

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ В НЕФТЯХ УРУС-ТАМАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Е.Е. Городецкий, В.А. Дешабо, В.И. Косов, В.А. Курьяков,
Д.И. Юдин, И.К. Юдин (Институт проблем нефти
и газа РАН), Б.А. Григорьев (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»),
Л.М. Петрова (Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН)*

Проблема моделирования нефтей с целью описания их физико-химических свойств является сложной задачей не только из-за исключительного разнообразия компонентного состава этого класса углеводородных систем, но и из-за возможности резкого изменения их свойств при небольших изменениях состава. Такие изменения всегда обусловлены различными фазовыми переходами, которые могут иметь место даже при незначительных изменениях внешних условий, неизбежно происходящих при добыче и транспортировке нефти. Одним из таких фазовых переходов является потеря устойчивости нефти по отношению к выпадению тяжелых фракций, состоящих, главным образом, из смол, асфальтенов и парафинов. Асфальтены характеризуются высоким дипольным моментом и фактически являются поверхностно-активными веществами, которые способствуют образованию в нефтяной системе тех или иных пространственных надмолекулярных структур. При изменении состава тяжелых фракций или под воздействием других внешних факторов, например температуры или давления, надмолекулярные структуры могут испытывать последовательность фазовых переходов, которые могут сопровождаться значительным изменением свойств нефти [1, 2].

Данная работа посвящена исследованию устойчивости нефтей Урус-Тамакского месторождения (Республика Татарстан) по отношению к выпадению тяжелых фракций при разбавлении этих нефтей гептаном. В качестве объекта исследования были выбраны нефти, добытые с разных горизонтов этого месторождения. Десять образцов такой нефти были предоставлены институтом органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН.

Метод измерений

В качестве основного экспериментального метода использовался метод динамического рассеяния света (фотонная корреляционная спектроскопия) [3, 4]. Метод основан на измерении временной корреляционной функции флуктуаций концентрации частиц, рассеивающих свет. Обработка измеренных корреляционных функций с помощью программ полидисперсного анализа позволяет определить характерные времена всех гидродинамических мод, определяющих релаксацию флуктуаций концентрации к положению равновесия. В простейшем случае, когда указанная релаксация определяется единственной диффузионной модой, такая обработка позволяет, в частности, определить характерное время релаксации флуктуаций концентрации дисперсных частиц t_c , которое непосредственно связано с их коэффициентом диффузии D :

$$\frac{1}{t_c} = Dq^2,$$

где $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ – волновой вектор рассеянного света; n – показатель преломления среды; λ – длина волны падающего света; θ – угол рассеяния.

Зная вязкость среды и используя формулу Стокса-Эйнштейна [3], можно рассчитать размер дисперсных частиц R :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R},$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура среды; η – вязкость растворителя.

Таким образом, метод динамического рассеяния света позволяет измерить размер коллоидных частиц в растворе и оценить их концентрацию. Измерения проводятся за короткое время (в течение нескольких секунд), что дает возможность исследовать кинетику агрегации коллоидных структур. В применении к нефтяным системам возможно измерение кинетики агрегации при потере устойчивости нефти по отношению к выпадению тяжелых фракций.

Для измерений использовался универсальный спектрометр динамического рассеяния света Photocor Complex. Для исследования непрозрачных нефтяных систем применялась разработанная авторами ранее оптическая схема обратного рассеяния [5]. Детали экспериментальной техники и методики измерения подробно описаны в [6].

Исследованные образцы

Для исследований использовались предварительно обезвоженные образцы нефтей, физико-химические характеристики которых получены в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КИЦ РАН (табл. 1). Характерное поведение нефтей Урус-Тамакского месторождения было интересно сравнить с результатами исследования кинетики агрегации в четырех образцах нефти месторождений США, которые были исследованы ранее [7]. Данные нефти были предоставлены исследовательским центром Шелл (Shell International E&P, Westhollow Technology Center, Houston). Результаты SARA-анализа для этих образцов приведены в табл. 2.

Результаты измерений

На первом этапе измерялось динамическое рассеяние света в исходных образцах нефти (без добавления осадителя). При этом в части образцов, выделенных в табл. 1 серым цветом, уже в исходном состоянии были обнаружены устойчивые коллоидные частицы с характерными размерами 10–20 нм.

Аналогичная ситуация имеет место и в образцах нефтей США. В двух из четырех указанных образцов (Europe SkyBlue и

Таблица 1

**Физико-химические свойства и компонентный состав нефтей
Урус-Тамакского месторождения**

Номер скважины	Возраст	Плотность, г/см ³	Вязкость, сСт	Содержание, % масс.			
				углеводороды (УВ)	смоли бензольные (Сб)	смоли спиртобензольные (Ссп-б)	асфальтены (А)
Ашальчинское месторождение							
232	Р	0,9727	–	69,3	16,7	9,4	4,6
Урус-Тамакское месторождение							
227	C ₁ ^{bb}	0,8795	24,4	72,4	18,0	6,2	3,4
458	C ₁ ^{bb}	0,8761	26,9	72,2	18,2	6,2	3,4
422	C ₁ ^{bb}	0,8862	27,3	70,8	19,6	5,1	4,4
412	C₁^{bb}	0,8913	32,9	67,5	18,6	8,9	5,0
449	C₁^{ks}	0,8717	18,3	74,8	14,8	7,1	3,3
469	C ₁ ^{ks}	0,8779	22,0	72,5	15,6	7,9	4,0
472	C ₁ ^{ks}	0,8726	20,1	74,7	16,0	5,2	4,1
474	C ₁ ^{ks}	0,8739	18,8	73,3	16,3	7,1	3,4
306	D ₁ ^{ph}	0,8613	20,3	75,4	16,6	5,4	2,6
301	D ₃ st	0,8361	9,2	83,5	10,4	4,7	1,4

Таблица 2

SARA-анализ нефтей месторождений США

Образец нефти	Предельные, %	Ароматические, %	Смоли, %	Асфальтены, %	Плотность, г/см	Отношение, А/П	Отношение, С/А
Swanson River (SR)	53,1	35,2	7,2	4,53	0.86	0,66	1,59
Alaskan (Al)	49,2	35	9	6,8	0.86	0,71	1,32
Europe SkyBlue (SB)	27,13	56,72	9,4	6,75	0.9	2,09	1,39
Mars A-12 (Ma)	24,3	55,6	14,9	5,15	0.91	2,29	2,89

Примечание: А/П – отношение ароматических УВ к предельным; С/А – отношение количества смол к асфальтенам.

Mars A-12) без добавления осадителя наблюдались устойчивые коллоидные частицы приблизительно с таким же размером, как и в образцах нефтей Урус-Тамакского месторождения.

Можно предположить, что эти частицы имеют мицеллярную природу и в их формировании активную роль играют смолы, стабилизирующие асфальтеновые агрегаты. Согласно данным табл. 1 нефти, имеющие устойчивые коллоидные структуры, характеризуются несколько более низким значением отношения количества смол к количеству асфальтенов, что, возможно, и приводит к переходу нефти из состояния молекулярного раствора в мицеллярный раствор.

На втором этапе изучалась устойчивость исследуемых образцов нефти по отношению к выпадению тяжелых фракций. Для этого к изучаемым образцам методом титрования добавлялся осадитель (н-гептан) и определялась его пороговая концентрация, при которой наблюдается начало агрегации асфальтенов. Этому моменту соответствовало либо резкое изменение размера коллоидных частиц в тех случаях, когда они присутствовали в образце нефти изначально, либо их появление, когда в исходных образцах они отсутствовали. В табл. 3 приведены результаты измерения пороговой концентрации гептана для исследованных образцов нефти.

Таблица 3

**Пороговая концентрация гептана для образцов нефти
Урус-Тамакского месторождения и месторождений США**

Образец нефти	Урус-Тамакское месторождение									Месторождения США			
	227	458	422	412	469	472	474	306	301	SR	AI	SB	Ma
Пороговая концентрация гептана, % масс.	50,4	47	47	56,9	36	31	30	41	16,3	3,99	12,24	20,12	26,90

Сопоставление полученных экспериментальных данных по пороговой концентрации гептана с представленными в табл. 1 физико-химическими свойствами исследованных образцов нефти позволило выявить существенную корреляцию этого параметра с такими свойствами нефтей Урус-Тамакского месторождения, как их вязкость, характерный состав и некоторые другие свойства.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные зависимости пороговой концентрации осадителя от некоторых физико-химических параметров нефтей. На этих графиках наряду с результатами, полученными на образцах нефти Республики Татарстан, приведены также результаты по исследованным авторами ранее нефтям месторождений США. Для наглядности результатов по оси абсцисс отложена пороговая концентрация осадителя, а по оси ординат – один из параметров нефти.

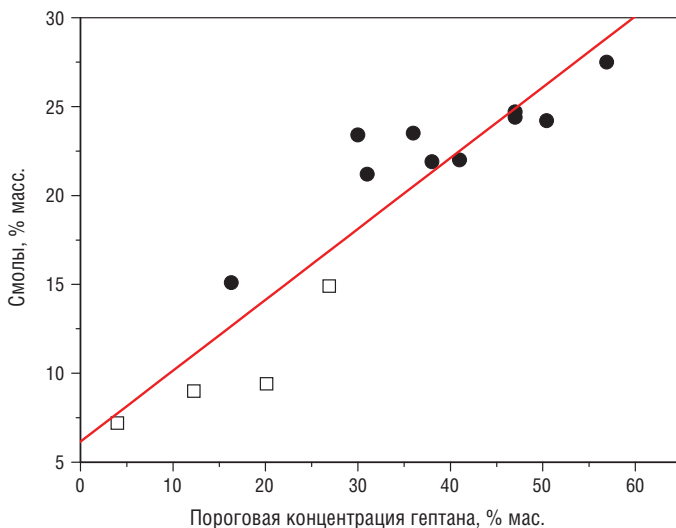


Рис. 1. Взаимосвязь плотности и пороговой концентрации гептана

Согласно рис. 1, 2 очевидно наличие существенной корреляции между пороговой концентрацией гептана и количеством смол, а также пороговой концентрацией и вязкостью нефти. Для нефтей месторождений США две точки с высокой вязкостью выпадают из этой линейной зависимости. Нефти, соответствующие этим двум точкам, отличаются от двух других нефтей месторождений США только отношением количества в них ароматических углеводородов к предельным. В то же время по содержанию смол и асфальтенов все четыре нефти США очень схожи между собой. К сожалению, для нефтей Республики Татарстан SARA-анализ не прово-

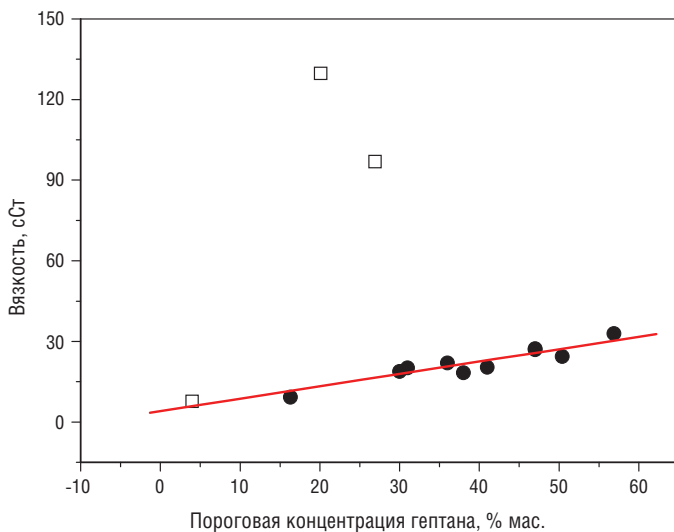


Рис. 2. Взаимосвязь вязкости и пороговой концентрации гептана

дился, и нет возможности подтвердить или опровергнуть предположение об отклонении от линейной зависимости двух нефтей месторождений США по параметру отношения ароматических к предельным углеводородам.

Кинетика агрегации

Для измерения динамики роста размеров агрегатов асфальто-смолистых соединений, образующихся при нарушении устойчивости нефтей, было выбрано четыре образца, в двух из которых коллоидная структура наблюдалась уже в исходном состоянии (скв. 412 и 474), а в двух других – появлялась при добавлении осадителя в количестве, превышающем пороговую концентрацию (скв. 227 и 301).

Характерный размер агрегатов в образцах нефти из скв. 412 и 474 (коллоидная структура наблюдалась в исходном состоянии) при добавлении гептана в количестве ниже порогового значения практически не менялся. При увеличении концентрации гептана выше пороговой концентрации характерный размер агрегатов

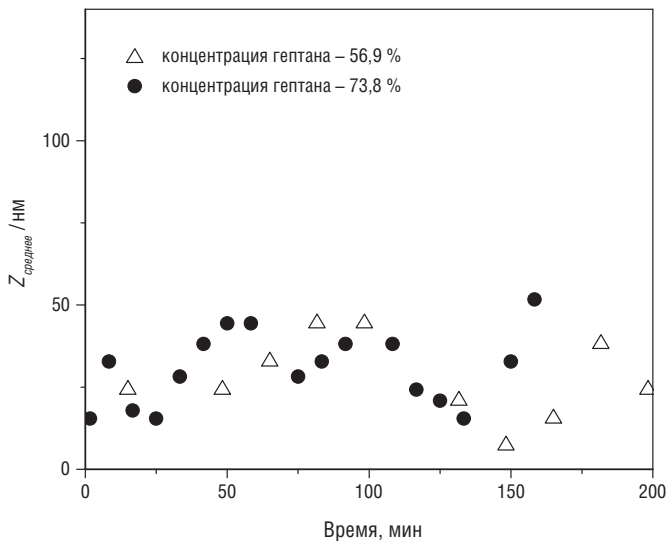


Рис. 3. Зависимость характерного размера в нефти скв. 412

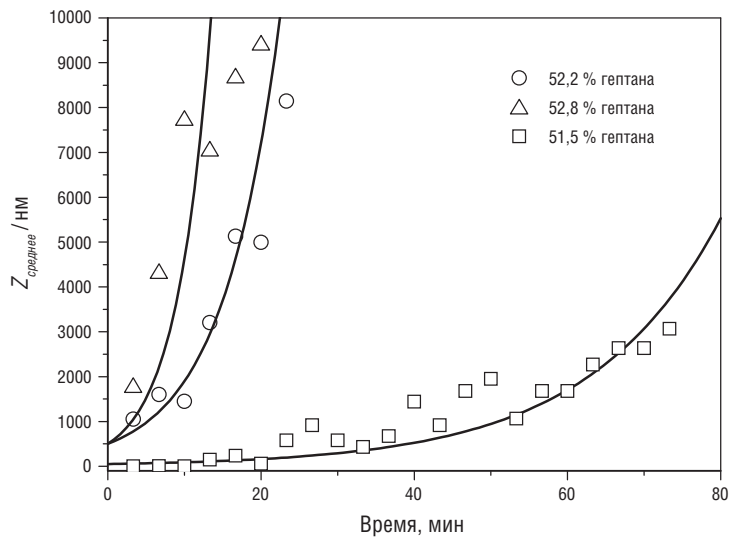
скачком увеличивался в 2–3 раза и при дальнейшем увеличении концентрации гептана оставался неизменным (рис. 3).

Зависимости размеров агрегатов от времени в нефтях скв. 227 и 301 представлены на рис. 4.

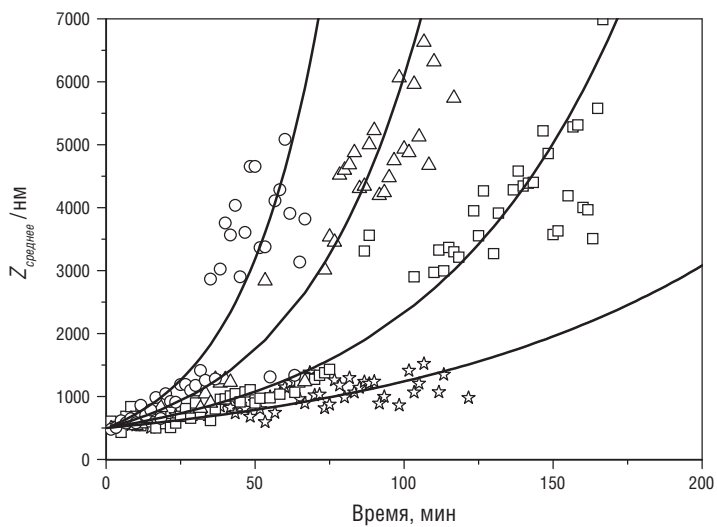
Согласно рис. 4 в этих нефтях имеет место реакционно-лимитированная агрегация [8]. Зависимости характерного времени агрегации от концентрации гептана для образцов нефти из скв. 227 и 301 приведены на рис. 5. По горизонтальной оси на рис. 5а и 5б отложена разность $\Delta C = C_{\text{гептана}} - C_{\text{гептана}}^{(\text{порог})}$, где $C_{\text{гептана}}$ – концентрация гептана, а $C_{\text{гептана}}^{(\text{порог})}$ – пороговая концентрация гептана в данном образце нефти.

Сплошные кривые на этих рисунках соответствуют обработке полученных данных на экспоненциальную зависимость $t_{\text{характ}} \propto \exp(-\Delta C / \Delta C_0)$.

Величина ΔC_0 в показателе экспоненты определяет скорость изменения характерного времени агрегации при удалении концентрации осадителя от ее порогового значения. Значение величины ΔC_0 для образцов нефти из скв. 227 и 301, а также образцов нефтей США приведены в табл. 4.

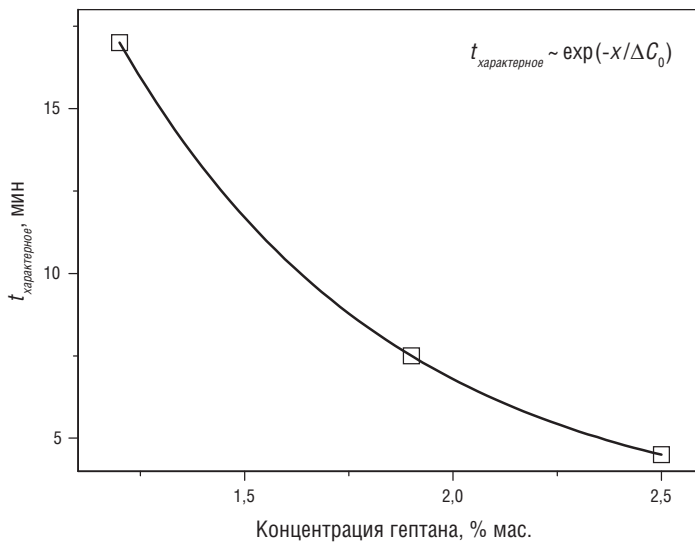


а

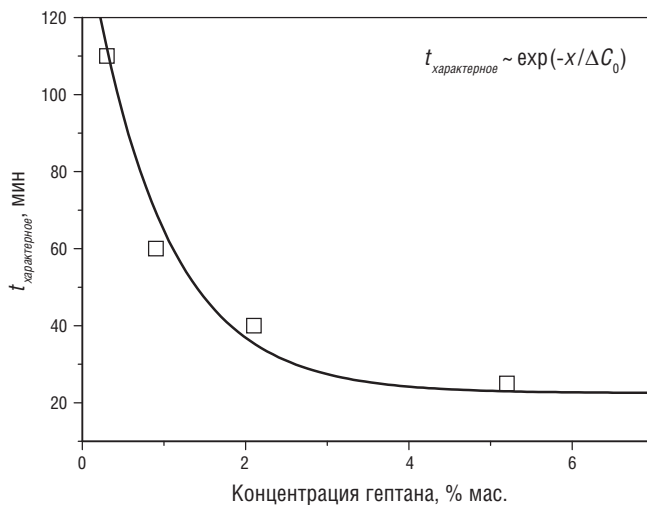


б

Рис. 4. Зависимость среднего размера агрегатов от времени для нефти:
а - скв. 227; б - скв. 301



а



б

Рис. 5. Зависимость характерного времени агрегации от концентрации гептана для образца нефти: а – скв. 227; б – скв. 301

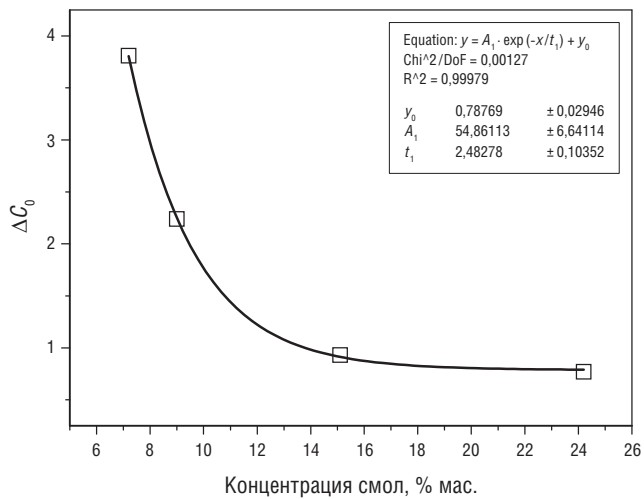
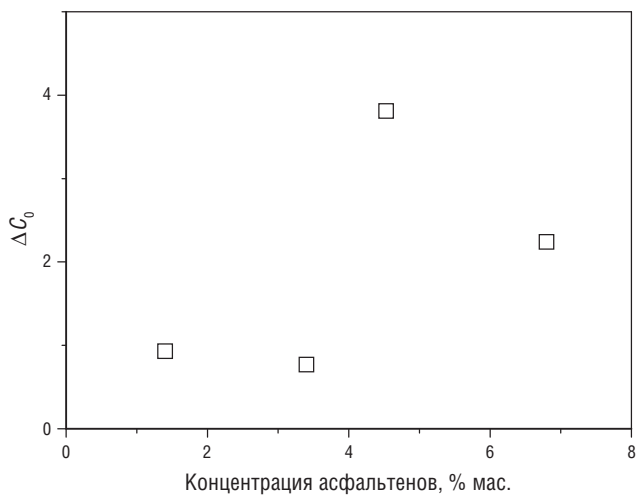
**а****б**

Рис. 6. Зависимость характерной концентрации от концентрации:
а – смол; б – асфальтенов

Таблица 4

Характерная концентрация гептана ΔC_0

Образец нефти	Смолы, % мас.	Асфальтены, % мас.	Пороговая концентрация гептана, % мас.	ΔC_0
227	24,2	3,4	50,4	0,66
301	15,1	1,4	16,3	0,93
AI	9	6,8	12,2	2,24
SR	7,2	4,5	3,99	3,81

Согласно рис. 6 в изученных нефтях имеет место существенная корреляция между величиной ΔC_0 и содержанием смол: величина ΔC_0 , а также характерное время агрегации экспоненциально падают с увеличением концентрации смол (см. рис. 6а). В то же время корреляция между ΔC_0 и содержанием асфальтенов практически отсутствует (см. рис. 6б).

Анализ полученных в данной работе результатов позволяет утверждать, что устойчивость изученных образцов нефтей по отношению к выпадению тяжелых фракций определяется, главным образом, концентрацией смол, адсорбирующихся на поверхности асфальтеновых комплексов [9, 10]. При этом оказывается, что чем больше концентрация смол, тем выше необходимая для начала агрегации пороговая концентрация осадителя. В этом смысле устойчивость нефтей по отношению к выпадению тяжелых фракций увеличивается с увеличением содержания смол в нефти. Причем, чем больше концентрация смол, тем быстрее растет скорость агрегации при превышении порогового значения концентрации осадителя.

Список литературы

1. *Mullins D.C. Structures and Dynamics of Asphaltenes / D.C. Mullins, E.Y. Sheu. – N.Y.: Eds. Plenum Press, 1998.*
2. *Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев. – М.: Химия, 1990.*
3. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. – М.: Мир, 1978.*
4. *Pike E.R. Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy / E.R. Pike, J.B. Abbiss. –Kluwer Academic Publishers, 1997.*

5. *Анисимов М.А.* Измерение размеров субмикронных частиц в малопрозрачных сильнопоглощающих средах методом фотонной корреляционной спектроскопии / М.А. Анисимов, И.А. Дмитриева, И.К. Юдин // Журнал прикладной спектроскопии. – 1988. – Т. 49. – С. 144–146.

6. *Burya E.G.* Light-scattering study of petroleum asphaltene aggregation / E.G. Burya, I.K. Yudin, V.A. Dechabo and oth. // Applied Optics. – 2001. – 40. – P. 4028–4035.

7. *Burya E.G.* Colloidal properties of crude oils studied by dynamic light scattering / E.G. Burya, I.K. Yudin, V.A. Dechabo and oth. // Int. J. Thermophys. – 2001. – 22. – P. 1397–1410.

8. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии/ Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982.

9. *Safieva J.O.* Composition of Asphaltene Solvate Shell at Precipitation Onset Conditions and Estimation of Average Aggregate Sizes in Model Oils / J.O. Safieva, V.V. Likhatsky, V.M. Filatov and oth. // Energy Fuels. – 2010. – 24(4). – P. 2266–2274.

10. *Hammami A., Ferworn K.A., Nighswander J.A., Over S, Stange E.* Asphaltenic crude oil characterization: an experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes / A. Hammami, K.A. Ferworn, J.A. Nighswander and oth. // Petroleum Science and Technology. – 1998. – 16 (3&4). – P. 227–249.