

УДК 622.276/.279

## ВЛИЯНИЕ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ НА СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© 2017 г. Д. В. Нелюбов<sup>1</sup>, \*, Л. П. Семихина<sup>2</sup>, Д. А. Важенин<sup>2</sup>, И. А. Меркульев<sup>2</sup><sup>1</sup>ФАУ “25 ГосНИИ химмотологии Минобороны РФ”, Москва, Россия<sup>2</sup>ФГБОУ ВО “Тюменский государственный университет”, Тюмень, Россия

\*E-mail: 25gosniihim@mil.ru

Поступила в редакцию 10.07.2016 г.

Исследованы структурно-реологические свойства модельных нефтяных смесей (МНС) с содержанием асфальтенов от 0 до 6 мас. % без смол и аналогичных смесей с добавлением в них по 3.85 мас. % нефтяных смол. Состав смесей моделировал содержание основных групповых компонентов и дистиллятных фракций в легких парафинистых нефтях ( $\rho_4^{20} = 747.7\text{--}789.1$  кг/м<sup>3</sup>). Получены температурные зависимости динамической вязкости при охлаждении МНС, в большинстве из которых выявлены аномалии в области температур (~40–60°C). Проведенные расчеты значений энергии активации вязкого течения ( $E_{\mu}$ ) показали, что в области данных аномалий наблюдаются резкие скачки  $E_{\mu}$ , которые свидетельствуют о процессах структурообразования. Методом лазерной Фурье-дифрактометрии растворов МНС в керосине установлена качественная зависимость между их дисперсностью и наличием выявленных скачков  $E_{\mu}$ . Показано, что данные аномалии соответствуют образованию парафино-асфальтеновых ассоциатов, а их наличие определяется критической концентрацией смол и асфальтенов в смесях.

**Ключевые слова:** асфальтены, смолы, нефтяные дисперсные системы, структурообразование асфальтенов, реология нефти

DOI: 10.7868/S0028242117010099

Нефть – чрезвычайно сложная смесь органических и неорганических соединений, число которых может превышать сто тысяч индивидуальных наименований. Среди них обособленной группой являются асфальтены. Это объясняется не только сложным, полиароматическим строением их органических молекул и наличием гетероатомов, но и способностью к образованию прочных “стекинг” соединений благодаря водородным связям между параллельно плоско-упакованными молекулами [1]. Считается, что 5–6 таких молекул образуют нанокластеры, которые в свою очередь ассоциируются во флоккулы, что становятся центрами последующих структурных превращений [2]. Так, присоединение к асфальтеновым флоккулам высокоплавких углеводородов нефти сопровождается выделением тепла [3], а формирование внешнего липидного слоя из молекул нефтяных смол ведет к коагуляции и седиментации образованных макроассоциатов [4]. Это все отражается на вязкостно-температурных свойствах нефтяных дисперсных систем (НДС), создавая существенные препятствия для их промышленной добычи, транспортировки и подготовки. Исследованию данных процессов в последние годы

было посвящено значительное число работ, которые условно можно разделить на четыре вида: физико-химические исследования закономерностей структурообразования и строения тяжелых компонентов нефтей [1–9], изучение реологических и тиксотропных свойств [10–12], прогнозирование какого-либо параметра НДС на основе экспериментальных данных и эмпирических уравнений [13–16], а также комплексное математическое моделирование всех необходимых расчетных параметров течения (фильтрации) НДС на основе данных физико-химических исследований [17, 18]. Подобные исследования проводились либо на реальных объектах, что не позволяет вполне адекватно соотносить изменение состава и свойств НДС, либо на модельных растворах гетероатомных компонентов в углеводородах ароматического основания, что не вполне адекватно моделирует дисперсионную способность нефтяных дистиллятных фракций.

Целью данной работы стало изучение влияния структурообразования в НДС с различным содержанием гетероатомных компонентов на вязкостно-температурные свойства на примере модельных нефтяных смесей (МНС), адекватно моделирующих содержание основных дистиллятных фракций и вы-

**Таблица 1.** Состав МНС без смол

№ п/п раствора	Гептан, мас. %	Фракция нефти 230–400°С, мас. %	Октадекан, мас. %	Трикозан, мас. %	Асфальтены, мас. %
1	44.70	34.03	12.76	8.51	0.00
2	44.70	34.03	10.36	6.91	4.00
3	44.70	34.03	10.06	6.71	4.50
4	44.70	34.03	9.76	6.51	5.00
5	44.70	34.03	9.46	6.31	5.50
6	44.70	34.03	9.16	6.11	6.00

**Таблица 2.** Состав МНС после введения смол

№ п/п раствора	Гептан, мас. %	Фракция нефти 230–400°С, мас. %	Октадекан, мас. %	Трикозан, мас. %	Асфальтены, мас. %	Смола, мас. %
1*	42.98	32.72	12.27	8.18	0.00	3.85
2*	42.98	32.72	9.96	6.64	3.85	3.85
3*	42.98	32.72	9.67	6.45	4.33	3.85
4*	42.98	32.72	9.39	6.26	4.81	3.85
5*	42.98	32.72	9.10	6.07	5.29	3.85
6*	42.98	32.72	8.81	5.87	5.77	3.85

сокоплавких групповых компонентов в легких парафинистых нефтях. Настоящее исследование является продолжением работы [19], посвященной изучению влияния широкого диапазона концентраций асфальтенов (0–11 мас. %) на низкотемпературные и реологические свойства МНС.

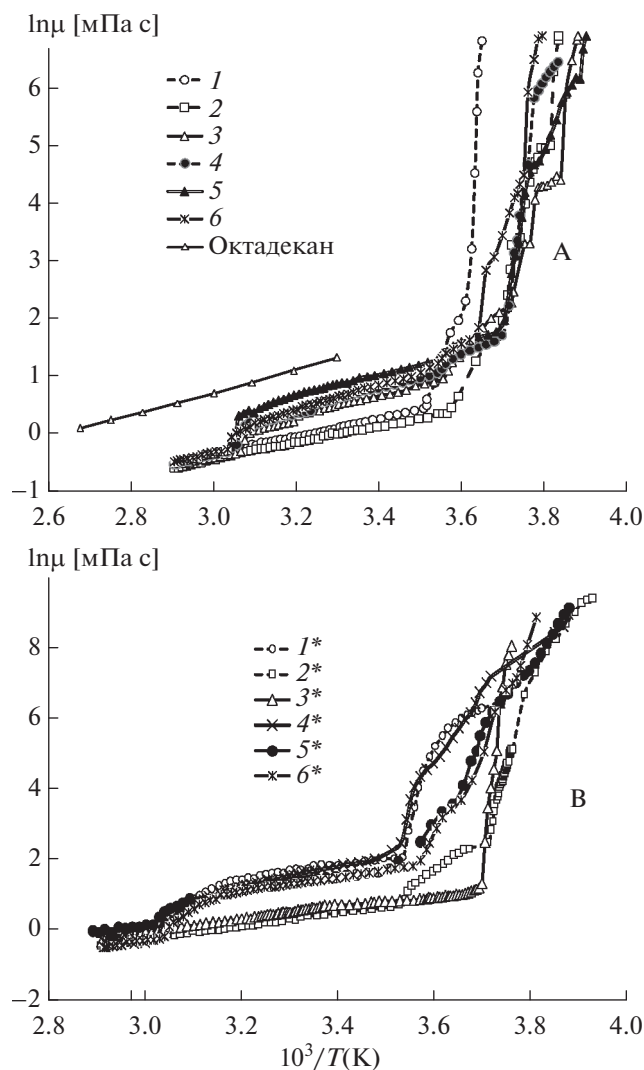
### ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали МНС следующего состава: *n*-гептан чистый; октадекан чистый ( $T_{\text{заст}} = 28.2^\circ\text{C}$ ); трикозан чистый ( $T_{\text{заст}} = 47.25^\circ\text{C}$ ); фракция нефти 230–400°С; асфальтены, выделенные холодным методом Гольде из гудрона (ММ = 533 а. е. м.) при его объемном соотношении 1/100 к *n*-гексану; а также объединенная фракция бензольных и ацетон-бензольных силикагелевых смол, выделенных жидкостной хроматографией по методу SARA (ASTM D200M) из гудрона. Молекулярную массу асфальтенов определяли криоскопическим методом Раста. Гептан использовался в качестве компонента, моделирующего легкие углеводороды нефти (фракция 40–230°С). Фракцию нефти 230–400°С применяли в качестве тяжелого жидкого компонента смесей, что позволило повысить их седиментационную устойчивость. Октадекан и трикозан моделировали различные высокоплавкие углеводороды нефти. Содержание асфальтенов в МНС варьировалось от 4 до 6 мас. %, а концентрация смол была фиксированной и составила 3.85 мас. %. Выбранный диапазон содержания

асфальтенов обоснован необходимостью изучения природы выявленных ранее аномалий реологических свойств в аналогичных по составу смесях в диапазоне температур 50–60°С при содержании в них асфальтенов более 5 мас. % [19].

Приготовление МНС с асфальтенами вели в две стадии: все компоненты, кроме *n*-гептана, смешивались и выдерживались при температуре 230°С в течение 15 мин. После охлаждения в смесь вводился *n*-гептан. Тем самым воспроизводился процесс образования наночастиц и кластеров асфальтенов, что позволило приблизить фазовую структуру МНС к природным [5]. Приготовление смесей со смолами осуществляли аналогичным образом. Данные о составе исследованных МНС представлены в табл. 1 и 2.

Вязкостно-температурные свойства МНС исследовали на вибрационном вискозиметре SV-10 при охлаждении термостатируемой ячейки с помощью криостата КРИО ВТ-1 с постоянной скоростью 0.533 град/мин от 70°С до температуры, при которой вязкость исследуемого вещества достигала значения 1 Па·с. Вибровискозиметр SV-10 измеряет значение произведения динамической вязкости и плотности образца при постоянной частоте (30 Гц) и изменяемой амплитуде колебаний сенсорных пластин. Относительную плотность МНС определяли на вибрационном плотнотометре ВИП-2МР. Показания вискозиметра фиксировались автоматически каждые 30 с. Полученные таким образом экспериментальные данные представлены на рис. 1 (А, В) в виде зависимости

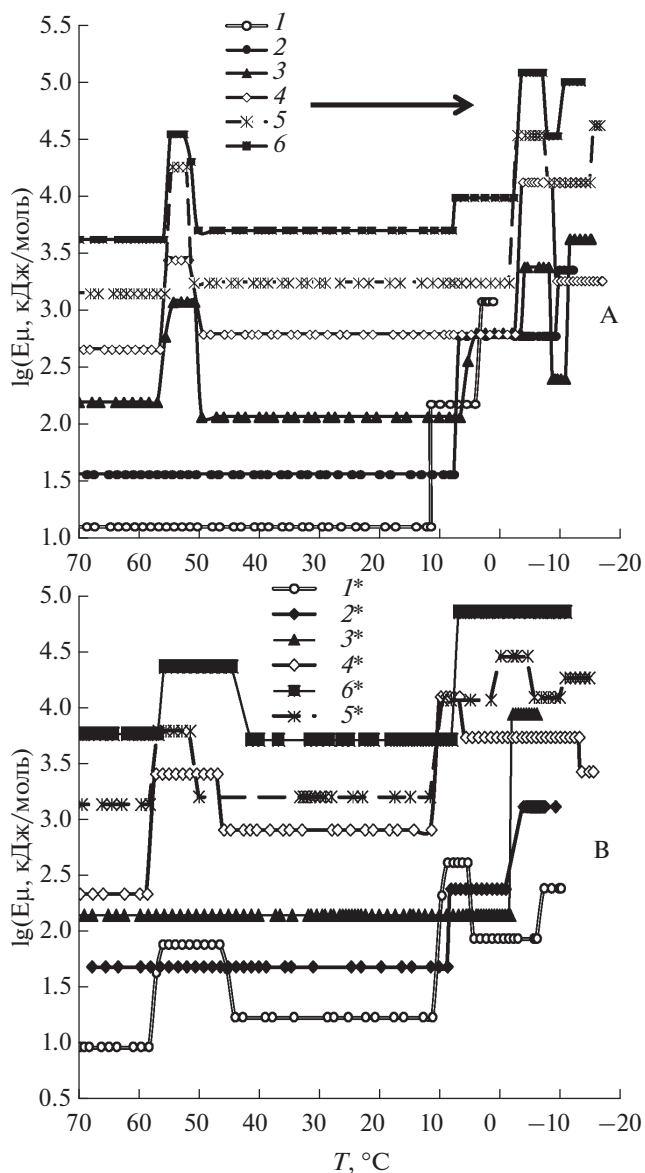


**Рис. 1.** Значения энергии активации МНС в различных температурных диапазонах: А – смесей № 1–6 без смол; В – смесей № 1\*–6\* со смолами (нумерация кривых на диаграмме соответствуют нумерации смесей в табл. 1–2). Для сравнения на диаграмме А приведена аналогичная зависимость для жидкого октадекана по данным [21].

$\ln(\mu, \text{ мПа} \cdot \text{ с})$  от  $1000/(T, \text{ К})$ , что позволяет определять значения энергии активации вязкого течения  $E_\mu$  (Дж/моль) по стандартному уравнению Аррениуса.

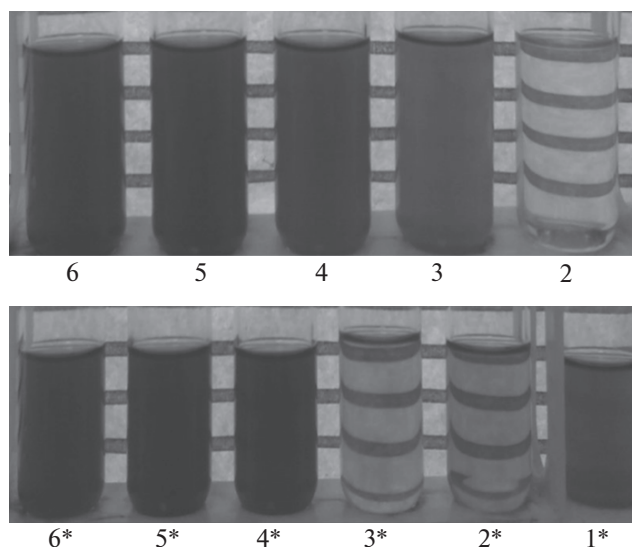
Расчитанные значения  $E_\mu$  в различных температурных диапазонах для всех МНС представлены на рис. 2 (А, В). Поскольку значения  $E_\mu$  в исследованном температурном диапазоне сильно изменяются (от 7 кДж/моль при 70°C до 12000 кДж/моль при температурах потери подвижности), для  $E_\mu$  на рис. 2 использована логарифмическая шкала.

Параметры дисперсной фазы МНС изучали путем приготовления их 0.1% (об.) растворов в ке-



**Рис. 2.** Зависимость энергии активации вязкого течения от температуры модельных смесей: А – без смол; В – со смолами (номера кривых на диаграмме соответствуют нумерации смесей в табл. 1, 2. Графики 2–6 и 2\*–6\* смещены по оси ординат относительно каждого предыдущего на +0.5). Стрелкой на диаграмме А показано направление изменения температуры смесей во время эксперимента.

росине при температуре 80°C с последующим охлаждением до 25°C. Оценка распределения диаметра частиц  $d$  (нм) по размерам в приготовленных растворах проводилась методом лазерной Фурье-дифрактометрии с помощью анализатора Zetatrac с рабочим диапазоном определения размеров частиц 0.8–6000 нм. О концентрации частиц в растворе судили по уровню рассеянного частицами лазерного излучения, принятого анализатором. Внешний вид приготовленных рас-



**Рис. 3.** Внешний вид растворов модельных смесей 1–6 (вверху) и 1\*–6\* (внизу) с концентрацией 0.1 об. % в керосине. Нумерация пробирок на фото соответствует нумерации соответствующих модельных смесей в табл. 1 и 2. Видимость заднего фона позволяет судить о визуальной прозрачности растворов.

творов представлен на рис. 3, а количественные параметры их дисперсной фазы – в табл. 3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные вязкостно-температурных кривых МНС (рис. 1), в аррениусовых координатах, демонстрируют изменение угла наклона полученных зависимостей по мере охлаждения МНС от 70°C в диапазоне температур ~40–60°C. Это говорит об изменении энергии активации вязкого течения  $E_{\mu}$ . Причем изменение угла наклона графиков МНС с содержанием асфальтенов происходит достаточно резко, тогда как добавление смол сглаживает этот процесс. Увеличение  $E_{\mu}$  отражает рост сил межмолекулярных взаимодействий, ко-

торые увеличивают напряжение сдвига и очевидно являются следствием структурообразований.

Зависимости рассчитанных таким образом значений  $E_{\mu}$  от  $T$  (°C), представленные на рис. 2, убедительно демонстрируют наличие двух температурных диапазонов таких структурообразований.

*Низкотемпературный диапазон* от минус 15°C до +10°C соответствует процессам вблизи температур застывания образцов МНС, что является следствием многоступенчатой агрегации асфальтеновых коллоидов и увеличения сдвиговых напряжений. В результате значения  $E_{\mu}$  у смесей с 20–40 кДж/моль скачкообразно повышаются до 300–12000 кДж/моль.

При этом необходимо отметить, что данный механизм структурообразования характерен лишь для нефтяных систем, содержащих значительное количество гетероатомных компонентов, которые определяют их дисперсность [3, 21]. Тогда как застывание светлых нефтепродуктов, либо дистиллятных масел обусловлено совместной кристаллизацией входящих в них индивидуальных углеводородов при одной температуре. Аналогичный процесс характерен для МНС № 1 без смол и асфальтенов. На рис. 2 видно, что процесс застывания данной смеси происходит в две стадии, что согласуется с результатами предыдущего исследования [19], где изучение кинетики охлаждения аналогичных по составу смесей, показало наличие двух экзотермических скачков, один из которых соответствует совместной кристаллизации высокоплавких парафинов, связанных нефтяными кислотами масляной фракции, а второй – кристаллизации светлых дистиллятных фракций. Снижение температуры начала данной стадии у МНС в присутствии асфальтенов и смол указывает на изменение данного механизма.

*Высокотемпературный диапазон* структурообразования 40–60°C характеризуется ростом  $E_{\mu}$  с 12–30 кДж/моль до 80–180 кДж/моль с последующим снижением вновь до начального уровня. Это

**Таблица 3.** Результаты лазерной дифрактометрии растворов модельных смесей

№ п/п раствора смеси	Диаметр частиц (нм), соответствующий максимуму их распределения по размерам		Доля рассеянного света лазерного анализатора от частиц в смеси, %		Отношение числа частиц в растворах без смол к числу частиц в растворах со смолами
	без смол	со смолами	без смол	со смолами	
1	–	2741	0	0.001	–
2	–	–	0	0	Нет частиц
3	1883	–	0.001	0	–
4	2560	1800	0.013	0.007	1.9
5	1605	1673	0.05	0.014	3.6
6	2075	2315	0.075	0.023	3.3

не характерно лишь для МНС № 1–2 без смол, а также МНС № 2\*–3\* со смолами, что говорит о наличии критической концентрации асфальтенов (4.5 мас. %), превышение которой приводит к структурообразованию в асфальтенсодержащих МНС и увеличении данного показателя (до 4.81 мас. %) после введения смол. Таким образом, смолы пептизируют асфальтеновые ассоциаты, повышая данную концентрацию в МНС, что было отмечено ранее [6, 9]. В отсутствие асфальтенов смолы сами становятся центрами структурообразования. На это указывает наличие высокотемпературной стадии структурообразования у МНС № 1\*. Кроме того, влияние смол на образование асфальтеновых ассоциатов заключается в снижении  $E_u$  данного процесса, при одновременном увеличении ширины его температурного диапазона с 7 до 14°C.

Для изучения параметров образующейся дисперсной фазы и природы высокотемпературной стадии структурообразования в МНС были приготовлены их 0.1% (об.) растворы в керосиновой фракции нефти (180–230°C). На фото (рис. 3) видно, что растворы МНС, у которых по вискозиметрическим измерениям были выявлены высокотемпературные стадии структурообразования, при температуре ~25°C оказались мутными, тогда как растворы МНС № 1–2 и № 2\*–3\* после охлаждения от 80°C оставались прозрачными. Фото раствора № 1 не приводится, поскольку, как показано ранее [19], образование в нем дисперсной фазы обусловлено лишь кристаллизацией его компонентов.

Исследование МНС методом лазерной дифрактометрии показало отсутствие частиц с размерами более 0.8 нм в прозрачных растворах МНС № 1–2 и № 2\*–3\*. В то же время, все мутные растворы, являются монодисперсными с частицами размером 1.5–2.5 мкм. С течением времени (10–20 мин) эти частицы могут объединяться в еще более крупные (5–6 мкм) комплексы, которые постепенно осаждаются на дно сосуда. Однако такие комплексы нестабильны и разрушаются до частиц исходного размера при интенсивном механическом перемешивании раствора или слабом нагреве. Размер частиц образующейся новой фазы соответствует асфальтеновым ассоциатам [6], а монодисперсность их растворов указывает, согласно [20], на существование специфических межмолекулярных сил взаимодействия парамагнитных центров асфальтенов с диамагнитными центрами парафинов, энергия которых может приближаться к энергии ковалентных связей и достигать 400 кДж/моль. Наличие корреляции между концентрацией асфальтенов и объемной долей образовавшихся частиц (табл. 3), указывает на то, что именно они обуславливают высокотемпературную стадию структурообразо-

вания, связывая растворенные высокоплавкие парафины в ассоциаты.

В МНС с содержанием 3.85 мас. % смол № 4\*–6\*, концентрация асфальтеновых ассоциатов в 1.9–3.6 раз ниже (табл. 3), чем в аналогичных смесях без смол, что подтверждает высказанный выше тезис о пептизации смолами асфальтеновых ассоциатов.

Отметим, что во всех исследованных растворах отсутствуют частицы ассоциатов с размерами от 0.8 до 1000 нм, то есть структурообразование происходит без формирования наночастиц асфальтенов и флоккул (кластеров), что отличает механизм данного процесса в исследованных МНС от структурообразования асфальтенов в ароматических растворителях [3–6].

## ВЫВОДЫ

Путем исследования вязкостно-температурных зависимостей у МНС с различным содержанием асфальтенов и смол выявлены два температурных диапазона структурообразования: от минус 15 до 10°C и от 40 до 60°C. Низкотемпературный диапазон соответствует структурообразованиям вблизи температур застывания образцов МНС, причем наличие в них гетероатомных компонентов снижает температуру его начала. Высокотемпературный диапазон проявляется лишь у МНС с содержанием асфальтенов более 4.5 мас. %, при этом введение смол увеличивает данную концентрацию (4.81 мас. %). Установлено, что центрами структурообразования в высокотемпературной стадии являются асфальтены, а в их отсутствии – смолы.

Выявлено отсутствие стадий образования асфальтеновых наночастиц и флоккул в исследованных МНС, что отличается от существующих представлений о порядке образования надмолекулярных структур асфальтенов в ароматических растворителях. Высокая энергия свойственная образованию парафино-асфальтеновых ассоциатов [20], объясняет монодисперсность полученных растворов МНС. Данное свойство позволяет исследовать их параметры оптическими методами, в разбавленных растворах углеводородов парафинового основания.

Определенное в работе свойство нефтяных смесей, моделирующих состав легких парафинистых нефтей, образовывать парафино-асфальтеновые ассоциаты, при высоких температурах (40–60°C) должно оказывать влияние на фильтрацию таких нефтей в пласте. Это может являться одной из основных причин снижения фильтрационных свойств нефтеносных пород при изменении термобарических условий эксплуатации залежи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schuler B., Gerhard M., Peña D., Mullins O.C., Gross L.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. № 137(31). P. 9870.
2. Акбарзаде К., Хамами А., Харрат А., Чжан Д., Алленсон С., Джамалуддин А. Д., Маршалл А. Д., Ролдерс Р. П., Маллинс О. К., Солбаккен Т. // Нефтегазовое обозрение. 2007. С. 28.
3. Туманян Б. П., Петрухина Н. Н., Аллогулова К. О. // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 1. С. 19–26.
4. *Mousavi-Dehghani S.A., Riazi M.R., Vafaie-Sefiti M., Mansoori G.A.* // Petroleum Science & Engineering. 2004. № 42. P. 145–156.
5. Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. // Успехи химии. 2011. № 80(10). С. 1034–1047.
6. *Priyanto S., Mansoori G. A., Suwono A.* // Chemical Engineering Science. 2001. № 56. P. 6933–6939.
7. Шуткова С. А., Доломатов М. Ю., Бахтизин Р. З., Телин А. Г., Шуляковская Д. О., Харисов Б. Р., Дезорцев С. В. // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. № 4. С. 220–226.
8. Евдокимов И. Н., Елисеев Д. Ю., Елисеев Н. Ю. // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 3. С. 26–29.
9. Петрова Л. П., Аббакумова Н. А., Фосс Т. Р., Романов Г. В. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 263 // Pet. Chem. 2011. No. 4. P. 252.
10. Малкин А. Я., Хаджиев С. Н. // Нефтехимия. 2016. № 4. С. 303 // Petrol. Chemistry. 2016. No. 4. P. 541.
11. *Ilyin S., Arinina M., Polyakova M., Malkin A.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. November 2016. V. 147. P. 211–217.
12. *Marchesini F.H., Alicke A.A., Mendes P. R. S., Ziglio C.M.* // Energy & Fuels. 2012. 26. P. 2566–2577.
13. *Akberzadeh K., Alboudwarej H., Svrcek W.Y., Yarranton H.W.* // Fluid Phase Equilibria. 2005. № 232. P. 159–170.
14. *Ghanaei E., Mowla D.* // Energy & Fuels. 01.2010. № 24. P. 1762–1770.
15. *Pierrri C., Barré L., Pina A., Moan M.* // Oil & Gas Science and Technology. 2004. №. 5. P. 489–501.
16. *Ghanaei E., Mowla D.* // Energy & Fuels. 2010. № 24. P. 1762–1770.
17. *Hemmati-Sarapardeh A., Ameli F., Dabir B., Ahmadi M., Mohammadi H.A.* // Fluid Phase Equilibria. 2016. (415). P. 88–100.
18. *Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A. E., Barré L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowitz R., Cooper T.M., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J.C., Zare R.N.* // Energy & Fuels. 2012. № 26(7). P. 3986–4003
19. Нелюбов Д. В., Семихина Л. П., Федорец А. А. // Вестник Тюменского государственного университета. Нефть, газ, энергетика. 2015. Т. 1. № 2(2). С. 38–49.
20. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
21. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов. М.: Наука, 1972. 721с.