

УДК 665.6.033.28:542.65:536.7

НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ОСАЖДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

© 2018 г. Т. Jafari Behbahani^{1, *}, А. А. Miranbeigi¹, К. Sharifi¹, Z. Jafari Behbahani²

¹Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

²Department of Mathematics, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

*E-mail: jafarit@ripi.ir

Поступила в редакцию 25.02.2017 г.

Исследовано осаждение асфальтенов в процессе титрования *n*-алканами: пентаном, гексаном, гептаном, нонаном и деканом. Разработана термодинамическая модель, основанная на мицеллообразовании и молекулярно-статистической теории ассоциированных флюидов для возмущенных цепей (PC-SAFT). Модель была подтверждена экспериментальными и литературными данными. В предложенной модели мицеллообразования для прогнозирования начала флокуляции и расчета состава многокомпонентной смеси используется кубическое уравнение состояния. Проведено сравнение разработанной модели с уже известной моделью мицеллообразования. Разработанная модель обеспечивает более точное прогнозирование осаждения асфальтенов, что было подтверждено как для экспериментальных данных, так и для литературных. Среднее квадратичное отклонение не превышает 0.9%.

Ключевые слова: асфальтены, мицеллообразование, нефть, PC-SAFT, осадитель.

DOI: 10.1134/S0028242118040020

Асфальтены представляют собой полиароматические молекулы, содержащие нафтеновые кольца, парафиновые цепочки и гетероатомы. Полярные молекулы асфальтенов стабилизируются смолами, которые адсорбируются на поверхности агрегатов асфальтенов. При снижении давления или закачке углеводородного газа, например жирного газа, происходит дестабилизация коллоидной суспензии, что ведет к выпадению асфальтенов и смол [1]. Это приводит к повреждению коллектора, закупориванию ствола скважины, наземных оборудования и трубопроводов.

Как показывает анализ литературы, существуют следующие термодинамические модели осаждения асфальтенов: модель, основанная на растворимости, твердотельная и коллоидная модели, модель мицеллообразования, модель, основанная на молекулярно-статистической теории ассоциированных флюидов для возмущенных цепей (PC-SAFT) и скейлинговая модель. В моделях первого типа применяется уравнение равновесия пар–жидкость–жидкость с раздельными вычислениями для равновесия пар–жидкость и жидкость–жидкость для прогнозирования разделения фаз на газовую, асфальтены и жидкие углеводороды [2]. Свойства тяжелых фракций нефти

вычисляются с помощью эмпирических уравнений.

Когда асфальтены рассматриваются с точки зрения полимеров [3, 4], то для прогнозирования их осаждения применяются закономерности, известные для растворов полимеров. Простейшая модель осаждения асфальтенов — однокомпонентная твердотельная модель. Осаждающиеся асфальтены рассматривают как однокомпонентную твердую фазу, а жидкую и газовую фазу описывают кубическими уравнениями состояния. В работе [5] выпадающие в осадок асфальтены рассматривают как однокомпонентную плотную фазу, а наиболее тяжелые компоненты нефти разделяют на потенциально осаждающиеся и неосаждающиеся. Первые относятся к асфальтенам. Количество осадка асфальтенов определяют в результате расчета фугитивности асфальтенов в жидкой и твердой фазах. Модель отличается простотой расчетов, однако требует экспериментальных данных для вычисления параметров, также может потребоваться расчет состава трехфазной смеси. В работе [6] предложена модель, в которой асфальтены рассматриваются как укрупненный псевдокомпонент, а остальные компоненты — как растворители. Содержание асфальтенов в нефти определяют титрованием *n*-пентаном, за-

тем проводят эксперименты по определению растворимости асфальтенов.

Первая коллоидная модель для прогнозирования осаждения асфальтенов была разработана авторами [7]. В данной модели сначала вычисляется состав жидкой фазы, при котором начинается флокуляция асфальтенов. Затем для прогнозирования точки начала флокуляции используется критический химический потенциал, вычисляемый согласно теории Флори–Хаггинса. Коллоидная модель в большей степени применима в случаях, когда возможна диссоциация асфальтовых агрегатов.

Чапман с соавт. [8] вывели уравнение состояния SAFT, применив теорию возмущений первого порядка Вертхайма [9] и распространив ее на цепные молекулы. Гросс и Садовски [10] разработали вариант теории SAFT с возмущенными цепями (PC-SAFT), распространив для этого теорию возмущений Бэйкера и Хендерсона [11] на жесткие цепи. В теории PC-SAFT используют модель флюида из тяжелых сфер, описанную уравнением состояния Мансури–Карнахана–Старлинга–Леланда [12]. Эта версия теории SAFT корректно предсказывает поведение высокомолекулярных жидкостей, таких как крупные молекулы асфальтенов. Недавно авторами [13] были выполнены экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование осаждения асфальтенов иранской нефти с использованием следующих моделей: твердотельной, Флори–Хаггинса и PC-SAFT.

Скейлинговая модель является еще одним методом моделирования осаждения асфальтенов. В 1996 г. были предложены скейлинговые модели, аналогичные тем, которые используются для явлений агрегации и гелеобразования. Этим способом было успешно описано количество осажденных асфальтенов в зависимости от соотношения растворитель: нефть и молекулярной массы растворителя. Рассамдана с соавт. [14] предложили уравнение масштабирования для точки начала флокуляции асфальтенов. Рассамдана и Сахими [15] распространили скейлинговую модель на неизотермический процесс осаждения асфальтенов, включив температуру в переменные масштабирования. Они показали, что все кривые титрования дегазированной нефти *n*-алканами попадут на одну линию. Недавно в работе [16] для определения точки начала флокуляции асфальтенов предложена новая скейлинговая модель, основанная на свойствах нефти, а именно, зависимости осаждения асфальтенов от соотношения смолы : асфальтены.

В моделях мицеллообразования предполагается, что асфальтены агрегируют, образуя ядро мицеллы, молекулы смол адсорбируются на поверхности ядра и стабилизируют мицеллу. Викторов [17] определил эту модель через равновесие агреги-

рования и стандартную свободную энергию мицеллообразования. Полидисперсность асфальтовых агрегатов была учтена Викторовым и Смирновой [18]. Их подход позже был пересмотрен и объединен с более детальным описанием осажденной фазы. При таком подходе концентрация асфальтенов определялась минимизацией свободной энергии Гиббса объемной фазы нефти и фазы осадка. Результаты для модели мицеллообразования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Фахим с соавт. [19] применили модель мицеллообразования к осаждению асфальтенов из нефти Кувейта. Авторы [20] предложили расширить термодинамическую модель мицеллообразования при помощи характеристического метода, используемого в термодинамической твердотельной модели. Недавно было исследовано экспериментально и проведено моделирование осаждения асфальтенов и адсорбции в недегазированных нефтях Ирана [21–26].

В настоящей работе разработана модель мицеллообразования для прогнозирования осаждения асфальтенов в условиях добавления осадителя, основанная на молекулярно-статистической теории ассоциированных флюидов для возмущенных цепей (PC-SAFT). Модель верифицировали по экспериментальным и литературным данным и проводили сравнение с другими моделями осаждения асфальтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по определению точки начала флокуляции при титровании *n*-алканами (пентаном, гексаном, гептаном, нонаном и деканом) использовали нефть одного из месторождений Ирана, имеющую плотность и вязкость при атмосферном давлении и комнатной температуре соответственно 875 кг/м³ и 9040 мПа·с. Компонентный и групповой состав нефти приведены в табл. 1. Групповой состав нефти был определен согласно ASTM D3279-97, компонентный – хроматографически.

Плотность жидкостей определяли электронным плотномером при температуре 25°C. Плотность асфальтенов вычисляли по плотностям толуольных растворов разной концентрации. Определение средней молекулярной массы асфальтенов затруднено ввиду их склонности к агрегации, а также соосаждения смол. Поэтому в целях отделения смол перед проведением исследований асфальтены промывали *n*-пентаном при кипячении с обратным холодильником. Во избежание агрегации при определении средней молекулярной массы методом гель-проникающей хроматографии использовали разбавленные растворы.

Эксперименты по определению количества осаждающихся асфальтенов при добавлении раз-

ного объема *n*-алкана проводили следующим образом. Нефть предварительно фильтровали через тефлоновую мембрану с размером пор 0.45 мкм для удаления механических примесей. К образцу отфильтрованной нефти массой 5 г добавляли определенный объем *n*-алкана и обрабатывали смесь ультразвуком в течение 30 мин. Затем смесь оставляли до следующего рабочего дня и фильтровали в вакууме через предварительно взвешенную тефлоновую мембрану с размером пор 0.45 мкм. Колбу и мембрану промывали небольшим объемом *n*-алкана. Мембрану с осажденными асфальтенами высушивали при остаточном давлении 0.1 атм и температуре 60°C в течение 6 ч и взвешивали, определяя количество осажденных асфальтенов.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Осаждение асфальтенов ответственно за изменение проницаемости, пористости и смачиваемости породы пласта. В известных моделях мицеллообразования уравнение состояния, например, Пенга–Робинсона, используется для вычисления точки начала флокуляции и фазового состава. Уравнение состояния основано на комплексе характеристик: коэффициенты взаимодействия, критические свойства и ацентрический фактор, которые не определены для молекул асфальтенов. Развитие подходов к моделированию фазовых переходов асфальтенов в нефти требует более адекватного подхода. В настоящей работе предложена усовершенствованная модель мицеллообразования, основанная на PC-SAFT.

Поскольку смолы и асфальтены являются полярными молекулами, они могут агрегировать. Ассоциация асфальтенов в различных растворителях приводит к образованию агрегатов с молекулярной массой от 800 до 50000 и выше. Предполагается [27], что мицеллы асфальтенов имеют сферическую форму. Молекулы асфальтенов существуют как мономеры в объеме дисперсионной среды и в ядре мицеллы. Смолы также могут существовать в виде мономеров в объеме дисперсионной среды и в оболочке мицеллы. Неполарные компоненты составляют основной объем дисперсионной среды и входят в состав оболочки мицеллы.

В работе [17] термодинамическая модель мицеллообразования сформулирована в предположении, что асфальтены агрегируют, образуя ядро мицеллы, на поверхности которого адсорбируются смолы, стабилизируя мицеллу. Мицелла состоит из n_1 молекул асфальтенов и n_2 молекул смол. Равновесие агрегации между количеством солюбилизированных асфальтенов внутри мицеллы и мономерами асфальтенов в объеме выражается уравнением [17]:

$$\mu_M^\beta = n_1 \mu_{a1}^\beta + n_2 \mu_{r1}^\beta. \quad (1)$$

Таблица 1. Компонентный и групповой состав нефти

Компонент	Содержание, мольн. %	Компонент	Содержание, мольн. %
Компонентный состав			
C ₁	1.12	<i>изо</i> -C ₅	25.25
C ₂	2.43	<i>n</i> -C ₅	18.21
C ₃	0.85	C ₆	15.54
<i>изо</i> -C ₄	6.76	C ₇₊	24.72
<i>n</i> -C ₄	5.12		
Групповой состав*			
Парафино-нафтеновые	50.2	Ароматические	25.1
Смолы	17.4	Асфальтены	7.3

Примечание. * Групповой состав в мас. %.

В этом уравнении μ – химический потенциал; индекс β соответствует дисперсионной среде; a_1 – мономерам асфальтенов; r_1 – мономерам смол; M – мицеллам.

Уравнение (1) определяет распределение мицелл по размерам (n_1 и n_2) и подходит для описания как монодисперсных, так и полидисперсных коллоидных смесей, для концентрированных и разбавленных смесей. Уравнения материального баланса можно записать следующим образом [17]:

$$N_a = N_{a1} + \sum_{n_1, n_2} n_1 N_M(n_1, n_2); \quad (2)$$

$$N_r = N_{r1} + \sum_{n_1, n_2} n_2 N_M(n_1, n_2), \quad (3)$$

где N – суммарное количество молекул асфальтенов или смол в нефти; индекс a соответствует асфальтенам, r – смолам.

Уравнения материального баланса должны включать количество осажденных асфальтенов. Полагая, что осадок состоит только из асфальтенов, уравнение (2) можно записать как:

$$N_a = N_a^\gamma + \sum_{n_1, n_2} n_1 N_M(n_1, n_2), \quad (4)$$

где индекс γ обозначает осадок.

Полагая, что мицеллы имеют строго определенный состав и форму, запишем уравнения (2) и (3) как:

$$N_a = N_{a1} + n_1^0 N_M(n_1^0, n_2^0); \quad (5)$$

$$N_r = N_{r1} + n_2^0 N_M(n_1^0, n_2^0), \quad (6)$$

где индекс 0 обозначает исходные условия.

Таблица 2. Количество осаждающихся асфальтенов при добавлении к нефти *n*-алканов

Соотношение растворитель/нефть, см ³ /г	<i>n</i> -Пентан	<i>n</i> -Гексан	<i>n</i> -Гептан	<i>n</i> -Нонан	<i>n</i> -Декан
1	1.28	1.34	1.12	0.87	0.65
2	1.95	1.48	1.41	1.23	0.92
3	2.45	2.14	1.87	1.54	1.18
4	2.98	2.25	1.92	1.74	1.31
5	3.42	2.68	2.32	2.43	1.43
10	3.87	2.91	2.45	2.67	1.76
20	4.12	3.18	3.12	2.72	1.95
40	4.28	3.32	3.27	2.79	2.14

Таблица 3. Значения параметров модели для исследуемой нефти

Параметр	Парафино-нафтеновые	Ароматические + смолы	Асфальтены
<i>m</i>	6.123	6.812	28.2
σ , Å	3.765	3.651	4.30
ϵ/k , К	264.10	319.8	413.0
Средняя молекулярная масса	214.2	298.1	2380

Примечание: *m* – среднее значение числа сегментов в компоненте; σ – диаметр сегмента; ϵ – глубина парного потенциала.

Новый подход к моделированию с использованием уравнения состояния PC-SAFT. Уравнение состояния может быть применено для определения химического потенциала всех мономерных компонентов нефти. При этом должны учитываться температура, давление и состав нефти. В предыдущих работах уравнение состояния Пенга–Робинсона использовалось в моделях мицеллообразования для вычисления точки начала флокуляции и расчета состава многокомпонентной смеси. Это уравнение состояния основано на комплексе свойств асфальтенов: коэффициент взаимодействия, критические свойства, ацентрический фактор, молекулярная масса, параметры растворимости, которые не известны. Положения молекулярно-статистической теории ассоциированных флюидов для возмущенных цепей хорошо применимы для описания фазовых превращений сложных смесей, таких как асфальтены в нефти. В настоящей работе уравнение состояния PC-SAFT было предложено для вычисления химического потенциала мономеров нефти, про-

гнозирования точки начала флокуляции и расчета фазового состава нефти.

Подтверждение адекватности модели. С целью верификации модели проводили серию вычислений с использованием экспериментальных и литературных [16] данных. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные приведены в табл. 2. Моделирование выполняли с использованием MATLAB. Результаты расчетов сравнивали с результатами, полученными с использованием известной модели мицеллообразования [18]. Алгоритм вычислений приведен на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная цель данной части работы – сравнение результатов расчетов по предложенной модели и уже известной модели мицеллообразования [18] с использованием как экспериментальных, так и литературных данных. Была проведена серия экспериментов для определения количества осаждающихся асфальтенов при добавлении к нефти разных *n*-алканов (табл. 2). Также для подтверждения адекватности модели использовали литературные данные [16]. В табл. 3 приведены значения параметров модели для исследуемой нефти.

На рис. 2 сопоставляются результаты расчетов количества осаждающихся асфальтенов по разработанной модели и ранее известной модели мицеллообразования [18] на основании экспериментальных данных, полученных в настоящей работе для серии *n*-алканов. На рис. 3 приведено сравнение результатов расчетов на основании литературных данных [24]. На рис. 4 сравниваются результаты расчетов и моделирования для экспериментальных данных, полученных в настоящей работе (осадитель – *n*-декан). В табл. 4 приведены значения относительной погрешности при расчетах по литературным данным [16]. Как показывают результаты, предложенная модель отличается большей точностью по сравнению с ранее известной; относительная погрешность составляет 0.6–0.9%. В то же время, относительная погрешность при расчетах по известной модели [18] составляет 6.2–9.4%.

Одно из главных преимуществ предлагаемой модели – возможность расчета количества осаждающихся асфальтенов при отсутствии данных об их свойствах, например критической температуре и давлении. Для расчетов по разработанной модели требуются лишь результаты определения количества осаждающихся асфальтенов при введении разных количеств осадителя. Определение точки начала флокуляции и состава фаз имеет важное значение при моделировании осаждения асфальтенов, расчеты должны проводиться с ис-

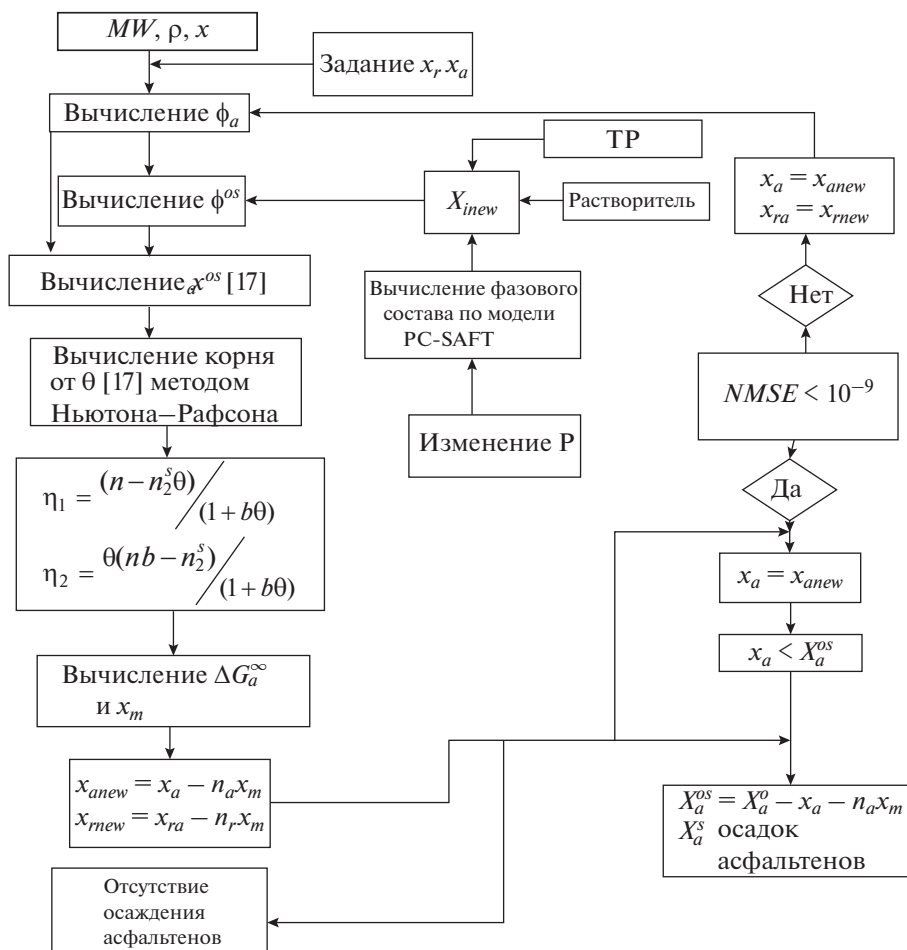


Рис. 1. Алгоритм вычислений по разработанной модели (NMSE – нормированная среднеквадратичная ошибка).

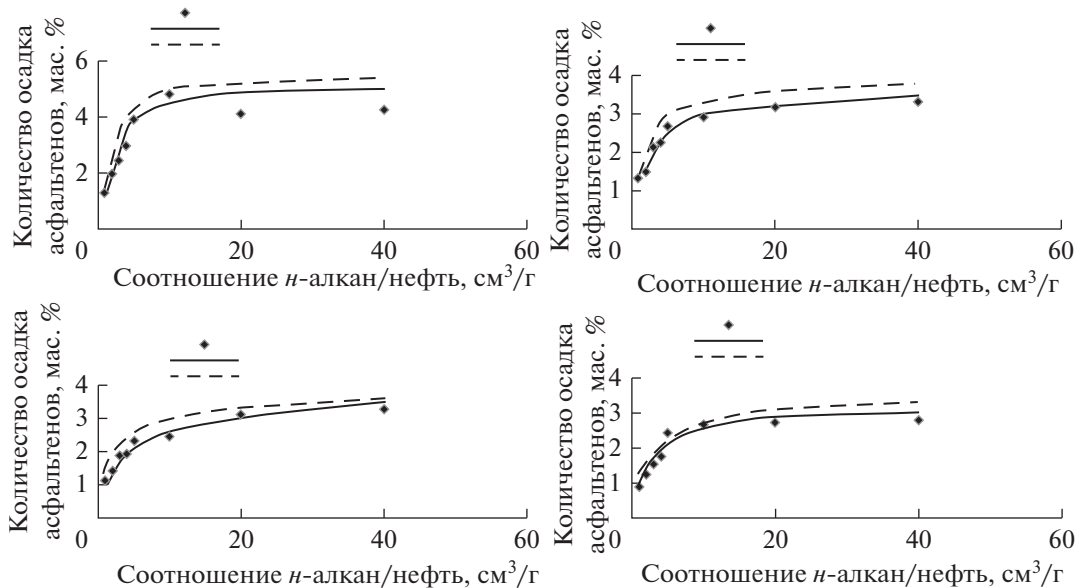


Рис. 2. Экспериментальные данные (точки) и результаты расчетов по разработанной (сплошные линии) и известной (пунктирные линии) моделям количества осаждающихся асфальтенов при добавлении к нефти: а – n-пентана; б – n-гексана; в – n-гептана; г – n-нонана.

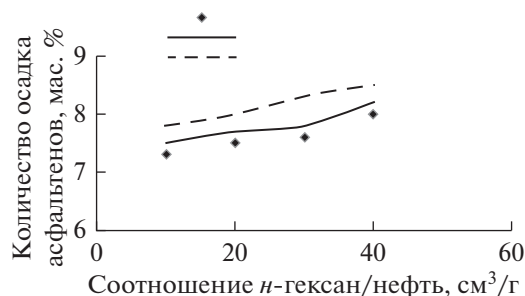


Рис. 3. Литературные данные (точки) и результаты расчетов по разработанной (сплошные линии) и известной (пунктирные линии) моделям количества осаждающихся асфальтенов при добавлении к нефти *n*-гексана.

пользованием точной термодинамической модели, такой как PC-SAFT.

Молекулы асфальтенов имеют форму, далекую от сферической, и кроме того, склонны к ассоциации. Более того, молекулы асфальтенов с длинными цепочками являются существенно асимметричными. В данном случае более подходящим эталоном является молекула, одновременно склонная к ассоциации и имеющая длинную цепочку. Модель PC-SAFT обеспечивает описание термодинамики эталонной среды, состоящей из сложных молекул, таких как асфальтены. Поскольку модель PC-SAFT основана на статистической механике, она обеспечивает точное прогнозирование поведения длинных цепей в молекулах асфальтенов. Параметр цепи в SAFT точно выражает равновесные свойства асфальтенов с полиароматическими ядрами. Как показывает анализ чувствительности модели, расчет фазового состава смеси в значительной степени влияет на результаты расчета, поэтому свойства молекул

Таблица 4. Относительная погрешность расчета количества осадка асфальтенов по предложенной и известной модели (осадитель – *n*-нонан)

Соотношение осадитель/нефть, см ³ /г	Предложенная модель	Известная модель [18]
1	0.6	9.4
2	0.71	6.2
3	0.68	8.2
4	0.78	6.9
5	0.65	7.5
10	0.81	8.3
20	0.72	7.8
40	0.67	8.8

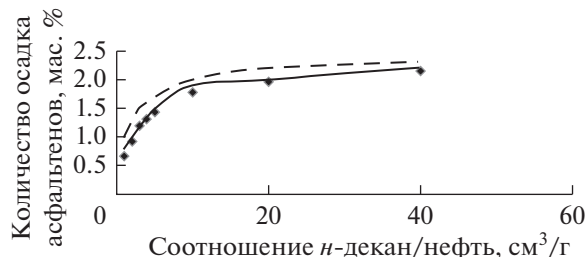


Рис. 4. Экспериментальные данные (точки) и результаты расчетов по разработанной (сплошные линии) и известной (пунктирные линии) моделям количества осаждающихся асфальтенов при добавлении к нефти *n*-декана.

асфальтенов должны вычисляться с применением точной модели, например PC-SAFT.

Таким образом, для прогнозирования количества осаждающихся асфальтенов в условиях добавления *n*-алкана разработана модель мицеллообразования, основанная на уравнении PC-SAFT. Проверка модели осуществлялась по экспериментальным и литературным данным. Проведена серия экспериментов по осаждению асфальтенов из иранской нефти при использовании различных объемов *n*-алканов. Разработанная модель обеспечивает большую точность расчета количества осаждающихся асфальтенов по сравнению с ранее известными моделями. Относительная погрешность не превышает 0.9%. При моделировании осаждения асфальтенов большое значение имеет вычисление фазового состава смеси, которое в разработанной модели осуществляется по уравнению PC-SAFT.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshal A.G. in: Heavy Oils and Petroleomics (Springer, 2000. P. 127).
2. Hirschberg A., DeJone L.N.J., Schipper B.A., Meijer J.G. // SPE J. 1984. V. 24. P. 283.
3. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 660.
4. Huggins M.J. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 440.
5. Nghiem L., Coombe D.A. // SPEJ. 1997. V. 2. P. 170.
6. Chung T. Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation, 67th Annual Technical Conf. and Exhibition, Washington, DC., USA. 1992.
7. Leontaritis K.J., Mansoori G.A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model, in: SPE Paper No. 16258. SPE Int. Symp. on Oilfield Chemistry, San Antonio, TX, February 4–6, 1987.
8. Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M. // Fluid Phase Equilib. 1989. V. 52. P. 31.
9. Wertheim M.S. // J. Stat. Phys. 1986. V. 42. P. 459.
10. Gross J., Sadowski G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 1244.

11. *Barker J.A., Henderson D.J.* // Chem. Phys. 1969. V. 47. P. 4714.
12. *Mansoori G.A., Carranhan N., Starling K., Leland T.J.* // Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1523.
13. *Jafari Behbahani T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A.* // J. Sci. Iran. C. 2011. V. 18. № 6. P. 1384.
14. *Rassamdana H., Sahimi M.* // AIChE J. 1996. V. 42. P. 3318.
15. *Rassamdana. H., Dabir B., Nematy M., Farhani M., Sahimi M.* // AIChE J. 1996. V. 42. P. 10.
16. *Jafari Behbahani T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A.* // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 358. P. 212.
17. *Victorov A., Firrozabadi A.* // AIChE J. 1996. V. 42. P. 1753.
18. *Victorov A., Smirnova N.* // Fluid Phase Equilib. 1999. V. 471. P. 158.
19. *Fahim M.A., Al-Sahhaf T.A., Elkilani A.S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 2748.
20. *Tavakkolia M., Masihia M., Ghazanfaria M.H., Kharrat R.* // Fluid Phase Equilib. 2011. V. 308. P. 153.
21. *Jafari Behbahani T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A.J.* // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 5080.
22. *Jafari Behbahani T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 622.
23. *Jafari Behbahani T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A.* // Fuel. 2014. 133. P. 63.
24. *Jafari Behbahani T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A.* // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 375. P. 236.
25. *Jafari Behbahani T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A.* Investigation of Asphaltene Deposition Mechanisms During Primary Depletion and CO₂ Injection, paper 143374, European Formation Damage Conference, Noordwijk, The Netherlands; June 7–10, 2011.
26. *Jafari Behbahani T., Naderi F.* // Petrol. Sci. Technol. 2014. V. 32. P. 2878.
27. *Storm D.A., Sheu E.Y., De Tar M.M.* // Fuel. 1993. V. 72. P. 917.