

Препринт статьи, опубликованной в журнале:  
*Бурение и нефть*, 2014, №10, с. 22-23.

## **Анализ временных рядов показателя преломления для установления начальных стадий агрегирования асфальтенов**

**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

*Для разбавленных растворов асфальтенов были изучены параметры временных рядов показателя преломления. Измерения показали высокую чувствительность этих параметров к осуществлению агрегирования молекул асфальтенов.*

Ключевые слова: показатель преломления, асфальтены, агрегирование

Оптические методы исследования широко применяются в нефтегазовой промышленности, так как позволяют изучать вещества без разрушения их структуры, обладают высокой точностью и сравнительно просты. Рефрактометрические, абсорбционные (фотометрия, спектофотометрия) и эмиссионные (люминесцентный анализ) методы уже являются традиционными и классическими. В частности, рефрактометрический анализ, основанный на измерении показателя преломления света, позволяет судить не только о плотности нефти, ее молекулярной массе и химическом составе, но и об агрегационном состоянии нефтяных асфальтенов [1].

Считается, что при постоянных внешних условиях показатель преломления имеет постоянное значение для любого конкретного вещества. Наши исследования высокомолекулярных компонентов нефти с помощью прецизионного ( $10^{-6}$ ) рефрактометра Abbemat WRHT (Anton Paar GmbH, Австрия) выявили наличие воспроизводимых временных рядов показателя преломления – непрерывных колебаний вблизи постоянного среднего значения. Были изучены асфальтены, выделенные н-гептаном в соответствии со стандартом ASTM D 6560 [2] из сырых нефтей двух месторождений: Поточного (ХМАО) и Калмаюрского (Самарская обл.). На основе осажденных асфальтенов готовили разбавленные растворы различных концентраций в химически чистом толуоле.

Значения показателя преломления растворов регистрировали каждые 2 секунды в течение 20 – 30 минут. В итоге получали зависимости показателя преломления от времени, типичный вид которых показан на рис. 1. На начальных стадиях этих зависимостей наблюдался рост показателя преломления в связи с охлаждением образца от комнатной температуры (22 – 25 °С) до температуры рефрактометра ( $20 \pm 0,002$  °С). В условиях теплового равновесия наблюдались флуктуации показателя преломления относительно установившегося среднего значения (временные ряды, вставка на рис. 1).

Анализ литературы показал, что временные флуктуации измеряемых величин не следует рассматривать как случайный шум. Напротив, в параметрах этих временных рядов содержится ценная информация о структуре исследуемой системы. Например, в области финансов широко используют статистический анализ временных рядов с помощью таких современных характеристик как показатель Херста, показатель Ляпунова, корреляционная размерность [3]. Применение этих параметров позволяет прогнозировать поведение финансовых систем и судить об их устойчивости. Подобные характеристики временных рядов показателя преломления также могли бы быть использованы для выявления деталей агрегирования асфальтенов. Однако доступное специализированное программное обеспечение для анализа финансовых временных рядов оказалось неприменимым в наших

исследованиях. Поэтому для анализа полученных временных рядов показателя преломления был использован такой классический параметр, как стандартное отклонение  $\sigma$ . Эту величину рассчитывали на основе распределения плотности вероятности показателя преломления, аппроксимированного функцией Гаусса.

Зависимости величины  $\sigma$  от концентрации асфальтенов для нефтей Калмаюрского и Поточного месторождений представлены на рис. 2. Наличие резких максимумов и минимумов стандартного отклонения четко указывает на осуществление последовательных стадий агрегирования. Для каждой из исследуемых нефтей наблюдается по два ярко выраженных пика  $\sigma$ : для нефти Калмаюрского месторождения – при концентрациях асфальтенов  $\sim 1$  мг/л и 50 – 70 мг/л; для нефти Поточного месторождения – при  $\sim 1$  мг/л и 10 – 20 мг/л. Расхождения в положениях пиков могут объясняться различиями в свойствах нефтей (табл.). Стоит подчеркнуть, что согласно этим экспериментальным данным начало агрегирования асфальтенов наблюдается гораздо ниже концентрации 100 – 200 мг/л, обычно цитируемой в литературе [4, 5].

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что анализ временных рядов показателя преломления является эффективным инструментом для изучения механизма агрегации нефтяных асфальтенов. С помощью этого метода исследования было подтверждено, что агрегирование асфальтенов начинается при концентрациях гораздо меньших, чем обычно указывается в литературе.

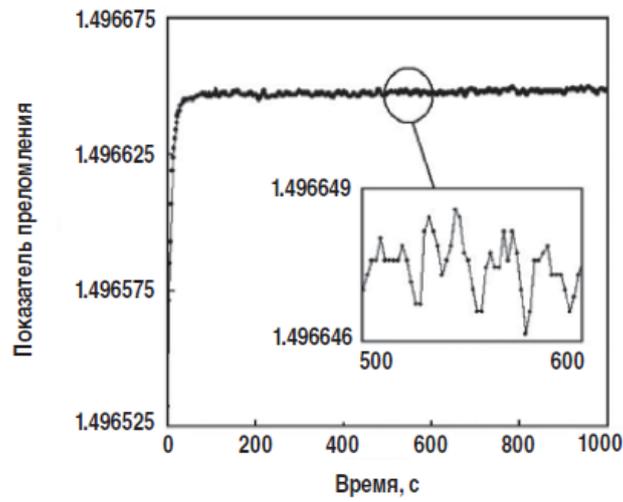
## Литература

1. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений. М.: Нефть и Газ, 2007. - 228 с.
2. 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.
3. Зиненко А.В. R/S анализ на фондовом рынке // *Бизнес-информатика* 2012. №3 (21). С. 24 – 30.
4. Lisitz, 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), 1189 – 1193.
5. 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), 9986 – 9995.

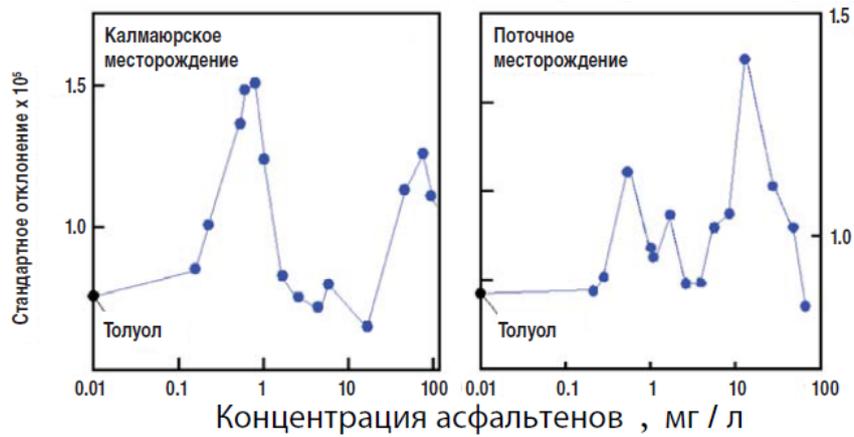
**Таблица. Свойства исследуемых нефтей**

Месторождение	Калмаюрское	Поточное
Плотность 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	991,3	839,5
Вязкость 20 °С, сСт	3732	6,87
Асфальтены, масс. %	15,48	0,46
Смолы, масс. %	35,91	234
Парафины, масс. %	1,53	5,21
Мех. примеси, масс. %	0,587	0,04

**Рис. 1. Временная зависимость показателя преломления**



**Рис. 2. Установление начальных стадий агрегирования асфальтенов**



# REFRACTIVE INDEX TIME SERIES ANALYSIS TO DETERMINE INITIAL STAGES OF ASPHALTENE AGGREGATION

I. EVDOKIMOV, A. LOSEV, A. FESAN,  
Gubkin Russian State University of Oil and Gas

*Parameters of the refractive index time series have been analyzed for dilute solutions of asphaltenes. Measurements showed high sensitivity of these parameters to aggregation of asphaltene molecules.*

Keywords: refractive index, asphaltenes, aggregation