

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665: 546.543

Р. А. Галимов, Д. Р. Саяхов, Х. Э. Харлампиди

### КЛАССИФИКАЦИЯ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЯНЫХ ОБЪЕКТОВ

#### Сообщение 1. На основе спектральных характеристик и содержания металлов

*Ключевые слова: нефть, асфальтены, спектры, ванадий, никель.*

*Предложена классификация асфальтенов нефтяных объектов, использующая зависимость их спектральных характеристик от содержания в их составе ванадия, никеля и соотношения ванадия к никелю.*

*Key words: crude oil, asphaltenes, spectra, vanadium, nickel.*

*The classification of asphaltenes of oil feedstock, that uses dependence of asphaltenes' spectral characteristics from the content of vanadium, nickel in their composition and from the ratio of vanadium to nickel.*

#### Введение

В нефтях наряду с углеводородными и гетероорганическими соединениями присутствует группа смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), изучаемых отдельно от других компонентов. Асфальтенами называют самую полярную и высокомолекулярную часть САВ. Наличие асфальтенов в нефтях имеет несколько объяснений. Согласно первой из них, нефтяные асфальтены – это концентрат парамагнитных соединений нефти. По второму объяснению – асфальтены являются продуктом превращений компонентов нефти в ходе катагенеза. Остальная часть исследователей считает асфальтены осколками керогена, которые образовались после преобразований последнего в ходе эволюции. По современным данным (2009 г.) [1], размер асфальтеновых молекул изменяется в пределах 1,2 – 2,4 нм. Известно также, что средняя молекулярная масса асфальтенов варьирует в интервале 750-800 г/моль. В обычных нефтях содержание САВ варьирует в пределах 25 % мас., в высоковязких нефтях (ВВН) содержание САВ меняется от 25 до 35 % мас. Несмотря на достижения современных инструментальных методов исследования, определения молекулярной массы, структуры и размеров молекулы асфальтенов проблема стандартизации выделения асфальтенов однозначно не решена, которая оказывает существенное влияние на освещение указанных вопросов [2]. В обозначенной монографии приведен замечательный обзор современных исследований и состояния вопроса в области изучения асфальтенов. Работы авторов публикации в данной области проблемы представлены в [3,4].

В представленном труде предпринята попытка классификации асфальтенов нефтей с применением сочетания результатов спектрального исследования состава с комплексом математической обработки спектров.

#### Экспериментальная часть

Анализировались образцы асфальтенов обычных и высоковязких нефтей разновозрастных отложений, а также Татарстанских природных битумов. Асфальтены осаждались гексаном при соотношении

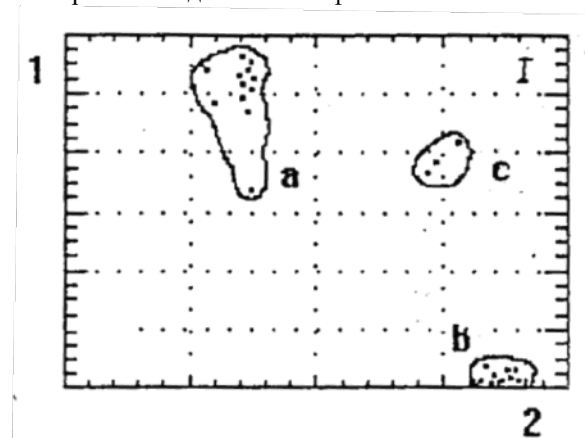
гексан:сырье = 20:1 и отмывались в установке Сокслета вплоть до обесцвечивания растворителя. Высушенные асфальтены основательно растирались и прессовались в бесцветные таблетки с оптически чистым порошком КВг. Спектры регистрировались на инфракрасном Фурье спектрометре IFS-113 V фирмы «BRUKER» в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>.

Концентрацию ванадия и никеля определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Z-6000 «ХИТАЧИ». Эталонном сравнения служили арилалкилсульфонаты ванадия или никеля в базовом масле «Коностан» [5].

#### Обсуждение результатов

Изучение спектральных данных свидетельствует, что самые большие изменения на спектрограммах наблюдаются в составе поликонденсированного ароматического ядра и его перефирии (3600 – 2600 см<sup>-1</sup>). В таблице 1 приведены исследованные объекты.

На рис. 1 показана карта кластерного анализа спектров исследованных асфальтенов.



**Рис. 1 - Кластерный анализ асфальтенов только по спектральным данным**

Анализ данных рис.1 позволяет наблюдать три основных массива, имеющих приблизительно одинаковый качественный состав. Большинство исследованных асфальтенов аккумулировано в составе первого

массива. Следует отметить, что среди них отсутствуют объекты, выделенные из природных битумов.

**Таблица 1 - Объекты исследования**

| №                  | Объекты             | Геологический возраст | Содержание асфальтенов, % мас. |
|--------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Обычные нефти      |                     |                       |                                |
| 1                  | Бавлинские          | Девон                 | 6,9                            |
| 2                  | Нурлатские          | Девон                 | 3,9                            |
| 3                  | Елабужские          | Девон                 | 3,8                            |
| 4                  | Черемуховские       | Карбон                | 7,7                            |
| 5                  | Черноозерские       | Карбон                | 8,6                            |
| 6                  | Енорускинские       | Карбон                | 10,4                           |
| 7                  | Тлячнтамакские      | Карбон                | 5,8                            |
| 8                  | Куакбашские         | Карбон                | 8,8                            |
| 9                  | Макаровские         | Карбон                | 7,6                            |
| 10                 | Зюзеевские          | Карбон                | 4,6                            |
| 11                 | Сабанчинские        | Карбон                | 6,9                            |
| 12                 | Карабашские         | Карбон                | 5,2                            |
| 13                 | Шегурчинские        | Карбон                | 7,1                            |
| Высоковязкие нефти |                     |                       |                                |
| 14                 | Николаевские        | Карбон                | 9,4                            |
| 15                 | Мордово-кармальские | Пермь                 | 8,0                            |
| 16                 | Каменские           | Пермь                 | 8,4                            |
| 17                 | Ашальчинские        |                       | 7,1                            |
| Природные битумы   |                     |                       |                                |
| 18                 | Аверьяновские       | Пермь                 | 15,3                           |
| 19                 | Горские             | Пермь                 | 20,3                           |
| 20                 | Екатериновские      | Пермь                 | 19,5                           |

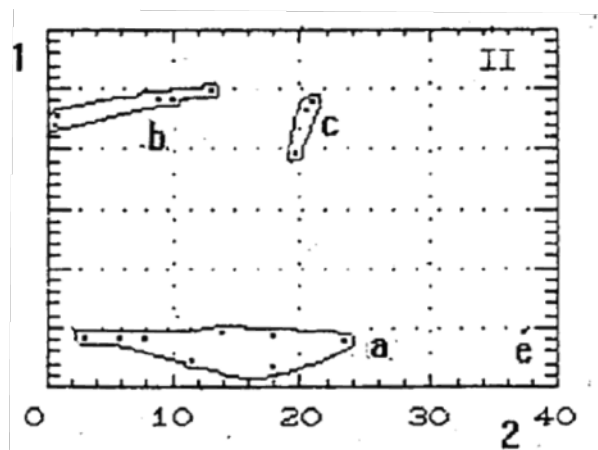
**Таблица 2 - Рассредоточение асфальтенов по массивам в процессе кластерной обработки**

| № | Параметр асфальтенов        | Массив                  |                  |          |       |
|---|-----------------------------|-------------------------|------------------|----------|-------|
|   |                             | I(a)                    | II(б)            | III(c)   | IV(e) |
| 1 | Спектральные характеристики | 1,4-8,13,14,15,16,18    | 2,3,1,0-12,17,20 | 9,19     | --    |
| 2 | содержание ванадия          | 1,4-9,11-13,14,15,16,18 | 2,3,1,6          | 10,17,19 | 14    |
| 3 | содержание никеля           | 1,4-6,11-13,14,15,16,18 | 2,3,8,9,10,19,20 | --       | 7     |
| 4 | соотношение V/Ni            | 1,4-7,11-12,13,15,16,18 | 2,3,9,10         | 17,19,20 | 14    |

\* - нумерация соответствует табл.1.

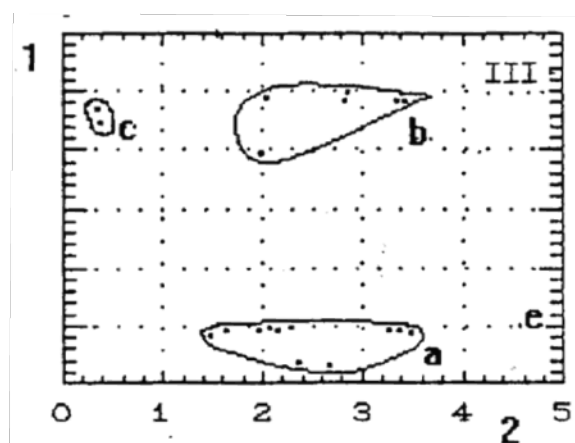
Расшифровка состава полученных массивов (табл. 2. 1) и их анализ указывают на близость качественного состава асфальтенов внутри массивов, независимо от возраста нефтевмещающих пород. Результат может указывать на прохождение близких по типу реакций при образовании состава и структуры асфальтенов.

Далее на рис. 2-4 приведены результаты кластерного анализа асфальтенов в координатах: значение факторного вектора, составленного из массива спектральных данных в интервале  $3000 - 2800 \text{ см}^{-1} + 1700 - 1000 \text{ см}^{-1}$  (1) от индивидуального параметра асфальтенов, например содержания ванадия. Известно, что применение способов факторного и кластерного анализов дает возможность показать весь или отдельную область спектра уже после обработки в виде одной точки или одного фактора, имеющего свое место в пространстве. Затем близко расположенные точки группируются в массивы. Расшифровка составов массивов представлена в табл. 2 (2 - 4).



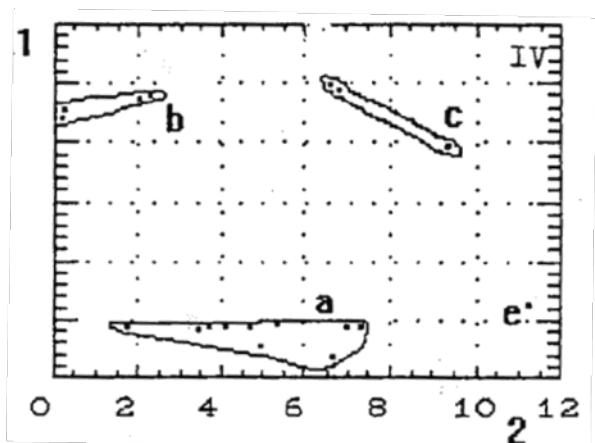
Содержание ванадия, % мас.

**Рис. 2 - Карта кластерного анализа асфальтенов от содержания в них ванадия**



Содержание никеля, % масс.

**Рис. 3 - Карта кластерного анализа асфальтенов от содержания в них никеля**



Отношение содержания ванадия к никелю

Рис. 4 - Карта кластерного анализа асфальтенов от соотношения ванадия к никелю

Как следует из рис. 2-4 и табл. 2(2 - 4), введение при кластерном анализе индивидуального параметра асфальтенов способствует выделению четвертой группы в виде одного представителя. В зависимости от вводимого параметра, в частности содержания никеля, представители третьего и четвертого массивов, различаются. В остальном картина сохраняется. Количество объектов в массивах убывает в ряду I, II, III, IV.

Анализ общих и отличительных параметров асфальтенов, попавших в одинаковые и разные массивы приведен ниже. Асфальтены высоковязких нефтей (ВВН) Каменского и Мордово-Кармальского месторождений попали в один массив. Оба месторождения приурочены к пермским отложениям. Средняя глубина залегания около 140 и 80 м. Плотность нефтей - 0,9500 - 0,9700 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Компонентный состав, содержание ванадия и никеля в этих нефтях практически, одинаково. Содержание серы равно 3,0 и 4,7 % мас., соответственно. Характеристики асфальтенов указанных ВВН соизмеримы. Следовательно, распределение асфальтенов каменской и мордово-кармальской нефтей в один массив справедливо.

Асфальтены каменской и зюлеевской нефтей оказались в разных массивах. Зюлеевская нефть приурочена к каменноугольным отложениям, плотность

зюлеевской нефти несколько ниже (0,9300 г/см<sup>3</sup>). Глубина залегания совпадает с каменской нефтью - около 140 м. Содержание углеводородно-масляных фракций и суммарных смол близки. Содержание серы и асфальтенов в зюлеевской нефти примерно в 2 раза ниже.

Содержание ванадия и никеля в асфальтенах каменской и зюлеевской нефтей, соответственно, составляет: 1,3 и 0,22; (3,3 и 3,5)·10<sup>-2</sup> % мас. В состав асфальтенов каменской и зюлеевской нефтей входят соответственно: 62,5 и 37,3% ванадия, 71,8 и 30,5% никеля, от их потенциального содержания в объекте. Таким образом, в первом приближении, вышеприведенные асфальтены отличаются распределением ванадия и никеля.

## Выводы

Классификацию асфальтенов нефтяных объектов на основе их спектральных характеристик в области 4000-400 см<sup>-1</sup> и некоторых индивидуальных параметров (содержания ванадия, никеля и геохимического показателя V/Ni) можно считать справедливой. Установлено, что изученные асфальтены распределяются на три основных массива. Внутри отдельных массивов свойства и характеристики образцов близки. В случае отличия указанных параметров асфальтены оказались в составе различных массивов.

## Литература

1. Lisitz N. V., Freed D.E., Sen P. N. et al. Study of asphaltene nanoaggregate by nuclear magnetic resonance (NMR) // Energy Fuels . 2009. V.23. №4. P.1189 -1193
2. Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Романов Г.В., Барская Е.Е. Физико-химические процессы в продуктивных нефтяных пластах. М., Наука. 2015.412 с.
3. Тагирзянов М.И., Якубов М.Р., Морозов В.И., Галимов Р.А. Структурные особенности асфальтенов тяжелых нефтей и природных битумов. // Интервал. Передовые нефтегазовые технологии. 2003. №12 (59). С.26 - 28.
4. Галимов Р.А., Кутуев А.А., Тагирзянов М.И. Подбор стабилизаторов асфальтенов. // Матер. Всерос. конф. «Нефтепромысловая химия». Москва. РГУ. 2010. С.95
5. Галимов Р.А., Кривоножкина Л.Б., Абушаева В.В. и др. Распределение ванадия и никеля в составе разновозрастных нефтей. // Геология нефти и газа. 1993. №3. С.46-48

© Р. А. Галимов – д-р хим. наук, проф. каф. общей химической технологии КНИТУ, Д.Р.Салыхов – магистр 1 года обучения той же кафедры; Х. Э. Харлампиди – д-р хим. наук, профессор, зав. каф. общей химической технологии КНИТУ, kharlampidi@kstu.ru.

© R. A. Galimov – Ph.D in Chemistry, full professor of Department of “General chemical technology” of KNRTU; D. R. Salahov – Master's degree student of Department of “General chemical technology” of KNRTU; H. E. Kharlampidi – Ph.D in Chemistry, full professor, the head of Department of “General chemical technology”, KNRTU, kharlampidi@kstu.ru.