# ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ И ПРИРОДНЫХ НЕФТЯХ

Е.Е. Городецкий, В.Н. Курьяков, И.К. Юдин, В.А. Дешабо, В.И. Косов, Д.И. Юдин ИПНГ РАН

## Введение

Проблема моделирования нефтей с целью описания их физико-химических свойств является чрезвычайно сложной задачей не только из-за исключительного разнообразия компонентного состава этого класса углеводородных систем, но и из-за возможности резкого изменения этих свойств при незначительных изменениях состава. Такие изменения всегда обусловлены различными фазовыми переходами, которые могут иметь место даже при незначительных изменениях внешних условий, неизбежно происходящих при добыче и транспортировке нефти. Одним из таких фазовых переходов является потеря устойчивости нефти по отношению к выпадению тяжелых фракций, состоящих, главным образом, из смол, асфальтенов и парафинов. В окрестности точек потери устойчивости нефть может рассматриваться как коллоидный раствор, углеводородные компоненты которого представляют собой дисперсионную среду с растворенными в ней дисперсными частицами асфальтенов. Устойчивость системы определяется, в основном, составом сольватной оболочки, окружающей асфальтеновые нанокомплексы. При изменении компонентного состава дисперсионной среды или под воздействием других внешних факторов, например температуры или давления, меняется состав сольватной оболочки. Это, в свою очередь, может приводить к изменению средних размеров агрегатов, а в более сложных случаях – к образованию в системе тех или иных пространственных надмолекулярных структур. Возникновение таких структур всегда сопровождается значительным изменением свойств нефти. В других случаях изменение состава нефти приводит к потере устойчивости асфальтеновых агрегатов, которая сопровождается их резким ростом и, в конечном счете, их выпадением из раствора в виде жидкого или твердого осадка.

Данный этап работы посвящен исследованию устойчивости модельных растворов асфальтенов, полученных из нефтей Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения (Республика Татарстан) и предоставленных нам Институтом органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Основной целью работы было выяснение условий стабилизации указанных растворов.

#### Метод измерений

B качестве основного экспериментального метода использовался метод динамического (фотонная корреляционная спектроскопия). рассеяния света Непосредственно измеряемыми величинами были интенсивность света, рассеянного флуктуациями концентрации асфальтенов В жидком растворе, И временная флуктуаций, определяющая функция этих корреляционная спектральный состав рассеянного света. Следует заметить, что техника, используемая в данной работе, не позволяет измерять корреляционную функцию в случае, когда размер асфальтеновых комплексов оказывается меньше нескольких десятков нанометров. Соответственно, раствор, в котором корреляционные функции отсутствуют, мы условно будем считать молекулярным.

#### Исследованные образцы

Основной массив измерений был проведен на образце асфальтенов, выделенном стандартным способом (сорокакратное разбавление нефти осадителем (петролейным эфиром) и последующая фильтрация) из нефти Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения (Татарстан) и предоставленный нам Институтом органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Ниже для удобства будем называть его – «образец №1».

Очевидно, что указанный образец представляет собой достаточно широкую смесь веществ, объединенных одним общим признаком: их низкой растворимостью в петролейном эфире. Однако количественно степень растворимости различных компонентов, составляющих эту смесь, может существенно отличаться друг от друга. С целью выяснения физических свойств различных асфальтенов, входящих в образец №1, были проведены дополнительные измерения на трех фракциях, полученных из этого образца.

Фракционирование проводилось следующим методом: образец №1 растворялся в толуоле с концентрацией, приблизительно равной 35,7 г/л. Затем в этот раствор добавлялся осадитель (петролейный эфир) в количестве 65 весовых процентов. Часть

асфальтенов при этом выпадала в осадок. Затем раствор отфильтровывался и высушивался. Полученные таким образом асфальтены представляли фракцию I.

К оставшемуся после фильтрации раствору опять добавляли осадитель, доводя его концентрацию до 82%. Это вновь приводило к появлению осадка. Оставшийся на фильтре после фильтрации раствора твердый осадок представлял собой фракцию II.

Наконец, раствор, получившийся после этой последней фильтрации, выпаривали. Оставшийся после выпаривания твердый осадок представлял собой фракцию III.

Выход фракций составлял: для фракции I – 47,4%; для фракции II – 34,9%; для фракции III – 17,7% (рис. 1).



Рис. 1. Процентный выход асфальтеновых фракций в зависимости от количества добавленного осадителя

Непосредственно для измерений использовались растворы каждого из четырех образцов, полученных описанным выше способом, в толуоле с концентрацией асфальтенов 0.1 и 1 г/л. Объем всех образцов был около 7 мл. Образцы с концентрацией 0.1 г/л представляли собой прозрачный раствор, позволяющий проводить измерения интенсивности рассеянного света и его спектральный состав под углом 90 градусов. Растворы с концентрацией 1 г/л были непрозрачны и допускали измерения только обратного рассеяния.

#### Результаты измерений

# 1. Раствор толуол – асфальтены

Как известно, асфальтены – это фракция нефти, растворимая в толуоле (более широко – в ароматике) и нерастворимая в нормальных алканах. Однако представлялось интересным определить степень растворимости асфальтенов в толуоле. С этой целью был

приготовлен соответствующий раствор с концентрацией асфальтенов в толуоле 18 г/л. В образце наблюдались корреляционные функции с довольно широким спектром времен корреляции, что эквивалентно присутствию в системе частиц различного размера. Функция распределения частиц по размерам, полученная из обработки данных по динамическому рассеянию света, имеет вид, представленный на рис. 2.



Рис. 2. Распределения частиц по размерам в образце с концентрацией асфальтенов в толуоле 18 г/л

Учитывая, что вдоль горизонтальной оси размеры частиц отложены в логарифмическом масштабе, можно утверждать, что асфальтены в этом растворе существуют в виде агрегатов с чрезвычайно широкой функцией распределения числа агрегатов от их размера.

Вид этого образца под микроскопом представлен на рис. 3.



Рис. 3. Микрофотография образца с концентрацией асфальтенов в толуоле 18 г/л

С целью определить область устойчивости наблюдающихся агрегатов этот образец разбавлялся толуолом. При концентрации асфальтенов 2.2 г/л КФ исчезли. Нагрев образца до 65  $^{0}$ С не приводил к изменению интенсивности рассеяния света, а также к появлению каких-либо корреляционных функций.

#### 2. Раствор толуол – гептан – асфальтены

Основной задачей настоящего раздела было выяснение факторов стабилизации растворов асфальтенов в углеводородных флюидах в природных условиях. Наиболее существенным фактором, определяющим поведение таких растворов, является их состав и, прежде всего, наличие в них смол – веществ, занимающих промежуточное положение между углеводородными компонентами раствора и асфальтенами. Так же как и асфальтены, смолы обладают довольно высоким дипольным моментом и, соответственно, высокой адсорбционной способностью по отношению к асфальтенам. Несмотря на часто встречающиеся в литературе утверждения об определяющей для свойств нефтяных систем роли смол, экспериментальные данные, количественно характеризующие эту роль, практически отсутствуют.

В настоящем разделе экспериментально изучено влияние смол на устойчивость раствора асфальтенов в смеси толуол – гептан. Измерения были организованы следующим образом. Раствор асфальтенов (образец №1) в толуоле с концентрацией 0.1 г/л был разделен на четыре части. В каждую из трех получившихся частей добавлялись смолы с концентрацией 0.2, 0.6 и 1 г/л. В оставшейся четвертой части смолы отсутствовали. Во всех случаях измерялась кинетика роста асфальтеновых агрегатов в каждом из полученных растворов при добавлении заданного количества осадителя (гептана).

## а) Образец толуол – гептан – асфальтены. Концентрация смол равна нулю

Кинетика агрегации в данном образце измерялась при концентрациях осадителя 57, 60, 63, 66, 73, 78 и 85 весовых процентов. Результаты соответствующих измерений приведены на рис. 4.







Рис. 5. Кинетика агрегации в образце без смол при концентрациях гептана 73, 78 и 85 весовых процентов

Из приведенного рисунка видно, что во всех случаях имеет место диффузионнолимитированная агрегация. При этом скорость агрегации при относительно низких концентрациях гептана довольно быстро нарастает с увеличением концентрации гептана. Однако при концентрациях гептана, представленных на рис. 5, скорость агрегации оказывается слабо зависящей от концентрации гептана. На рис. 6 и 7 кривые зависимости размеров агрегатов от времени представлены в двойном логарифмическом масштабе. Близость экспериментальных зависимостей в двойном логарифмическом масштабе к линейным функциям однозначно указывает на то, что размер агрегатов степенным образом зависит от времени. Параллельность соответствующих экспериментальных кривых означает, что показатель степени во всех представленных на рисунке случаях одинаков.









Другими словами, зависимость среднего размера агрегата от времени имеет вид:  $R(t) = At^{\alpha}$ . Показатель степени  $\alpha$  во всех случаях приблизительно одинаков и равен  $\alpha = 0.36 \pm 0.04$ . Зависимость размерной амплитуды A от концентрации гептана имеет вид:



Рис. 8. Зависимость размерной амплитуды А от концентрации гептана

Характерным для приведенной на рис. 8 зависимости амплитуды A от концентрации гептана является наличие участка, близкого к линейному, и последующий выход на насыщение.

Для качественного объяснения указанного эффекта представим амплитуду A в виде  $A = R_0 / \tau_D^{\alpha}$ . Масштабные множители  $R_0$  и  $\tau_D$  имеют смысл характерного затравочного размера и характерного времени диффузии асфальтеновых наноагрегатов соответственно. Полагая, что масштабный множитель  $R_0$  во всех выше приведенных на рисунках случаях один и тот же, легко найти функциональную зависимость характерного диффузионного времени  $\tau_D$  от концентрации гептана. Соответствующий результат приведен на рис. 9. Конкретные значения времен  $\tau_D$  получены для случая  $R_0 = 10 nm$ .



Рис. 9. Зависимость характерного диффузионного времени  $au_D$  от концентрации гептана

Экспоненциальная зависимость характерного времени диффузии наноагрегатов асфальтенов от концентрации гептана при фиксированном  $R_0$  приводит к насыщению скорости агрегации в области высоких гептановых концентраций (рис. 10).



Рис.10. Скорость роста наноагрегатов асфальтенов

Определим пороговую концентрацию осадителя как концентрацию, при которой в растворе с заданным количеством асфальтенов наблюдается начало их агрегации. Очевидно, что экспериментально определенное значение пороговой концентрации зависит от используемой экспериментальной техники и методики проведения измерений. В данной работе пороговая концентрация гептана определяется как точка пересечения прямой, соответствующей линейному участку на рис. 8 и 10, с линией A = 0. Для экспериментальных данных, представленных на рис. 8 и 10, пороговая концентрация, определенная указанным выше способом, равна 48 весовых процентов.

#### b) Раствор толуол – гептан – асфальтены. Влияние смол

С целью изучения влияния смол на устойчивость углеводородных флюидов по отношению к выпадению тяжелых фракций измерялась кинетика агрегации асфальтенов (образец №1) в смеси толуол – гептан при трех различных концентрациях смол: 0.2, 0.6 и 1 г/л. Концентрация асфальтенов во всех случаях была равна 0.1 г/л. Для удобства сравнения результатов измерений кинетика роста агрегатов измерялась при концентрациях гептана, равных 60, 65, 70, 75 и 80 весовым процентам. Во всех случаях наблюдалась та же, что и в отсутствие смол, степенная зависимость радиуса агрегатов от времени:

 $R(t) = At^{\alpha}$ 

На рис. 11а и 11b приведены для иллюстрации результаты измерения зависимости радиуса асфальтеновых агрегатов и интенсивности светорассеяния от времени в растворах, содержащих различное количество смол при фиксированной (70 весовых процентов) концентрации гептана. Для концентраций гептана 60, 65, 75 и 80 весовых процентов соответствующие зависимости имеют совершенно аналогичный вид. Найденный непосредственно из фита показатель степенной зависимости  $\alpha$  практически совпал с показателем степени в отсутствие смол, т.е. оказался равен  $0.36 \pm 0.04$ . Амплитуда A и интенсивность светорассеяния заметно падают с ростом концентрации смол. Другими словами, при увеличении концентрации смол уменьшаются как скорость роста агрегатов, так и их количество и, соответственно, масса выпадающих в осадок асфальтенов.









Переписывая выражение для временной зависимости радиуса агрегатов в виде  $R(t) = At^{0.36} = R_0 (t/\tau_D)^{0.36}$ , найдем из данных, приведенных на рис. 11а, что характерное диффузионное время  $\tau_D$  в этом случае прямо пропорционально количеству смол (рис. 12).



Рис. 12. Зависимость характерного диффузионного времени  $au_D$  от концентрации смол в образце

Соответственно, зависимость амплитуды A от массы смол в растворе имеет вид  $A = A_0/(1+b*m_{\text{resines}})^{0.36}$ . Для данных, представленных на рис. 11а, значения констант  $A_0$  и b оказались равны  $A_0 = 170.97$ , b = 5.82. Экспериментально определенные значения амплитуд и кривая, полученная из фита этих экспериментальных данных, приведены на рис.13 а.



Рис.13а. Зависимость амплитуды A<sub>0</sub> от концентрации смол в образце



Рис.13b. Зависимость амплитуды *A* от концентрации смол для образцов с концентрациями гептана 65, 70, 75 и 80 весовых процентов

На рис. 13b приведена зависимость амплитуды A в выражении  $R(t) = At^{0.36}$  от концентрации смол для четырех образцов с концентрациями гептана 65, 70, 75 и 80

весовых процентов. Из рисунка видно, что эффект смол тем выше, чем меньше концентрация гептана.

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что в области неустойчивости углеводородных растворов по отношению к выпадению тяжелых фракций добавление смол приводит к существенному замедлению реакции агрегации и уменьшению массы выпадающих асфальтенов.

Наряду с вопросом о влиянии смол на скорость роста агрегатов, важным является пороговой концентрации гептана от концентрации смол. вопрос о зависимости Определение пороговой концентрации, вообще говоря, является самостоятельной проблемой. Выше отмечалось, что экспериментально определенное значение пороговой концентрации зависит от используемой экспериментальной техники и методики проведения измерений. В частности, для пороговой концентрации системы толуол асфальтены с концентрацией последних 0.1 г/л, определенной титрованием раствора гептаном, было получено значение 63 весовых процента. При единовременном добавлении гептана пороговая концентрация оказалась равной 52 весовым процентам. В концентрация, то же самое время пороговая определенная экстраполяцией прямолинейного участка кривой зависимости амплитуды временного роста агрегатов на ее нулевое значение, оказалась равной 48 весовым процентам. Именно этот метод, дающий минимальное значение пороговой концентрации, и будет использоваться в дальнейшем для оценки эффективности действия того или иного ингибитора и, в частности, смол.

Результаты измерения временной зависимости размеров агрегатов в образцах с различным содержанием смол приведены на рис. 14. Для заданного количества смол в растворе кинетика агрегации измерялась для нескольких концентраций гептана, значения которых приведены на рисунках.



Рис. 14. Кинетика агрегации при фиксированных концентрациях смол и различной концентрации гептана

Выше отмечалось, что близость экспериментальных зависимостей в двойном логарифмическом масштабе к линейным функциям однозначно указывает на то, что размер агрегатов степенным образом зависит от времени. Другими словами, так же как и во всех случаях, рассмотренных выше,  $R(t) = At^{\alpha}$ . Параллельность соответствующих экспериментальных кривых означает, что показатель степени во всех представленных на рисунке случаях одинаков. Обработка кривых, представленных на рис. 14, позволяет утверждать, что показатель степени  $\alpha$  так же, как и в случаях, представленных на рис. 6, 7 и 11, равен  $\alpha = 0.36 \pm 0.04$ . При заданной концентрации смол амплитуда A, определяющая скорость роста агрегатов, тем больше, чем выше концентрация гептана. Экспериментальные данные для амплитуды A, полученные непосредственно из обработки кривых, представленных на рис. 14, приведены на рис. 15



Рис. 15. Зависимость амплитуды А от концентрации гептана

Сплошные *S*-образные кривые на этом рисунке, так же как и на рис. 7, получены после представления амплитуды *A* в виде  $A = R_0 / \tau_D^{\alpha}$  и последующей обработки получающихся кривых зависимостей  $\tau_D$  от концентрации гептана (рис. 16).



Рис. 16. Зависимости  $\tau_D$  от концентрации гептана при различном содержании смол в образце

Из рис. 16 видно, что характерные диффузионные времена  $\tau_D$  экспоненциальным образом зависят от концентрации гептана и могут быть представлены в виде:

$$\tau_{D}^{(i)} = \tau_{D}^{(0,i)} \left\{ 1 + \exp\left[ \left( x_{0i} - x \right) / \Delta x_{i} \right] \right\}$$

Параметры  $\tau_D^{(0,i)}$ ,  $x_{0i}$  и  $\Delta x_i$  зависят от количества смол в растворе. Значения этих величин, определенные при фиксированном значении  $R_0 = 10 \, \mu M$ , приведены в табл. 1.

Таблица 1

Смолы, г/л	$ au_{\scriptscriptstyle D}^{(0,i)}$ , минута	$x_{0i}$ , % весовые	$\Delta x_i$ , % весовые
0	1.59 10 <sup>-4</sup>	0.678	0.036
0.2	3.5 10 <sup>-4</sup>	0.712	0.040
0.6	3.9 10 <sup>-4</sup>	0.746	0.0416
1	4.4 10 <sup>-4</sup>	0.765	0.043

Результаты определения пороговой концентрации гептана, определяющей начало процесса агрегации в растворах с различным содержанием смол, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Смолы, г/л	Пороговая	
	концентрация	
0	48%	
0.2	51%	
0.6	54%	
1	54%	

Таким образом, при концентрации асфальтенов 0.1 г/л смолы

- существенно снижают скорость агрегирования;
- снижают пороговую концентрацию гептана;
- эффект смол тем значительнее, чем ниже концентрация гептана.

# 3. Кинетика агрегации в растворах толуол – гептан – асфальтеновые фракции

В растворах асфальтеновых фракций измерялась кинетика роста агрегатов только для фракций I и II. В растворе наиболее легкой фракции III агрегаты не наблюдались вплоть до концентраций гептана порядка 95 весовых процентов.

Во фракциях I и II кинетика агрегации измерялась при концентрациях асфальтенов 0.1 и 1 г/л. При этом в растворе с низкой концентрацией асфальтенов пороговые концентрации, определенные методом титрования, оказались равными

Фракция I – 74%, Фракция II – 80%.

В отличие от образца, состоящего из смеси фракций, скорость агрегации при превышении концентрации гептана над пороговой практически не менялась. Следует подчеркнуть, что в смеси фракций скорость агрегации оказалась выше, чем в каждой из индивидуальных фракций.

Результаты измерения скорости агрегации во фракциях I и II при концентрации асфальтенов 0.1 г/л приведены на рис. 17 и 18 (красные звездочки соответствуют кинетике агрегации в образце №1).



Рис. 17. Кинетика агрегации в образце с фракцией I при концентрации асфальтенов 0.1 г/л

Рис. 18. Кинетика агрегации в образце с фракцией II при концентрации асфальтенов 0.1 г/л

В растворах фракций I и II с концентрацией 1 г/л пороговые концентрации гептана, определенные методом титрования, равны

Фракция I – 56%,

Фракция II – 69%.

Существенное отличие в кинетике роста агрегатов этих фракций состоит в различном показателе степенной зависимости размера агрегата от времени  $R = At^{\alpha}$ . Во фракции I показатель степенной зависимости  $\alpha = 0.36$ , а во фракции II  $\alpha = 0.55$ . Заметим, что чем ниже этот показатель, тем выше плотность растущего агрегата.

Результаты измерения кинетики агрегации в этих растворах приведены на рис. 19 и 20.







Сравнивая кинетику агрегации асфальтеновых фракций и исходного образца, приходится констатировать два существенных факта, плохо согласующихся друг с другом:

 пороговая концентрация гептана, определенная одним и тем же методом для фракций, должна быть ниже, чем для исходного образца. Экспериментально ситуация прямо противоположная;

• скорость агрегации в исходном образце оказалась выше, чем скорость агрегации в каждой из фракций.

## 4. Эффект диспергирования растворов асфальтенов с помощью ультразвука

Первоначально ультразвук использовался в наших экспериментах для измерения повторной агрегации в гептан-толуольных растворах, с уже выпавшими в осадок асфальтенами. При этом экспериментальные кривые зависимости размеров агрегатов от времени, В случаях первичной агрегации И агрегации после однократного диспергирования, практически совпадали. Другими словами, однократное диспергирование не меняло характер агрегации.

Ситуация меняется при многократном использовании процедуры диспергирования. Как видно из рис. 21, четырехкратная обработка раствора ультразвуком не меняет характера процесса агрегации. Однако последующие циклы обработки резко замедляют процесс агрегации. После седьмого цикла наблюдается полная стабилизация агрегатов на размере порядка 200 нм.



Рис. 21. Изменение кинетики агрегации после обработки образца с помощью ультразвука

В случае подтверждения этого эффекта ультразвук может рассматриваться как весьма эффективный способ стабилизации асфальтеновой фракции нефти.

#### Заключение

Методом динамического и статического рассеяния света проведены исследования коллоидной структуры нефтяных систем. Изучено влияние смол на процесс выпадения асфальтенов из раствора, а также возможность стабилизации раствора асфальтенов с помощью ультразвука. Объектом исследования были модельные системы растворов асфальтенов и их фракций в толуоле. Образцы асфальтенов и их фракции получены по стандартной методике из нефти Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Смолы для исследований получены из нефти Аканского месторождения в том же Институте.

• Предложен новый метод определения пороговой концентрации (Onset point) начала выпадения асфальтенов из нефтяных систем. Данный метод позволяет существенно уменьшить влияние методики проведения измерения на конечный результат.

Показано, что пороговая концентрация гептана для фракций выше, а скорости агрегации ниже соответствующих показателей исходных, суммарных асфальтенов. Этот факт находится В прямом противоречии с «наивными» представлениями о формировании физико-химических свойств составных систем и говорит о существенном взаимодействии фракций, составляющих исходный образец, друг с другом.

• Показано, что смолы существенно замедляют скорость агрегации асфальтенов и повышают устойчивость системы к выпадению асфальтенов из раствора (повышают пороговую концентрацию гептана – Onset point).

На основе проведенных исследований по влиянию смол на кинетику асфальтенов предложен новый, высокочувствительный метод оценки агрегации эффективности ингибиторов выпадения асфальтенов из раствора. По сравнению с используемыми в настоящее время методами оценки эффективности ингибиторов выпадения асфальтенов данный метод позволяет определять эффективность ингибирования на нано- и субмикронном уровнях и позволяет зафиксировать начало выпадения асфальтенов на самых ранних стадиях, когда количество выпавших асфальтенов мало и другие методы не могут зафиксировать момент нарушения устойчивости нефтяной системы.

• Впервые показано, что после однократной обработки ультразвуком осадка, образовавшегося в результате добавления гептана и последующей агрегации асфальтенов, характер повторной агрегации этих диспергированных асфальтенов воспроизводит характер первичной агрегации, вызванной добавлением осадителя. Однако многократная обработка осадка ультразвуком приводит к замедлению повторных агрегаций и к последующей стабилизации наноагрегатов асфальтенов на сравнительно небольших размерах порядка 200 нм. Наблюдаемый эффект самоингибирования асфальтеновых агрегатов является важным свойством асфальтенов, которое может быть использовано на всех стадиях добычи и переработки нефти для повышения эффективности процессов.

Работа выполнена в лаборатории фазовых переходов и критических явлений ИПНГ РАН в рамках Программы Президиума РАН «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевых ресурсов, освоения новых источников природного и технического сырья».

19