парафинов нефти проявляют неньютоновские свойства [1–5]. Поскольку асфальтены склонны к агрегированию, с увеличением их содержания вязкость нефти увеличивается экспоненциально [6]. С увеличением концентрации асфальтенов меняется и их структура в нефти: при умеренных концентрациях (несколько мас. %) асфальтены обычно находятся в виде наноагрегатов, при высоких концентрациях (выше 10 мас. %) — обычно представлены в виде кластеров из наноагрегатов или флокул [7]. Тем не менее, при достаточно высоких температурах нефть, содержащая даже высокие концентрации (~10 мас. % и выше) асфальтенов и парафинов, представляет собой ньютоновскую жидкость [5].

При понижении температуры кроме агрегирования асфальтенов появляются и другие факторы увеличения вязкости — кристаллизация парафинов, присутствующих в нефти, а также структурирование смол. При этом, как показано в ряде работ [8–11], асфальтены могут взаимодействовать с молекулами парафинов в процессе их кристаллизации, тем самым изменяя как морфологию кристаллов [8], так и свойства самой нефти. Отмечено, что асфальтены в молекулярном состоянии (при изменении концентрации асфальтенов в растворе от 0.05 до 0.5 г/дл) не влияют на температуру плавления парафинов, а в агрегированном состоянии приводят к ее снижению при соотношении асфальтены/парафины 0.05 г/дл/5 г/дл [9]. Изменение концентрации асфальтенов от 0.01 до 0.02 мас. % снижает температуры потери текучести нефти за счет образования асфальтено-парафиновых агрегатов в процессе кристаллизации парафинов [10]. Авторами [12] замечено, что по мере увеличения содержания асфальтенов

от 0 до 0.20 мас. % в растворе парафинов размер кристаллов парафина постепенно уменьшается, а форма кристаллов из стержневидной превращается в эллиптическую. Авторы работы [13], исследуя температурные и вязкостные характеристики высокопарафинистых нефтей с низким содержанием асфальтенов (менее 1 мас. %), выявили характеристики структуры асфальтенов, оказывающих наибольшее влияние на предел текучести нефти, ее вязкость и температуру кристаллизации парафинов: соотношение парафиновых и ароматических структур, степень конденсированности ароматических структур, длина алифатических цепей молекулы асфальтенов.

Таким образом, концентрация парафинов и морфология их кристаллов, концентрация асфальтенов и степень их агрегирования, а также «алифатичность» асфальтенов значительно влияют на вязко-текучие свойства нефти. Однако полученные к настоящему времени закономерности относятся к высокопарафинистым системам, в основном к модельным, содержащим асфальтены в очень низких концентрациях. То есть, не известно, как будут меняться вязкостно-температурные свойства нефти с повышенным содержанием и твердых парафинов, и асфальтенов, так как в этом случае необходимо учитывать и процессы агрегирования асфальтенов в присутствии смолистых компонентов и парафинов, и состав парафинов, который определяет их способность к образованию надмолекулярных структур с асфальтенами [14].

Целью нашего исследования было изучение вязкостно-температурных свойств модельных нефтяных систем с повышенным (5 мас. %) содержанием парафинов и асфальтенов и оценка вероятности образования асфальтено-парафиновых надмолекулярных структур в среде мальтенов.

### Экспериментальная часть

*Материалы.* Для выделения асфальтенов и мальтенов были выбраны три нефти месторождений

Татарстана, добываемые из девонских отложений (нефть 1) и карбоновых отложений (нефть 2 и нефть 3). Нефти отличаются физико-химическими свойствами и составом, в том числе содержанием асфальтенов и твердых парафинов (табл. 1). В качестве добавок парафинов использовали кристаллический и жидкий *n*-алканы: трикозан ( $C_{23}H_{48}$ ) (ч.) и *n*-декан ( $C_{10}H_{22}$ ) (х.ч.), обозначаемые далее  $C_{23}$  и  $C_{10}$  соответственно.

*Приготовление модельных систем.* Для исследования были приготовлены образцы модельных нефтей, содержащие в качестве основного компонента нефтяные мальтены из нефтей 1 и 2 (М1 и М2, соответственно) с добавками 5 мас. % «родных» асфальтенов (А1 и А2, соответственно) и 5 мас. % парафинов ( $C_{23}$  и  $C_{10}$ ). Были также приготовлены модельные системы на основе мальтенов из нефти 3 (М3) с «неродными» А1 и А2 асфальтенами. Добавки асфальтенов и парафинов были предварительно растворены в небольшом количестве бензола и затем смешаны с мальтенами. Полученные смеси высушены при температуре 80°C до полного испарения бензола и оставлены закрытыми в темном месте для стабилизации структуры на 2 недели. В табл. 2 представлены составы приготовленных смесей.

*Разделение нефти на мальтены и асфальтены* осуществляли по стандартной методике. Предварительно отгоняли из нефти легкие фракции до 200°C методом простой перегонки. Затем к нефтяному остатку добавляли 40-кратный избыток *n*-гептана для осаждения асфальтенов. Через сутки полученную суспензию фильтровали, фильтр с осадком помещали в аппарат Сокслета и отмывали 8 ч *n*-гептаном. После чего отмывые асфальтены с фильтра смывали бензолом в отдельную колбу. Раствор асфальтенов и фильтрат (раствор мальтенов) сушили от растворителя под вакуумом. По этой же методике были выделены асфальтены из модельных систем.

*Методы исследования состава асфальтенов и мальтенов.* ИК-спектры снимали на спектрометре Tensor 27 «Bruker» (Германия) в диапазоне 4000–400  $cm^{-1}$  с разрешением 4  $cm^{-1}$ . Спектры обрабо-

Таблица 1. Физико-химические свойства и состав нефтей

Параметры	Образцы нефти		
	1	2	3
Плотность ( $г/см^3$ ) при 20°C	0.867	0.916	0.899
Вязкость ( $мм^2/с$ ) при 20°C	18.0	312.0	49.5
Содержание, мас. %			
— асфальтены	3.2	6.8	3.8
— тв. парафины	4.0	3.7	3.2

Таблица 2. Состав модельных нефтей, использованных в работе\*

Обозначение модели	Состав модельной смеси		
	Мальтены	Асфальтены	Парафины
<i>Без асфальтенов</i>			
M1-C <sub>23</sub>	M1	—	C <sub>23</sub>
M2-C <sub>23</sub>	M2	—	C <sub>23</sub>
M3-C <sub>23</sub>	M3	—	C <sub>23</sub>
<i>С «родными» асфальтенами</i>			
M1-A1	M1	A1	—
M1-A1-C <sub>10</sub>	M1	A1	C <sub>10</sub>
M1-A1-C <sub>23</sub>	M1	A1	C <sub>23</sub>
M2-A2	M2	A2	—
M2-A2-C <sub>10</sub>	M2	A2	C <sub>10</sub>
M2-A2-C <sub>23</sub>	M2	A2	C <sub>23</sub>
<i>С «неродными» асфальтенами</i>			
M3-A1	M3	A1	—
M3-A1-C <sub>10</sub>	M3	A1	C <sub>10</sub>
M3-A1-C <sub>23</sub>	M3	A1	C <sub>23</sub>
M3-A2	M3	A2	—
M3-A2-C <sub>10</sub>	M3	A2	C <sub>10</sub>
M3-A2-C <sub>23</sub>	M3	A2	C <sub>23</sub>

\* М, А — обозначения образцы мальтенов и асфальтенов из соответствующих нефтей (1, 2, 3); С<sub>10</sub> и С<sub>23</sub> — декан и трикозан соответственно.

таны в программе OPUS 7/2012 с использованием общей базовой линии для группы полос в области 2000–600 см<sup>-1</sup>, нормировка спектра проведена по полосе 1465 см<sup>-1</sup>. По данным ИК-спектров образцов определены оптические плотности характеристических полос поглощения различных типов связи: С=О (1710 см<sup>-1</sup>), —СН<sub>3</sub> (1380 см<sup>-1</sup>), —SO (1030 см<sup>-1</sup>), —СН<sub>2</sub>— (720 см<sup>-1</sup>) и С=C<sub>аром</sub> (1600 см<sup>-1</sup>). Рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие химическую структуру асфальтеновых молекул: ароматичность — C1 = D<sub>1600</sub>/D<sub>720</sub>; окисленность — C2 = D<sub>1710</sub>/D<sub>1465</sub>; разветвленность — C3 = D<sub>1380</sub>/D<sub>1465</sub>; алифатичность — C4 = (D<sub>720</sub> + D<sub>1380</sub>)/D<sub>1600</sub>; осерненность — C5 = D<sub>1030</sub>/D<sub>1465</sub> [15] и конденсированность — C6 = D<sub>875</sub>/(D<sub>815</sub> + D<sub>750</sub>) [16].

ЭПР-спектры асфальтенов снимали на спектрометре ЭПР SE/X-2544 фирмы «RadioPAN». По амплитуде (I) одиночной линии в центре спектра (g = 2.003) оценивали содержание стабильных свободных радикалов углерода (ССР) в молекуле асфальтенов. По амплитуде наиболее интенсивной линии мультикомпонентной сверхтонкой структуры, соответствующей ионам VO<sup>2+</sup>, определяли содержание ванадилных комплексов (ВК). По ширине

линии сигнала ССР (ΔH) охарактеризована степень «укомплектованности» асфальтенов: чем уже спектральная линия ССР, тем более укомплектованными они являются [17].

Углеводородный состав образцов мальтенов и асфальтенов изучен методом газовой хроматографии с использованием хроматографа Кристалл-2000М фирмы Хроматек с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка DB-1 длиной 15 м, внутренний диаметр 0.32 мм, в режиме линейного программирования температуры от 150 до 320°C со скоростью 20°C/мин. Объем пробы — 1 мл, разведение — 1:20 в ССl<sub>4</sub>. Расчет содержания алканов в образцах выполнен методом внутреннего стандарта.

*Методы исследования свойств модельных систем.* Реологические свойства нефтяных моделей исследовали на вискозиметре SMART (Fungilab, Италия) с использованием адаптера для малых проб с цилиндрической геометрией и термостатирующей рубашкой по методу Брукфильда. Вязкостно-температурные зависимости для всех модельных нефтяных систем были получены в результате непрерывной регистрации динамической вязкости образца при вращении внутреннего цилиндра вискозиметра

с постоянной скоростью, соответствующей скорости сдвига  $0.5 \text{ с}^{-1}$ ; при этом температура образца в ячейке вискозиметра повышалась равномерно от 10 до  $60^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Сравнительный анализ вязкостно-температурных кривых, измеренных при низких скоростях сдвига, как было показано нами в работе [18], позволяет выявлять различия в поведении надмолекулярных структур в нефти.

### Обсуждение результатов

*Состав асфальтенов и мальтенов.* Структура асфальтенов, как было отмечено выше, оказывает значительное влияние на свойства нефтяных систем. Выбор образцов определялся тем, что известно, что химическая структура молекул асфальтенов нефтей девонских отложений отличается от структуры молекул асфальтенов нефтей более молодых карбоновых отложений разным соотношением полиароматической и нафтено-алифатической частей. Так, считается, что нефти девонских отложений, преимущественно характеризующиеся как неустойчивые к выпадению асфальтенов, содержат асфальтены типа «остров», а более устойчивые нефти карбоновых отложений содержат асфальтены типа «архипелаг» [19]. Структура молекул асфальтенов, которые были использованы для приготовления модельных нефтяных систем, охарактеризована методами ИК и ЭПР спектроскопии (табл 3).

По данным ИК-спектроскопии наибольшие различия в структуре асфальтенов А1 и А2 наблюдаются для ароматических (параметр ароматичности С1), окисленных (параметр окисленности С2) и алифатических (параметр алифатичности С4) групп в их молекулах. А1 асфальтены содержат больше конденсированных ароматических структур (С1 и

С6 выше) с меньшей долей алифатических заместителей (С4 ниже) по сравнению с А2 асфальтенами. Одинаковое значение параметра разветвленности (С3) при разной алифатичности (С4) говорит о том, что молекулы А1 асфальтенов имеют короткие алифатические заместители с длиной углеродной цепи не  $>2-3$  атомов углерода, в то время как алифатические фрагменты А2 асфальтенов являются более длинными и более разветвленными.

Более высокая ароматичность асфальтенов А1 подтверждается данными ЭПР-спектроскопии. Асфальтены А1 имеют более высокие значения интенсивности сигнала свободных стабильных радикалов ( $I_{\text{ССР}}$ ) (в 4 раза выше, чем для А2 асфальтенов), а также большую укомплектованность по сравнению с А2 асфальтенами (ширина сигнала  $\Delta H$  меньше для А1 асфальтенов), связанные с соотношением ароматических и алифатических структур в молекуле. Более высокое значение интенсивности сигнала от ванадиловых комплексов ( $I_{\text{ВК}}$ ) для А2 асфальтенов из нефти отложений карбона является очевидным. Еще Унгером Ф.Г. [20] было отмечено, что нефти карбоновых отложений отличаются более высоким содержанием парамагнитного ванадия. Также в работе [21] было показано, что в молекулах асфальтенов с повышенным содержанием ванадия увеличена доля периферийной алифатической части по сравнению с долей полиароматических фрагментов.

Анализ литературных данных о зависимости устойчивости асфальтенов от их химической структуры [14, 19], а также совокупность полученных ИК- и ЭПР-данных о структуре средних молекул исследованных нами асфальтенов позволяет сделать вывод, что действительно А1 асфальтены относятся преимущественно к типу «остров» с большой долей полиароматического ядра, а А2 асфальтены — преи-

**Таблица 3.** Структурные параметры асфальтенов по данным ИК- и ЭПР-спектроскопии

Параметры	А1	А2
<i>Данные ИК-спектроскопии</i>		
$C1 = D_{1600}/D_{720}$	3.9	2.5
$C2 = D_{1710}/D_{1465}$	0.3	—
$C3 = D_{1380}/D_{1465}$	0.8	0.8
$C4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$	1.6	2.0
$C5 = D_{1030}/D_{1465}$	0.3	0.3
$C6 = D_{875}/(D_{815} + D_{750})$	0.5	0.4
<i>Данные спектроскопии ЭПР</i>		
$I_{\text{ССР}}$ , усл. ед.	2152.7	570.3
$I_{\text{ВК}}$ , усл. ед.	137.3	298.9
$\Delta H$ , Э	5.6	6.5

мущественно к типу «архипелаг» — с повышенной долей нафтно-алифатической части.

Поскольку на вязкостно-температурные свойства нефтяных систем зависят не только от содержания и состава асфальтенов, но и состава среды, в которой они находятся, нами изучен также состав мальтенов. Содержание ароматических углеводородов, как было показано нами в работе [18], оказывает влияние на свойства течения нефтяных систем. Легкие *n*-алканы и смолы, содержащиеся в мальтенах, будут оказывать влияние на фазовое поведение асфальтенов, заставляя их, соответственно, агрегировать [22] или растворяться [23]. Кроме того, как было показано в работе [24], асфальтены могут являться центром кристаллизации парафинов, содержащихся в мальтенах.

В табл. 4 приведено содержание парафино-нафтовых и ароматических углеводородов, а также бензольных и спирто-бензольных смол в составе мальтенов. В составе мальтенов М1 преобладают парафино-нафтовые углеводороды (55.5 мас. %), заметно снижено содержание смол, особенно бензольных, по сравнению с мальтенами М2 и М3. Мальтены М2 и М3 по составу близки, являются более ароматичными, т. к. преимущественно содержат ароматические углеводороды и смолы.

В углеводородном составе мальтенов, выделенных из всех трех нефтей, по данным газовой хроматографии (рис. 1), присутствуют *n*-алканы от C<sub>10</sub> до C<sub>34</sub> и изопреноидные алканы C<sub>13</sub>–C<sub>20</sub>; при этом содержание их в нефти, как суммарное, так и индивидуальное, различно. В составе мальтенов М1 (рис. 1, а), максимум распределения *n*-алканов приходится на C<sub>13</sub>–C<sub>14</sub>, в то время как для мальтенов М2 и М3 (рис. 1, б, в) — на C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub>. Доля жидких алканов (*n*-алканов до C<sub>15</sub> и изопреноидных алканов) в мальтенах М1 составляет 0.66, а в М2 и М3 — 0.47 и 0.50, соответственно. Методом внутреннего стандарта была определена суммарная концентрация нормальных и изопреноидных алканов в М1, М2 и М3 мальтенах: *n*-алканов — 16.2, 9.5 и 10.9 мас. % и изопреноидных алканов — 4.4, 2.7 и 3.7 мас. % соответственно. Таким образом, в мальтенах М1 нормальных и изопреноидных алка-

нов содержится в большем количестве, в отличие от мальтенов М2 и М3. Стоит отметить, что разделение на жидкие и твердые алканы относится к свойствам индивидуальных углеводородов и не учитывает их растворимость в среде других алканов. Так, например, Мозес [25] показал, что все *n*-алканы до C<sub>24</sub> в нефти при комнатной температуре находятся в жидком (растворенном) состоянии. Тем не менее, необходимо учитывать, что при понижении температуры растворимость, а соответственно и фазовое состояние твердых *n*-алканов (от C<sub>16</sub> и выше) будет меняться и влиять на свойства нефтяной системы.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что неустойчивая девонская нефть по сравнению с более устойчивой карбоновой характеризуется повышенным содержанием парафино-нафтовых углеводородов с повышенной долей в них жидких и твердых *n*-алканов с ММР, смещенным в сторону более низких молекулярных масс, пониженным содержанием ароматических и смолисто-асфальтеновых компонентов. Асфальтены из неустойчивой нефти характеризуются повышенной долей конденсированных ароматических структур, поэтому условно их можно отнести к типу «остров», а асфальтены из устойчивой нефти, характеризующиеся меньшей долей ароматических структур с более богатым алифатическим замещением, — к типу «архипелаг».

*Вязкостно-температурные свойства модельных систем с «родными» асфальтенами.* На рис. 2 приведены вязкостно-температурные кривые нагрева модельных систем, приготовленных на основе мальтенов М1 и М2 с «родными» асфальтенами А1 и А2 соответственно без и с добавками 5 мас. % трикозана (C<sub>23</sub>) и декана (C<sub>10</sub>). На рисунках также приведены кривые модельных смесей без асфальтенов, содержащих только мальтены и 5 мас. % C<sub>23</sub>. Вязкостно-температурные кривые разных моделей имеют общий характер. На кривых можно выделить две области — низкотемпературную (от 10 до 30°C) и высокотемпературную (от 30 до 55°C). Вязкость систем, содержащих в своем составе твердый парафин трикозан C<sub>23</sub>, в низкотемпературной области более чем на порядок выше, чем вязкость систем, содержа-

Таблица 4. Групповой состав мальтенов

	Содержание, мас. %			
	парафино-нафтовые углеводороды	ароматические углеводороды	бензольные смолы	спирто-бензольные смолы
М1	55.5	23.6	14.2	6.7
М2	35.7	29.1	26.1	9.1
М3	40.1	30.2	21.7	7.9

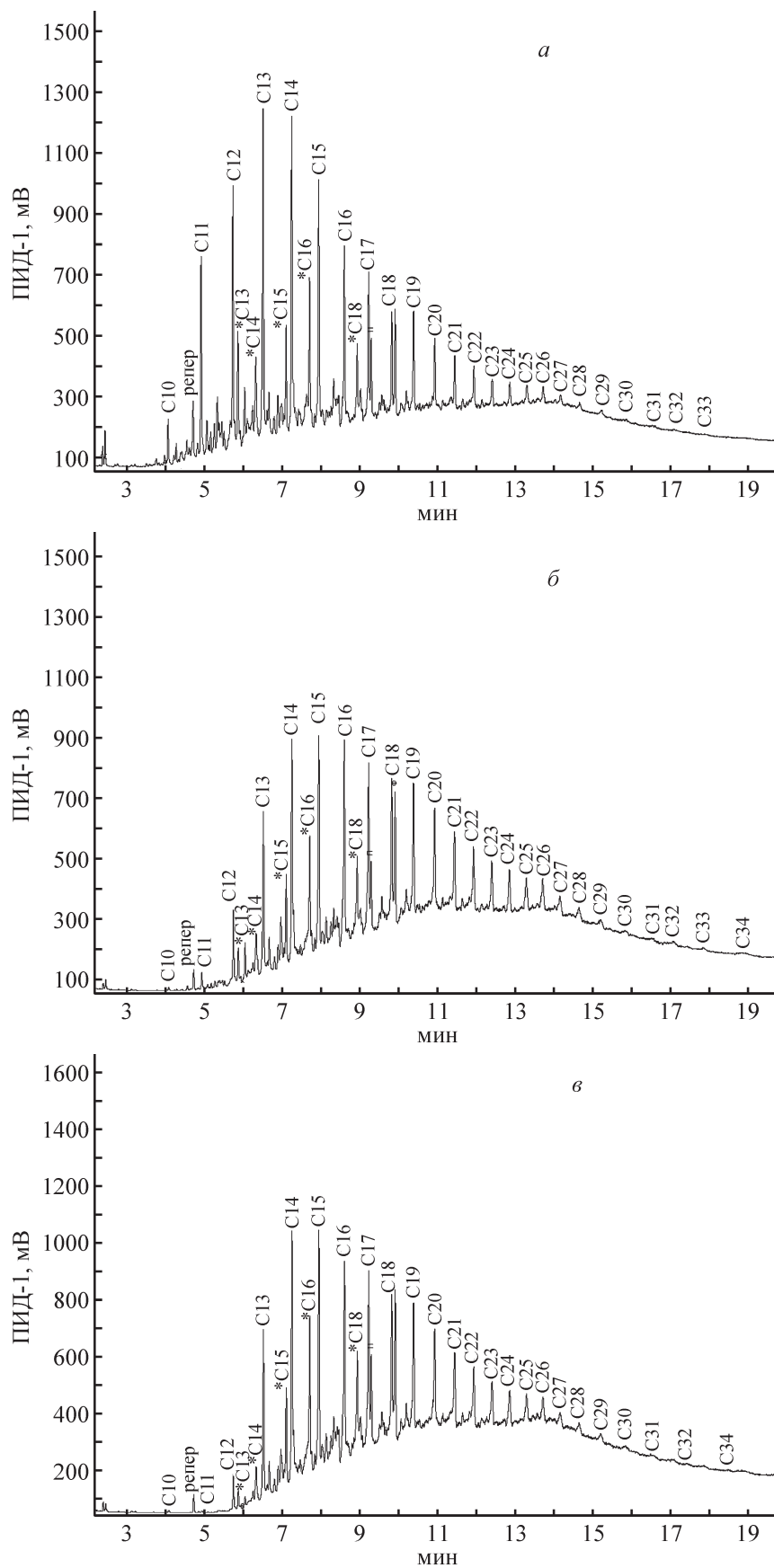
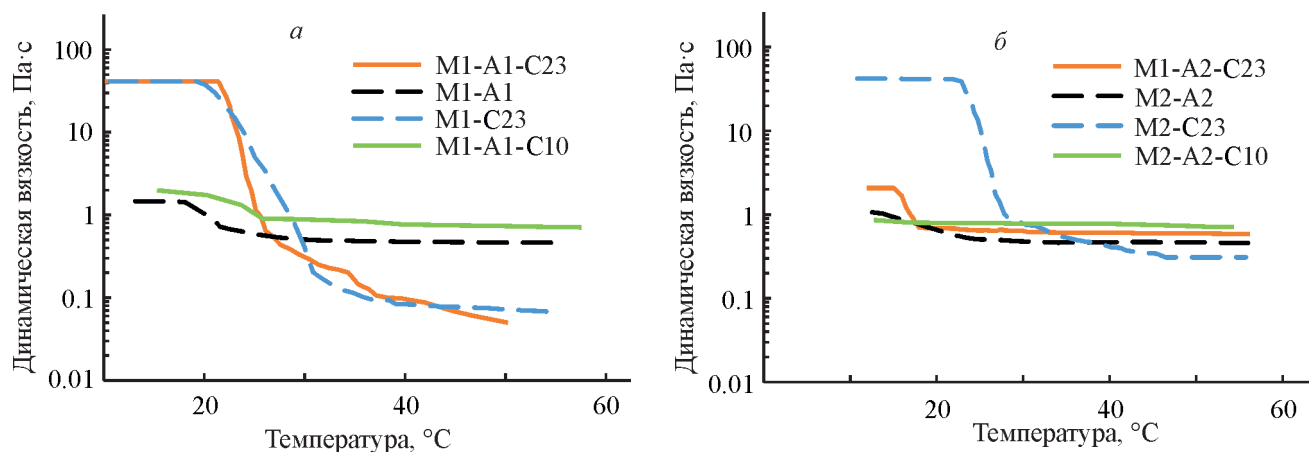


Рис. 1. Хроматограммы мальтенов, выделенных из: нефти 1 (М1) (а), нефти 2 (М2) (б) и нефти 3 (М3) (в).



**Рис. 2.** Вязкостно-температурные зависимости модельных нефтей на основе мальтенов и асфальтенов из одной нефти: *a* — 1, *б* — 2.

щих только асфальтены. Это связано с тем, что при температурах до 21°C трикозан находится в твердом состоянии, образуя в нефти кристаллическую фазу. Фазовый переход плавления/растворения  $C_{23}H_{48}$  на кривых нагрева сопровождается резким уменьшением вязкости. При этом стоит обратить внимание, что в низкотемпературной области вязкость системы с твердыми парафинами и асфальтенами типа «архипелаг» (кривая M2-A2-C<sub>23</sub> на рис. 2, б) существенно ниже вязкости системы с твердыми парафинами и асфальтенами типа «остров» (кривая M1-A1-C<sub>23</sub> на рис. 2, а), и что в присутствии A2 асфальтенов снижается температура плавления  $C_{23}H_{48}$  с 23 до 16°C.

Для модельных нефтей с асфальтенами, в мальтены которых добавлено дополнительное количество жидких *n*-алканов в виде добавки *n*-декана (C<sub>10</sub>), вязкость высокотемпературной области (от 30 до 55°C) выше, чем вязкость соответствующих модельных нефтей, содержащих только асфальтены. То есть, по-видимому, в присутствии C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> в модельной нефти агрегативная устойчивость асфальтенов снижается, и в процессе их флокуляции формируется фаза асфальтенов более крупного размера (флоккулы) с захватом молекул дисперсионной среды. Увеличение объемной доли дисперсионной среды приводит к повышенным значениям вязкости даже при повышенных температурах.

Таким образом, вязкостно-температурные свойства нефтяных систем с повышенным содержанием и асфальтенов, и *n*-алканов зависят от наличия в системе кристаллической фазы твердых парафинов и от типа молекул асфальтенов («остров» или «архипелаг») и, по-видимому, связаны с взаимодействиями асфальтенов и *n*-алканов или с их взаимным влиянием. Однако, поскольку состав мальтенов M1 и M2, как было показано выше, значительно

различается и по содержанию собственных жидких и твердых *n*-алканов, и по содержанию смол и ароматических углеводородов, то говорить только о влиянии асфальтенов разных типов на характер вязкостно-температурных кривых парафинсодержащих систем не совсем корректно. Кроме того, эксперимент проведен на модельных системах, основу которых составляли одинаковые мальтены. Для исключения влияния «средства» асфальтенов с компонентами дисперсионной среды дальнейший эксперимент проведен с использованием мальтенов M3 и «неродных» асфальтенов A1 и A2.

*Вязкостно-температурные свойства модельных систем с «неродными» асфальтенами.* Для того, чтобы выявить роль взаимодействия асфальтенов с парафинами в системах с их повышенным содержанием, нами проведен сравнительный анализ вязкостно-температурных свойств нефтяных систем с одинаковыми мальтенами и разными асфальтенами. На рис. 3 приведены вязкостно-температурные кривые нагрева модельных систем на основе мальтенов из нефти 3 (M3) и асфальтенами типа «остров» из нефти 1 (A1) и асфальтенами типа «архипелаг» из нефти 2 (A2).

Анализируя полученные результаты, мы пришли к выводу, что в низкотемпературной области (до 30°C) вязкость нефтяных систем определяется наличием кристаллической фазы твердых парафинов, т. к. все модели содержащие 5 мас. % твердого *n*-алкана  $C_{23}H_{48}$  имеют приблизительно одинаковую вязкость вне зависимости от структуры асфальтенов (41.5 Па·с). При этом A2 асфальтены, содержащие в своем составе большую долю нафтеновых и алифатических структур (типа «архипелаг»), снижают температуру кристаллизации  $C_{23}H_{48}$  по данным вязкостно-температурных кривых на 2°C, в отличие от

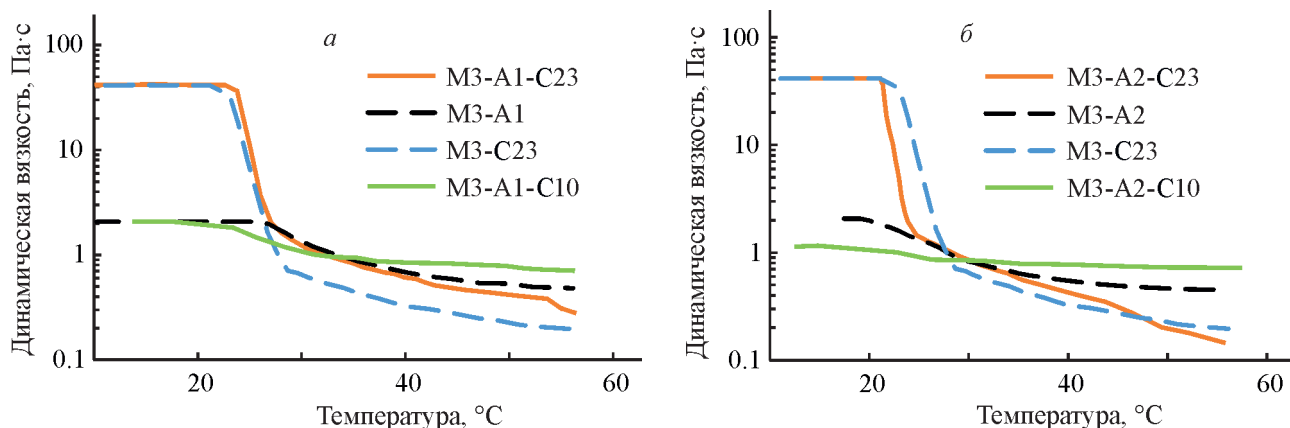


Рис. 3. Вязкостно-температурные зависимости модельных нефтей на основе мальтенов М3 с «неродными» асфальтенами: а — А1, б — А2.

А1 асфальтенов, имеющих молекулы типа «остров», которые влияния на кристаллизацию не оказывают. Как видно на рис. 3а до 28°C кривые модели М3-С<sub>23</sub> и М3-А1-С<sub>23</sub> практически совпадают.

В области температур от 30 до 55°C модельные системы, содержащие разные по структуре асфальтены, ведут себя по-разному, что свидетельствует о том, что вязкость нефтяных систем в этой области определяется в большей степени асфальтенами, а именно их устойчивостью к флокулированию в присутствии *n*-алканов, которые могут их дестабилизировать. Так, модели с А1 асфальтенами типа «остров», менее устойчивыми и более склонными к агрегированию, при 50°C характеризуются более высокими значениями вязкости, чем модели с более устойчивыми А2 асфальтенами типа «архипелаг» (табл. 4), что подтверждает полученные нами ранее результаты [26]. При этом вязкость моделей с деканом (С<sub>10</sub>), так же, как и в случае с моделями с «родными» мальтенами и асфальтенами, превышает вязкость моделей, содержащих только асфальтены, в отличие от модельных систем с С<sub>23</sub>.

Добавление в модельную нефть низкомолекулярного *n*-алкана (С<sub>10</sub>) снижает вязкость дисперсионной

среды, однако при этом возможна дестабилизация асфальтенов, которая приводит к образованию объемных флоккулов с захваченными внутри молекулами дисперсионной среды. Влияние увеличения доли дисперсионной фазы на вязкость в этом случае «перевешивает» влияние разжижения дисперсионной среды, и на вязкостно-температурных кривых мы наблюдаем некоторое увеличение вязкости даже в высокотемпературной области при добавлении С<sub>10</sub>. Добавление в модельную нефть высокомолекулярного *n*-алкана (С<sub>23</sub>) так же, скорее всего, дестабилизирует асфальтены, однако, в большей степени оказывает влияние на вязкость дисперсионной среды, резко ее понижая с увеличением температуры.

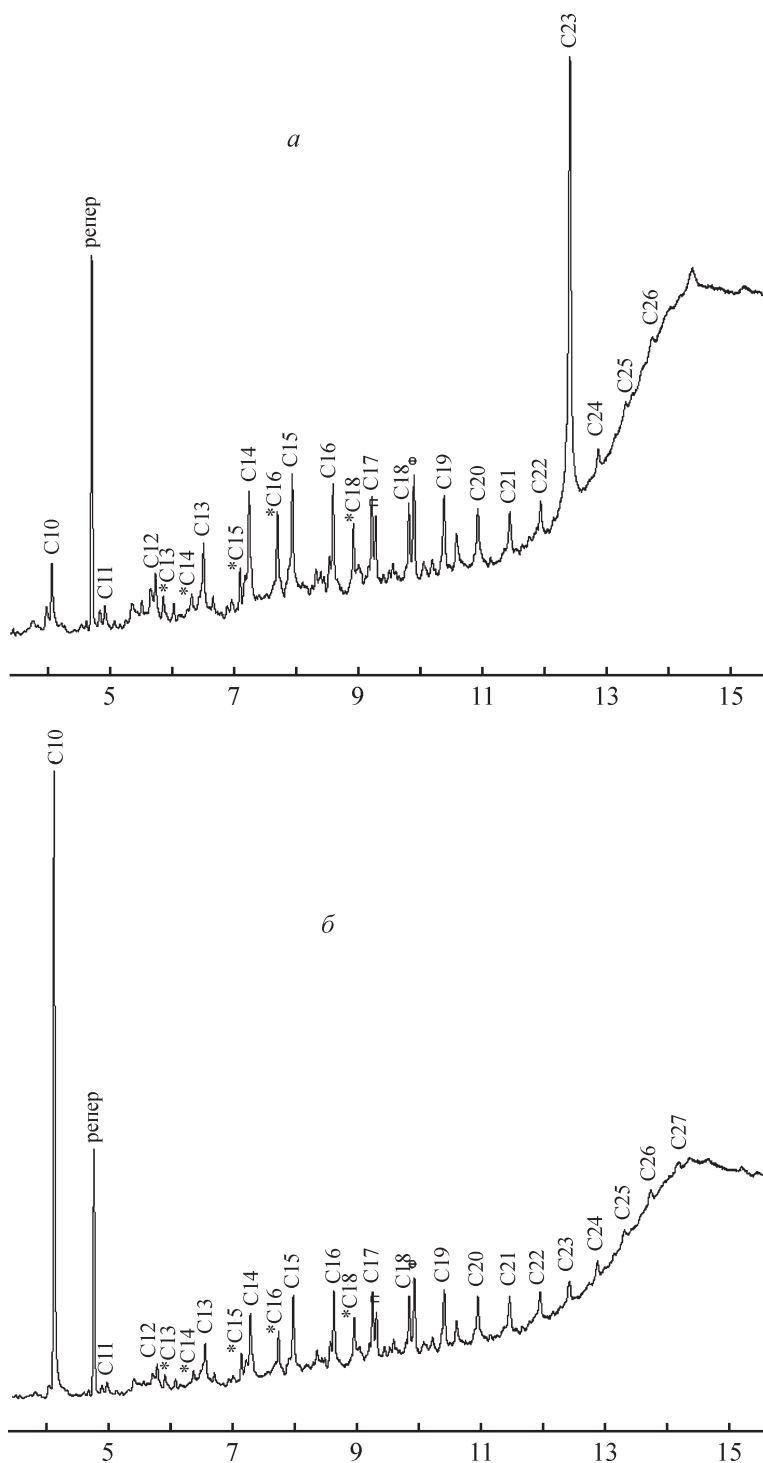
Предположение о флокуляции асфальтенов в модельных нефтяных системах при добавлении высоко- и низкомолекулярных *n*-алканов было проверено следующим образом. Из модельных систем были выделены асфальтены, отмыты от соосадившихся смол *n*-гептаном, и исследован их состав методом газовой хроматографии (рис. 4). Данные газовой хроматографии подтверждают наличие С<sub>10</sub>Н<sub>22</sub> и С<sub>23</sub>Н<sub>48</sub> в структурах асфальтенов, выделенных из соответствующих моделей. При этом асфальтены типа «остров» легче флокулируют, в отличие от асфальтенов типа «архипелаг». Так, методом внутреннего стандарта определено содержание трикозана и декана в выделенных асфальтенах. В асфальтенах А1 содержание С<sub>10</sub> и С<sub>23</sub> составило 0,22 и 0,21 мас. %, соответственно, а в асфальтенах А2 — 0,17 и 0,14 мас. %. Возможно, причиной чуть большего количества захваченных *n*-алканов асфальтенами А1 является более «бурный» процесс флокуляции этого типа асфальтенов при дестабилизации системы.

Таким образом, увеличение вязкости нефтяной системы при 50°C при добавлении низкомолекуляр-

Таблица 4. Вязкость при 50°C моделей на основе М3-мальтенов с асфальтенами разной химической структуры: А1 — типа «остров», А2 — типа «архипелаг»

	Вязкость модели с асфальтенами, мПа·с	
	А1	А2
Без <i>n</i> -алканов	532	460
В присутствии 5% С <sub>23</sub> Н <sub>48</sub>	408	215
В присутствии 5% С <sub>10</sub> Н <sub>22</sub>	744	726





**Рис. 4.** Хроматограммы асфальтенов, выделенных из модельных нефтей: *а* — М3-А1-С23, *б* — М3-А1-С10, *в* — М3-А2-С23, *г* — М3-А2-С10.

ного *n*-алкана С10 (с 532 до 744 и с 460 до 726 мПа·с для моделей с А1 и А2 асфальтенами, соответственно, табл. 4) свидетельствует о снижении агрегативной устойчивости асфальтенов с образованием объемных флоккул и/или о возможном образовании асфальтено-парафиновых комплексов. Кстати, на то,

что в модельных смесях с повышенным содержанием асфальтенов и твердых парафинов возможно образование парафино-асфальтеновых агрегатов может указывать скачкообразное снижение вязкости модельных смесей при температурах вблизи 50°C (рис. 2, 3), свидетельствующее об их разрушении.

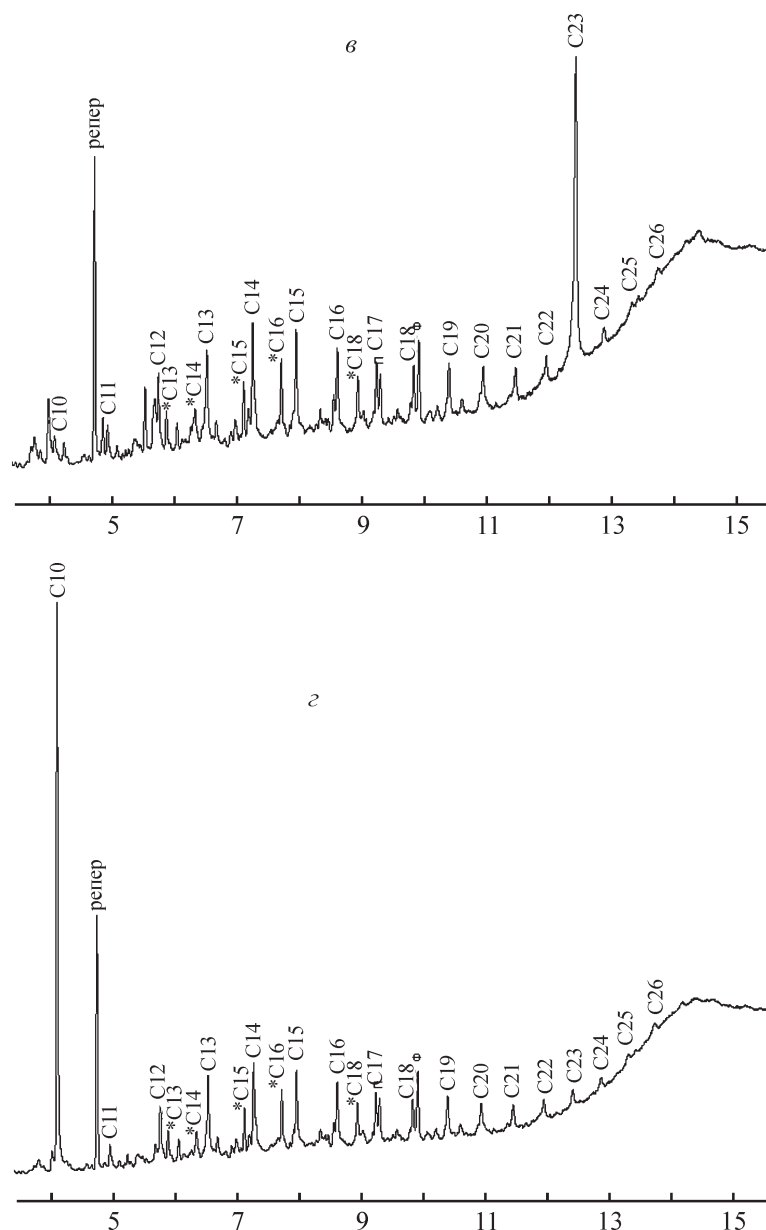


Рис. 4. Продолжение.

### Заключение

Сравнительный анализ вязкостно-температурных кривых модельных нефтей с парафинами и без них показал, что вязкость нефтяной системы в низкотемпературной области (от 10 до 30°C) определяется наличием кристаллической фазы твердых парафинов, а в высокотемпературной области (от 30 до 50°C) — асфальтенами, а именно их агрегативной устойчивостью в присутствии *n*-алканов. Добавление высокомолекулярных *n*-алканов в большей степени оказывает влияние на вязкостные свойства дисперсионной среды, приводя к снижению вязкости с повышением температуры. Добавление низко-

молекулярного *n*-алкана, несмотря на «разжижение» дисперсионной среды, вызывает увеличение объемной доли дисперсной фазы за счет флокуляции асфальтенов, что способствует сохранению вязкости практически на прежнем уровне даже при повышенных температурах. Показано, что флокуляция асфальтенов сопровождается захватом компонентов дисперсионной среды, количество которых определяется особенностями структуры асфальтенов. По данным газовой хроматографии доля *n*-алканов, захваченных асфальтенами типа «остров», выше в среднем в 1.5 раза.

В ходе проведенного исследования показано, что асфальтены типа «архипелаг» (с повышенным

содержанием нафтно-алифатических структур) снижают температуру кристаллизации высокомолекулярных парафинов (на примере  $C_{23}H_{48}$ ) на 2–6°C в зависимости от состава дисперсионной среды нефтяной системы (мальтенов).

### Благодарности

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования методами ИК и ЭПР спектроскопии.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Барская Екатерина Евгеньевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8476-4782>

Ганеева Юлия Муратовна, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0940-9377>

Охотникова Екатерина Сергеевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-3453>

Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8338-0034>

Карabut Юлия Леонидовна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4952-6324>

### Список литературы

1. *Abivin P., Taylor S. D., Freed D.* Thermal behavior and viscoelasticity of heavy oils // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. N 6. P. 3448–3461. <https://doi.org/10.1021/ef300065h>
2. *Plyin S. O., Arinina M. P., Polyakova M. Y., Kulichikhin V. G., Malkin A. Y.* Rheological comparison of light and heavy crude oils // *Fuel*. 2016. V. 186. P. 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.072>
3. *Visintin R. F. G., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P., Lockhart T. P.* Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels // *Langmuir*. 2005. V. 21. N 14. P. 6240–6249. <https://doi.org/10.1021/la050705k>
4. *Malkin A. Y.* Oil as an object of rheology (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 1092–1107. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100062>
5. *Aref Abbasi Moud.* Asphaltene induced changes in rheological properties: A review // *Fuel*. 2022. V. 316. Article 123372. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123372>
6. *Li X., Chi P., Guo X., Sun Q.* Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity // *Fuel*. 2019. V. 255. Article 115825. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115825>
7. *Mullins O. C., Betancourt S. S., Cribbs M. E., Dubost F. X., Creek J. L., Andres A. B., Venkataraman L.* The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs // *Energy & Fuels*. 2007. N 5. P. 2785–2794. <https://doi.org/10.1021/ef0700883>
8. *Lei Y., Li S., Liu X., Wang H., Zhu H., Gao Y., Peng H., Yu P.* Effect of existence state of asphaltenes on microstructure of wax crystals: fractal dimension and unit cell structure // *J. of Molecular Liquids*. 2022. V. 365. Article 120132. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120132>
9. *D'Avila F. G., Silva C. M. F., Steckel L., Ramos A. C. S., Lucas E. F.* Influence of asphaltene aggregation state on the wax crystallization process and the efficiency of EVA as a wax crystal modifier: A study using model systems // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. N 4. P. 4095–4105. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04166>
10. *Kriz P., Andersen S. I.* Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization // *Energy & Fuels*. 2005. V. 19. N 3. P. 948–953. <https://doi.org/10.1021/ef049819e>
11. *Tinsley J. F., Jahnke J. P., Dettman H. D., Prud'home R. K.* Waxy gels with asphaltenes 1: characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. N 4. P. 2056–2064. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00664>
12. *Xue H., Zhang J., Han S., Sun M., Yan X., Li H.* Effect of asphaltenes on the structure and surface properties of wax crystals in waxy oils // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. N 10. P. 9570–9584. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01825>
13. *Ariza E., Chaves-Guerrero A., Molina V. D.* Effect of average molecular parameters of asphaltenes on the rheological properties of crude oils from colorado oil field // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. N 6. P. 6557–6564. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00664>
14. *Ganeeva Y. M., Yusupova T. N., Romanov G. V.* Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // *Russian Chemical Reviews*. 2011. V. 80. N 10. P. 993–1008. <https://doi.org/10.1070/rc2011v080n10abeh004174>
15. *Каюкова Г. П., Петров С. М., Успенский Б. В.* Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
16. *Индад Ш. С., Мухаматдинов И. И., Гарифуллина Э. И., Вахин А. В.* Каталитический акватермолиз и изменение фракционного состава асфальтенов высоковязкой нефти // *Neftegaz.RU*. 2018. N 4. С. 102–106.
17. *Абрютина Н. Н., Абушаева В. В., Арефьев О. А. и др.* Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие. Под ред. Н. Н. Абрютина. Л.: Недра, 1984. 431 с.
18. *Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Ganeeva Y. M., Yusupova T. N.* Rheological behavior of crude oil and its dependence on the composition and chemical structure of oil components // *Petroleum Science and Technology*. 2023. V. 41. N 2. P. 159–175. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2059083>

19. Юсупова Т. Н., Ганеева Ю. М., Романов Г. В., Барская Е. Е. Физико-химические процессы в продуктивных нефтяных пластах. М.: Наука, 2015. 412 с.
20. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 192 с.
21. Tagirzyanov M. I., Yakubov M. R., Romanov G. V. A Study of the processes related to coagulation of asphaltenes by electronic spin resonance // J. of Canadian Petroleum Technology. 2007. V. 46. N 9. P. 1–5. <https://doi.org/10.2118/2004-045>
22. Wu J., Xu Y. Effect of asphaltene content in bitumen on thermodynamic properties of light hydrocarbons dissolving in bitumen // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 490. P. 22–32.
23. Mousavi M., Abdollahi T., Pahlavan F., Fini E. H. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil // Fuel. 2016. V. 183. P. 262–271. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2016.06.100>
24. Tinsley J. F., Jahnke J. P., Dettman H. D., Prud'home R. K. Waxy gels with asphaltenes 1: characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology // Energy Fuels. 2009. V. 23. N 4. P. 2056–2064.
25. Freund M., Csikós R., Keszthelyi S., Mózes G. Y. I. Chemical, crystallographical and physical properties of liquid paraffins and paraffin waxes // In «Paraffin Products Properties, Technologies, Applications». 1982. V. 14. P. 13–140. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(08\)70146-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(08)70146-8)
26. Tukhvatullina A. Z., Barskaya E. E., Kouryakov V. N., Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Romanov G. V. Supramolecular structures of oil systems as the key to regulation of oil behavior // J. of Petroleum & Environmental Biotechnology. 2013. V. 04(04). <https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000152>