

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ АСФАЛЬТЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

Г.И. Волкова, Т.В. Калинина, А.В. Морозова

Галина Ивановна Волкова *

Лаборатория реологии нефти, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

Кафедра ВМС и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: galivvol@yandex.ru *

Татьяна Викторовна Калинина

Кафедра ВМС и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: Tkalink@yandex.ru

Анастасия Владимировна Морозова

Лаборатория реологии нефти, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академический, 4, г. Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

Статья посвящена исследованию влияния ультразвуковых волн на структурные характеристики асфальтенов, выделенных «холодным» способом Гольде из нефти Усинского месторождения. По данным дисперсионного анализа микрофотографий диаметр частиц исходных асфальтенов составляет 1-6 мкм. Сразу после ультразвукового воздействия (резонансная частота 22 кГц, интенсивность 18 Вт/см²) на растворы асфальтенов в толуоле, повышается дисперсность асфальтеновых агрегатов, а максимум распределения частиц по размерам сдвигается в область 1,5 мкм. После релаксации обработанных растворов в течение 1 ч наряду с частицами диаметром 1,5 мкм формируются крупные агрегаты размером до 22 мкм. После ультразвуковой обработки растворов в течение 10 мин молекулярная масса асфальтенов, полученных высаживанием 40-кратным избытком гексана, снижается с 2716 до 1672 а.е.м. Структурно-групповой анализ, который базируется на основе данных о молекулярной массе, элементном составе и ПМР-спектроскопии, показал, что число структурных блоков средней молекулы исходных и обработанных асфальтенов составляет 4,92 и 3,40 соответственно. Общая цикличность структурных блоков средней молекулы после УЗО снижается с 9,24 до 7,48, а содержание нефтяных циклов в общем кольцевом составе нефтяных асфальтенов – с 105,42 до 55,07. Процессы агрегирования и седиментации асфальтенов до и после ультразвукового воздействия исследовали, измеряя оптическую плотность (длина волны 610 нм) растворов в толуоле концентрацией 0,02 г/л, в которые вносили гептан. Частицы асфальтенов после 5 мин обработки толуольного раствора и последующего внесения гексана агрегируют, но не седиментируют, в течение 4 ч. Для раствора, обработанного в течение 15 мин, наблюдается максимальная исходная оптическая плотность по сравнению с другими образцами, максимум оптической плотности достигается уже через 28 мин, после чего значения оптической плотности падают в связи с осаждением агрегировавших частиц.

Ключевые слова: асфальтены, ультразвуковая обработка, микроскопия, структурно-групповой анализ, агрегативная устойчивость

CHANGES OF THE ASPHALTENES STRUCTURAL PARAMETERS UNDER THE INFLUENCE OF ULTRASONIC WAVES

G.I. Volkova, T.V. Kalinina, A.V. Morozova

Galina I. Volkova *

Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, Laboratory of petroleum rheology, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: galivvol@yandex.ru *

Tatyana V. Kalinina

Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University, Lenina ave., 36, Tomsk, 634050, Russia
E-mail: Tkalink@yandex.ru

Anastasiya V. Morozova

Laboratory of petroleum rheology, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, Russia, 634055
E-mail: anastasiya_petukhova@mail.ru

The article investigates the effect of ultrasonic waves on the structural characteristics of asphaltenes isolated using "cold" method at oil production from the field Usinskoye oil. According to the dispersion analysis results of micrographs, the particle diameter of the initial asphaltenes is 1-6 microns. Immediately after ultrasound exposure (22 kHz resonance frequency, 18 W/cm² intensity) to asphaltene solutions in toluene, the dispersion of asphaltene aggregates increases and the maximum of particle size distribution shifts to 1.5 μm. After relaxation of the treated solutions for 1 h, along with particles with a diameter of 1.5 μm also large aggregates with a size of up to 22 μm are formed. After ultrasonic treatment (UT) of the solutions for 10 min the molecular weight of asphaltenes obtained by planting a 40-fold excess of hexane decreases from 2716 to 1672 a.e.m. Structural group analysis which is based on data on molecular weight, elemental composition and PMR spectroscopy showed that the number of structural blocks of the average molecule of the initial and treated asphaltenes is 4.92 and 3.40 respectively. The overall cyclicity of the structural units of the average molecule after UT decreases from 9.24 to 7.48 and the content of naphthenic cycles in the total ring composition of petroleum asphaltenes - from 105.42 to 55.07. The processes of aggregation and sedimentation of asphaltenes before and after ultrasonic exposure were investigated by measuring the optical density (wavelength 610 nm) of solutions in toluene with a concentration of 0.02 g/l into which heptane was added. Particles of asphaltenes after 5 min of processing the toluene solution and the subsequent introduction of hexane were aggregated, but do not sediment for 4 h. For a solution treated for 15 min there is a maximum initial optical density compared with other samples. The maximum optical density is reached after 28 min and then the values of optical density decreasing due to the deposition of aggregated particles.

Key words: asphaltenes, ultrasonic treatment, microscopy, structural group analysis, aggregative stability

Для цитирования:

Волкова Г.И., Калинина Т.В., Морозова А.В. Изменение структурных параметров асфальтенов под влиянием ультразвуковых волн. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 71–77

For citation:

Volkova G.I., Kalinina T.V., Morozova A.V. Changes of the asphaltenes structural parameters under the influence of ultrasonic waves. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 71–77

ВВЕДЕНИЕ

Нативная нефть, как основное сырье для получения моторного топлива и компонентов химического производства – быстро сокращающийся природный ресурс [1]. Более того, истощаются в большей степени запасы легкой нефти, а в разработку вводятся месторождения с трудноизвлекаемыми нефтями и природными битумами, характеризующимися высоким содержанием асфальтенов. Высокая вязкость и интенсивное образование асфальтосмолопарафиновых отложений осложняют добычу, транспорт, хранение таких нефтей, поэтому требуются новые методы разработки месторождений. В связи с этим для прогнозирования свойств нефтяных флюидов в реальных условиях необходимо исследовать процессы, протекающие в нефтяной системе, а также поведение компонентов нефтяной дисперсной системы.

Наряду с другими высокомолекулярными компонентами нефти, асфальтены значительно влияют на ее структурно-реологические свойства [2]. В тяжелых высокосмолистых нефтях, а также в остаточных нефтепродуктах, асфальтены находятся в коллоидном состоянии. В этих коллоидных системах асфальтены являются дисперсной фазой, а масла и смолы – дисперсионной средой. Состояние таких коллоидных систем зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются концентрация асфальтенов, количественное соотношение углеводородов и смол в системе, химическая природа и молекулярная масса углеводородов и смол, а также молекулярная масса и химическая природа самих асфальтенов [3-9].

В последние несколько десятилетий исследуется возможность применения кавитационных технологий для решения проблем нефтяной промышленности [1, 10-12]. Что касается асфальтенов, как компонента нефти, то ультразвуковая обработка оказывает различное влияние на их структуру. Результат зависит от времени обработки, физических параметров ультразвука, температуры и концентрации раствора. В работах [13, 14] отмечается, что в нефтяных системах под действием ультразвука уменьшается размер асфальтеновых кластеров. Отмечено, что после 10 мин акустического воздействия наблюдалась тенденция к снижению содержания асфальтенов в осадке. Уменьшение количества асфальтенов в осадках авторы связывают с увеличением степени дисперсности агрегатов асфальтенов после обработки нефти и, следовательно, повышением их седиментационной устойчивости в дисперсионной среде [15].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали асфальтены, выделенные из нефти «холодным» методом Гольде. Полученные асфальтены растворяли в толуоле (концентрации 0,02 и 0,7 г/л).

Ультразвуковую обработку (УЗО) растворов асфальтенов проводили на установке *УЗДН 2Т* при интенсивности поля 18 Вт/см² на резонансной частоте 22 кГц в течение 5-15 мин при температуре 20 °С. Для исследования влияния УЗО на структурные характеристики, асфальтены повторно высаживали гексаном.

Дисперсный состав частиц асфальтенов до и после УЗО исследовали с использованием оптического микроскопа AXIO LAB.A1 Carl Zeiss в проходящем свете. Сразу после обработки брали пробу раствора и помещали на предметное стекло. В каплю толуольного раствора вносили избыток гексана. Определяли размер частиц после испарения смеси растворитель-осадитель и проводили их дисперсионный анализ [16]. На основании интегральных кривых построены дифференциальные кривые распределения по размерам частиц.

Агрегативную и седиментационную устойчивость асфальтенов в смешанном растворителе исследовали с использованием спектрофотометра UNICO 2800 при температуре 20 °С [17, 18]. Асфальтены растворяли в толуоле (0,02 г/л), обрабатывали ультразвуком, а затем дозировали гептан таким образом, чтобы в смешанном растворителе соотношение толуол:гептан составляло 3:5 (% об.). Раствор помещали в кварцевую кювету толщиной 10 мм и измеряли оптическую плотность раствора на длине волны 610 нм в течение 4 ч.

Проведен структурно-групповой анализ исследуемых асфальтенов на основе данных элементного анализа, ПМР-спектроскопии и значений молекулярной массы [19]. Элементный анализ асфальтенов проводили на CHNS – анализаторе Vario el cube (Германия) [20]. Молекулярную массу молекул асфальтенов определяли криоскопическим методом в нафталине на приборе «Крион» (разработка ИХН СО РАН). Анализ распределения протонов в асфальтенах до и после УЗО проводили согласно спектрам, полученным на ¹H ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE III HD 400 фирмы Bruker (Германия). Спектры записывали в растворах CDCl₃, химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Площади областей H_{ar}, H_α, H_β, H_γ, пропорциональные количеству протонов, дающих эти сигналы, определяли по значениям интегральной кривой полученного спектра [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы асфальтенов в толуоле концентрацией 0,7% мас. обрабатывали в ультразвуковом поле при температуре бани 20 °С в течение 5-15 мин. Асфальтены высаживали гексаном и исследовали с использованием метода микроскопии (рис. 1, 2). Исходный образец представлен, в основном, частицами диаметром до 6 мкм с максимумом распределения, приходящимся на 2,5 мкм. После УЗО частицы асфальтенов диспергируют, максимум распределения сдвигается в область 1,5 мкм и не зависит от времени обработки. После обработки растворы образцов релаксировали 1 ч. Как видно из рис. 2 (кр. 3), в релаксирующем образце, который обрабатывали 10 мин, распределение частиц по размерам имеет ярко выраженный бимодальный характер: основной максимум по-прежнему приходится на 1,5 мкм, но его ширина существенно возрастает, и присутствуют крупные частицы 20-22 мкм.

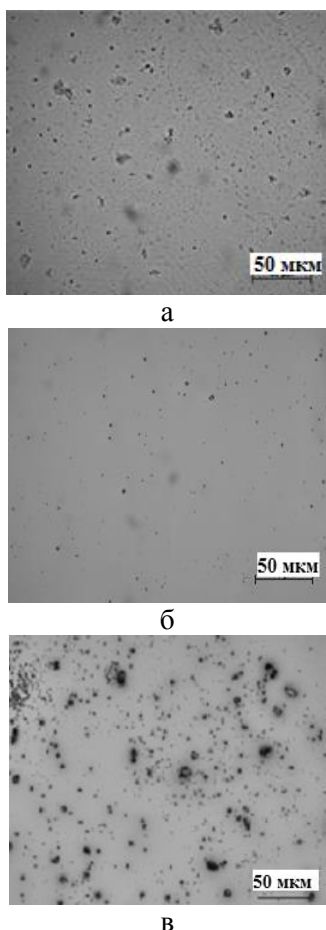


Рис. 1. Микрофотографии частиц асфальтенов: а – исходный, б – после 10 мин УЗО, в – после 10 мин УЗО и релаксации в течение 1 ч

Fig. 1. Micrographs of asphaltene particles: а - initial, б - after 10 min of the UST, в - after 10 min of the UST and relaxation for 1 h

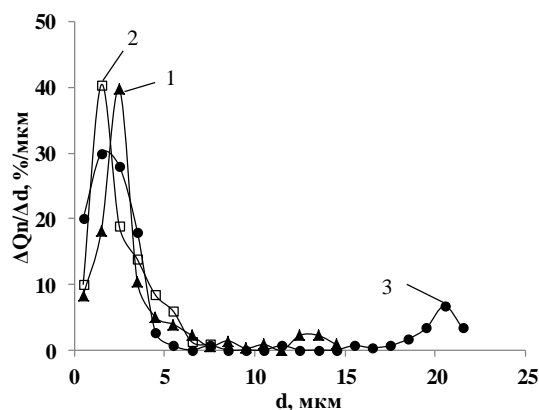


Рис. 2. Дифференциальные кривые численного распределения частиц асфальтенов по размерам ($\Delta Q_n/\Delta d$ – численная доля, d – диаметр): 1 – исходный раствор, 2 – 10 мин УЗО, 3 – 10 мин УЗО и релаксация в течение 1 ч

Fig. 2. Differential curves of the numerical distribution of asphaltene particles on size ($\Delta Q_n/\Delta d$ - numerical fraction, d - diameter): 1 - initial solution, 2 - 10 min UST, 3 - 10 min UST and relaxation for 1 h

На основе данных ПМР-спектроскопии, элементного анализа и значений молекулярной массы асфальтенов проведен структурно-групповой анализ, на основании которого можно рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул высокомолекулярных соединений нефти. Такое распределение дает информацию о строении молекул, составе и количестве различных структурных групп. Обозначения структурных параметров в данной работе идентичны применявшимся в работе [20]. Структурно-групповые характеристики асфальтенов до и после обработки приведены в таблице. Согласно табличным данным, после УЗО раствора асфальтенов в течение 10 мин снижается их средняя молекулярная масса (в 1,6 раза), содержание гетероатомов в средней молекуле и водородонасыщенность (Н/С).

Число структурных блоков (m_a) средней молекулы исходных и обработанных асфальтенов составляет 4,92 и 3,40 соответственно. После УЗО наиболее существенно, на фоне более слабого изменения ароматических колец (K_a^*), снижается общая цикличность структурных блоков (K_o^*) и нафтеновых (K_n^*) циклов в общем кольцевом составе «средних молекул» нефтяных асфальтенов.

Значительные изменения в молекулярных характеристиках асфальтенов после УЗО могут сказаться на их агрегативной и седиментационной устойчивости в растворах. Процессы агрегирования и седиментации асфальтенов исследовали, измеряя оптическую плотность раствора в толуоле с концентрацией 0,02 г/л, в который вносили гептан. Смешанный растворитель имел состав толуол:гептан = 3:5.

Таблица
Общие характеристики и средние структурные параметры асфальтенов
Table. General characteristics and average structural parameters of the asphaltenes

Показатели		Исходные асфальтены	Асфальтены после 10 мин УЗО
Средняя молекулярная масса, а. е. м.		2716	1672
Элементный состав, % мас.	C	83,68	81,2
	H	7,80	7,52
	N	1,21	1,32
	S	2,20	2,42
	O	5,11	7,54
Вычисляемые величины			
Число атомов в средней молекуле	C	189,40	113,14
	H	210,17	124,74
	N	2,35	1,58
	S	1,87	1,26
	O	8,67	7,88
	H/C	1,11	1,10
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C _а	75,14	48,28
	C _н	105,42	55,07
	C _п	8,84	9,79
	C _α	26,36	14,64
	C _γ	8,84	6,77
Кольцевой состав	K _о	45,44	25,40
	K _а	18,69	12,13
	K _н	26,75	13,27
Распределение атомов углерода, %	f _а	39,67	42,67
	f _н	55,66	48,67
	f _п	4,67	8,66
Число блоков в молекуле	m _а	4,92	3,40
Параметры средних структурных блоков	K _о *	9,24	7,48
	K _а *	3,80	3,57
	K _н *	5,44	3,91
	C*	38,53	33,32
	C _п *	1,80	2,88
	C _α *	5,36	4,31
C _γ *	1,80	1,99	

Зависимости оптической плотности от времени для исследуемых систем представлены на рис. 3. На начальном этапе, как в исходной, так и в обработанных системах, наблюдается увеличение оптической плотности в результате формирования твердой фазы, обусловленной агрегированием диспергированных частиц асфальтенов. В точке максимума оптической плотности размеры частиц достигают предельного значения, при котором они могут находиться во взвешенном состоянии в растворе. При более длительном времени экспозиции коагулирующие частицы седиментируют, и оптическая плотность снижается. Время, в течение ко-

торого выделяется твердая фаза, зависит от времени обработки толуольного раствора.

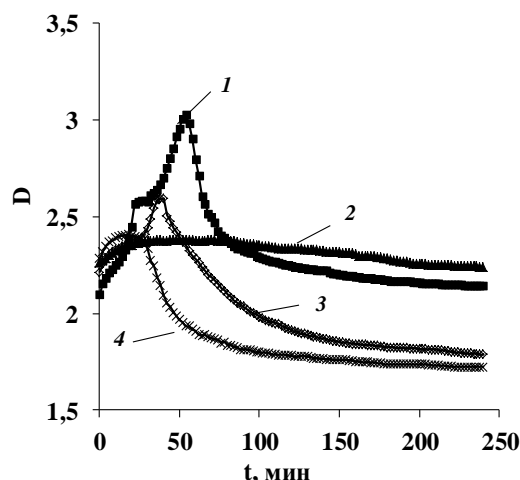


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов (D) асфальтенов от времени (t): 1 – исходный раствор, 2 – 5 мин УЗО, 3 – 10 мин УЗО, 4 – 15 мин УЗО

Fig. 3. The dependence of the optical density of the solutions (D) of asphaltenes on time (t): 1 - initial solution, 2 - 5 min UST, 3 - 10 min UST, 4 - 15 min UST

Для исходного раствора асфальтенов наблюдается два пика оптической плотности. Через 22 мин наблюдается небольшое плечо, а затем, после короткого плато, оптическая плотность вновь растет и достигает значения 3,00 на 54 мин. После седиментации частиц асфальтенов значения оптической плотности стабилизируются.

Для обработанных систем начальная оптическая плотность выше. Частицы асфальтенов обработанного в течение 5 мин раствора агрегируют, но остаются устойчивыми в течение всего времени исследования. После 10 мин обработки оптическая плотность постепенно растет и достигает максимального значения через 40 мин, после чего снижается до точки равновесия. Для системы, обработанной в течение 15 мин, наблюдается максимальная исходная оптическая плотность по сравнению с другими образцами, а максимум достигается уже через 28 мин. Минимальные значения оптической плотности этого образца после выхода на плато обусловлены, по-видимому, большей скоростью релаксации возбужденной системы, стремящейся к минимальным значениям поверхностной энергии.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют о значительном изменении структуры асфальтеновых частиц после ультразвуковой обработки: снижается молекулярная масса и число блоков в молекуле, изменяется кольцевой состав средней молекулы.

Дисперсность частиц асфальтенов после ультразвуковой обработки раствора в толуоле повышается, максимум распределения частиц по размерам сдвигается в область частиц меньшего диаметра и не зависит от времени обработки. После ультразвукового воздействия растворы асфальтенов релаксировали 1 ч, в течение которого образовались крупные агрегаты размером до 22 мкм.

Растворы асфальтенов в толуоле, обработанные ультразвуком, отличаются меньшей агрега-

тивной и седиментационной устойчивостью, обусловленной стремлением возбужденной системы к минимальным значениям поверхностной энергии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХ СО РАН. Номер государственной регистрации АААА-А17-117030310198-4.

The work was performed in the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS (project No. АААА-А17-117030310198-4).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Balasubrahmanyam A.** Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry. *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 42. P. 493-507. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.12.010.
2. **Галимова Г.А., Юсупова Д.А., Ибрагимова И.Р., Якупов Т.Н.** Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем. *Вестн. технол. ун-та.* 2015. Т. 18. № 20. С. 60-64.
3. **Sjoblom J., Simon S., Xu Zh.** Model Molecules Mimicking Asphaltenes. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 218. P. 1-16. DOI: 10.1016/j.cis.2015.01.002.
4. **Pan Y.H., Liao Y.H., Sun Y.G.** The characteristics of bound biomarkers released from asphaltenes in a sequence of naturally biodegraded oils. *Org. Geochem.* 2017. V. 111. P. 56-66. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.06.007.
5. **Wang W.G., Taylor C., Hu H., Humphries K.L., Jaini A, Kitimet M., Scott T., Stewart Z., Ulep K.J, Houck S., Luxon A., Zhang B.Y., Miller B., Parish C.A., Pomerantz A.E., Mullins O.C., Zare R.N.** Nanoaggregates of diverse asphaltenes by mass spectrometry and molecular dynamics. *Energy and Fuels.* 2017. V. 31. N 9. P. 9140-9151. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01420.
6. **Zuo J.Y., Pan S., Wang K., Mullins O.C., Dumont H., Chen L., Mishra V., Canas J.** Analysis of asphaltene instability using diffusive and thermodynamic models during gas charges into oil reservoirs. *Energy and Fuels.* 2017. V. 31. N 4. P. 3717-3728. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03305.
7. **Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К.** Изменение состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения. *Химия в интересах устойчив. развития.* 2018. Т. 26. № 2. С. 225-230. DOI: 10.15372/KhUR20180214.
8. **Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.** Асфальтеновые нанокolloиды. Структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем. *Усп. химии.* 2011. Т. 80. № 10. С. 1034-1050
9. **Shkalikov N.V., Vasil'ev S.G., Skirda V.D.** Peculiarities of asphaltene precipitation in n-alkane-oil systems. *Colloid J.* 2010. V. 72. N 1. P. 133-140.
10. **Guoxiang Ye., Xiaoping Lu., Pingfang H., Fei P., Yanru W.** Application of ultrasound on crude oil pretreatment. *Chem. Eng. Proc.* 2008. N 47. P. 2346-2350.

REFERENCES

1. **Balasubrahmanyam A.** Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry. *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 42. P. 493-507. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.12.010.
2. **Galimova G.A., Yusupova D.A., Ibragimova I.R., Yakupov T.N.** Composition, properties, structure and fractions of asphaltenes in oil disperse systems. *Vestn. Tekhnol. Un-ta.* 2015. V. 18. N 20. P. 60-64 (in Russian).
3. **Sjoblom J., Simon S., Xu Zh.** Model Molecules Mimicking Asphaltenes. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 218. P. 1-16. DOI: 10.1016/j.cis.2015.01.002.
4. **Pan Y.H., Liao Y.H., Sun Y.G.** The characteristics of bound biomarkers released from asphaltenes in a sequence of naturally biodegraded oils. *Org. Geochem.* 2017. V. 111. P. 56-66. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.06.007.
5. **Wang W.G., Taylor C., Hu H., Humphries K.L., Jaini A, Kitimet M., Scott T., Stewart Z., Ulep K.J, Houck S., Luxon A., Zhang B.Y., Miller B., Parish C.A., Pomerantz A.E., Mullins O.C., Zare R.N.** Nanoaggregates of diverse asphaltenes by mass spectrometry and molecular dynamics. *Energy and Fuels.* 2017. V. 31. N 9. P. 9140-9151. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01420.
6. **Zuo J.Y., Pan S., Wang K., Mullins O.C., Dumont H., Chen L., Mishra V., Canas J.** Analysis of asphaltene instability using diffusive and thermodynamic models during gas charges into oil reservoirs. *Energy and Fuels.* 2017. V. 31. N 4. P. 3717-3728. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03305.
7. **Korneev D. S., Pevneva G.S., Golovko A.K.** Changes in the composition and structure of asphaltenes in the oil of the Usinsk field in the process of sequential stepwise thermal decomposition. *Khimiya Interesakh Ustoych. Razvitiya.* 2018. V. 26. N 2. P. 225-230 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR20180214.
8. **Ganeyeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.** Asphaltene nanocolloids. Structure, phase transformations, the effect on the properties of oil systems. *Usp. Khim.* 2011. V. 80. N 10. P. 1034-1050 (in Russian).
9. **Shkalikov N.V., Vasil'ev S.G., Skirda V.D.** Peculiarities of asphaltene precipitation in n-alkane-oil systems. *Colloid J.* 2010. V. 72. N 1. P. 133-140.
10. **Guoxiang Ye., Xiaoping Lu., Pingfang H., Fei P., Yanru W.** Application of ultrasound on crude oil pretreatment. *Chem. Eng. Proc.* 2008. N 47. P. 2346-2350.

11. **Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V.** Development of ultrasonic equipment and technology for well stimulation and enhanced oil recovery. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2015. N 125. P. 201-208.
12. **Wang Zhenjun, Yuanming Xu, Bajracharya, Suman B.** Research status and development Trend of ultrasonic Oil Production in China. *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 26. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.01.014.
13. **Shedid A.** An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltene deposition. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2004. V. 42. P. 57-70.
14. **Najafi I., Amani M.** Asphaltene flocculation inhibition with ultrasonic wave radiation: a detailed experimental study of the governing mechanisms. *Adv. Petrol. Explorat. Develop.* 2011. V. 2. P. 32-36.
15. **Ануфриев Р.В., Волкова Г.И.** Влияние ультразвука на структурно-механические свойства нефтей и процесс осадкообразования. *Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2016. Т. 327. № 10. С. 50-58.
16. **Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В.** Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2012. 52 с.
17. **Курьяков В.Н.** Исследование воздействия ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в модельных системах. *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика.* 2013. № 2(8). С. 1-5.
18. **Петрова Л.М., Борисов Д.Н., Зайдуллин И.М., Аббакумова Н.А.** Изучение динамики осаждения асфальтенов в системе н-гептан/толуол. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2011. № 10. С. 148-151.
19. **Головко А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д.** Высокмолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. *Геология и геофизика.* 2012. Т. 53. № 12. С. 1786-1795.
20. **Абрютина Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А.** Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие. Л.: Недра. 1984. 431 с.
21. **Огородников В.Д.** ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей. В сб. «Инструментальные методы исследования нефти». Новосибирск: Наука. 1987. С. 49-67.
11. **Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V.** Development of ultrasonic equipment and technology for well stimulation and enhanced oil recovery. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2015. N 125. P. 201-208.
12. **Wang Zhenjun, Yuanming Xu, Bajracharya, Suman B.** Research status and development Trend of ultrasonic Oil Production in China. *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 26. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.01.014.
13. **Shedid A.** An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltene deposition. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2004. V. 42. P. 57-70.
14. **Najafi I., Amani M.** Asphaltene flocculation inhibition with ultrasonic wave radiation: a detailed experimental study of the governing mechanisms. *Adv. Petrol. Explorat. Develop.* 2011. V. 2. P. 32-36.
15. **Anufriev R.V., Volkova G.I.** The effect of ultrasound on the structural and mechanical properties of oils and the process of precipitation. *Izv. Tomsk. Polytech. Un-ta. Inzhiniring georesursov.* 2016. V. 327. N 10. P. 50-58 (in Russian).
16. **Gavrilova N.N., Nazarov V.V., Yarovaya O.V.** Microscopic methods for determining the particle size of dispersed materials: ucheb. posobie. M.: RXTU im. D. I. Mendeleeva. 2012. 52 p. (in Russian).
17. **Kuryakov V.N.** Investigation of the effect of ultrasonic dispersion on the kinetics of aggregation of asphaltene in model systems. *Georesursy, geoenergetika, geopolitika.* 2013. N 2(8). P. 1-5 (in Russian).
18. **Petrova L. M. Borisov D.N., Zaiyullin I.M., Abbakumova N.A.** Studying the dynamics of asphaltene precipitation in the n-heptane / toluene system. *Vestn. Kazan. Technol. Un-ta.* 2011. N 10. P. 148-151 (in Russian).
19. **Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D.** High-molecular heteroatomic components of the oils of the Timan-Pechora oil and gas basin. *Geolog. Geofiz.* 2012. V. 53. N 12. P. 1786-1795 (in Russian).
20. **Abryutina N.N., Abushayeva V.V., Arefyev O.A.** Modern methods of oil research: a reference manual. L.: Nedra. 1984. 431 p. (in Russian).
Ogorodnikov V.D. NMR spectroscopy as a method for studying the chemical composition of oils. Sb. «Instrumental'ny'e metody' issledovaniya nef'ti». Novosibirsk: Nauka. 1987. P. 49-67 (in Russian).

Поступила в редакцию 06.03.2019
Принята к опубликованию 13.11.2019

Received 06.03.2019
Accepted 13.11.2019