

Перспективные нефтегазовые нанотехнологии для разработки месторождений

И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев, А. П. Лосев, М. А. Новиков,

Российский Государственный Университет Нефти и Газа им. И. М. Губкина

Резюме

В работе изложены результаты экспериментальных исследований и анализа опубликованных данных, проведенных с целью модификации технологий нефтегазового производства путем учета молекулярных процессов в нанокolloидах природных углеводородных сред.

Нами установлено, что при осуществлении традиционных технологий, эксплуатационные характеристики нефтегазовых сред (вязкость, плотность, теплоемкость, температура застывания и т.п.) могут ухудшаться в результате неконтролируемых в настоящее время микроструктурных фазовых переходов в нанокolloидах, формируемых высокомолекулярными компонентами. В частности, по результатам экспериментов нами получена фазовая диаграмма нанокolloидов нефти, на которой показаны критические области, неблагоприятные для промышленных процессов нефтегазового производства. Например, жидкие углеводородные среды могут практически полностью терять текучесть после кратковременного прогрева при температурах, соответствующих температурной фазовой границе 28-35°C; природные нефти различного географического происхождения имеют значительно большую, по сравнению со средними значениями, плотность и вязкость, если по содержанию асфальтенов они попадают на концентрационные фазовые границы. Обнаружение концентрационных фазовых границ поможет решить проблемы, связанные с совместимостью различных нефтей при смешивании их в процессах

хранения и транспортировки. Показано, что, в отличие от существующих представлений, свойства нефтегазовых нанокolloидов (эксплуатационные характеристики углеводородного сырья) не полностью определяются значениями технологических параметров в момент осуществления конкретной производственной операции. Значительную (а в ряде случаев, определяющую) роль играют детали предшествующей долговременной истории эксплуатации месторождения.

Сделан вывод, что «нанотехнологии» для добычи нефти должны проектироваться и осуществляться с учетом и пониманием комплексных фазовых диаграмм нанокolloидов в нефтегазовых средах. Такие технологии должны включать производственные процессы и технологические параметры сознательно отобранные для того, чтобы избежать осуществления (либо усилить проявление) критических фазовых превращений в системе нанокolloидов. Мы предполагаем, что в результате удастся заметно улучшить (или, по крайней мере, не ухудшить) многие эксплуатационные свойства углеводородного сырья. В связи с возможностями непосредственного практического внедрения, следует отметить, что обсуждаемые фазовые диаграммы содержат лишь «наиболее явные» фазовые границы для нанокolloидов, основаны на наших *текущих знаниях* о структурных переходах в нефти и требуют уточнения путем дальнейших исследований.

Введение

Нанотехнология вошла в нефтегазовую промышленность не так давно, но многие ее приложения уже стали неотъемлемой частью многих, казалось бы, традиционных технологических процессов. Например, использование наноструктурированных цеолитов позволило на 40% повысить выход бензиновых фракций по сравнению с применением обычных катализаторов.^{1,2} В области разработки месторождений и бурения известны лишь исключительные примеры использования нанотехнологий, например, использование оборудования, изготовленного из *нового поколения наноматериалов*.^{3,4} Буровые долота, трубы нефтяного сортамента, элементы оборудования промыслов должны противостоять колоссальным нагрузкам, поэтому потребность нефтегазовой промышленности в прочных и долговечных материалах крайне высока. Применение материалов с заданной наноструктурой позволяет делать

более легкое, долговечное и прочное оборудование. Нанотехнология может также помочь в разработке новых методов измерений. Крошечные по размерам датчики можно разместить на любом оборудовании, в том числе и подземном. Тем самым, можно резко повысить количество и качество информации о продуктивном пласте.^{3,4} Наиболее известная область применения нанотехнологии в нефтегазовой промышленности – это создание так называемых «умных» технологических жидкостей, или жидкостей с запрограммированными свойствами. Они находят применение в процессах интенсификации добычи, повышения нефтеотдачи пласта и при бурении скважин.⁴⁻⁷ К таким жидкостям относятся растворы ПАВ и полимеров, микроэмульсии, гели, а также бижидкостные пены (афроны). Еще одна развивающаяся область промышленности занимается исследованием и применением «наножидкостей».^{6,7} Наножидкости – это технологические растворы с добавлением небольшого количества нанофракции твердых частиц для улучшения тех или иных свойств. Наножидкости можно создавать таким образом, чтобы они были совместимы с флюидами и горными породами продуктивного пласта и в то же время не представляли опасности для окружающей среды. Некоторые из них уже находят применение и в скором времени они позволят решить ряд острых проблем, возникающих при бурении, заканчивании и эксплуатации скважин. Среди них снижение трения труб о стенки скважины, укрепление слабых песчаных пластов, борьба с гелеобразованием, изменение смачиваемости горных пород и борьба с коррозией.^{6,7} В настоящее время термин «наножидкость», главным образом, используют для описания суспензий (коллоидных систем с *твердой* дисперсной фазой), однако намечается тенденция к расширению понятия, то есть дисперсной фазой в наножидкостях могут быть наночастицы любой природы.⁸ Далее в статье мы будем использовать в своем последнем, более общем значении.

В настоящей статье мы обсудим наименее изученную область применения нанотехнологий – нефтегазовые нанотехнологии непосредственно для самого нефтегазового сырья. Обсуждение вопроса подкреплено результатами наших экспериментов, опубликованными данными других исследователей и анализом баз данных свойств нефтей из различных частей мира. Результаты обсуждения позволили сделать вывод о том, что сырые нефти представляют собой так

называемые «ассоциативные наножидкости». В связи с этим, мы считаем, что многие традиционные технологии разработки месторождений подлежат пересмотру и должны проектироваться с учетом комплексных фазовых диаграмм находящихся в нефти нанокolloидов, формируемых, в основном, асфальтенами. Проектирование разработки месторождений с учетом фазовых превращений нанокolloидов позволит получить продукцию с лучшими свойствами, или, по крайней мере, не нарушить тонкую внутреннюю организацию природных нефтей (такой подход можно было бы назвать «нанозкологией нефти»).

Мы начали основную часть статьи с необходимых объяснений некоторых понятий о нанотехнологии и о коллоидах нефти, которые часто неверно толкуют или используют неправильно.

Почему нефтяники с сомнением относятся к нанотехнологии? Что такое нанотехнология?

Как и любую другую науку, нанотехнологию окружает большое число мифов. Некоторые из них, существующие и по сей день, получили распространение после выхода на экраны фантастического триллера Айзика Азимова «Фантастическое путешествие» в 1966 году. В фильме одна за другой сменяются красочные картины захватывающих приключений команды миниатюрной (наноразмерной) подводной лодки, которую ввели в кровь больного ученого для того, чтобы разрушить тромб в одном из сосудов его головного мозга. Кроме того, в 1986 году Эрик Дрекслер в своей книге «Машины создания или грядущая эра нанотехнологии»⁹ выдвинул научную идею о создании и использовании программируемых механизмов или машин, имеющих наноразмеры. Такие механизмы получили название «наноботы» – машины по сборке из отдельных атомов и молекул различных объектов, предварительно заданных человеком. На рис. 1 показан нанобот, каким его представил себе художник (рисунок с сайта http://www.thelensflare.com/gallery/p_nanobot_223.php).

Рис. 1. Механический наноробот (молекулярный ассемблер) для силовой сборки молекул.



Мы уверены, что нефтегазовые нанотехнологии имеют мало общего с наноботами – сборщиками молекул. Однако существует и другая точка зрения. На популярном сайте Интернета **Wired.com** в одной из статей утверждается, что нанороботы будут патрулировать поры и каналы нефтяных и газовых пластов, следить за потоками углеводородов и решать, как улучшить отдачу пласта. Находящиеся в разных частях пласта нанороботы будут обмениваться информацией. Они будут управлять друг другом и решать, в каких зонах нужно усилить отбор нефти, а в каких форсировать заводнение. Более того, концепцию нанороботов отстаивают ряд авторов и на последних конференциях нефтегазового профиля.^{10,11}

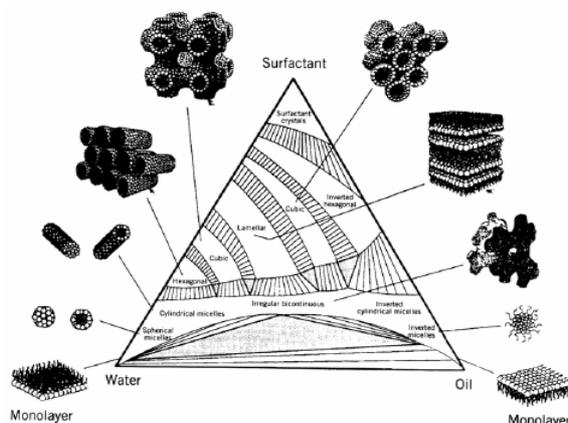
К сожалению, в настоящее время не существует общепринятой четкой границы, с помощью которой можно было бы отделить истинно нанотехнологию от близких дисциплин атомной и молекулярной науки. Королевское общество инженеров Великобритании дало следующие определения:¹² «Нанонаука изучает явления и превращения, происходящие с материалами на атомном, молекулярном и макромолекулярном уровнях, когда их свойства значительно отличаются от макроскопических свойств». «Нанотехнологии – это проектирование, описание, производство и использование структур, средств и систем с помощью управления формой и размерами объектов на наноуровне (в наномасштабе)».

Примечательно, что эти определения не указывают ни на какие специфические методы или средства (например, такие как нанороботы). Дело в том, что на самом деле существуют две четко отличающиеся друг от друга области нанотехнологии. В большинстве случаев термин «нанотехнология» используют для обозначения «молекулярных нанотехнологий» (МНТ), основанных на силовых механомолекулярных подходах. Механомолекулярный

подход заключается в использовании управляемых *внешних силовых воздействий* с помощью специальных приборов и систем – сканирующих микроскопов (сканирующий туннельный микроскоп, атомный силовой микроскоп), или наноботов Дрекслера. Как видно из приведенных во введении примеров, эта область нанотехнологии, по крайней мере, в ближайшем будущем не будет представлять серьезный интерес для специалистов нефтегазовой промышленности.

Другая область нанотехнологии – это супрамолекулярная химия, основанная на фундаментальном принципе *самоорганизации*, то есть самопостроении систем без грубых силовых воздействий. При осуществлении самоорганизации конечная наноструктура вещества как бы запрограммирована формой и свойствами образующих структуру молекул. Таким образом, системы с необходимой наноструктурой можно сформировать за счет тонких воздействий на макроскопические параметры системы, например, изменив состав системы, как показано на рис. 2 (из книги 13).

Рис. 2 Самоорганизующиеся молекулярные наноструктуры.



Следует добавить, что фазовые изменения нанокolloидов могут обусловить значительные изменения макроскопических свойств системы. Молекулы, способные к самоорганизации, существуют в различных системах. В нефтях же большинство самоорганизующихся молекул входят в состав фракции асфальтенов, которую выделяют по признаку растворимости.¹⁴⁻¹⁷

Коллоидные суспензии и ассоциативные нанокolloиды в нефти

Специалисты-нефтяники могут возразить, что важность изучения свойств коллоидов природных нефтей (как на микро, так и на нано уровнях) уже далеко не новость. Действительно, это осознали уже несколько десятилетий назад, впервые по отношению к природным битумам.^{18,19} В ходе дальнейших исследований выяснилось, что любая нефть представляет собой коллоидную систему, в которой коллоидная фаза представлена, в основном, асфальтенами. С тех пор особенности строения и свойств коллоидных асфальтенов стали объектами изучения многих исследователей. Среди большого числа работ по данной тематике можно выделить две важные вехи. Это книга с материалами Международного симпозиума по изучению коллоидов нефти²⁰ и книга на русском языке о нефтяных дисперсных системах.²¹

Однако ни ранние, ни современные модели коллоидов асфальтенов в нефти не учитывают возможность самоассоциации асфальтенов в большое число четко различающихся (нано)коллоидных структур по богато структурированной фазовой диаграмме.

В большинстве моделей (см. статью 22 и содержащиеся в ней ссылки на другие работы) асфальтены определяют как твердые квазисферические коллоидные частички диаметром 2-10 нм. При определенных условиях они могут коагулировать/флокулировать (по механизмам агрегации, ограниченным диффузией или реакцией) образуя все более крупные ассоциаты, вплоть до потери седиментационной устойчивости и выпадения в осадок. Очевидно, в таких моделях агрегирования нет места для сколь-нибудь сложных фазовых диаграмм. Единственная «критическая граница», не описывает никакие фазовые превращения, а характеризует лишь потерю седиментационной устойчивости системы.

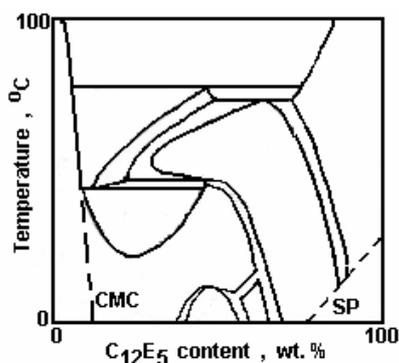
Лишь ещё одна критическая линия появляется в тех моделях, где коллоидные частицы асфальтенов не изначально присутствуют в нефти, а формируются из молекулярного раствора при определенных критических условиях. На протяжении долгого времени такое превращение ошибочно отождествляли с процессом «мицеллообразования» простых поверхностно-активных веществ. «Критическую концентрацию мицеллообразования» («ККМ») асфальтенов определяли многие исследователи,²³ но в настоящее время выяснено, что за структурные трансформации (нано)коллоидов асфальтенов в этих областях

концентраций должны отвечать другим процессам, отличным от классического механизма мицеллообразования.²⁴

По-видимому, до сих пор никто серьезно не задумывался о том, что приписанные асфальтенам свойства мицеллярных коллоидов относили их к новому классу дисперсных систем. А именно, дисперсные системы, состоящие из диспергированных в жидкой фазе твердых частиц, являются «коллоидными суспензиями»²⁵, тогда как системы, в которых дисперсная фаза формируется по обратимому процессу мицеллообразования, представляют собой «ассоциативные коллоиды».²⁵ Ассоциативные, или «мицеллярные» коллоиды, как правило, имеют богатое фазовое разнообразие: от простейших изотропных «мицеллярных» фаз до сложноорганизованных супрамолекулярных наноструктур.²⁶

В качестве примера, на рис. 3 показана комплексная фазовая диаграмма в координатах температура-концентрация (Т-С) для неионогенного ПАВ - монододецилового эфира пентаэтиленгликоля ($C_{12}E_5$) в воде.²⁷ Отметим, что на фазовой диаграмме появляются замкнутые фазовые области (замкнутые контуры), соответствующие осуществлению так называемых возвратных фазовых переходов.²⁸ Для дальнейшего обсуждения важно, что замкнутые контуры на фазовой диаграмме свидетельствуют о наличии в системе полиморфизма;²⁹ образование этих областей на фазовой диаграмме происходит с участием перехода расслаивания (фазовый переход второго рода), что характерно для наличия в ассоциатах направленных нековалентных (например, водородных) связей.³⁰

Рис. 3. Комплексная Т-С фазовая диаграмма ассоциативных коллоидов в бинарной системе вода-ПАВ. Штриховые критические границы – традиционные кривые критической концентрации мицеллообразования (СМС) и растворимости (SP) (адаптировано из статьи 27).

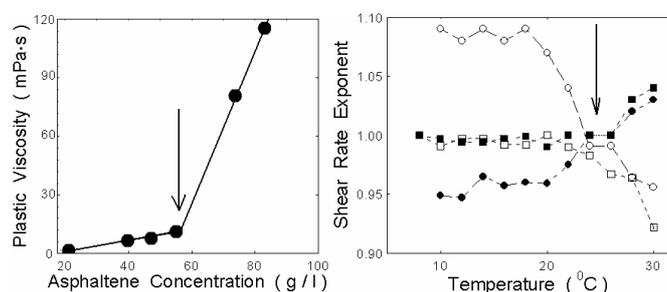


Удивительно, что и после принятия концепции «мицеллообразования» для наночастиц асфальтенов, исследователи нефтяных дисперсных систем все еще продолжали придерживаться устаревших представлений о наличии лишь одной критической концентрации (ККМ) в растворах ПАВ. В результате, никакие аналогии с ассоциативными коллоидами (сложная фазовая диаграмма с множеством критических концентраций и температур) до сих пор серьезно не изучались, хотя, как показано ниже, и известные экспериментальные данные и последние публикации содержат разностороннюю информацию, которая согласуется с тем, что асфальтены на самой деле, действительно являются *«ассоциативными нанокolloидами»*.

Накопление данных для построения фазовой диаграммы асфальтенов в нефти

Фазовые изменения в асфальтеносодержащих системах можно выявить по «особым точкам» (обособленным ступенеобразным изломам, экстремумам, изгибам и т.д.) на экспериментальных зависимостях различных параметров системы от концентрации и температуры. На рис. 4 приведен пример из нашей ранее опубликованной статьи о некоторых температурных и концентрационных эффектах, проявляющихся на зависимостях параметров реологической модели Гершеля-Балкли для насыщенных асфальтенами нефтей.³¹

Рис. 4. Выявление особых/критических точек на экспериментальных зависимостях для построения фазовой диаграммы нанокolloидов асфальтенов (адаптировано из статьи 31).



Анализ большого массива данных показал, что (за исключением нескольких явных выбросов) все выявленные таким образом «особые точки» формируют четкие «фазовые границы» («критические линии») на диаграмме в координатах Т-С. Практически важные диапазоны температур и концентраций на фазовой диаграмме достаточно широки: до плавления и термической деструкции/коксования по температуре и от «бесконечно разбавленных растворов нефти» до твердых асфальтенов по концентрации. За последние десятилетия исследовательские группы по всему миру опубликовали достаточно много данных по выявлению «особых точек», которые ложатся в различные части фазовой диаграммы асфальтенов. Например, наша группа изучала *концентрационные* особенности в разбавленных растворах с содержанием асфальтенов от ~1 мг/л до ~1 г/л при температурах, близких к комнатной.³²⁻³⁴ Другие исследователи детально изучали *температурные* эффекты в диапазоне температур от 50°C до ~400°C³⁵⁻³⁷ для битумов и выделенных из нефти асфальтенов, то есть при концентрациях асфальтенов в системе от ~140 г/л до ~1200 г/л.

Следует отметить, что не все явно различимые на графиках и диаграммах «особые точки» были замечены авторами работ, и не все замеченные особенности обсуждались. Например, при изучении особенностей агрегирования асфальтенов методом малоуглового рассеяния нейтронов (SANS)³⁸ были получены зависимости радиусов вращения R_G от концентрации в растворах с содержанием асфальтенов 3,4 – 117 мг/л при температурах от 8°C до 73°C. Авторы статьи дали достаточно компетентные и качественные оценки температурным и концентрационным эффектам, но не уделили внимание явным

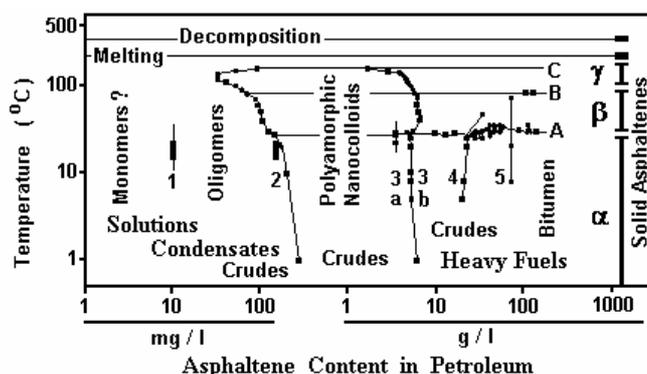
максимумам R_G при концентрациях ~ 5 , $\sim 20-22$ и ~ 70 г/л. Более того, перестроение оригинальных данных в координатах R_G - T позволяет заметить «особую температуру» в диапазоне $28-32^\circ\text{C}$.

К сожалению, в рамках одной журнальной статьи невозможно перечислить все подобные работы; другие источники данных (с «особыми точками»), использованные нами для построения фазовой диаграммы асфальтенов в координатах T - C , будут перечислены в наших следующих публикациях.

T - C фазовая диаграмма асфальтенов в нефти (текущий вариант)

Сравнительный анализ всей доступной информации по «особым точкам» в асфальтеноносных средах до сих пор никем не проводился. На рис. 5 показана построенная нами впервые фазовая диаграмма асфальтенов в координатах T - C , обобщающая доступные данные различных авторов. Отмеченные на диаграмме «особые точки» получены таким же образом, как описано в предыдущем разделе. Как видно из рисунка, имеющихся в настоящее время данных уже достаточно для того, чтобы выделить на диаграмме хорошо различимые, и главное, полученные независимыми авторами фазовые границы. Однако не стоит забывать о том, что всё ещё ограниченное количество исходной информации не позволяет провести статистический анализ; следовательно, все приведенные ниже численные значения «критических» параметров должны пока восприниматься как приблизительные величины, требующие дальнейших уточнений.

Рис. 5. Комплексная T - C фазовая диаграмма ассоциативных нанокolloидов асфальтенов в нефти, построенная по доступным на настоящий момент данным.



Концентрационно определяемые фазовые границы

Граница первичного агрегирования (линия 1 на рис. 5). Первые экспериментальные данные по первичному агрегированию асфальтенов при концентрациях 7-10 мг/л были получены в экспериментах по изучению светопоглощения в видимой и УФ областях спектра, вязкости и ЯМР-релаксации для растворов твердых асфальтенов и природных нефтей в толуоле.³²⁻³⁴ Принадлежность этой границы процессу первичной ассоциации мономеров асфальтенов была недавно подтверждена методом флуоресцентной спектроскопии.³⁹

Граница расслаивания (линия 2 на рис. 5). Эта граница (концентрация асфальтенов 100-150 мг/л при 20°C) была получена для растворов твердых асфальтенов и природных нефтей в экспериментах по изучению светопоглощения,³²⁻³⁴ ЯМР-релаксации,^{33,34} вязкости,^{33,34,40} скорости распространения ультразвука в среде⁴¹ и по другим параметрам. Хорошо известная особенность расслаивающихся (несмешивающихся) систем – это наличие замкнутой фазовой области на диаграмме в координатах Т-С.²⁸⁻³⁰ Если взглянуть на диаграмму, изображенную на рис. 5, то видно, что линии 2 и 3 имеют тенденцию к образованию замкнутой фазовой области. Нижнюю и верхнюю границы области, которые также видны на диаграмме, можно назвать «критическими температурами растворения» (верхнюю – UCST, нижнюю – LCST).

Границы “бывших ККМ” (линии 3а и 3б на рис. 5). «Особые точки» на зависимостях различных параметров при концентрациях асфальтенов ~1-10 г/л получали многие исследователи, и работ в этом диапазоне концентраций наибольшее число. При указанных концентрациях происходят самые значительные изменения практически всех измеряемых параметров.⁴² Более детальные исследования опубликованных данных о «ККМ» показывают, что на самом деле критических концентрации в этой области две: 1-3 мг/л и 7-10 мг/л. Как говорилось выше, многие годы эти особые точки принимали за ККМ асфальтенов, по аналогии с простыми ПАВ. Когда выяснилось, что классический механизм «мицеллообразования» не свойственен асфальтенам, была введена новая аббревиатура – CNAС или ККН (критическая концентрация

образования наноагрегатов).⁴³ Границы «бывших ККМ» на рис. 5 отражают фазовые изменения не первичных систем, состоящих из молекул асфальтенов, а вторичных, более сложных систем нанокolloидов, уже сформировавшихся на фазовой границе расслаивания. Более того, по крайней мере, одна из линий «бывших ККМ» может входить в замкнутый контур, ограничивающий фазовую область расслаивания, как отмечено выше.

Критические границы при высоких концентрациях (линии 4 и 5 на рис. 5). При изучении «ККМ» методами вискозиметрии⁴⁴ некоторые исследователи наблюдали дополнительную «особую точку» при концентрациях ~20-35 г/л (линия 4 на рис. 5), которую они назвали «вторая концентрация агрегирования». По результатам более подробных исследований малоуглового рассеяния нейтронов (SANS), были выявлены следующие фазовые превращения в области высоких концентраций.³⁸ В области относительно разбавленных растворов (между границами 3 и 4 на рис. 5) агрегаты асфальтенов представляют собой независимые и обособленные объекты со средним радиусом порядка нескольких нанометров. В «средней области» (справа от границы 4 на рис. 5) внутренняя структура агрегатов остается неизменной, но сами агрегаты начинают взаимодействовать между собой с образованием рыхлых фрактальных объектов, что придает растворам высокую вязкость. Область концентрированных растворов (более ~70-90 г/л или справа от границы 5 на рис. 5) характеризуется образованием фазы, состоящей из крупных (>0,1 мкм) флокулировавшихся частиц асфальтенов, которые могут формировать пространственно упорядоченные структуры, подобные гелям. Кроме того, в этой области может произойти потеря седиментационной устойчивости и выпадение фазы асфальтенов в осадок. Следовательно, в простых системах, линия 5 служит критической границей, ограничивающей текучесть среды. Более высокие концентрации асфальтенов можно встретить только в многокомпонентных высоковязких/гелеобразных системах (битумах).

Фазовые границы, определенные по особым температурам

Большинство экспериментальных данных по определению «особых температур» получено для насыщенных асфальтенами битумов и для выделенных (твердых) фракций асфальтенов.^{35,45-47} Если кратко

охарактеризовать полученные результаты, то исследователи выделяют три фазы агрегированных асфальтенов, в зависимости от температуры (см. подписи справа на рис. 5). При отрицательных температурах (не показаны на рис. 5) теплоемкость асфальтенов подчиняется тем же закономерностям, что и теплоемкость твердого кристаллического тела, пока при -30°C они не претерпевают фазовый переход и приобретают аморфную (стекловидную) структуру. Аморфная фаза асфальтенов осуществляется благодаря взаимодействиям боковых полярных алкильных цепей и преобладает вплоть до температур $25-30^{\circ}\text{C}$ (обозначена как α -фаза на рис. 5). В ходе дальнейших фазовых превращений при нагревании, асфальтены формируют более плотные структуры, стабильные до температур порядка 100°C и осуществляемые благодаря образованию связей между периконденсированными ароматическими пластинами (β -фаза на рис. 5). В диапазоне температур $100-180^{\circ}\text{C}$ появляется еще одна фаза асфальтенов, имеющая определенную кристаллическую упорядоченность структуры (γ -фаза на рис. 5). При более высоких температурах аморфная фаза асфальтенов размягчается; кристаллические образования начинают плавиться только при температурах $\sim 220-240^{\circ}\text{C}$. В конце концов, по достижении температуры 350°C начинается деструкция асфальтенов с образованием жидкокристаллической мезофазы, предшествующей формированию кокса.

Для асфальтеносодержащих текучих жидкостей, включая природные нефти, наиболее изучена **α - β межфазовая граница** (линия А на рис. 5) – область «особых температур» $25-35^{\circ}\text{C}$. Переход к более плотной (β) фазе был замечен по значительному уменьшению объема сложных агрегатов асфальтенов,³⁸ по снижению поверхностного натяжения⁴⁴ и по увеличению отложений из растворов асфальтенов.¹⁴ В дополнение к обсужденному выше переходу расслаивания, эта граница признается «верхней критической температурой растворения» (UCST) как для битумов,⁴⁵ так и для растворов асфальтенов.⁴⁸ Сравнительно менее изучены **β - γ фазовая граница** (линия В на рис. 5) и **верхняя γ -фазовая граница** (линия С на рис. 5). Последняя граница может быть также названа «нижней критической температурой растворения» (LCST), ограничивающей замкнутую фазовую область расслаивания.

Данные рис. 5 показывают, что контролируемые температурой переходы между α , β и γ фазами наблюдаются для всех концентраций асфальтенов вправо от границы расслаивания (линия 2). Следовательно, становится очевидным, что выделенные фазы присущи непосредственно первичным наночастицам асфальтенов, и наиболее вероятно, что внутренние структуры этих частиц зависят от того, как и с участием каких связей взаимодействуют между собой мономеры асфальтенов. Возможный вариант меняющегося характера взаимодействий мономеров обсуждался выше. Учитывая температурно-контролируемые изменения структуры, ранее предложенные модели образования первичных агрегатов могут быть более близки друг к другу, чем считается в настоящее время. Среди этих моделей «кристаллиты асфальтенов» с некоторой степенью упорядоченности,⁴⁹ более неупорядоченные «волосняные теннисные мячики»⁵⁰ и «полимерные структуры»⁵¹, а также модель жидкоподобной «стеклообразной капли».⁵²

Прямая связь со свойствами природных нефтей

Мы готовы к тому, что некоторые скептически настроенные промышленные инженеры могут возразить: «Кому нужны эти научные спекуляции и красивые картинки, полученные в лабораториях со специальными веществами; вероятнее всего, все это лишь очередная попытка произвести впечатление, прикрывшись модным словечком «НАНО», не имеющая отношения к реальными пластовыми жидкостями?».

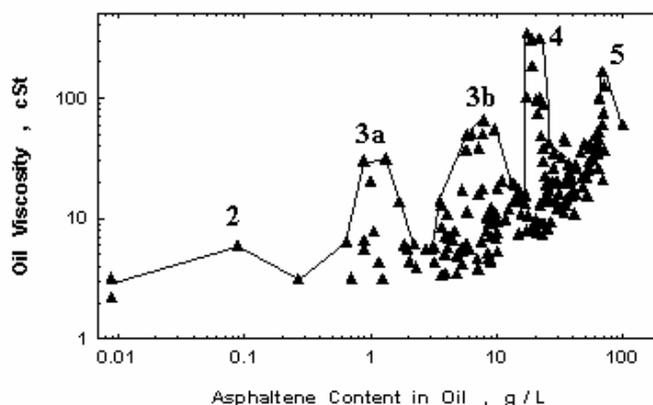
Действительно, в настоящий момент мы еще не имеем никаких сведений о фазовом поведении нанокolloидов в «живой» нефти, в реальных пластовых условиях – это потребует более сложных и дорогостоящих экспериментов. Тем не менее, анализ свойств «мертвых» (обезгаженных) добытых нефтей из разных частей мира обнаруживает удивительную связь этих свойств с особенностями фазового состояния нанокolloидов асфальтенов, проиллюстрированными на рис. 5. Так, некоторое время назад, мы собрали базу данных свойств нескольких сотен нефтей мира с различным содержанием асфальтенов.⁵³ Полученная недавно фазовая диаграмма асфальтенов не могла быть учтена при анализе этой базы данных на момент соответствующей публикации.⁵³ Теперь же появилась

возможность объяснить некоторые пропущенные или труднообъяснимые ранее особенности.

В качестве примера, на рис. 6 показан график зависимости вязкости от концентрации асфальтенов (в логарифмических координатах) для более чем 200 нефтей мира различного географического и геологического происхождения.

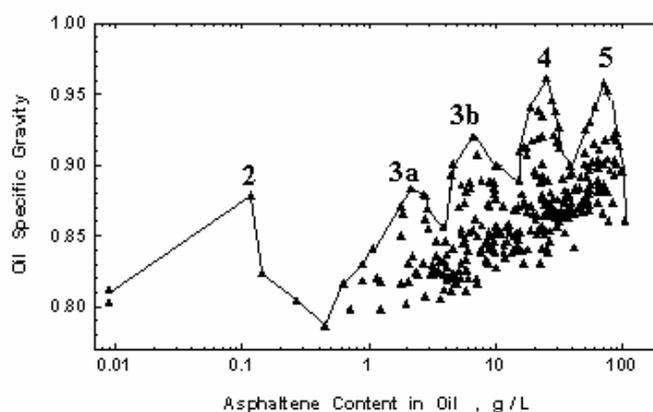
Сплошная линия на рис. 6 не имеет особого значения и нарисована лишь для того, чтобы визуальнo выделить явные максимумы вязкости. Для бесспорного статистического подтверждения обсуждаемых особенностей, несомненно необходим еще больший объем данных (особенно в диапазоне низких концентраций асфальтенов); несмотря на это, даже «сырые» данные рисунка 6 показывают четкое совпадение аномалий вязкости со **всеми** (кроме одной) фазовыми границами нанокolloидов асфальтенов из рис. 5. Не попадающая сюда фазовая граница 1 соответствует концентрации асфальтенов в нефти порядка 0,001 масс. %, в то время как в большинстве баз данных все концентрации менее 0,01 масс. % классифицируются как «отсутствие асфальтенов». Отметим, что рис. 6 показывает фактическое отсутствие в природе подвижных нефтей с содержанием асфальтенов выше фазовой границы 5, которая, как уже обсуждалось, может быть естественным «пределом растворимости» асфальтенов в природных нефтях.

Рис. 6. Сложная зависимость вязкости от содержания асфальтенов для нефтей, добытых в разных частях мира. Выделенные максимумы пронумерованы в соответствии с фазовыми границами асфальтенов на рис. 5.



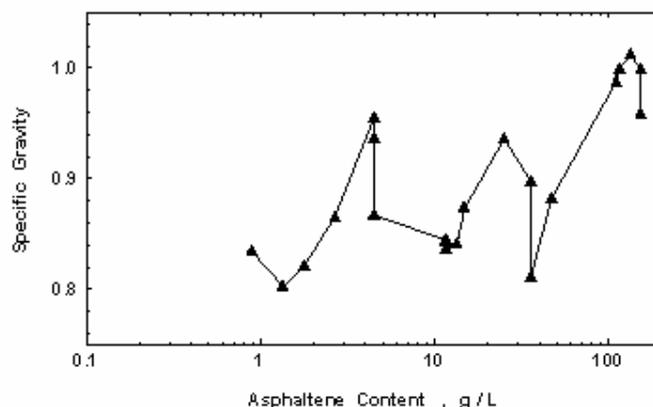
Как известно, между вязкостью и плотностью нефти существует тесная взаимосвязь. Действительно, плотности нефтей из нашей базы данных также проявляют максимумы при концентрациях асфальтенов, соответствующих фазовым границам нанокolloидов, как показано на рис. 7.

Рис. 7. Сложная зависимость относительной плотности от содержания асфальтенов для нефтей, добытых в разных частях мира. Выделенные максимумы пронумерованы в соответствии с фазовыми границами асфальтенов на рис. 5.



Фактически, эффекты «нанофаз асфальтенов» настолько устойчивы и постоянны, что легко обнаруживаются, даже в очень ограниченных по объему перечнях свойств нефтей. Например, на одном из сайтов, посвященных проблемам отложения асфальтенов, размещена таблица «Содержание смол и асфальтенов в различных нефтях».⁵⁴ В таблицу внесены свойства лишь 20 нефтей с ненулевым содержанием асфальтенов, добытых в разных частях мира (Канада, Венесуэла, Мексика, США, Россия, Бразилия, Ирак, Франция, Алжир). График зависимости относительной плотности приведенных на сайте нефтей от концентрации асфальтенов показан на рис. 8. Сравнение с более содержательной базой данных (см. рис. 7) позволяет отнести всплески относительной плотности к тем же фазовым границам асфальтенов (граница 3b не видна на рис. 8 из-за небольшого числа точек в необходимом диапазоне концентраций).

Рис. 8. Сложная зависимость относительной плотности от содержания асфальтенов для ограниченного перечня свойств нефтей, добытых в разных частях мира.



Наши эксперименты позволили обнаружить заметные изменения свойств природных нефтей и при переходе через температурную фазовую границу А на рис. 5.

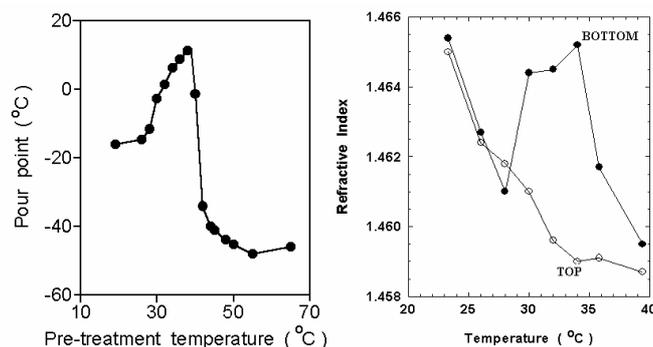
Слева на рис. 9 показан рост температуры застывания татарской нефти после термообработки продолжительностью 1 час при температурах, близких к указанной фазовой границе.⁵⁵ Плотность нефти 985 г/л, содержание асфальтенов ~3,5 % масс., содержание смол ~20 % масс. и высокомолекулярных парафинов ~0,3 % масс. Первые отклонения температуры застывания становятся заметными после предварительной обработки нефти при температуре 30°C, а наиболее резкое изменение (с -16,2 до +11,2°C) зафиксировано при температуре предварительной обработки 37,5°C.

Справа на рис. 9 показана явная стратификация плотности (состава) нефти возле упомянутой фазовой границы «А». Образцы нефти из Ямало-Ненецкого автономного округа выдерживали при различных температурах. Пробы отбирали сверху и снизу пробирки, высота наполнения которой составляла 10 см. Изменения плотности фиксировали по результатам измерений показателя преломления проб. При отсутствии фазового перехода, показатель преломления нефти должен был бы постепенно снижаться, следуя за термическим расширением, а плотность нефти в верхней части пробирки была бы лишь немного меньше, чем в нижней. На самом деле, такая ситуация наблюдалась только при температурах ниже 28°C и выше 37°C. Между указанными

температурами, то есть в области фазовой границы асфальтенов, наблюдалась резко усиленная стратификация плотности и, возможно, состава среды. Гипотетически, механическое удаление одного из слоев после отстаивания при указанных температурах может стать дешевым способом повышения качества нефти.

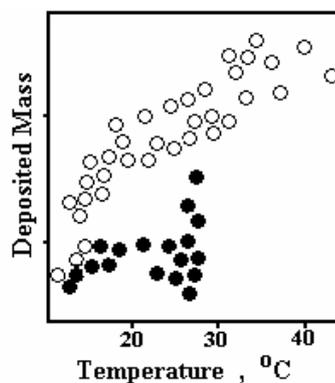
Некоторые структурные изменения, возникающие при переходе через фазовую границу «А», могут оставаться наблюдаемыми в течение очень продолжительных периодов времени и после понижения температуры. Их, по видимому, следует отнести не к термодинамически управляемым, а к кинетически управляемым процессам.¹⁴ Например, изменения температуры застывания, показанные на рис. 9, сохранялись на протяжении более чем четырех месяцев.⁵⁵

Рис. 9. Резкие изменения свойств природных нефтей на фазовой границе «А» нанокolloидов асфальтенов из рис. 5.



Другой пример продолжительного эффекта - из нашего недавнего исследования отложений на стальных поверхностях из нефтей с высоким содержанием асфальтенов (12,3 г/л).¹⁴ На рис. 10 закрашенными точками показаны массы отложений из нефти, которая за свою «термическую историю» никогда не пересекала фазовую границу «А». Открытыми точками показаны отложения из нефти, которая один раз была нагрета выше температур 28-29°C. После однократного прогрева, увеличение массы отложений, характерное для высокотемпературной нанофазы асфальтенов, наблюдалось и ниже фазовой границы (при 12-29°C) на протяжении месяца.

Рис. 10. Кинетически управляемое долговременное увеличение массы отложений из нефтяной среды, индуцированное фазовым переходом «А» асфальтенов (адаптировано из статьи 14).

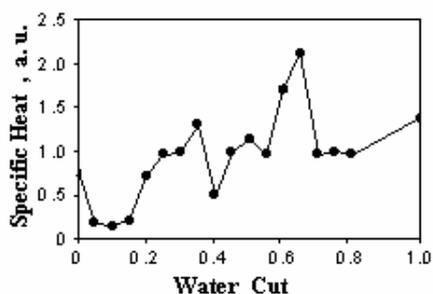


Сложные трансформации структуры водонефтяных эмульсий, подобные фазовым диаграммам ассоциативных нанокolloидов

Продукция нефтяных скважин обычно представлена эмульсиями минерализованной пластовой воды в нефти. Для точного прогнозирования поведения и свойств трехфазного потока скважинной продукции необходимо досконально изучить свойства водонефтяных эмульсий.⁵⁶ Разумеется, эмульсии пластовой воды в нефти не являются «наносистемами». Тем не менее, для практических приложений важно, что морфологическое разнообразие водонефтяных эмульсий также описывается хорошо структурированными «фазовыми диаграммами», очень похожими на сложные диаграммы естественных нанокolloидов нефти. Возможно, это сходство не случайно, так как известно, что морфология водонефтяных эмульсий зависит от свойств «естественных ПАВ» нефти, включающих и нанокolloиды асфальтенов.⁵⁷

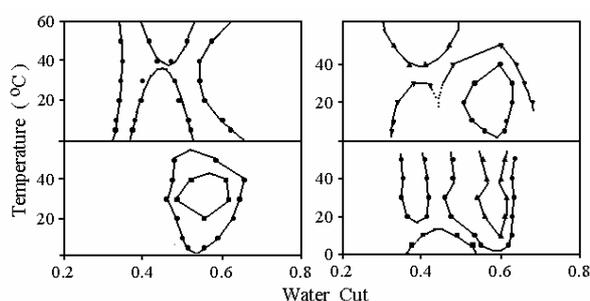
Например, на рис. 11 показаны сложные изменения эффективной теплоемкости (при 20-25 °C) свежеприготовленных водонефтяных эмульсий, выявленные методом микроволнового воздействия. Нефть, отобранная непосредственной из скважины на Коробковском месторождении, имеет плотность 832 г/л, содержит 1% масс. асфальтенов, 8% масс. смол, 2% масс. высокомолекулярных парафинов. Для приготовления эмульсий использовали дважды дистиллированную воду с $pH \approx 5,5$.

Рис. 11. Зависимость эффективной теплоемкости от водосодержания эмульсий, свидетельствующая о «нано-подобных» изменениях морфологии эмульсий.



Сильные изменения теплоемкости были объяснены резкими изменениями морфологического/фазового состояния эмульсий, которые ранее считали характерными лишь для модельных нано- и микроэмульсий.⁵⁸ В частности, нами зафиксированы «порог перколяции» при водосодержании, близком к 0,2, образование так называемых «биконтинуальных структур» при водосодержании около 0,4 и эффекты различных типов «плотной упаковки» водной фазы при водосодержании порядка 0,6.

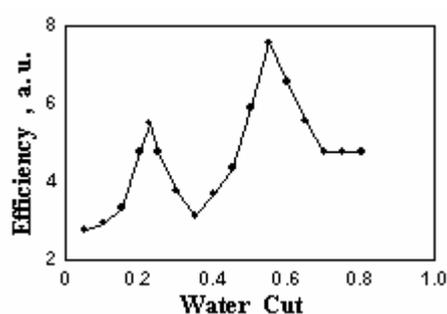
Рис. 12. Сложное морфологическое/фазовое разнообразие природных водонефтяных эмульсий, выявленное по результатам измерений плотности (адаптировано из статьи 59).



Проведенные нами исследования 12 эмульсий природных нефтей с пластовыми водами⁵⁹ показали, что комплексное фазовое поведение, напоминающее поведение модельных нанокolloидов, может быть неотъемлемым свойством природных водонефтяных эмульсий. Наблюдавшийся «избыток плотности» эмульсий (отклонения плотности от расчетных значений для бинарных смесей) при водосодержании от 0,4 до 0,6 свидетельствует об

образовании в этом диапазоне плотной и связанной асфальтенами «средней» («третьей») фазы с биконтинуальной морфологией. На рис. 12 показаны контурные диаграммы в координатах Т-С для «избытка плотности» в четырех представительных водонефтяных эмульсий. Вид «фазовых областей» избыточной плотности очень похож на структуру областей биконтинуальных структур на Т-С фазовой диаграмме ассоциативных нанокolloидов (см. рис. 3).

Рис. 13. Эффективность микроволновой деэмульсации водонефтяной эмульсии.



Непосредственный практический интерес представляет выявленное повышение эффективности деэмульсации скважинной продукции, морфология которой определяется «нано-подобными» состояниями. На рис. 13 показано увеличение эффективности микроволновой деэмульсации при особых водосодержаниях, соответствующих «перколяции» и «биконтинуальным структурам» в эмульсиях (см. рис. 11).

Какие технологические процессы можно отнести к нефтегазовым нанотехнологиям для разработки месторождений?

По нашему мнению, термин «нанотехнология» можно использовать для описания любых технологических процессов, которые спроектированы и осуществляются с учетом описанной выше комплексной фазовой диаграммы нанокolloидов в нефтегазовых флюидах. Такие технологии должны состоять из процессов (осуществляться в диапазонах технологических параметров) специально (сознательно) выбранных для того, чтобы предотвратить характерные фазовые превращения нанокolloидов в ходе технологических

операций. Это позволит если не улучшить, то, по крайней мере, сохранить практически важные качества и свойства нефти. С другой стороны, возможен специальный (сознательный) отбор процессов вблизи критических границ нанофаз для управляемого изменения свойств добываемого сырья.

Например, любые продолжительные операции с нефтью вблизи температурной фазовой границы «А» (см. рис. 5) должны заранее предотвращаться, иначе может произойти нежелательное повышение вязкости, увеличение температуры застывания (см. рис. 9) или выпадение асфальтенов в осадок при снижении температуры (см. рис. 10). С другой стороны, продолжительное хранение нефти при температурах вблизи этой фазовой границы может привести к усиленной стратификации (отстаиванию) легких и тяжелых фракций (см. рис. 9). Предположительно, механическое удаление некоторых слоев из нефтяной емкости может стать дешевым способом повышения качества нефти.

Попадание на одну из концентрационных фазовых границ при смешивании различных нефтей может создать так называемые проблемы несовместимости, среди которых внезапное повышение вязкости смеси и увеличение плотности (см. рис. 6 и 7). Если подойти к этому вопросу иначе и смешать вязкие и плотные нефти, в которых асфальтены находятся на концентрационных фазовых границах 8 и 20 % масс., то полученный продукт с содержанием асфальтенов 14 % масс. будет обладать значительно лучшими технологическими свойствами, что видно из тех же рис. 6 и 7.

В отношении непосредственного практического применения наших результатов, хотелось бы еще раз подчеркнуть, что описанные Т-С фазовые диаграммы содержат только «наиболее явные» нанофазовые границы и отражают только *текущие знания* о структурных переходах в нефти, то есть требуют дальнейших исследований.

Выводы

В настоящее время примеры расширенного практического применения «нанотехнологий» относятся к таким отраслям промышленности, как производство электронных чипов и новых материалов, фармакологии и косметологии, а также в биомедицине. В нефтегазовой промышленности «нанотехнологии» пока не получили широкого распространения, за

исключением процессов переработки нефти и газа. В нефтедобычи и бурении большее внимание лишь недавно стали уделять исследованиям и разработкам новых наноструктурированных «умных жидкостей» для интенсификации добычи, повышения нефтеотдачи пластов и безопасного выполнения буровых работ.

Наши исследования показали, что в настоящее время достаточно фактов для того, чтобы рассматривать и саму нефть как «ассоциативную наножидкость», по своей природе являющейся объектом нанотехнологий. Поэтому, и традиционные технологии для разработки нефтегазовых месторождений могут/должны по сути стать «нанотехнологиями», в том смысле, что они должны быть оптимизированы или спроектированы заново с учетом комплексных фазовых диаграмм входящих в нефть нанокolloидов. В результате, это позволит если не улучшить, то по крайней мере, сохранить тонкую внутреннюю структуру природных нефтей (в последнем случае. такой подход можно назвать «наноэкологией нефти»).

Более того, подобная «наноидеология», может оказаться необходимой и при работе с некоторыми макроскопическими дисперсными системами, к которым относятся эмульсии пластовой воды в нефти. Морфологические/фазовые диаграммы водонефтяных эмульсий обнаруживают сложное строение, напоминающее некоторые черты фазовых диаграмм естественных нанокolloидов нефтяных сред.

Список литературы

1. Ratner, M. A., and Ratner, D.: *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*, Prentice Hall, New Jersey, 2002.
2. Crane, C., Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., and Wilson, W.: *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*, CRC Press, 2002.
3. Jackson, S. A.: *Innovation and Human Capital: Energy Security and the Quiet Crisis*. Am. Petrol. Inst., 2005.
4. Mokhatab, S., Fresky, M. A., and Islam, M.R.: “Applications of Nanotechnology in Oil and Gas E&P,” *Journal of Petroleum Technology (JPT online)*, April 2006.
5. Zitha, P. L. J.: “Smart Fluids in the Oilfield,” *Exploration & Production: The Oil & Gas Review* – 2005, p.66-68

6. Chaudhury, M.K.: "Complex Fluids: Spread the Word about Nanofluids," *Nature* **423**(10), 131–132, 2003.
7. Wasan, D.T., and Nikolov, A.D.: "Spreading of Nanofluids on Solids," *Nature* **423**, 156–159, 2003.
8. Kostic, M. and Choi, S.U.S.: "Critical Issues and Application Potentials in Nanofluids Research," Proceedings of MN2006 Multifunctional Nanocomposites 2006, Honolulu, Hawaii, 2006.
9. Drexler, K. E.: *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Press/Doubleday, New York, 1986.
10. Bhat, S., and Singh, P.: "Use of Nanorobots in Oil Industry", 2nd prize at Student Paper Presentation Contest, SPE Mumbai Section, Maharashtra Institute of Technology, 2006.
11. Sakhawat, S.: "Surfactants-Nanorobots in Enhanced Oil Recovery", Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), Bangkok, Thailand, 2004.
12. *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, UK, 2004.
13. Davis, H. T., Bodet, J. F., Scriven, L. E., and Miller, W. G.: *Physics of Amphiphilic Layers*, Springer-Verlag, New York, 1987.
14. Evdokimov, I. N., and Eliseev, N. Yu.: "Thermally Responsive Properties of Asphaltene Dispersions," *Energy & Fuels*, **20**(2), 682 -687, 2006.
15. Freed, D.: "Self-assembly of Asphaltenes: Enthalpy, entropy of depletion and dynamics at the Crossover," Invited Paper at The 8th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media, 2006 - Bologna, Italy, 2006.
16. Gawrys, K. L., Verruto, V., and Kilpatrick, P. K.: "On the Self Assembly of Asphaltenes to Form Nanoscale Aggregates" Proceedings of 79th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Potsdam, NY, 2005.
17. Mullins, O. C.: "Relations Between the Molecular and Nanocolloidal Structure of Asphaltenes," Proceedings of 79th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Potsdam, NY, 2005
18. Nellensteyn, F.J.: "The Colloidal Structure of Bitumens," In: Dunstan, A.E.,(Ed.), *The Science of Petroleum*, Vol. 4, Oxford Univ. Press, London, 1938. p.2760-2763.

19. Pfeiffer, J. P., and Saal, R. N. J.: "Asphaltic Bitumen as a Colloid System", *Journal of Physical Chemistry*, **44**, 139-149, 1940.
20. Sheu, EY and Mullins, OC (Eds.): *Asphaltenes Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York. 1995.
21. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. *Нефтяные дисперсные системы*. – М.: Химия, 1990.
22. Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C., Gil-Villegas, A., and Wu, J.: "Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments," *AIChE Journal*, **50**(10), 2552-2570, 2004.
23. Mullins, O. C., and Sheu, E. Y., (Eds.): *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Plenum Press, New York, 1998.
24. Merino-Garcia, D., and Andersen, S. I.: "Calorimetric Evidence about the Application of the Concept of CMC to Asphaltene Self-Association," *Journal of Dispersion Science and Technology*, **26**(2), 217-225, 2005.
25. Everett, D. H., and Koopal L. K.: *IUPAC's Manual on Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, Web Edition, 2001: http://sunsite.wits.ac.za/iupac/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/
26. Mittal, K. L., and B. Lindman, B., (Eds.): *Surfactants in Solution*, Plenum Press, New York, 1984.
27. Strey, R., Schomäcker, R., Roux, D., Nallet, F., and Olsson, U.: "Dilute lamellar and L₃ phases in the binary water-C₁₂E₅ system," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **86**, 2253-2261, 1990.
28. Narayanan, T and Kumar, A.: "Reentrant phase transitions in multicomponent liquid mixtures," *Physics Reports*, **249**(3), 135-218, 1994.
29. Roberts, C. J., Panagiotopoulos, A. Z., and Debenedetti, P. G.: "Liquid-Liquid Immiscibility in Pure Fluids: Polyamorphism in Simulations of a Network-Forming Fluid," *Physical Review Letters*, **77**(21), 4386-4389, 1996.
30. Jackson, G.: "Theory of closed-loop liquid-liquid immiscibility in mixtures of molecules with directional attractive forces," *Molecular Physics*, **72**, 365-1385, 1991.
31. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Eliseev, D. Yu.: "Rheological evidence of structural phase transitions in asphaltene-containing petroleum fluids," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **30**(3-4), 199-211, 2001.

32. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Akhmetov, B. R.: "Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **37**(3-4), 145-152, 2003.
33. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Akhmetov, B.R." "Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation," *Fuel*, **82**(7), 817-823, 2003.
34. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., and Akhmetov B.R.:"Asphaltene dispersions in dilute oil solutions," *Fuel*, **85**(10-11), 1465-1472, 2006.
35. Maham, Y., Chodakowski, M. G., Zhang, X., and Shaw, J. M.: "Asphaltene phase behavior: prediction at a crossroads," *Fluid Phase Equilibria*, **227**, 177-182, 2005.
36. Masson, J. - F., Collins, P., and Polomark, G.: "Steric Hardening and the Ordering of Asphaltenes in Bitumen," *Energy and Fuels*, **19**(1), 120-122, 2005.
37. Zhang, Y., Takanohashi, T., Sato, S., Saito, I., and Tanaka, R.: "Observation of Glass Transition in Asphaltenes," *Energy and Fuels*, **18**, 283-284, 2004.
38. Roux, J. - N., Broseta, D., and Deme, B.: "SANS Study of Asphaltene Aggregation: Concentration and Solvent Quality Effects," *Langmuir*, **17**(16), 5085-5092, 2001.
39. Arteaga-Larios, F., Cosultchi, A., and Perez, E.: "Dispersant Adsorption during Asphaltene Aggregation Studied by Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)," *Energy and Fuels*, **19**(2), 477-484, 2005.
40. Priyanto, S., Mansoori, G.A., and Suwono, A.: "Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent," *Chemical Engineering Science*, **56**, 6933-6939, 2001.
41. Andreatta, G., Bostrom, N., and Mullins, O.C.: "High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants," *Langmuir*, **21**, 2728-2736, 2005.
42. Sheu, E. Y.: "Physics of Asphaltene Micelles and Microemulsions - Theory and Experiment," *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**(25A), A125-A141, 1996.
43. Badre S., Goncalves C. C., Norinaga, K., Gustavson, G., and Mullins, O. C.: "Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen," *Fuel*, **85**(1), 1-11, 2006.

44. Ramos, A. C. S, Haraguchi, L., Notrispe, F. R., Loh, W., and Mohamed, R. S.: "Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **32**, 201-216, 2001.
45. Masson, J. - F., Collins, P., and Polomark, G.: "Steric Hardening and the Ordering of Asphaltenes in Bitumen," *Energy and Fuels*, **19**(1), 120-122, 2005.
46. Puig, C. C., Meijer, H. E. H., Michels, M. A. J., Segeren, L. H., and Vancso, G. J.: "Characterization of Glass Transition Temperature and Surface Energy of Bituminous Binders by Inverse Gas Chromatography," *Energy and Fuels*, **18**, 63-67, 2004.
47. Zhang, Y., Takanohashi, T., Sato, S., Saito, I., and Tanaka, R.: "Observation of Glass Transition in Asphaltenes," *Energy and Fuels*, **18**, 283-284, 2004.
48. Neves, G. B. M., dos Anjos de Sousa, M., Travalloni-Louvisse, A. M., Lucas, E. F., and Gonzalez, G.: "Characterization of Asphaltene Particles by Light Scattering and Electrophoresis," *Petroleum Science and Technology*, **19**(1-2), 35-43, 2001.
49. Wong, G.K., and Yen, T.F.: "An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **28**, 55-64, 2000.
50. Andreatta, G., Goncalves, C. C., Buffin, G., Bostrom, N., Quintella, C. M., Arteaga-Larios, F., Perez, E., and Mullins, O. C.: "Nanoaggregates and Structure-Function Relations in Asphaltenes," *Energy and Fuels*, **19**(4), 1282-1289, 2005.
51. Yarranton, H. W.: "Asphaltene Self-Association," *Journal of Dispersion Science and Technology*, **26**, 5-8, 2005.
52. Sirota, E. B.: "Physical Structure of Asphaltenes," *Energy and Fuels*, **19**(4), 1290-1296, 2005.
53. Evdokimov, I. N.: "Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content," *Fuel* **84**(1), 13-28, 2005.
54. "Asphaltene Deposition and Its Control": http://tiger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control_html
55. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Eliseev D. Yu.: "Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltene-containing petroleum fluids," *Fluid Phase Equilibria*, **212**(1-2), 269-278, 2003.
56. Schramm, L. L., (Ed.): *Emulsions—Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.

57. Sjoblom, J., Aske, N., Auflem, I. H., Brandal, O., Havre, T. E., Saether, O., Westvik, A., Johnsen, E. E., and Kallevik, H.: "Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterisation techniques and high pressure performance," *Advances in Colloid and Interface Science*, **100-102**, 399-473, 2003.
58. Kumar, P., and Mittal, K. L., Eds.: *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1999.
59. Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Iktisanov, V.A.: "Excess density in oilfield water - crude oil dispersions," *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**(2), 795-803, 2005