

(достоверность аппроксимации $R^2 > 0.98$). Возможно, это связано с тем, что при данных концентрациях н-гептана агрегация асфальтенов не происходит, а добавление н-гептана в раствор приводит к повышению прозрачности системы асфальтены-толуол и тем самым к линейному увеличению интенсивности рассеяния света от количества н-гептана. Причем рост интенсивности для концентрации асфальтенов в толуоле 0.6 г/л больше, чем для концентрации 0.4 г/л, так как он является менее прозрачным (Рис.1). При добавлении более 50% об. н-гептана наблюдается резкий рост интенсивности рассеянного света для обеих концентраций асфальтенов в толуоле, что свидетельствует о начале агрегации. Подтверждением данного факта является то, что при концентрациях н-гептана более 50% об. определяется конкретный размер частиц асфальтенов. Кроме того эти экспериментальные данные хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью (достоверность аппроксимации $R^2 > 0.98$). Точка пересечения линейной и экспоненциальной функций и будет являться точкой начала агрегации. Таким образом, для концентрации асфальтенов в толуоле 0.4 г/л параметр «onset» составляет 52.2% об, а для концентрации 0.6 г/л – 51.9% об.

Таким образом, в данной работе впервые был определен параметр «onset» асфальтенов методом фотонной корреляционной спектроскопии. Также была предложена методика определения начала агрегации асфальтенов методом ФКС. Полученные данные о параметре «onset» асфальтенов на приборе PhotoCor Complex подтверждаются результатами определения начала агрегации согласно стандартной методике на приборе спектрофотометр ПЭ-3200 УФ (разница около 10%). Такая разница значений параметра «onset» асфальтенов связана с тем, что при определении начала агрегации асфальтенов на спектрофотометре необходимо подбирать оптимальную длину волны источника света, т.е. исследовать спектр асфальтенов в толуоле во всем диапазоне длин волн [2]. А так как длина волны лазера в приборе PhotoCor Complex является постоянной величиной, и измерения необходимо было проводить в одинаковых условиях, все это наложило ограничение на длину волны света в спектрофотометре и внесло погрешность измерения. Также следует отметить, что при увеличении концентрации асфальтенов в 1.5 раза начало агрегации для обеих концентраций наступает при добавлении практически одинаковых количеств н-гептана (52% об на приборе PhotoCor Complex и 57.5% об. на спектрофотометре ПЭ-3200 УФ).

Литература

1. ASTM D6703-13 Standard test method for automated heithaus titrimetry.
2. Safieva J.O., Likhatsky V.V., Filatov V.M., Syunyaev R.Z. Composition of asphaltene solvate shell at precipitation onset conditions and estimation of average aggregate sizes in model oils // Energy and Fuels, 2010. – N24. – P. 2266 – 2274.
3. Буря Е.Г. Исследование процессов агрегации асфальтенов в углеводородных системах: На правах рукописи. Дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук. – Москва, 2001. – 109 с.
4. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. Пер. с англ. / Под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. – Москва, 1978, – 574 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

А.М. Горшков

Научный руководители профессор А.Т. Росляк, доцент Л.В. Шишмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Исчерпание нефтяных запасов делает необходимым более рационально использовать нефтяные ресурсы путем повышения коэффициента извлечения нефти. В течение последних лет в нефтяной промышленности наблюдается устойчивая тенденция роста добычи трудно извлекаемой тяжелой нефти, характерной особенностью которой является высокое содержание таких высокомолекулярных компонентов как смолы и асфальтены.

Асфальтены обладают наибольшей склонностью к самоассоциации и образованию агрегатов в нефтях даже при небольших концентрациях. В связи с этим возникает необходимость регулирования фазового поведения асфальтенов с целью повышения их устойчивости к выпадению в процессе добычи и транспортировки нефти.

Одним из перспективных методов стабилизации асфальтенов в нефти является использование амфифильных поверхностно-активных веществ (ПАВ), позволяющих понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз нефть – асфальтены. В настоящее время многие ученые пытаются выявить закономерности влияния структуры присадки на устойчивость асфальтенов как в органических модельных системах, так и в нефтях в связи, с чем проводят исследования действия химических добавок, различающихся по строению, составу и механизму воздействия [1, 2]. На сегодняшний день среди амфифильных веществ огромный интерес проявляется к диспергирующим присадкам. Механизм действия диспергирующих присадок изучен для дизельных топлив и масел [6], но для углеводородных растворов асфальтенов до конца не выяснен.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния диспергирующей присадки С-5А на устойчивость нефтяных асфальтенов в модельной системе методом фотонной корреляционной спектроскопии. Сущность метода заключается в определении коэффициента диффузии D коллоидных частиц путем измерения корреляционной функции рассеянного света. Аппроксимируя измеренную автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеянного света теоретической экспоненциальной функцией можно найти D . Если

предположить, что в растворе находятся только сферические частицы, их радиус можно рассчитать по формуле Стокса-Эйнштейна [4].

Размер частиц оказывает решающее влияние на устойчивость нефтяных дисперсных систем. При рассмотрении устойчивости нефтей обычно рассматривается устойчивость по отношению к выпадению твердой фазы – асфальтенов [8]. Потеря седиментационной устойчивости асфальтенов начинается из-за агрегации в надмолекулярные коллоиды. Поскольку агрегация в коллоидной системе представляет собой кинетический, неравновесный процесс роста частиц, размер и структура образующихся агрегатов связана с динамикой процесса агрегации.

Объектом исследования являлись асфальтены, выделенные н-гептаном из высокосмолистой нефти Таймурзинского месторождения. В качестве диспергирующей присадки использовалась алкенилсукцинимидная присадка С-5А, которая представляет собой 40% концентрат алкенилсукцинимидов в минеральном масле и непрореагировавшем полибутене. В связи с тем, что присадка является очень вязкой жидкостью, для проведения экспериментов ее предварительно растворяли в толуоле в соотношении 1:1 по массе.

Процесс агрегации асфальтенов изучался на модельной системе асфальтены–толуол–гептан. В качестве растворителя асфальтенов использовался толуол. Концентрация асфальтенов в толуоле составляла 0,2; 0,4 и 0,6 г/л. Осаждение асфальтенов осуществлялось добавлением определенного объема н-гептана. Пороговые объемные концентрации н-гептана, при которых начинался процесс роста частиц асфальтенов, составили 47,8%; 41,9% и 42% соответственно. Количество осадителя в системе толуол–гептан изменялось от 51 до 61 % об. После приготовления исследуемых растворов, перед каждым экспериментом кювета с образцом устанавливалась в ультразвуковую ванну на 15 секунд для тщательного перемешивания компонентов между собой, и затем проводились измерения.

Для измерений размера ассоциатов асфальтенов и изучения процесса агрегирования использовалась система PhotoCor Complex [3]. Все эксперименты проводились при температуре 27°C и атмосферном давлении. Рассеяние света наблюдалось под углами 40° и 90°. Во избежание влияния «тепловой линзы» на достоверность результатов определения размера частиц для каждого эксперимента подбирался оптимальный нейтральный фильтр, устанавливаемый на пути лазерного луча [5].

Устойчивость асфальтенов в модельной системе зависит от ее состава: содержания асфальтенов в толуоле, количества н-гептана в системе и концентрации присадки. Для выявления влияния каждого фактора на процесс агрегации асфальтенов была проведена серия экспериментов. Седиментационная устойчивость асфальтенов оценивалась по времени агрегации, т.е. времени, в течение которого в растворе происходит рост частиц до критических размеров, после которых агрегаты начинают выпадать в осадок (табл. 1).

Таблица 1

Влияние состава модельной системы на седиментационную устойчивость асфальтенов

Содержание асфальтенов, г/л.	Время агрегации, мин, при концентрации присадки, % масс.			
	0	0,05	0,1	1,0
Концентрация осадителя – 51% об.				
0,2	218	>1800	>1800	>1800
0,4	175	910	1200	>1800
0,6	212	408	1000	>1800
Концентрация осадителя – 61% об.				
0,2	61	97	113	>1800
0,4	42	105	107	>1800
0,6	31	38	29	>1800

При обработке экспериментальных данных было задано условие, при котором асфальтены считаются седиментационно устойчивыми: время агрегации должно составлять более 1800 минут (более 1 суток). В предыдущей работе [7] было выявлено влияние количества добавленного н-гептана на седиментационную устойчивость асфальтенов в системе толуол-гептан: увеличение количества осадителя приводит к уменьшению времени агрегации. Из таблицы 1 видно, что для системы толуол-гептан-присадка наблюдается такая же зависимость. Однако необходимо отметить, что агрегация асфальтенов начинается лишь при добавлении н-гептана больше определенного порогового значения, которое зависит от концентрации асфальтенов в толуоле. Поэтому время агрегации уменьшается с увеличением избыточного количества н-гептана относительно порогового значения. Кроме того, седиментационная устойчивость асфальтенов уменьшается при увеличении концентрации асфальтенов в толуоле при прочих одинаковых условиях. Диспергирующая присадка С-5А повышает седиментационную устойчивость асфальтенов и при определенных концентрациях приводит к агрегативной устойчивости асфальтенов. Из всего вышесказанного можно вывести эмпирическое условие, при котором асфальтены в модельной системе при добавлении присадки будут устойчивы:

$$\frac{C_{np}}{C_{ac} \cdot (C_2 - C_{2n})} \geq 0,078 \quad (1)$$

где C_{np} – концентрация присадки % масс.;
 C_{ac} – концентрация асфальтенов в толуоле, г/л;

Сг – количество добавленного н-гептана, % об;

Сгп – пороговое количество н-гептана для исследуемой концентрации асфальтенов в толуоле.

Полученное условие может быть использовано для подбора оптимальной концентрации присадки, необходимой для стабилизации асфальтенов.

Для исследования влияния присадки С-5А на агрегативную устойчивость асфальтенов выявлялось наличие агрегации асфальтенов, а для стабильных коллоидов определялся размер частиц, достигнутый за время измерения (табл. 2).

Таблица 2

Влияние состава модельной системы на агрегативную устойчивость асфальтенов

Содержание асфальтенов, г/л.	Диапазон радиусов частиц, нм, при концентрации присадки, % масс.			
	0	0,05	0,1	1,0
Концентрация осадителя – 51% об.				
0,2	рост частиц	300 – 450	230 – 310	180 – 270
0,4	рост частиц	рост частиц	рост частиц	120 – 430
0,6	рост частиц	рост частиц	рост частиц	180 – 400
Концентрация осадителя – 61% об.				
0,2	рост частиц	рост частиц	рост частиц	220 – 310
0,4	рост частиц	рост частиц	рост частиц	150 – 350
0,6	рост частиц	рост частиц	рост частиц	200 – 285

Из таблицы 2 следует, что при увеличении концентрации присадки повышается эффективность ее действия, в результате чего уменьшается радиус стабилизированных частиц. Увеличение количества добавленного н-гептана приводит к уменьшению полидисперсности системы, так как уменьшается разброс размеров частиц.

В итоге можно сделать вывод, что действие алкенилсукцинимидной присадки при агрегировании асфальтенов заключается в некотором уменьшении начального размера агрегатов, их стабилизации и снижении скорости агрегирования асфальтенов.

Стабилизирующий эффект присадки достигается при выполнении условия (1). Таким образом, можно предположить, что алкенилсукцинимидные присадки, представляющие собой амиды жирных кислот с длинными алкильными цепочками, адсорбируются на поверхности агрегатов асфальтенов, образовавшихся на начальной стадии процесса формирования частиц, несущественно влияя на их размеры при последующем добавлении гептана, препятствуют дальнейшему агрегированию.

Литература

- Goual L. Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids / Goual Lamia, Firoozabadi Abbas // *AIChE Journal*, 2004. – Vol. 50. – N 10. – P. 470 – 479.
- Hashmi S. Effect of dispersant on asphaltene suspension dynamics: aggregation and sedimentation / Sara Hashmi, Firoozabadi Abbas // *The Journal of physical chemistry*, 2010. – Vol. 114. – N 48. – P. 15780 – 15788.
- Photocor [сайт производителя], URL; <http://www.photocor.ru/>.
- Yudin I. K., Nikolaenko G. L., Gorodetskii E. E., Markhashov E. L., Frot D., Briolant Y., Agayan V. A., Anisimov M. A. Universal behavior of asphaltene aggregation in hydrocarbon solution // *Petroleum Science and Technology*, 1998. – N 3. – P. 395 – 414.
- Горшков А.М. Влияние эффекта "тепловой линзы" на достоверность результатов определения размеров агрегатов асфальтенов в модельной системе // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 1-5 апреля 2013 г. в 2 т. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР); Общество инженеров-нефтяников, Студенческий чептер; под ред. А. Ю. Дмитриева, 2013. – Т. 1. – [С. 715-718].
- Башкатова С.Т. Присадки, улучшающие качество моторных топлив. Москва, Издательство "Нефть и газ", 2013. – 144 с.
- Мальцева Е.В., Горшков А.М., Чеканцева Л.В., Шишмина Л.В., Юдина Н.В. Влияние агрегации асфальтенов на реологические свойства нефти // *Журнал прикладной химии*, 2013. – Т. 86. – Вып. 9. – С.1401 – 1406.
- Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1) / Учеб. пособие/ Р.З. Сафиева. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2004. – 112 с.