

АНАЛИЗ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ПОРОГА АГРЕГИРОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ



**Д.Ф.-М.Н., ПРОФЕССОР: И.Н. ЕВДОКИМОВ
АСПИРАНТ :А.А. ФЕСАН**

**КАФЕДРА ФИЗИКИ
РГУ НЕФТИ И ГАЗА ИМ. И.М. ГУБКИНА**

АЛЬМЕТЬЕВСК, 2014

Существующие одноступенчатые агрегационные парадигмы

Отклоненная
парадигма

Молекула



«СМС»



Мицелла

Текущая
парадигма

Мономер



«СНАС»



Наноагрегат

Вызовы одноступенчатой парадигме



- В 1970 г. Казакова и Корецкий – максимумы спектров люминесценции растворов асфальтенов в хлороформе при ~160 мг/л, 15-30 мг/л и 5 мг/л;
- В 1986 Йокота и соавт. – максимумы спектров излучения бензольных растворов асфальтенов нефти с месторождения Атабаска при ~ 5 мг/л и 25-35 мг/л;
- В 2013 исследования методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показали наличие агрегации асфальтенов в толуоле при концентрации ниже 50 мг/л;
- В 2013 с помощью метода времяпролётной масс-спектрометрии удалось наблюдать стабильные агрегаты асфальтенов при концентрациях в несколько мг/л.

Исследуемые объекты

- 1 – Калмаюрское мест-е (Самарская обл.) 3 – Пограничное мест-е (ХМАО)
 2 – Поточное мест-е (ХМАО) 4 – Азнакаевская площадь (Татарстан)



Свойства исследуемых нефтей

	Нефть 1	Нефть 2	Нефть 3	Нефть 4
Плотность 20°C, кг/м ³	991.3	839.5	818.3	893.2
Вязкость 20°C, сСт	3732	6.87	2.94	39.3
Асфальтены, масс%	15.48	0.46	0.13	4.19
Смолы, масс%	35.91	2.34	3.82	20.57
Парафины, масс%	1.53	5.21	2.59	0.89
Мех. примеси, масс%	0.587	0.04	0.006	0.07

Методика исследований



1. Выделение асфальтенов из нефти по ASTM D 6560;
2. Подготовка разбавленных растворов асфальтенов в толуоле;
3. Измерение показателя преломления при 20°C в течение 20 минут через 3 часа, 1, 3, 5, 7, 10 дней после приготовления на рефрактометре Abbemat HT. (для учета кинетических эффектов).

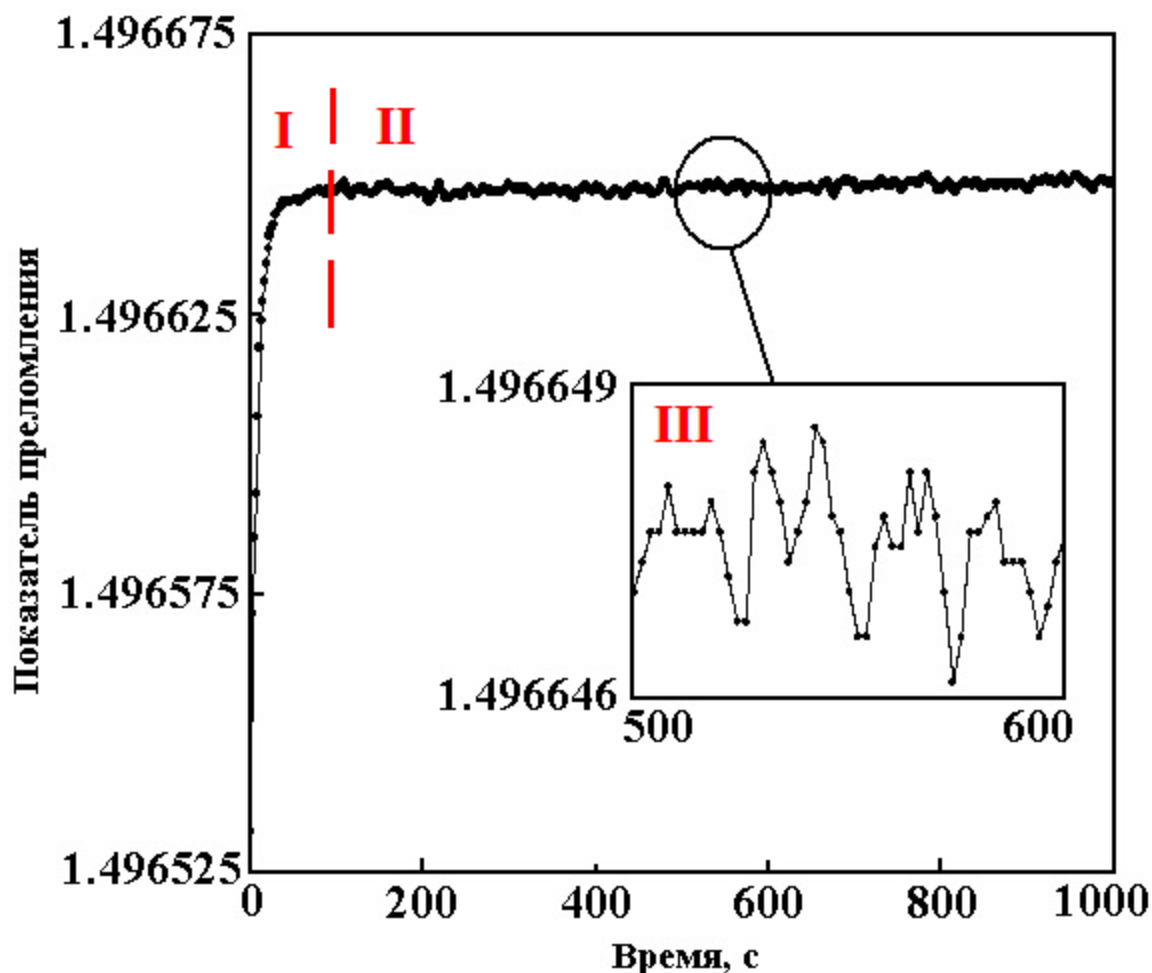
Технические характеристики рефрактометра	
Диапазон показателя преломления	1.32 ÷ 1.56
Точность	1x10 ⁻⁶
Длина волны	589 ± 0.2 нм
Точность установления температуры	± 0.002 ° C

Зависимость показателя преломления от времени

I – охлаждение образца от комнатной температуры (22-25°C) до $T=20^{\circ}\text{C}$;

II – постоянное значение показателя преломления при тепловом равновесии

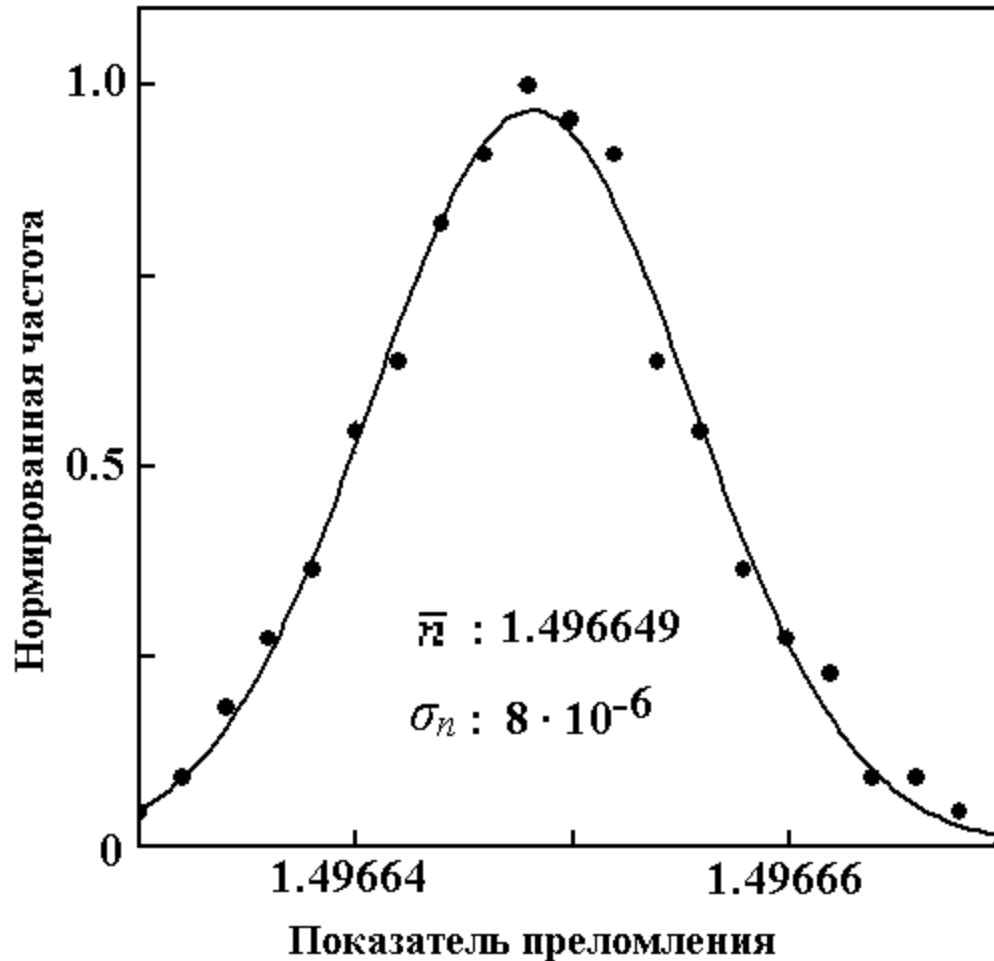
III – временные флуктуации показателя преломления





Статистический анализ временных рядов показателя преломления

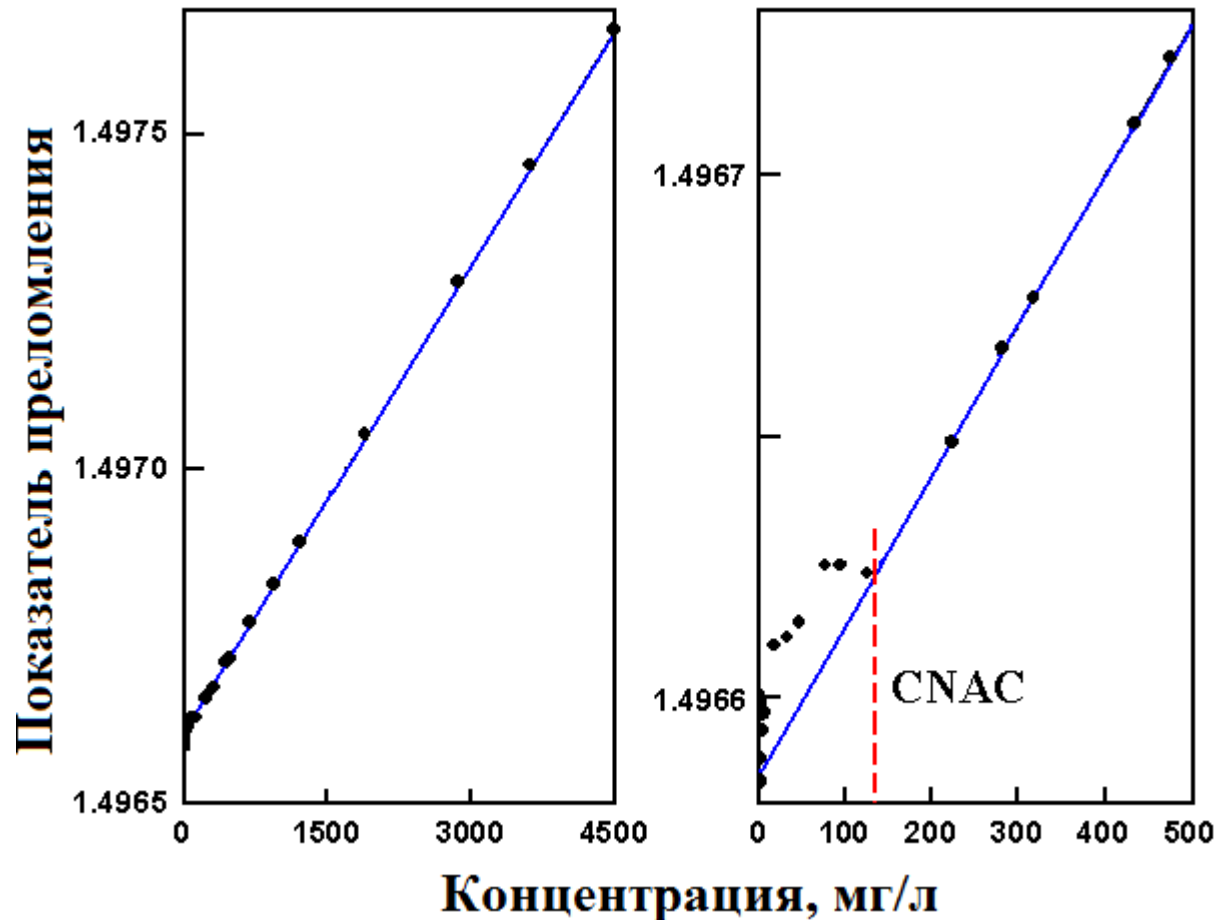
Полученные временные ряды анализировали с помощью среднего значения и стандартного отклонения на основе расчета распределения плотности вероятности показателя преломления. Отметим, что значения \bar{n} и σ_n чувствительны к изменениям качественно различных параметров молекулярных агрегатов



Функция Гаусса:
$$f(n) = \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\sigma_n^2}\right]$$



Значение «СНАС» определяют по отклонению экспериментальных данных от линейной аппроксимации данных в широком диапазоне. Правая часть графика показывает отклонения от линейной аппроксимации, которая начинается при концентрации 125 мг/л, которая обычно и приписывается «СНАС».

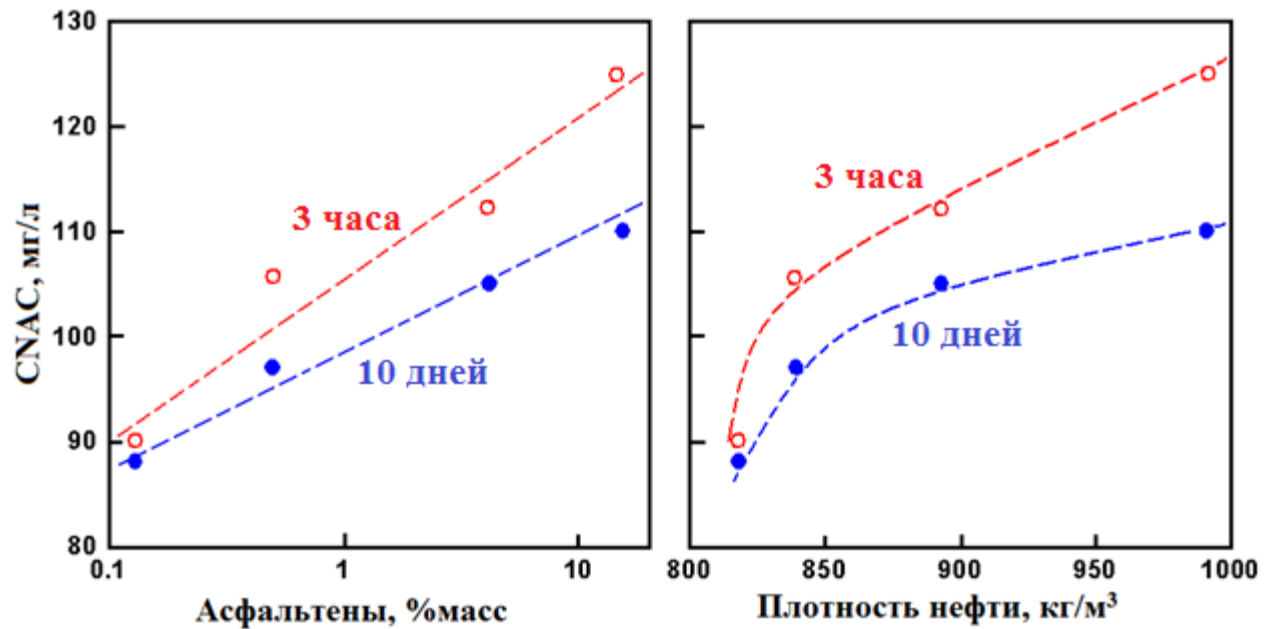


Определение значения «СНАС» для Нефти 1



○ Для асфальтенов из всех нефтей, значения CNAC в уравновешенных растворах (10 дней после подготовки) были заметно ниже, чем в неуравновешенных образцах (через 3 часа после подготовки).

○ Значение CNAC четко зависит от исходного содержания асфальтеновых в сырой нефти, а также от плотности нефти

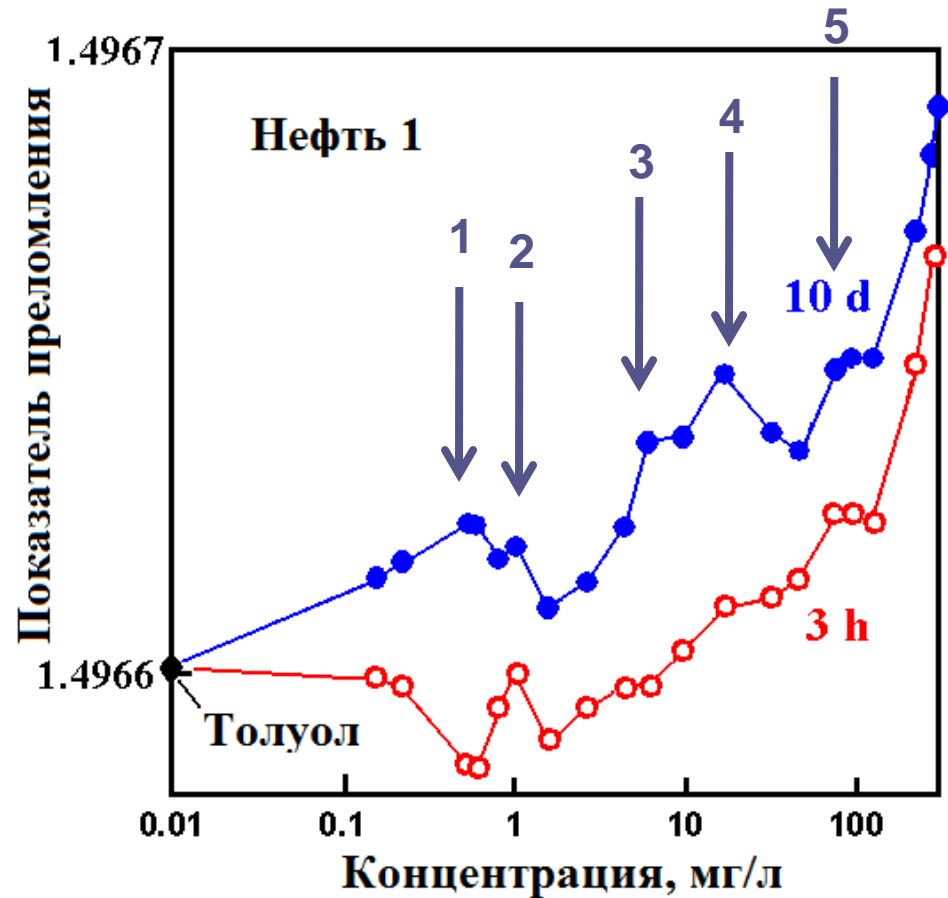


Влияние исходного содержания асфальтенов в природной сырой нефти и плотности нефти на CNAC асфальтеновых растворов в неравновесных (3 часа) и в равновесных (10 дней) состояниях



Наши исследования показали существование стадий агрегации ниже CNAC для всех исследуемых нефтей. Причем наиболее ярко они проявляются в равновесных растворах (после 10 дней). Для всех нефтей можно наблюдать наличие двух ярковыраженных стадий агрегации:

При ~ 1 мг/л и при 10-20 мг/л.

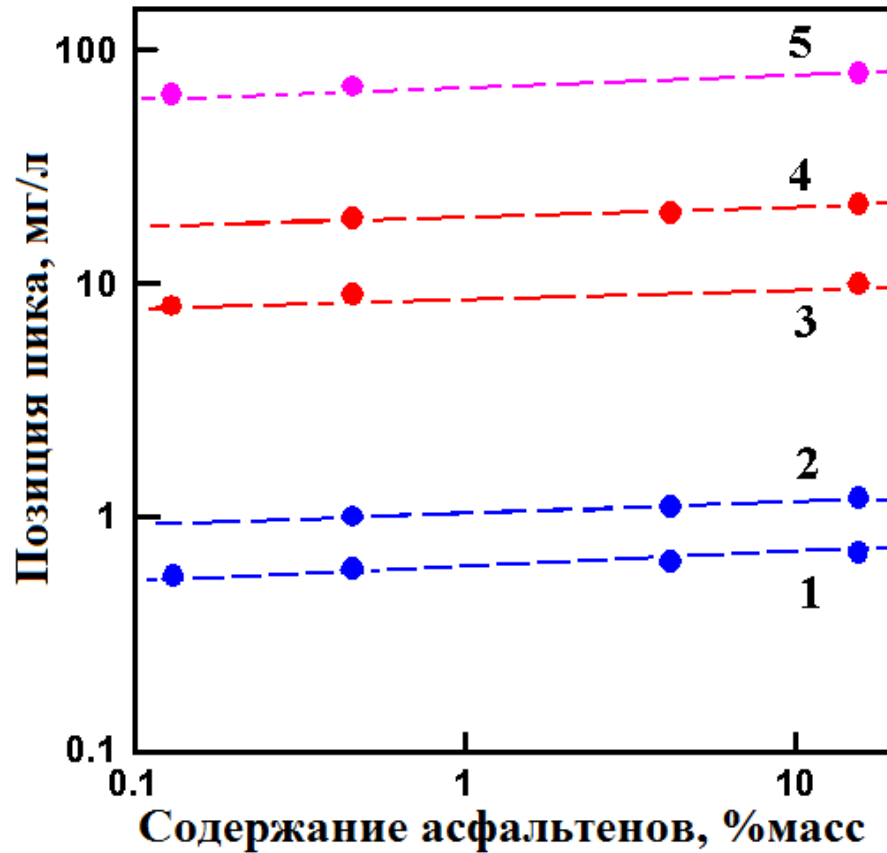


Существование стадий агрегации при концентрациях ниже CNAC



Заметной особенностью данного рисунка является увеличение значений пиков показателя преломления при увеличении исходного содержания асфальтенов в нефти.

Вероятной причиной наблюдаемой зависимости является изменение относительного содержания двух асфальтеновых субфракций А1 (малорастворимые) и А2 (высокорасоримые)

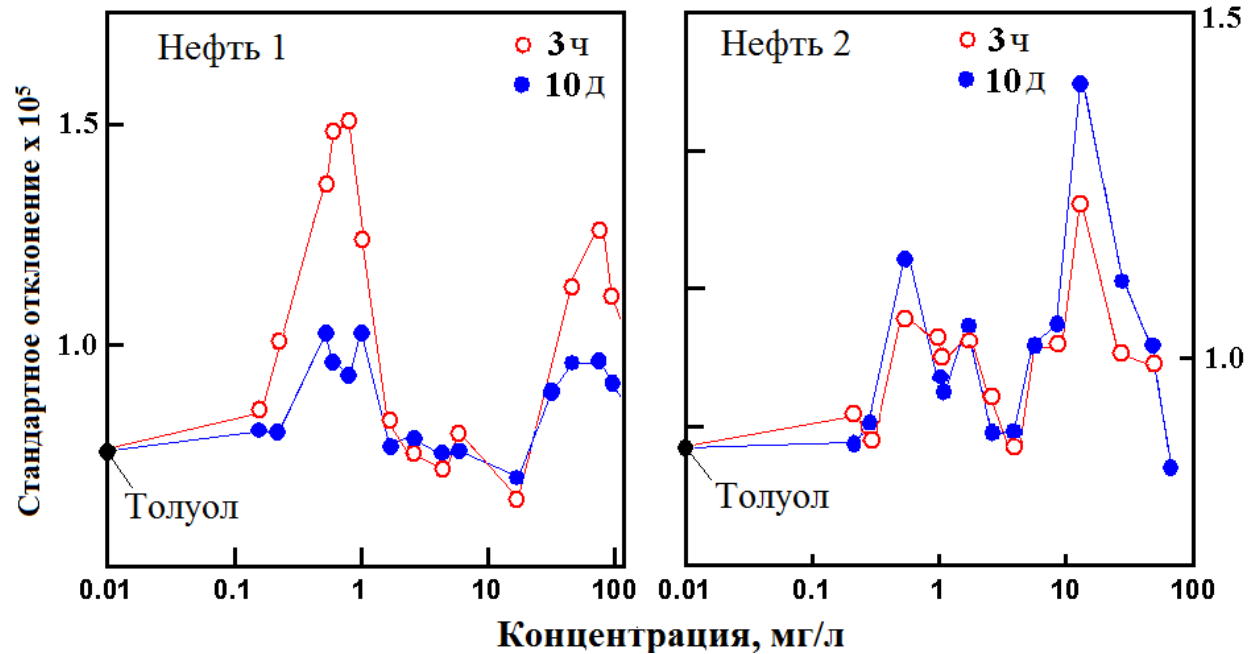


Влияние начального содержания асфальтенов в сырых нефтях на позиции пиков показателя преломления



Наш анализ показал, что флуктуации показателя преломления не следует рассматривать как шум. Напротив, эти данные должны использоваться в качестве ценной информации о молекулярной структуре исследуемой системы.

Так, анализ стандартного отклонения показывает существование стадий агрегации примерно при тех же концентрациях, что и при анализе среднего значения показателя преломления.



Доказательство существования стадий агрегации до СНАС

Обсуждение полученных результатов

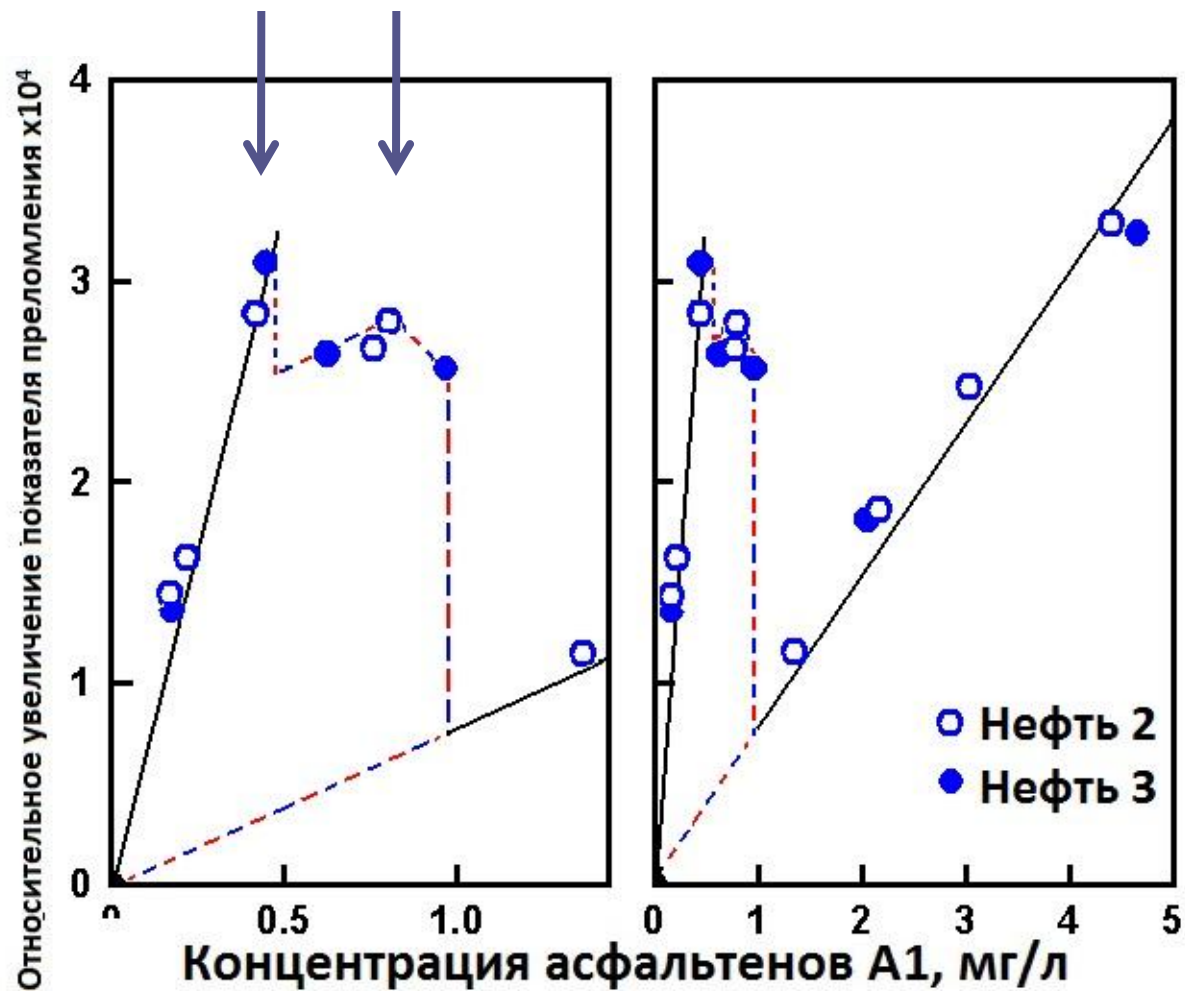


• При обсуждении полученных результатов нами был предложен многоступенчатый механизм агрегации асфальтенов. При таком подходе логично было предположить, что простейшие молекулярные агрегаты асфальтенов – димеры. В итоге было предложено рассчитать такой параметр, как критическая концентрация димеризации «CDC».

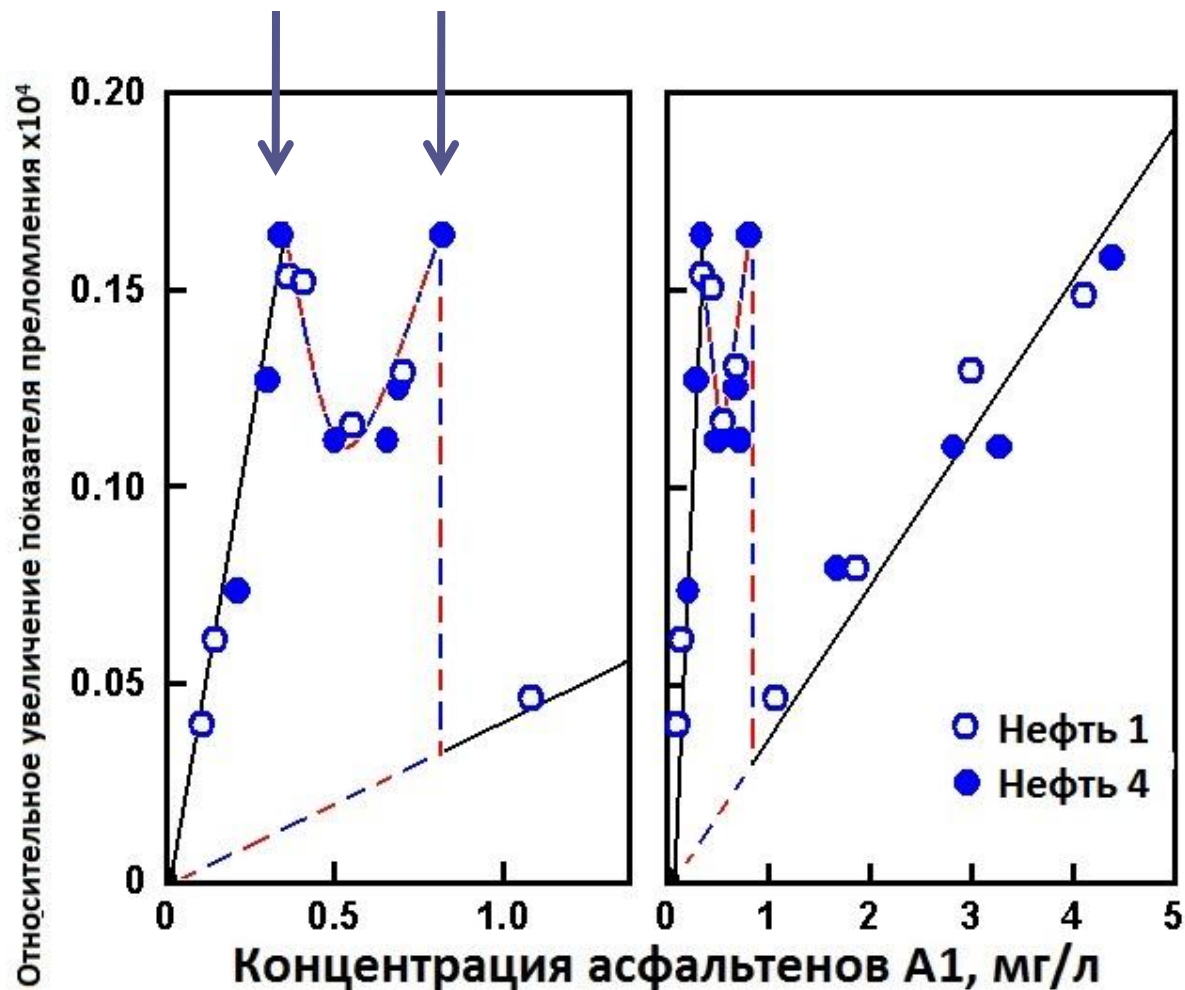
• Относительное содержание асфальтеновой субфракции А1 в исследуемых сырых нефтях

Нефть №	3	2	4	1
Массовая доля н-С7 асфальтенов	0.13	0.46	4.19	15.48
Относительное содержание фракции асфальтенов А1	0.85	0.79	0.69	0.67

Определение CDC для нефтей с преобладанием А1 асфальтенов



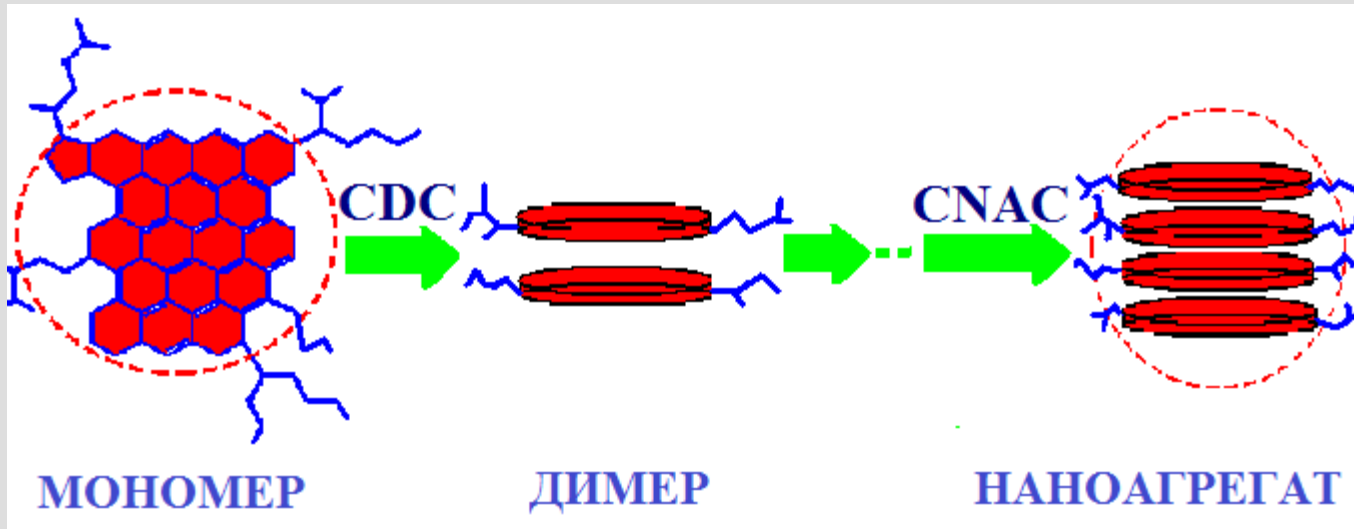
Определение
CDC для
нефтей с
близким
содержанием
A1 и A2
асфальтенов



Заключение



1. Существующая одноступенчатая парадигма агрегации асфальтенов должна быть пересмотрена в сторону более сложного многоступенчатого механизма:



Заключение



2. Величины соответствующих критических концентраций (в том числе $C_{НАС}$) являются кинетически регулируемыми параметрами и зависят от времени. Некоторые максимумы были получены только спустя неделю.
3. Увеличение значений критических концентраций происходит с увеличением плотности (общего содержания асфальтенов) исходных сырых нефтей. Это происходит из-за уменьшения относительного содержания фракции асфальтенов A_1 .
4. Наблюдается двухкомпонентная структура начальных стадий агрегации, отражающая наличие двух субфракций в A_1 асфальтенах. Например, димеризации первой и второй подфракции в A_1 асфальтенах из всех изученных нефтей начинаются при концентрации $A_1 \sim 0,5$ и $\sim 1,0$ мг / л

Благодарю за внимание!

