

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СМЕСИ  
*n*-ТРИКОЗАН (C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>) – ПРИРОДНАЯ НЕФТЬ  
МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО И СТАТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

В.Н. Курьяков<sup>1</sup>, Д.Д. Иванова<sup>2</sup>

1 – Институт проблем нефти и газа РАН

2 – Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

e-mail: vladimir.kuryakov@ipng.ru

**Введение**

Выпадение парафинов из нефти в процессе разработки месторождения или в процессе ее транспортировки может приводить к таким нежелательным последствиям, как увеличение вязкости нефти и образование асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО). Исследования фазовых превращений парафинов в нефти является актуальной задачей. Обычно для исследования фазового поведения парафинов в нефтяных системах используются калориметрия, различные спектроскопические методы, оптическая микроскопия (наблюдение в скрещенных поляроидах), метод «холодного пальца». В данной работе авторы развили предложенный ими ранее оптический метод исследования фазового поведения индивидуальных парафинов и бинарных смесей [1–3] и применили его для исследований фазового поведения индивидуального парафина (*n*-Трикозан, C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>) в природном битуме (Мордово-Кармальский). Особенностью предложенного метода является то, что фактически исследуется фазовое поведение вещества в дисперсной системе – устойчивой эмульсии/суспензии в воде, которая получается при помощи ультразвукового диспергирования. Изменение фазового состояния углеводородов приводит к изменению интенсивности рассеяния, так как рассеяние, в основном, определяется показателем преломления и размером частиц дисперсной фазы. Измерение температурной зависимости интенсивности рассеянного света на таком образце позволяет указать температурные интервалы, в которых происходит изменение оптических свойств образца, и тем самым определить температуры фазовых переходов. Аналогичный метод исследований авторы использовали при исследовании везикул синтетического липида [4] и получили хорошее совпадение с результатами исследований того же образца методом адиабатической калориметрии.

Важно отметить, что *n*-алканы характеризуются наличием пластических кристаллических объемных фаз между жидкой и кристаллической фазами [5, 6]. Эти, так называемые, ротаторные фазы появляются между температурами плавления и

кристаллизации. Таким образом, в *n*-алканах можно наблюдать фазовый переход кристалл-кристалл. Предложенная авторами методика позволяет определять температуры таких фазовых переходов в *n*-алканах.

### **Образцы и методика проведения эксперимента**

Для исследований в рамках данной работы авторы использовали *n*-Трикозан (AcrosOrganics, чистота 98%), воду для инъекций (Solopharm, стерильная, полипропиленовые флаконы 5 мл) и битум Мордово-Кармальского месторождения (плотность 0,9502 г/см<sup>3</sup>, температура застывания -28,5 °С, динамическая вязкость при 20 °С – 549 Мпа·с, при 50 °С – 82 Мпа·с). Образец битума был предоставлен авторам Институтом органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).

Ультразвуковое диспергирование авторы проводили на диспергаторе УЗДН-А (75 Вт, 22 кГц, Россия) с погружным титановым активатором. Измерения температурной зависимости интенсивности рассеянного света и гидродинамического радиуса парафиновых частиц были выполнены на оборудовании PhotocorCompact-Z (лазер 654 нм, 25 мВт, угол рассеяния 90 градусов, Россия). Скорость нагрева и охлаждения в экспериментах составляла около 1 градуса за 0,5 часа с дискретным шагом по температуре 0,1 градус. Измерения проходили в автоматическом режиме. Первый цикл нагрев-охлаждение не использовался для анализа.

Приготовление навесок компонент осуществлялось авторами с помощью аналитических весов SartoriusBP301S (0,1 мг, Германия).

Предварительно готовились смеси битума с *n*-Трикозаном с заданной массовой концентрацией компонент (от 5 до 90% вес. C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>). Для этого навески битума и парафина помещались в одну виалу и нагревались на водяной бане до температуры около 80 °С, что выше температуры плавления *n*-Трикозана. После того, как парафин расплавится, смесь парафин-битум в виале несколько раз интенсивно перемешивалась и виала со смесью оставлялась остывать при температуре около 25 °С. Каждой из смесей было приготовлено около 0,5 г. При комнатной температуре исходный битум мог течь. Исследуемые смеси, начиная приблизительно с 40% вес парафина и более, теряли текучесть.

Для приготовления эмульсии к 10 мл воды добавляли около 0,5 мг смеси битум-парафин, затем нагревали на водяной бане до 80 °С и проводили ультразвуковую обработку. Таким образом, процесс диспергирования всегда выполнялся на образце

жидкость-жидкость, при температуре заведомо выше температуры плавления *n*-Трикозана (температура плавления 47,5 °С). Для исследований фазового поведения *n*-Трикозана и Мордово-Кармальского битума в отдельности из исходного битума и парафина (по описанной выше методике) были также приготовлены эмульсии в воде.

Образцы исходных эмульсий разбавлялись в воде и фильтровались через фильтр 0,45 мкм перед проведением оптических измерений. Характерный размер (радиус) эмульсии, измеряемый методом динамического рассеяния света, составлял около 100 нм.

### Результаты и их обсуждение

В исследуемом температурном интервале (от 5 до 40 °С) вода не претерпевает фазового перехода и ее оптические свойства не должны меняться скачкообразно. Таким образом, изменения оптических свойств исследуемых эмульсий будет определяться изменениями оптических свойств дисперсной фазы. На рис. 1 представлены температурные зависимости интенсивности рассеянного света для эмульсий чистого битума и парафина при нагреве и охлаждении.

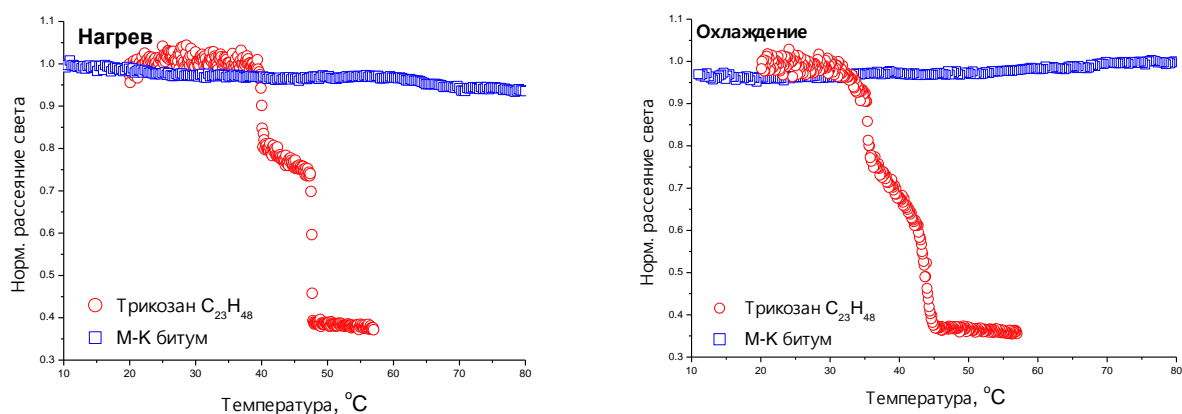


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света в эмульсии, приготовленной из чистого *n*-Трикозана (C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>) и Мордово-Кармальского битума

Из рис. 1 видно, что в температурной зависимости интенсивности рассеянного света, измеренной на эмульсии битума в воде, нет существенных особенностей. Можно предположить, что для этого температурного интервала в исследуемом битуме нет выпадения существенного количества парафина. В температурной зависимости интенсивности рассеянного света, измеренной на эмульсии *n*-Трикозана в воде, отчетливо видны два скачка («ступеньки») как при нагреве, так и при охлаждении образца. Данные скачкообразные изменения интенсивности рассеянного света в исследуемом образце

соответствуют температурам фазовых переходов *n*-Трикозана (плавление, кристаллизация и переходы в квазикристаллическую ротаторную фазу из кристаллического состояния при нагреве и из жидкого состояния при охлаждении), которые хорошо известны [7].

На рис. 2 представлены температурные зависимости при нагреве интенсивности рассеянного света, измеренные на эмульсиях, приготовленных из смеси битум – парафин с различным содержанием компонент.

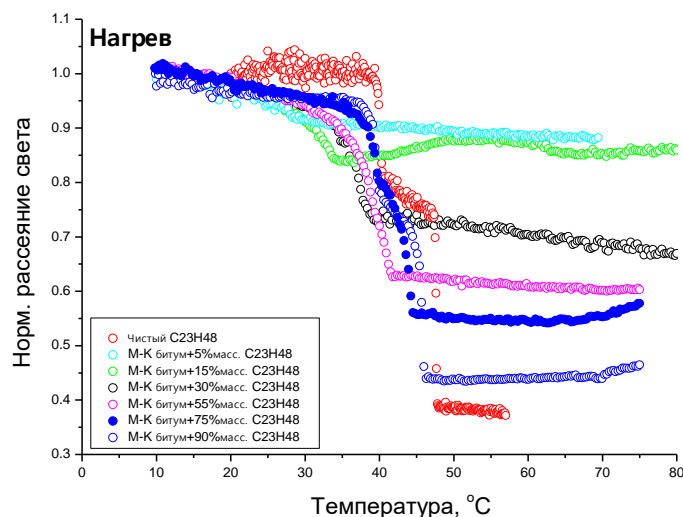


Рис. 2. Температурная зависимость (при нагреве) интенсивности рассеянного света в эмульсиях, приготовленных из смесей *n*-Трикозан-Мордово-Кармальский битум с различными весовыми концентрациями компонент

Из рис. 2 видно, что имеется зависимость как положения скачка температурной зависимости интенсивности рассеянного света, так и формы этой зависимости от концентрации парафина в смеси. Нужно отметить, что при низких концентрациях парафина в смеси в температурной зависимости интенсивности рассеянного света имеется один скачок, а при концентрациях парафина в смеси 55% вес. и выше скачкообразных изменений становится два. Данные скачкообразные изменения рассеяния соответствуют температурам фазовых переходов в дисперсной фазе (в смеси парафин – битум). Авторы предполагают, что при наличии одного скачкообразного изменения рассеяния в образце происходит фазовый переход плавления (твердое тело-жидкость), а при наличии двух скачкообразных изменений – низкотемпературный переход кристалл-ротаторная фаза парафина, высокотемпературный скачок соответствует плавлению парафина. Температуры фазовых переходов (скачкообразного изменения рассеяния) авторы

определяли по скачкам производной интенсивности рассеянного света по температуре. Например, на рис. 2 для температурной зависимости интенсивности рассеянного света в образце эмульсии, приготовленной из смеси, содержащей 55% вес. парафина, невооруженным глазом трудно определить положение двух скачкообразных изменений рассеяния, при этом на производной от рассеяния по температуре два скачка будут хорошо видны. На рис. 3 представлены температуры фазовых переходов в исследуемых образцах, определенные описанным выше способом.

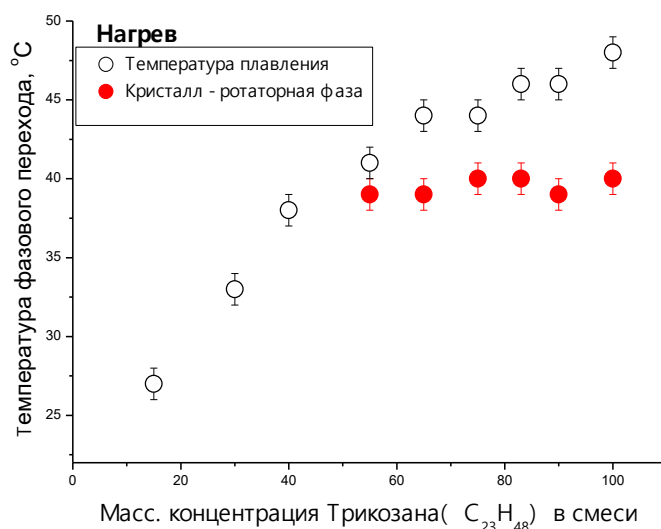


Рис. 3. Температуры фазовых переходов (плавление и ротаторная фаза), определенные оптическим методом в смесях Мордово-Кармальный битум – Трикозан (C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>) с различной концентрацией компонент

Из рис. 3 видно, что на концентрационной зависимости температуры плавления в данных смесях имеется излом, соответствующий концентрации парафина в смеси, выше которой в исследуемых образцах парафин испытывает два фазовых перехода при нагреве: первый фазовый переход – из кристалла в ротаторную фазу и второй – из ротаторной фазы в жидкое состояние. При этом температура фазового перехода кристалл-ротаторная фаза не зависит от концентрации компонент в смеси.

Нужно отметить, что в работе [1] была исследована бинарная смесь *n*-Трикозан (C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>) – *n*-Октакозан (C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>) аналогичным методом, и концентрационная зависимость температуры плавления была линейной без изломов, а температура фазового перехода из кристалла в ротаторную фазу имела вид нелинейной зависимости от концентрации

компонент с выраженным минимумом при весовой концентрации  $C_{23}H_{48}$  около 50–55% вес.

Авторы предполагают, что такое поведение парафина в исследуемой смеси с битумом может быть объяснено эффектом ограниченного пространства. В отличие от смеси двух парафинов [1], в данной работе в каждой частичке дисперсной фазы, приготовленной из смеси парафин – битум не весь объем занимает парафин. При низких концентрациях парафина в смеси эффективный объем, который он займет при кристаллизации, меньше объема капли эмульсии (радиус эмульсии в данной работе порядка 100 нм). При таких условиях фазовый переход плавления может быть смещен в более низкие температуры или подавлен.

### **Выводы**

При помощи ультразвукового диспергирования без использования поверхностно-активных веществ были приготовлены устойчивые эмульсии углеводородов в воде. Углеводороды представляли собой смеси Мордово-Кормальского битума с индивидуальным *n*-алканом (*n*-Трикозан,  $C_{23}H_{48}$ ) с различными концентрациями. Характерный размер капель приготовленных эмульсий около 100 нм.

С помощью статического рассеяния света исследовано фазовое поведение полученных эмульсий углеводорода в воде. При повышении температуры последовательно наблюдаются три устойчивые фазы углеводородов: кристалл, ротаторная фаза и жидкая фаза. Температура фазового перехода кристалл – ротаторная фаза в смеси битум –  $C_{23}H_{48}$  постоянна и не зависит от концентрации  $C_{23}H_{48}$ . Температура фазового перехода плавления линейно зависит от концентрации  $C_{23}H_{48}$ .

Если концентрация  $C_{23}H_{48}$  в смеси с исследованным битумом меньше некоторого порогового значения, фазовый переход в ротаторную фазу данным методом не определяется.

*Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей в околокритической области и моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А16-116030110081-2).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D.* Tricosane (C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>) and Octacosane (C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 347. 6 p.
2. *Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н.* Исследования фазовых переходов в эмульсиях индивидуальных парафинов C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> и C<sub>23</sub>H<sub>58</sub> и их смесях // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 4(185). С. 88–90.
3. *Курьяков В.Н., Иванова Д.Д.* Определение температур фазовых переходов наноэмульсий парафинов оптическим методом // Технологии будущего нефтегазодобывающих регионов: Сб. ст. науч.-практ. форума «Нефтяная столица». Сургут: Изд-во Сургутского гос. ун-та, 2018. С. 107–112.
4. *Voronov V.P., Kuryakov V.N., Muratov A.R.* Phase behavior of DODAB aqueous solutions // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. С. 1258–1264.
5. *Sirota E.B., King H.E., Singer D.M., Shao H.H.* Rotator phases of the normal alkanes: An xray scattering study // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 98, No. 7. P. 5809–5824.
6. *Sirota E.B., Singer D.M.* Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101, No. 12. P. 10873–10882.
7. *Kraack H., Sirota E.B., Deutsch M.* Measurements of homogeneous nucleation in normal-alkanes // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112, No. 15. P. 6873–6885.