

Препринт статьи, опубликованной в журнале:

Бурение и нефть, 2014, №7-8, с. 28-29.

Выявление порога агрегирования асфальтенов нефти методом измерения показателя преломления.

И.Н. ЕВДОКИМОВ, д.ф.-м.н., профессор, **А.П. ЛОСЕВ**, к.т.н., ассистент, **А.А. ФЕСАН**, аспирант

Кафедра физики РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

В настоящее время наиболее распространенным является представление об одноступенчатой агрегации асфальтенов нефти, предусматривающее наличие единственной стадии агрегирования асфальтенов называемой критической концентрацией наноагрегирования (ККНА). Наши исследования доказывают существование нескольких стадий агрегирования асфальтенов гораздо ниже общеизвестной ККНА.

Ключевые слова: асфальтены, агрегирование, показатель преломления, критическая концентрация наноагрегирования

Проблема выпадения осадков асфальтенов в результате их агрегации крайне актуальна в нефтяной промышленности. Это связано в первую очередь с негативным влиянием асфальтеновых отложений на пропускную способность трубопроводов и со способностью этих отложений закупоривать скважины. Данная проблема становится еще более важной в связи с увеличением затрат на профилактические и ремонтные работы при добыче труднодоступной и сверхвязкой нефти.

Уже несколько десятилетий ведутся дискуссии о характере и механизмах агрегирования асфальтенов. [1, 2] В настоящее время общепризнанным является одноступенчатый агрегационный механизм, предусматривающий наличие лишь одной стадии агрегирования асфальтенов. [2] Эта стадия получила название критической концентрации наноагрегирования (ККНА) и наблюдается при концентрации 100-200 мг/л асфальтенов в природной нефти или в хорошем растворителе, например, в толуоле. В соответствии с этим механизмом, при концентрациях ниже ККНА существуют только мономеры асфальтенов, а выше – коллоидные наноагрегаты, которые состоят из 4-10 мономеров. [3]

Исследования, описанные в данной статье, показывают, что на самом деле процесс агрегирования является не одноступенчатым, а многоступенчатым. Несколько заметных стадий агрегирования наблюдаются гораздо ниже известной критической концентрации наноагрегирования. Нами были изучены С7 асфальтены, осажденные *n*-гептаном в соответствии со стандартом ASTM D 6560 [4] из нефтей 4 различных месторождений: Поточного (ХМАО), Пограничного (ХМАО), Ромашкинского (республика Татарстан), Калмаюрского (Самарская обл.). Из выделенных асфальтенов приготовили

концентрированные базовые растворы, которые хранили при комнатной температуре в герметично закрытой посуде. Исследуемые разбавленные растворы асфальтенов получали путем добавления капель исходных концентрированных растворов в различные объемы химически чистого толуола (от 20 до 100 мл). Измерения проводили с помощью оптических методов [5], определяя показатель преломления на высокоточном рефрактометре Abbemat WRHT (Anton Paar GmbH, Австрия) при 20°C. Отметим, что долгое время при исследовании асфальтеновых растворов не учитывались никакие кинетические эффекты, и параметры растворов определяли практически мгновенно после замешивания. Поэтому для изучения этих эффектов показатель преломления измеряли через 3 часа, 3, 7, 10 дней после момента замешивания. Было выяснено, что установление равновесия в растворах происходило в течение длительного периода времени, вплоть до 7 дней. Таким образом, неравновесными растворами считали те, с момента замешивания которых прошло 3 часа, а равновесными – исследовавшие через 10 дней после приготовления.

Прежде всего, при анализе экспериментальных данных для всех нефтей были определены критические концентрации наноагрегирования. Рисунок 1 демонстрирует реализацию процедуры определения ККНА для асфальтенов из нефти Калмаюрского месторождения. Эта процедура [6] заключается в следующем: 1) строят зависимость какого-либо свойства (в данном случае показателя преломления) от концентрации асфальтенов в широком диапазоне (левая часть рис.1); 2) эту зависимость аппроксимируют прямой линией; 3) определяют ККНА по началу отклонения экспериментальных данных от этой прямой при низких концентрациях (правая часть рис.1). Установлено, что ККНА различны для асфальтенов различных нефтей, зависят от плотности нефти и наблюдаются при концентрациях от 90 мг/л для С7 асфальтенов нефти Пограничного месторождения (плотность – 818,3 кг/м³) до 125 мг/л для С7 асфальтенов нефти Калмаюрского месторождения (плотность – 991,3 кг/м³). Причиной выявленных различий ККНА является изменение в исследованных нефтях относительного содержания двух асфальтеновых субфракций: А1 (практически нерастворимые) и А2 (высокорастворимые). [7] Наш дальнейший анализ показал, что для всех нефтей ККНА наблюдается при одной и той же концентрации А1 асфальтенов, равной, примерно, 75 мг/л.

Зависимости показателя преломления от концентрации асфальтенов ниже ККНА для нефтей Калмаюрского и Поточного месторождений продемонстрированы на рисунке 2. Наличие пиков на обсуждаемых графиках четко указывает на существование дополнительных начальных стадий агрегации. При этом можно выделить два ярко выраженных пика, то есть две стадии агрегации - при ~ 1 мг/л и при 10-20 мг/л. Для асфальтенов других месторождений были получены идентичные результаты.

Кроме того, анализ рисунка 2 позволяет сделать вывод, что начальные стадии агрегирования хорошо проявляются лишь в равновесных растворах (10 дней), а в неравновесном состоянии (3 часа) могут оставаться не замеченными (левая часть рис.2).

Таким образом, проведенные нами исследования доказывают существование нескольких начальных стадий агрегирования асфальтенов ниже общеизвестной критической концентрации наноагрегирования. В соответствии с этим, общепринятый одноступенчатый механизм агрегирования должен быть пересмотрен. Новые сведения об условиях начала агрегирования асфальтенов могут быть полезными для производства, в частности для выбора режима эксплуатации трубопроводов и систем сбора и подготовки нефти.

Литература

1. Евдокимов И.Н. Нанотехнологии управления свойствами природных нефтегазовых флюидов. // М.: «МАКС Пресс», 2010. – 364 с.
2. Мансури Г. А. Принципы нанотехнологии. Исследование конденсированных веществ малых систем на молекулярном уровне: пер. с англ. // М.: Научный мир, 2008 . – 320 с.
3. Lisitza N. V., Freed, D. E., Sen P. N., Song Y.-Q. Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR). // Energy Fuels 2009, 23 (3), pp. 1189–1193.
4. D 6560 - 00; IP 143/01: Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products // American Society for Testing and Materials: ASTM, 2000.
5. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений. // М.: «Нефть и Газ», 2007. – 228 с.
6. Rane J. P., Harbottle D., Pauchard V., Couzis A., Banerjee S. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at the Oil–Water Interface and Nanoaggregation in the Bulk. // Langmuir 2012, 28 (26), pp. 9986–9995.
7. Acevedo, S., Castro, A., Vásquez, E., Marcano, F., Ranaudo, M. A. Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2 // Energy Fuels 2010, 24 (11), 5921–5933.

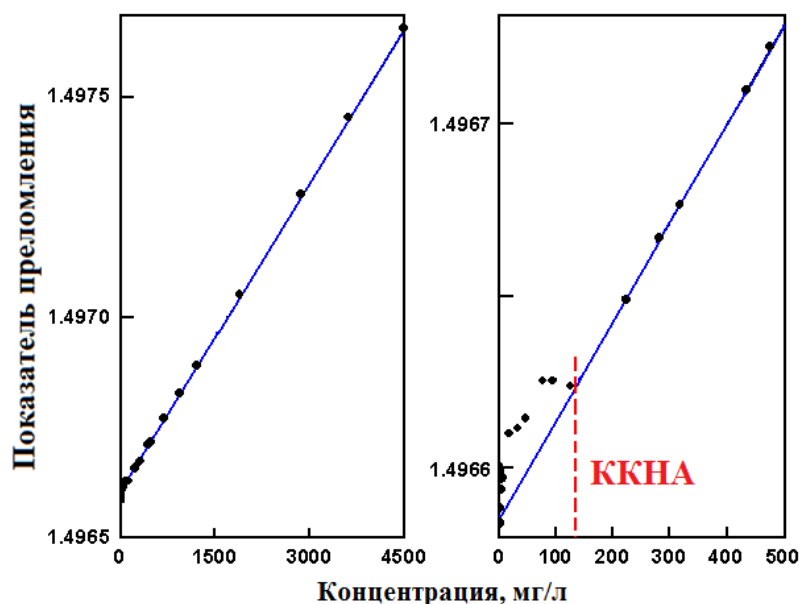


Рис. 1. Определение ККНА для асфальтенов нефти Калмаюрского месторождения.

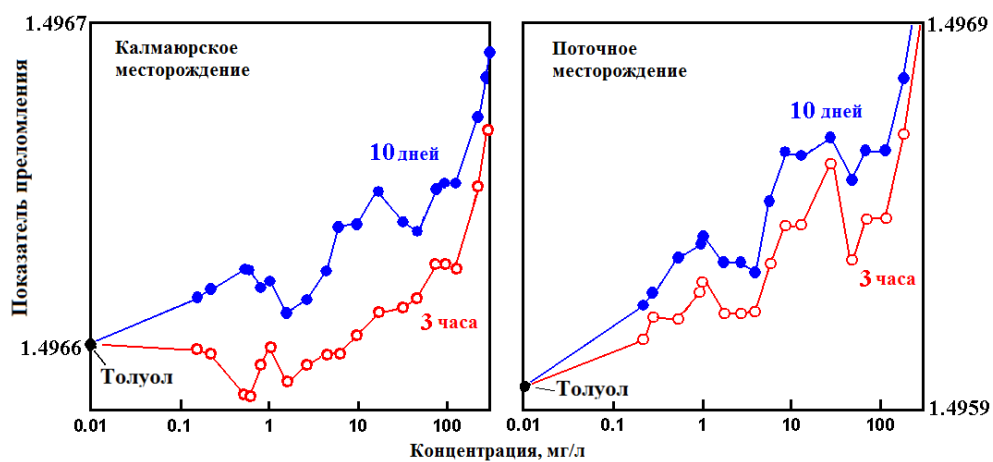


Рис. 2. Выявление стадий агрегирования ниже ККНА.

REVEALING THE AGGREGATION THRESHOLD OF PETROLEUM ASPHALTENES BY REFRACTIVE INDEX MEASUREMENTS

I. EVDOKIMOV, A. LOSEV, A. FESAN,
Gubkin Russian State university for oil and gas

Currently, the most popular is the concept of a one-step aggregation of petroleum asphaltenes with a single «critical nanoaggregate concentration» (CNAC). Our studies reveal the existence of several stages of asphaltene aggregation below the conventional CNAC.

Key words: asphaltenes, aggregation, refractive index, critical nanoaggregate concentration