

УДК 665.6

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МНОГОМЕРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ДЕГАЗИРОВАННЫХ НЕФТЕЙ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ НАТИВНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В ПОПЕРЕЧНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

© 2019 г. Е. А. Новиков^{1, *}, Ю. А. Сергеев¹, В. В. Санжаров¹, Р. З. Сафиева^{1, **}, В. А. Винокуров¹

¹Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

*E-mail: vs@asugubkin.ru

**E-mail: safieva.r@gubkin.ru

Поступила в редакцию 18.01.2018 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

В данной работе методом фракционирования асфальтенов в поперечном температурном поле получены кривые молекулярно-массового распределения нативных наноасфальтенов в форме фрактограмм для значимой выборки нефтей, проведена обработка и многомерный анализ полученных данных с целью построения градуировочных моделей для предсказания физико-химических свойств исследованных нефтей.

Ключевые слова: наночастицы асфальтенов, температурное поле, дегазированные нефти, многомерный анализ.

DOI: 10.1134/S002824211901012X

Главным компонентом, составляющим дисперсную фазу природных нефтей, являются асфальтены. В научной литературе доминирует аналитический подход к изучению асфальтенов, базирующийся на построении гипотетических молекул асфальтенов. Этот подход основан на анализе данных элементного состава, ИК-, ЯМР-спектроскопии и молекулярной массы для каждой конкретной нефти с целью сравнения свойств различных нефтей [1, 2]. При этом выясняется, что различия химического состава асфальтенов недостаточны для объяснения изменений физико-химических свойств нефтей как асфальтеносодержащих систем. Последние в рамках коллоидно-химического подхода относят к нефтяным дисперсным системам (НДС).

Исследования коллоидно-химических свойств НДС значимы для процессов разработки, добычи, транспортировки и переработки нефти. Асфальтены принято относить к проблемным компонентам, осложняющим эти процессы вследствие протекания фазовых превращений и образования нерастворимых отложений на различных поверхностях: пласта, стенок труб и деталях оборудования. Большинство исследовательских работ по изучению асфальтенов направлены на решение проблем борьбы с их отложениями.

В рамках научного направления Flow assurance [3] создание аналитических методов предсказания и поиск эффективных методов предупреждения асфальтеновых отложений при организации устойчивого потока движения нефтяного флюида в трубе является одной из основных задач. Важным фактором при решении этой задачи является учет формирования частиц различной дисперсности на начальных этапах фазовых превращений.

Мейнстрим в исследовании асфальтенов — это поиск методов предупреждения их образования в системах морской добычи и трубопроводного транспорта нефти, для чего развивается активно совершенствуемая модель PC SAFT [4]. В рамках этого программного продукта реализован подход к нефтям — асфальтеносодержащим дисперсиям — с позиций теории полимеров, а в качестве параметров модели на входе используются данные о химическом составе жидкой и газовой фазы, также востребованы данные молекулярно-массового распределения (ММР) асфальтенов [5]. В настоящее время для расчетов по этой модели используют косвенные измерения точки начала выпадения асфальтенов в растворе — точки онсет (согласно ASTM D 6703). Не менее значимы могут оказаться исследования влияния ММР асфальтенов (с позиций коллоидной химии — по-

лидисперсности) в НДС на их технологические макросвойства (фракционный состав, выход дистиллятных фракций при атмосферно-вакуумной перегонке: температуры фазовых переходов – кипения и застывания) в процессах транспортировки и переработки, о чем имеются сведения в соответствующих работах [6–8]. Так, ключевой задачей гидроконверсии нефтяных остатков, по мнению авторов серии работ [8], является регулирование дисперсности асфальтовых мицелл при гидроконверсии нефтяных остатков.

Проведенные ранее измерения дисперсности асфальтеносодержащих дисперсий были ограничены возможностями существующих методов, которые показывают значительный разброс для одних и тех же систем [9], имеющимися сведениями о склонности асфальтенов к агрегации и неизбежными требованиями к пробоподготовке образцов для исследований. Большинство исследований выполнено для модельных систем, в которых выделенные из нефти асфальтены использовали в качестве дисперсной фазы для приготовления модельных систем [10–12]. Однако при этом один из главных атрибутов дисперсного состояния нефтяных систем – дисперсность нативных частиц асфальтенов нефти, практически не измеряли. Дело в том, что асфальтены существуют в нефтяных системах в форме полидисперсных частиц, стабилизированных более легкими полярными молекулами смол. При этом надо принять во внимание, что сегодня многие исследователи не пришли к однозначному мнению о молекулярной массе асфальтенов. Ряд исследователей полагают, что асфальтены – это высокомолекулярные компоненты нефти с молекулярной массой порядка 750 Дальтон [13, 14]. В то же время есть серия работ, авторы которых на основе оптических измерений считают характерным для асфальтенов существенно меньшие значения молекулярной массы [15, 16]. Несмотря на острую научную полемику авторов этих работ [13–16], измерения, на основе которых они делают свои выводы, проведены для модельных растворов асфальтенов, предварительно выделенных из нефти. Значимость этой полемики представляется относительной, поскольку асфальтены, выделенные из нефти, сильно отличаются от нативных асфальтенов, присутствующих в исходной нефти. В этой связи следует обратить внимание на работу [17], в которой методом масс-спектро스코пии с использованием ионного циклотронного резонанса (FTICR) в комбинации с фотоионизацией при атмосферном давлении (APPI) для образца вулканического асфальта показано, что для более чем 170000 (!) идентифицированных пиков установлены брутто-формулы, а на основании данных элементного состава для 126264 соединений установлены молекулярные массы в диапазоне от 200 до 1000 Дальтон.

Выделение асфальтенов в исследовательской практике принято проводить по характеристикам их растворимости в различных углеводородах. Так, например, согласно стандартному методу ASTM D 6560- IP 143 “Определение асфальтенов (нерастворимых в гептане) в сырой нефти и нефтепродуктах” асфальтенами считаются компоненты нефти, растворимые в толуоле, но нерастворимые в гептане. Вместо гептана для осаждения асфальтенов можно использовать и другие алканы. На осаждении асфальтенов из нефти комбинацией различных растворителей/осадителей основаны многие методы их фракционирования [18]. В зависимости от типа растворителя и осадителя и их соотношения выделяются различные фракции асфальтенов [9]. Такое упрощение хорошо работает при поиске методов борьбы с нежелательными асфальтовыми отложениями. Для решения исследовательских задач более перспективно не привязывать определение асфальтенов к растворителю/осадителю, используемому для их выделения, а в рамках коллоидно-химического подхода считать нефть нанодисперсным континуумом, состав которого характеризуется присутствием как легких низкомолекулярных углеводородов, так и тяжелых гетерогенных компонентов. Дальнейшее развитие коллоидно-химического подхода к НДС может быть связано с возможностями диагностики нативного дисперсного состояния асфальтенов в нефтях. Примечательно, что на последней конференции “Phase behavior and fouling” по инициативе ученых отдельная секция “Asphaltene-2017” была посвящена сопоставлению результатов исследования одних и тех же асфальтенов, выделенных по разработанной исследовательской методике, обеспечивающей за счет продолжительной ультразвуковой обработки снижение до 75% соосаждающихся вместе с асфальтенами веществ [11]. Намерения различных исследовательских групп были направлены на выявление общих характеристик поведения асфальтенов и модельных растворов на их основе без необходимости учета различий, связанных с разнообразием источников и способов получения асфальтенов.

Однако до сих пор при обсуждении свойств асфальтеносодержащих дисперсий – как правило, модельных, то есть приготовленных с использованием выделенных из нефти асфальтенов, или разбавленных природных нефтей – не выяснены вопросы, связанные с существенными различиями в характере агрегации асфальтенов, и, как следствие, вопрос влияния дисперсности на свойства исходных систем исследован не достаточно. В существующих классификациях нефтей не учитываются различия в их дисперсном состоянии.

Для оценки влияния тяжелых компонентов на свойства нефти лучше проводить исследования без нарушения их естественного состояния оса-

ждением/агрегированием. Одним из средств такого изучения является предложенный проф. Гиддингсом (США) в 1966 г. метод фракционирования частиц по размерам путем разделения в поперечном силовом поле (Field Flow Fractionation, FFF [19]). Метод FFF, нашел широкое применение для изучения различных высокомолекулярных соединений, как природных, так и синтетических. Это единственный метод, который на сегодняшний день позволяет разделять с высоким разрешением частицы в коллоидном диапазоне размеров (1–1000 нм). Метод FFF также нашел применение для фракционирования различных макромолекул: белков, коллоидных металлов, полимеров, включая биополимеры. Показана применимость метода FFF и для разделения нефтяных асфальтенов [20, 21].

В работе [20] авторы изучали возможность применения метода фракционирования в поперечном температурном поле (Temperature Field Flow Fractionation, ThFFF) со спектрофотометрическим детектированием для фракционирования асфальтенов. Асфальтены получали из образцов нефтей предварительным осаждением пентаном и гептаном. В качестве мобильной фазы исследовали несколько растворителей: циклогексанон, толуол, анизол. При использовании толуола разделение наиболее эффективно.

В работе [21] метод ThFFF с рефрактометрическим детектированием применен для изучения средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения асфальтенов венесуэльских нефтей. Асфальтены были предварительно выделены из нефтей 4-х типов путем осаждения гептаном по методу IP 143. В качестве мобильной фазы использовали толуол и тетрагидрофуран. Дополнительно применяли диспергирующий агент. Авторами показана высокая эффективность метода ThFFF для разделения асфальтенов в этих условиях.

Вычисленные [21] средние молекулярные массы асфальтенов лежали в диапазоне от 800 до 28000 Дальтон со средним значением около 10000 Дальтон. Примерно такое же среднее значение было получено и в работе [20]. Очевидное объяснение полученных авторами результатов – агрегирование исследованных асфальтенов в результате принудительного выделения их из естественного коллоидного состояния осаждением.

В последнее время появились работы, в которых предпринимаются различной степени успешности попытки анализа свойств нефтей методами хемометрического анализа [22–24], направленные на создание экспресс-методов анализа с использованием спектральных образцов исследуемых образцов, измеренных методами БИК-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и др. По нашему мнению, большой потенциал подобного подхода может быть обеспе-

чен включением в обработку многомерными методами анализа кроме спектральных данных, характеризующих особенности химического состава, данных по дисперсности исходных образцов, учитывающих склонность полярных компонентов нефти к агрегации, особенно это может быть важно при создании классификации нефтей, имеющей предсказательное значение. Существующие классификации до сих пор – это вещественные базы [25], которые имеют скорее историческое значение и констатирующий характер, чем прогностический потенциал.

В настоящей работе предпринята попытка фракционировать асфальтены 19 образцов нефтей различных типов без применения осаждения, используя только один “хороший” растворитель (толуол), полностью растворяющий все исследованные образцы. Для выявления закономерностей взаимосвязи референтных (физико-химических свойств, исследуемых нефтей) и спектральных данных (фрактограмм асфальтенов, полученных в условиях ThFFF и характеризующих кривые молекулярно-массового распределения (ММР) частиц асфальтенов по размерам) проводили обработку полученных экспериментальных результатов различными методами многомерного анализа данных, используя метод главных компонент, алгоритм кластеризации DBSCAN, метод регрессии на опорные векторы (SVR).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Фракционирование асфальтенов нефтей проводили методом FFF в поперечном температурном поле (Temperature Field Flow Fractionation, ThFFF) с четырьмя последовательными проточными детекторами: фотометрический в УФ области, детектор многоугольного светорассеяния, рефрактометрический и испарительный детектор светорассеяния.

Фракционирование наночастиц в потоке (FFF) – это семейство различных методов разделения наночастиц. Основной принцип, по которому происходит разделение нано- и микрочастиц, реализуется во всех методах, но с применением полей различной физической природы. Поле обычно направлено перпендикулярно параболическому потоку внутри канала. Оно “прижимает” частицы к нижней части канала, противодействуя диффузионным силам, которые стремятся вынести частицы в параболический поток. Наночастицы меньшего размера попадают в поток раньше, чем более крупные частицы, и, следовательно, они появляются на выходе из канала первыми. В настоящее время доступны следующие методики, основанные на применении разно-

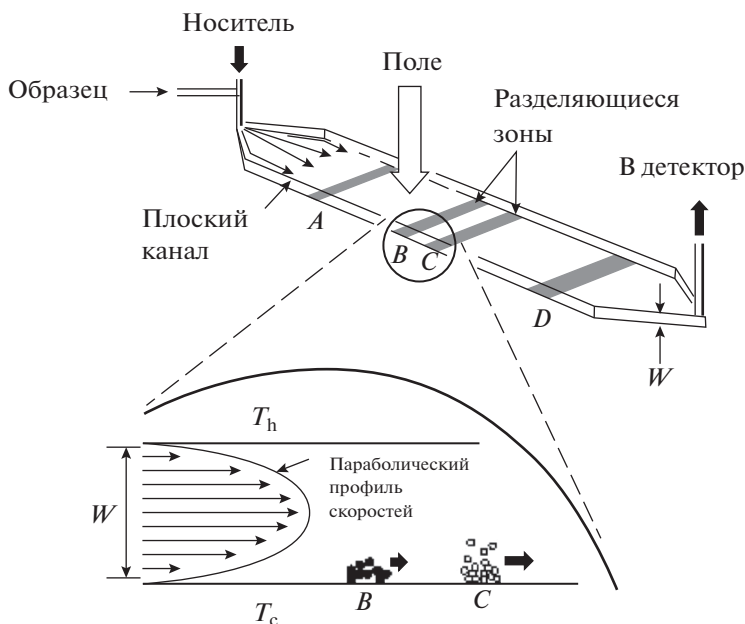


Рис. 1. Схематическое изображение принципа разделения в ThFFF. Температуры горячей и холодной стенок канала обозначены T_h и T_c соответственно.

направленных потоков, гравитационного и термических полей, а также поля центробежных сил:

- Фракционирование нано- и микрочастиц в асимметричных потоках (*Flow Field-Flow Fractionation*).
- Фракционирование нано- и микрочастиц в потоке в седиментационном/центробежном поле (*Sedimentation Field-Flow Fractionation*).
- Фракционирование нано- и микрочастиц в потоке термическом поле (*Thermal Field-Flow Fractionation*).
- Фракционирование микрочастиц в гравитационном поле с разделением потоков (*SPLITT*).

Фракционирование позволяет в мягких условиях разделить любые взвешенные в жидкости частицы размером от 1 нм до 100 мкм. Разделение основано только на физических принципах, оно проходит в открытом канале, в котором отсутствует неподвижная фаза.

Разделение методом FFF основано на диффузии. Основной принцип, лежащий в основе FFF, — различная скорость диффузионного движения молекул в узком проточном канале в потоке растворителя-элюента. В направлении, перпендикулярном каналу, создают поле, влияющее на скорость диффузии. Это поле может быть различной природы, например, тепловое, гравитационное или поперечное. Мелкие молекулы, подверженные влиянию поперечного поля в меньшей степени, вымываются элюентом раньше, чем крупные, которые сильнее “прижимаются” полем к стенке канала [21].

На рис. 1 показана схематическая диаграмма использованной в работе установки для разделения методом FFF в поперечном тепловом поле (ThFFF).

Скорость потока в сепарационном канале имеет параболическое распределение по высоте канала. Она максимальна в центре канала и равна нулю вблизи его стенок. Верхнюю часть канала нагревают. Действующее перпендикулярно направлению движения элюента тепловое поле прижимает частицы к холодной стенке канала. Силы диффузии, наоборот, стремятся “выдавить” частицы от стенки обратно в центральную часть канала. Когда эти две силы уравниваются, в системе устанавливается равновесие, при котором создается равновесный экспоненциальный концентрационный профиль аналита. Частицы, находящиеся в зоне меньших скоростей потока, подвергаются большему удерживанию. Поскольку поперечное поле в меньшей степени воздействует на частицы меньшего размера, они сосредотачиваются в области больших скоростей потока, и удерживаются в меньшей степени.

Таким образом, время удерживания частиц пропорционально их размеру. Более мелкие частицы выходят из канала первыми, более крупные удерживаются сильнее. Заметим, что в гелевой хроматографии (ГХ) порядок выхода частиц обратный: более сильно на неподвижной фазе удерживаются более мелкие частицы, а более крупные выходят первыми. Другое существенное отличие FFF от ГХ — отсутствие не-

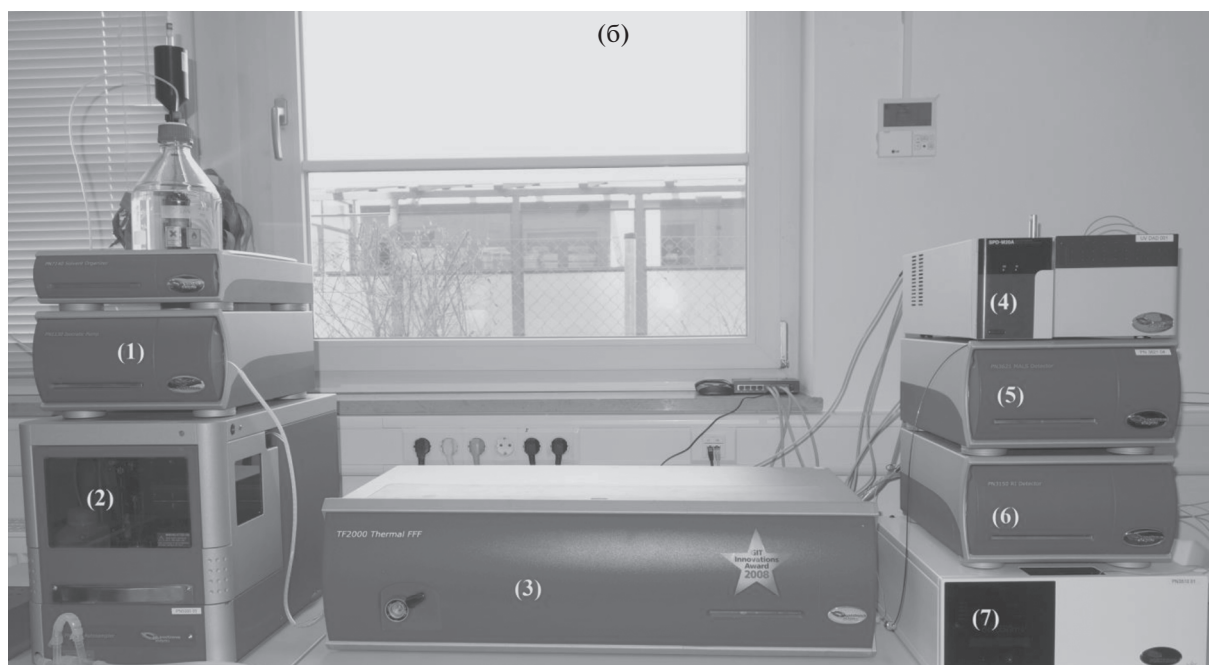
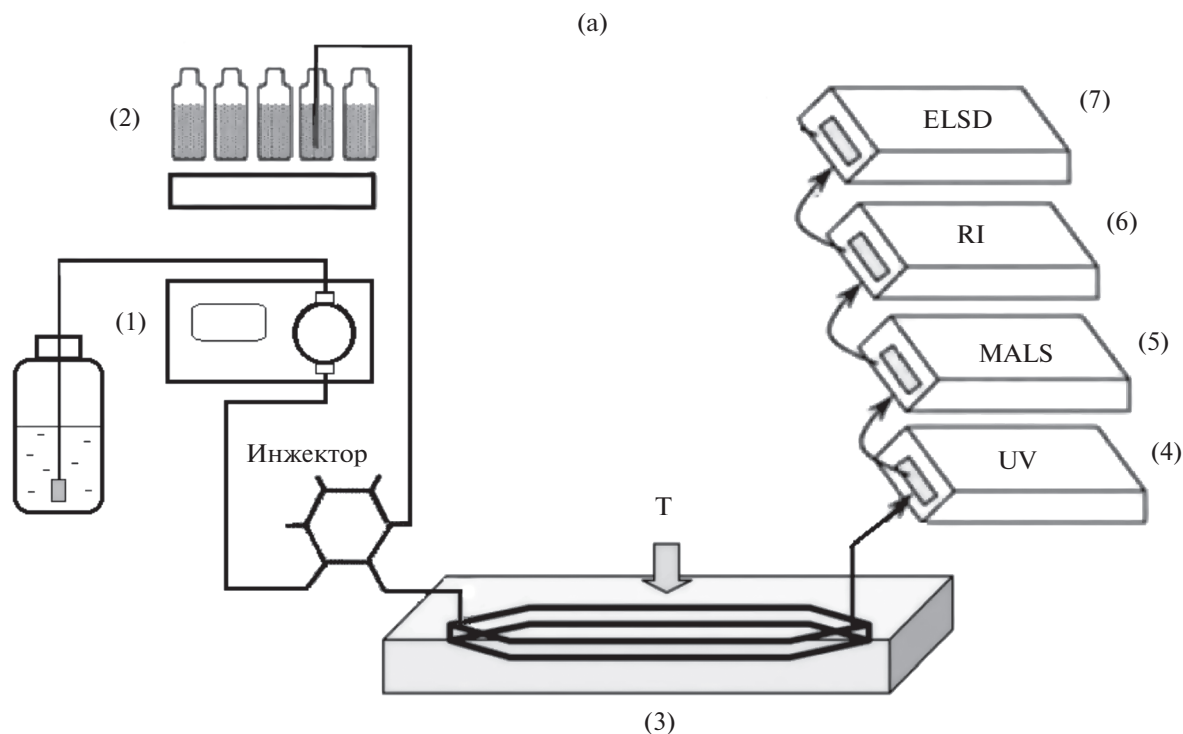


Рис. 2. (а) Схематическое изображение системы фракционирования ThFFF. (б) Фото системы ThFFF, применявшейся в работе.

подвижной фазы. Это обеспечивает отсутствие потерь аналита. Рабочий канал FFF остается чистым после каждого разделения.

Использовали установку для поточного фракционирования в поперечном термическом поле производства компании Postnova Analytics, Landsberg am Lech, Германия (рис. 2 а, б), со-

стоящую из изократического плунжерного насоса модели 1130 (1) для подачи потока носителя, автосамплера модели 5300 (2) с инжектором, блока термического фракционирования TF2000 (3) с ячейкой толщиной 250 мкм, предназначенной для работы с органическими растворителями.

Система детектирования состояла из последовательной серии детекторов: фотометрического с диодной матрицей модели 3241 (4), регистрация велась на длинах волн: 310, 320 и 410 нм, оптического детектора статического многоугольного рассеяния (MALS), (5), модели 3621 (длина волны 532 нм, углы регистрации 7°, 12°, 20°, 28°, 36°, 44°, 52°, 60°, 68°, 76°, 84°, 92°, 100°, 108°, 116°, 124°, 132°, 140°, 148°, 156°, 164°), рефрактометрического детектора модели 321 (6) и испарительного детектора светорассеяния (ELSD) модели 3510 (7).

Управление системой осуществлялось посредством ПК со специализированным программным обеспечением TF2000 компании Postnova Analytics.

Разделительный канал представлял собой два медных блока с полированной поверхностью, разделенных фторопластовой прокладкой толщиной 250 мкм с вырезанным в ней каналом. Блоки были стянуты между собой болтами. В верхнем блоке имелись отверстия для входа и выхода пробы. Полная длина канала составляла 456 мм, ширина 20 мм. Для создания градиента температуры между верхним и нижним блоками верхний блок нагревался с помощью электрического нагревателя, а нижний охлаждался циркулирующей водой, которая подавалась через охлаждающий циркуляционный термостат. Оптимальные условия разделения были подобраны в ходе предварительных экспериментов. Скорость потока составляла 0.3 мл/мин, инжектируемый объем образца 100 мкл, температура верхнего блока 165°C, температура нижнего блока 15°C. Температурный градиент составлял 150°C.

Пробы готовили растворением навесок нефтей в толуоле. Величины навесок приведены в табл. 1. Они составляли приблизительно 2 мг/мл. Для образцов 13 и 18 были использованы меньшие навески вследствие зашкаливания сигналов на некоторых фрактограммах. При построении фрактограмм все значения сигналов детекторов были приведены к значению навески 1 мг/мл.

В качестве носителя и сольвента использовали толуол J.T. Baker категории "для ВЭЖХ" кат. № 9351.

С целью полного разрушения асфальтеновых ассоциатов толуольные растворы образцов выдерживали перед анализом в течение одного месяца.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В испытаниях участвовали образцы нефтей из месторождений Узунское, Ачимовское, Заверо-Оюкурское, Западно-Аюмкинское, Ольховское, Харьгинское, Западное, Верхнечонское, Тайлаковское, Овражное, Ярегское, Усинское, Бока де Харуко (Куба). Образцы 14–16 были предоставлены СВ ВНИИ НП, их происхождение не установлено. Характеристики всех образцов приведены в табл. 1.

Свойства нефтей варьировались в широком диапазоне. Так, самая легкая нефть (м/р Узунское) имела плотность, 789.8 кг/м³ и кинематическую вязкость при 20°Р 0.32 сСт, самая тяжелая (Бока де Харуко) – плотность 969.3 кг/м³ и вязкость 343 сСт. Вязкость тяжелой нефти м/р Ярегское, не текущей при 20°С, определить было невозможно. Самое низкое содержание серы 0.20% имел образец СВ ВНИИ НП #1, самое высокое 5.29% – образец м/р Бока де Харуко. Наименьшее содержание парафинов (по ГОСТ 11851-85) 0.16 мас. % имел образец № 1 м/р Узунское, наивысшее 9.20 мас. % – образец м/р Овражное. Содержание силикагелевых смол варьировалось от 0.14 мас. % (м/р СВ ВНИИ НП № 1) до 14.9 мас. % (м/р Бока де Харуко); содержание асфальтенов, выделенных по IP 63, варьировалось от 0.04 мас. % (образец м/р Узунское № 2) до 14.9 мас. % (м/р Бока де Харуко).

Для большинства образцов был определен фракционный состав по ГОСТ 2177 (температуры начала кипения и объемы, отгоняемые до 100, 150, 200, 250 и 300°C). Другие предварительно определенные свойства (плотность, кинематическая вязкость, содержание серы, парафинов, асфальтенов и смол), включая ссылки на соответствующие методы определения, также указаны в этой таблице.

Навески образцов подбирали таким образом, чтобы сигналы детекторов не выходили за допустимые рабочие диапазоны. В последней строке табл. 1 указаны концентрации асфальтенов в толуоле для каждой нефти. Они составляли от 1.01 до 2.25 мг/мл. Для построения фрактограмм использовали нормированное значение концентрации нефти в пробе 1 мг/мл (значение сигнала детектора, деленное на величину концентрации).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены фрактограммы нативных асфальтенов в исходных нефтях, полученные на различных детекторах при соответствующих вышеописанных условиях. Исходя из назначения детекторов, наиболее значимыми для целей настоящего исследования в первом приближении следует ожидать показания детектора MALS, поскольку принцип его действия основан на измерении размеров частиц на основе теории многоугольного рассеяния света. Для установления абсолютных значений размеров частиц асфальтенов исследуемых систем необходимо иметь значение изменения их показателя преломления от концентрации dn/dc . Вследствие большого разнообразия молекул асфальтенов получить такое фиксированное значение для всех молекул не представляется возможным. Поэтому авторы, следуя основной цели статьи, поставили перед собой

Таблица 1. Характеристики образцов

№	Образец: месторождение, номер	Плотность, ГОСТ 3900-85, кг/м ³	Вязкость кинематическая, ГОСТ 33, сСт, 20°C	Массовое содержание, %				Н. К., °C	Фракционный состав, ГОСТ 2177, об. %					Конц-я в пробе, мг/мл
				сера, ГОСТ 51947	смолы силикатные, хроматографический метод (ОСТ 133-39.2-048-2003)	асфальтены, IP 143	парафины, ГОСТ 11851-85		100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	
1	Узунское #1	815.20	3.88	0.33	9.83	0.16	1.79	41.0	12.0	25.0	37.0	47.0	58.4	2.05
2	Бока де Харуко (Куба)	969.30	343.00	5.29	33.10	14.90	0.84	96.0	0.1	4.0	10.0	17.0	38.0	2.02
3	Узунское #2	789.80	2.81	0.32	8.64	0.04	2.50	43.0	14.0	30.0	43.0	51.0	60.0	2.00
4	Ачимовское	875.50	18.74	1.72	10.65	1.58	2.20	57.0	3.2	9.8	18.0	27.5	39.0	2.00
5	Северо-Гюкурское	821.60	3.51	0.59	4.64	0.30	1.66	47.0	9.2	21.5	34.0	46.2	60.5	2.01
6	Западно-Аюмкинское	872.00	19.68	1.35	13.24	0.60	2.28	62.0	3.0	11.8	20.5	28.8	42.0	2.08
7	Ольховское	823.90	4.76	0.56	3.60	0.80	4.30	—	—	—	—	—	—	2.02
8	Харьягинское #1	830.30	4.66	0.46	1.80	0.30	3.80	47.0	1.8	17.3	33.0	50.6	71.5	2.00
9	Западное	926.50	188.20	4.43	22.70	6.50	3.80	85.0	0.5	5.2	11.0	17.0	35.0	2.01
10	Верхнечонское	854.00	23.35	0.73	11.72	0.20	2.22	52.0	3.2	10.5	19.1	28.1	41.0	2.00
11	Харьягинское #2	846.60	10.60	0.43	3.40	0.30	9.50	69.0	1.8	7.4	20.0	32.2	48.2	2.00
12	Тайлаковское	878.10	47.57	1.16	14.64	3.40	3.11	50.5	4.8	11.3	20.0	26.5	39.0	2.01
13	Овражное	923.00	127.40	5.00	18.50	9.20	4.30	73.0	2.2	6.0	11.0	15.0	36.8	1.21
14	СВ ВНИИП #1	816.00	7.41	0.20	0.14	3.99	0.84	36.0	9.6	18.7	27.8	36.7	45.7	2.00
15	СВ ВНИИП #2	851.40	24.41	0.54	10.40	0.30	2.30	43.0	6.0	12.3	18.6	25.5	34.4	2.01
16	СВ ВНИИП #3	868.10	18.63	1.27	14.60	1.60	5.00	41.0	7.3	14.0	20.7	28.5	37.6	2.00
17	СВ ВНИИП #4	856.50	17.51	0.30	6.40	0.30	2.90	42.0	6.6	13.1	20.3	28.5	37.6	2.25
18	Ярегское	943.00	—	1.17	14.50	7.73	0.43	223.0	—	—	—	—	—	1.01
19	Усинское	854.40	25.30	0.82	14.35	3.52	7.70	—	4.3	—	21.5	—	41.4	2.02

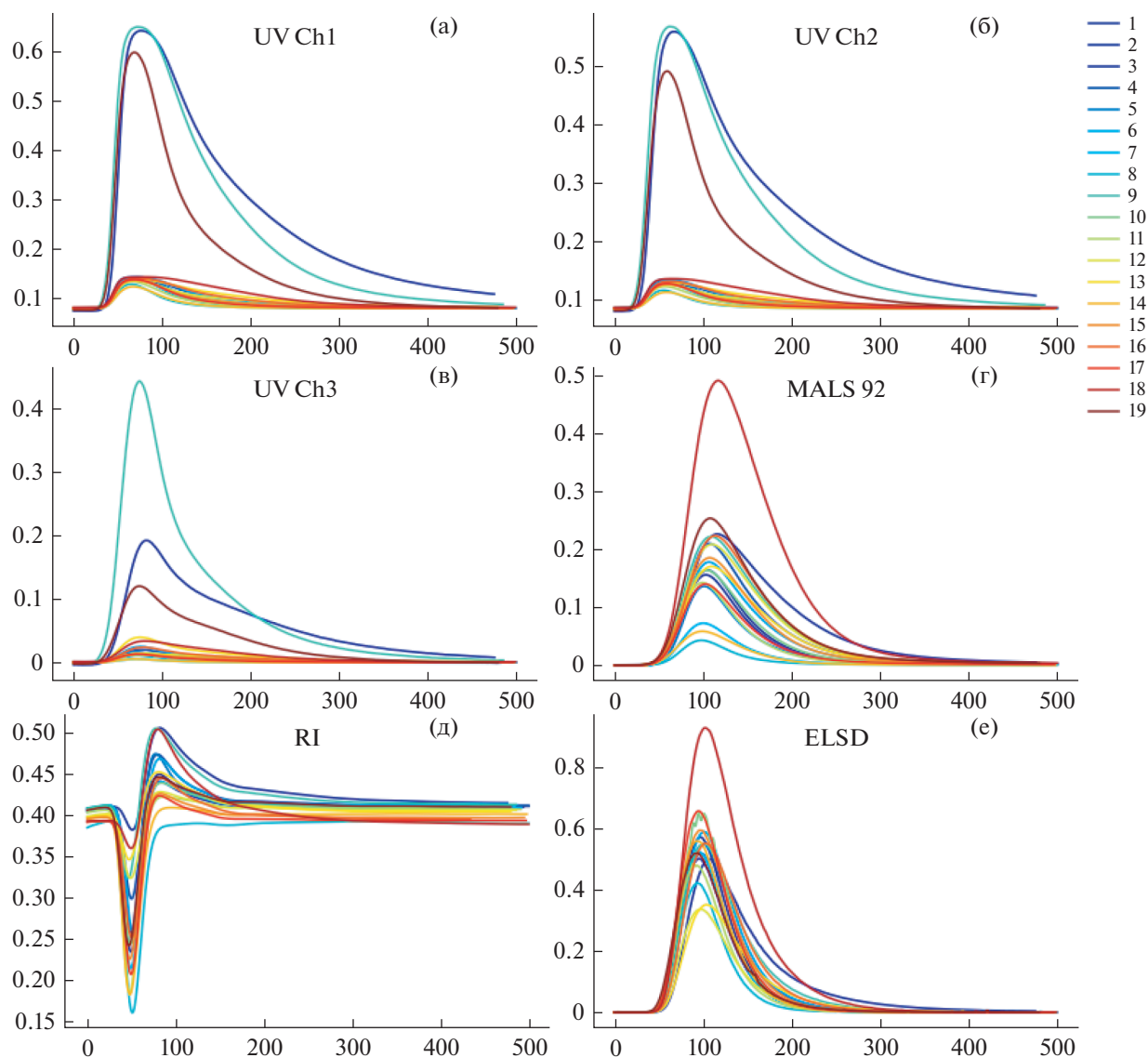


Рис. 3. Фрактограммы нативных асфальтенов в исходных нефтях. Графики а, б, в – ультрафиолетовый детектор на трех длинах волн, г – детектор многоугольного светорассеяния на угле регистрации 92° , д – рефрактометрический детектор, е – испарительный детектор светорассеяния. Цветом показаны различные образцы нефтей. По оси ординат – показания детекторов в отн. ед., по оси абсцисс – время, с. Показания детекторов приведены к содержанию образцов нефтей в анализируемых пробах 1 мг/мл.

другую задачу использовать цифровые значения измеренных фрактограмм нативных асфальтенов в нефтях для поиска корреляций с известными свойствами. При анализе фрактограмм выяснилось, что прослеживаются закономерности, показывающие молекулярно-массовое распределение (ММР) частиц асфальтенов, существенно различное для исследованных нефтей при близком содержании гептан-осаждаемых асфальтенов, определенном по методу IP 143 (рис. 3).

Как видно из рис. 3, фрактограммы одних и тех же образцов нефтей кардинально различаются для различных детекторов.

1. УФ детектор. Во всех 3-х каналах резко выделяются сильные сигналы образцов 2 (тяжелая нефть Бока де Харуко), 9 (тяжелая нефть м/р Западное) и 19 (м/р Усинское). Последняя нефть не имеет каких-либо показателей, резко отличающих ее от других образцов. Высокий сигнал связан, вероятно, с присутствием в этой нефти компонентов, сильно поглощающих свет в УФ области.

2. Детектор MALS. Показания данного детектора напрямую связаны с размерами частиц, проходящих через него. При этом различие в рассеянии на разных углах позволяет оценить реальные размеры частиц. В наших экспериментах фракто-

граммы на всех углах регистрации MALS детектора были одинаковы, что свидетельствует о том, что размеры регистрируемых частиц не превышают 10 нм. Данный результат подтверждает тот факт, что в наших экспериментах присутствуют исключительно неагрегированные молекулярные асфальтены, возможно также стабилизированные не удаленными смолами.

Сигнал с наибольшей площадью и высотой пика получен от образца 18 (тяжелая ярегская нефть), что неудивительно ввиду высокого содержания асфальтенов (по IP143) ней. Тем не менее, нефть 13 из м/р Овражное с наибольшим содержанием асфальтенов на этом детекторе дает сигнал, по высоте и площади сопоставимый с сигналами для малоасфальтеновых нефтей. Сигналы с наименьшей площадью и высотой пика получены для образцов 7, 8 и 14, содержание асфальтенов в которых по IP143 не самое низкое.

3. Рефрактометрический (RI) детектор. Сигналы RI детектора состоят из начальной ниспадающей части (отрицательного пика) и последующей восходящей части (положительного пика). Отрицательный пик объясняется присутствием в испытуемых нефтях низкомолекулярных углеводородов с показателем преломления меньшим, чем у толуола, которые не тормозятся тепловым полем и выходят на первых секундах анализа. Наибольший отрицательный пик дает нефть м/р Харьгинское #1, имеющая максимальное содержание светлых фракций по данным фракционного состава. Наибольший положительный пик дает тяжелая Ярегская нефть с высоким содержанием асфальтенов.

4. Испарительный детектор светорассеяния (ELSD). Выделяется высокий сигнал тяжелой ярегской нефти. Сигналы от остальных образцов сопоставимы по величине.

Выделяется группа из трех нефтей (№ 2, 9, 19) с выраженной интенсивностью сигнала для ультрафиолетового и рефрактометрического детекторов и вторая группа остальных нефтей с меньшей интенсивностью показаний этих детекторов. При этом крутизна спада кривых интенсивности детекторов, указывает на различия в ММР асфальтенов исследованных нефтей. Можно интерпретировать подобное разделение нефтей как один из основных результатов применения метода FFF, позволяющего не в абсолютных значениях размеров частиц, но по характеру фрактограмм косвенно характеризовать различия ММР асфальтенов в нативных нефтях.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

В качестве первого этапа обработки и многомерного анализа экспериментальных данных, полученных для исследованных нефтей с помощью

Таблица 2. Результаты обработки показаний детекторов исследованных нефтей методом главных компонент (ГК)

Прибор	Объясненная дисперсия		
	1-ая ГК	2-ая ГК	3-я ГК
UV Ch1	0.8787	0.1189	0.0021
UV Ch2	0.8856	0.1129	0.0014
UV Ch3	0.9085	0.0908	0.0006
MALS 92	0.9147	0.0822	0.0021
RI	0.7176	0.1266	0.0875
ELSD	0.6138	0.3655	0.0194

четырёх различных детекторов, был применен метод главных компонент (МГК) для понижения размерности измерений. В табл. 2 приведены значения объясненной дисперсии для первых трех главных компонент.

Видно, что для всех UV детекторов и для MALS 92 первые две главные компоненты в сумме объясняют порядка 98% процентов дисперсии. При этом уже по первой главной компоненте для всех этих методов образцы хорошо различимы. Для RI и ELSD результат по первой главной компоненте несколько хуже, но по сумме первых двух ГК (~83% для RI ~97% для ELSD) видно, что для дальнейших исследований будет достаточно использовать две главные компоненты. Таким образом, можно заключить, что все рассмотренные в работе детекторы по своим показаниям позволяют дифференцировать исследованные образцы.

Также была проведена кластеризация образцов по каждому из методов с помощью алгоритма DBSCAN для получения группировки образцов математически. Был выбран именно этот метод, т.к. на графиках в координатах главных компонент визуально были заметны группы ленточной формы. Для оценки качества кластеризации использовался критерий силуэт [38]. Получившиеся кластеры отмечены на рис. 3 разными цветами. Был также проведен кластерный анализ напрямую по фрактограммам (т.е. без применения МГК), его результаты оказались практически аналогичными, поэтому здесь не приводятся.

Проиллюстрируем результаты метода ГК и кластеризации на графиках в координатах первых двух ГК (рис. 4) по каждому из детекторов. Для всех трех каналов UV детектора видно, что среди образцов резко выделяются образцы № 2, 9 и 19. Остальные же образцы группируются вместе, но при этом вытянуты по направлению первой ГК и различимы по ее значениям. По данным детектора, MALS образцы сильнее отделены друг от друга (по сравнению с UV) и при этом визуально выделяются 4 группы образцов, при этом алгоритм кластеризации выделил только 3 группы. Тем не

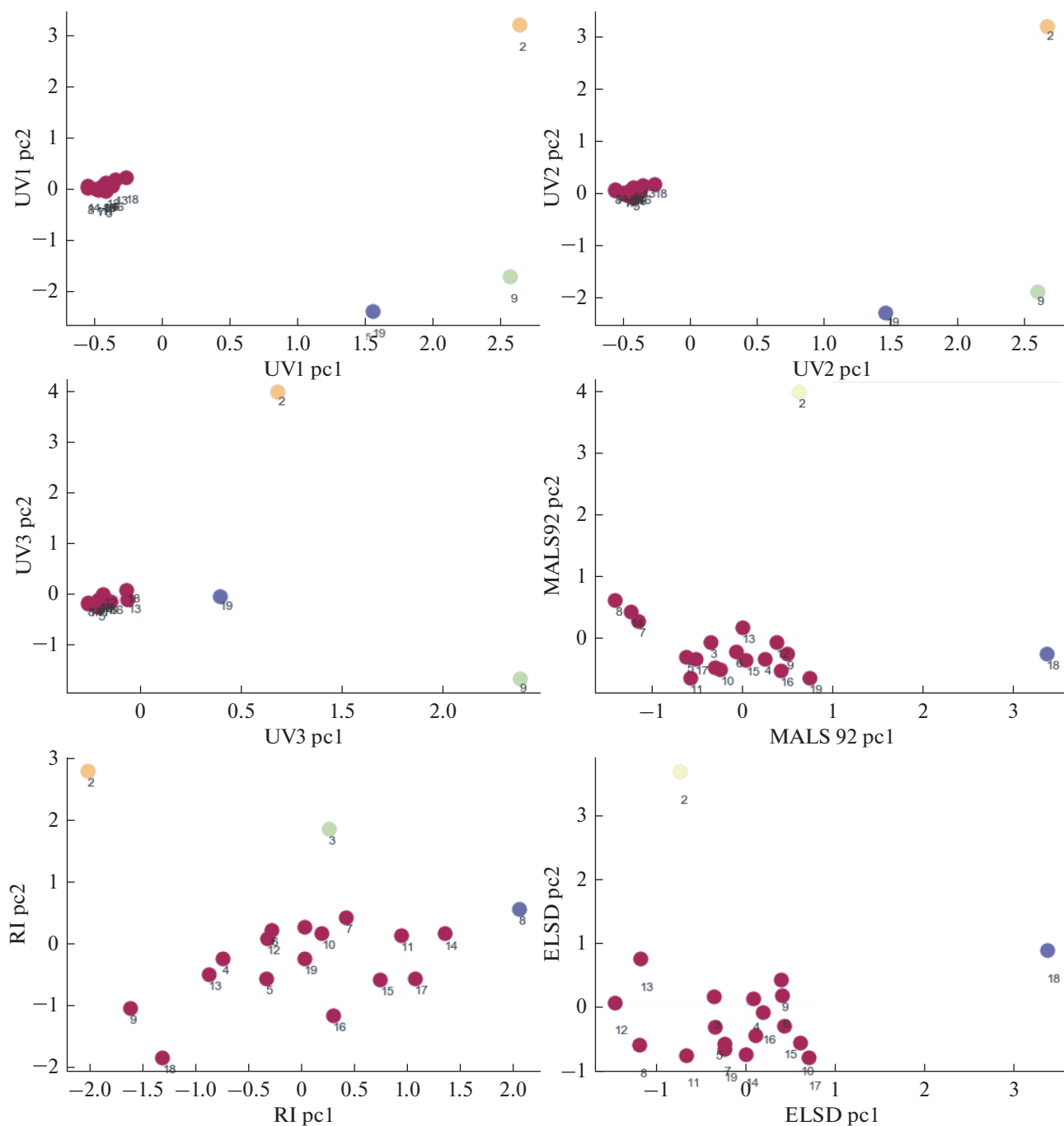


Рис. 4. Результаты МГК и кластеризации. По оси X отложена первая ГК, по оси Y – вторая ГК, цифрами подписаны номера образцов, цветом обозначены различные кластеры, полученные в результате применения алгоритма DBSCAN. На разных графиках представлены результаты по разным детекторам, слева-направо и сверху-вниз: UV1, UV2, UV3, MALS 92, RI, ELSD.

менее, вновь можно заметить образец № 2, как разительно отличающийся от всех остальных. По показаниям RI детектора наиболее выражен разброс значений между образцами и группировка уже не так очевидна, исключая опять же несколько сильно отличающихся от остальных образцов. Картина для ELSD показывает разрозненную

группу (или несколько групп), образованную большинством образцов, а также снова пару сильно выбивающихся значений. При применении алгоритма кластеризации к показаниям всех детекторов сразу получается результат, аналогичный кластеризации по показаниям только UV детектора.

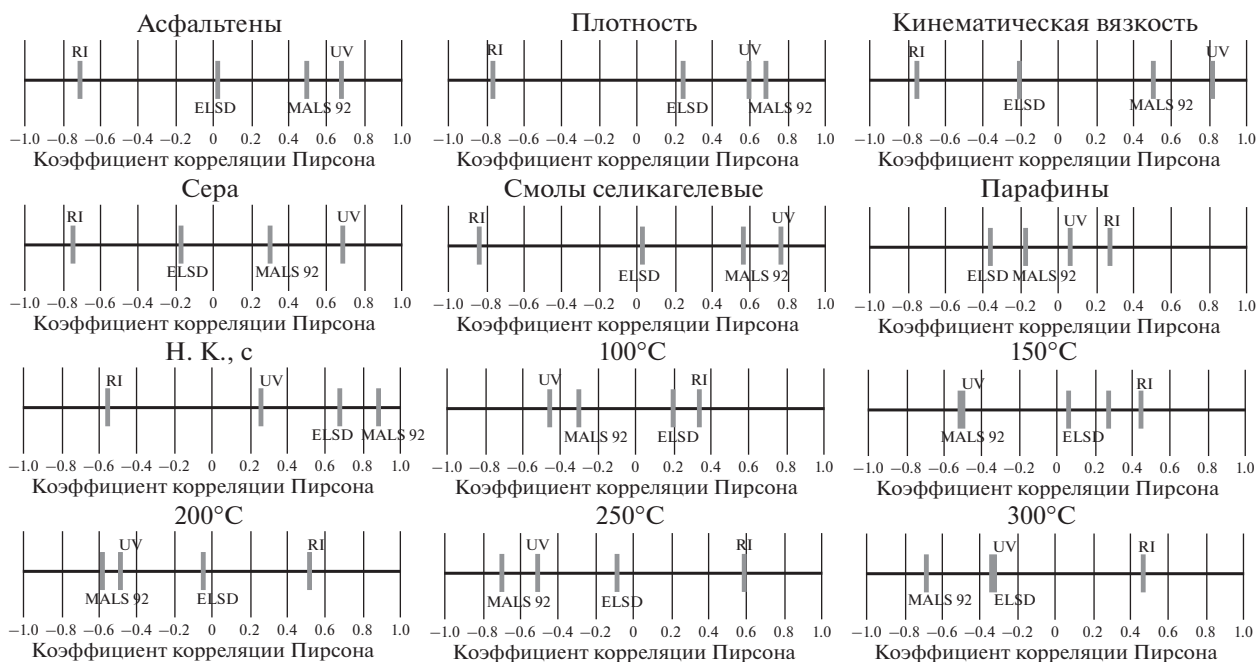


Рис. 5. Графики коэффициента корреляции Пирсона для каждого из свойств с показаниями детекторов.

Выпадение образца 2 (нефть м/р Бока де Харуко) в отдельный кластер на всех детекторах вполне объяснимо уникальными свойствами этой нефти, резко отличающимися ее от других – высокой вязкостью и наиболее высоким содержанием асфальтенов. Образец 18 (тяжелая ярегская нефть) также выпадает в отдельный кластер на детекторах, что также можно объяснить ее свойствами, резко отличающимися от других образцов. Интересным результатом является выпадение в отдельный кластер образца 19 (нефть м/р Усинское) на UV детекторе. Этот результат можно объяснить присутствием в данном образце асфальтенов, сильно поглощающих излучение в УФ-диапазоне, т.е. этот образец в УФ-области значительно “темнее” остальных нефтей, возможно, из-за большого содержания ароматических фрагментов в молекулах его асфальтенов. То же самое можно сказать про образец 9, выделяющийся в отдельный кластер на UV детекторе. Аналогичным образом можно заключить, что тяжелая ярегская нефть (образец 18) не содержит асфальтенов с большим количеством ароматических групп, так как не образует отдельного кластера при UV детектировании, а попадает в кластер с большинством образцов. Значительное разнесение кластеров одиночных образцов 2, 9 и 19 на UV детекторе говорит о различии природы содержащихся в них “окрашенных” в UV области асфальтенов, возможно, они концентрируются в различных по размеру молекул фракциях.

В качестве следующего этапа анализа были рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона

между главными компонентами фрактограмм для каждого из детекторов и свойствами образцов (рис. 5).

Среди всех детектор только ELSD показал довольно слабые корреляции со свойствами образцов, остальные детекторы демонстрируют устойчивую корреляционную связь с различными свойствами образцов. Также следует отметить, что содержание парафинов относительно (других свойств) слабо коррелировано с показаниями каждого из детекторов.

В целом, результаты по корреляционному анализу довольно оптимистичны и позволяют предположить возможность построения градуировочных моделей для предсказания физико-химических свойств исследованных образцов нативных нефтей по показаниям рассмотренных детекторов. Чтобы подтвердить эти предположения были построены несколько градуировочных моделей (хотя количество образцов и очень мало) с использованием метода регрессии на опорные векторы (support vector regression, SVR) [39], одного из распространенных методов, способных обнаружить как линейные, так и нелинейные зависимости. В качестве независимых переменных (X) были взяты первые три главные компоненты, полученные для каждого из детекторов на предыдущем этапе анализа, в качестве зависимых переменных (Y) – содержание асфальтенов. Для проверки моделей использовалась перекрестная проверка (leave one out).

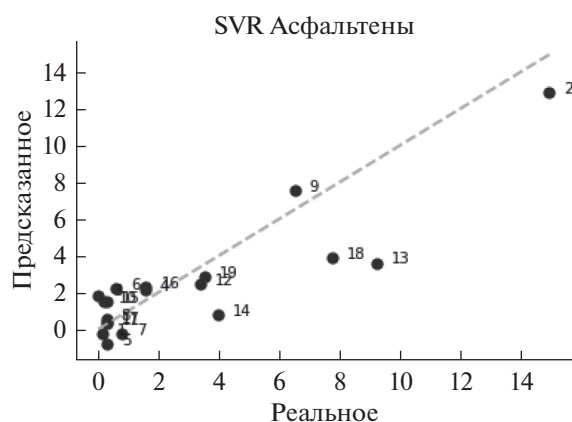


Рис. 6. Реальное vs предсказанное значения по содержанию асфальтенов по показаниям первого UV-детектора.

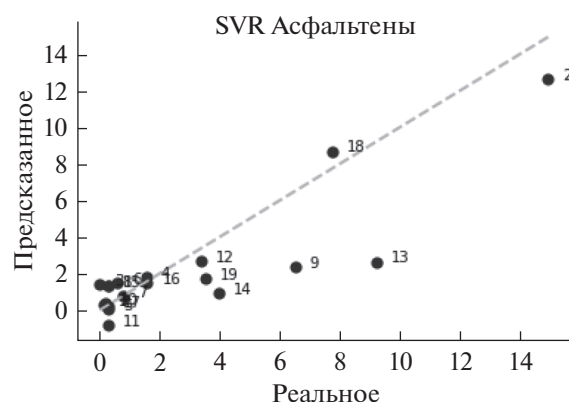


Рис. 7. Реальное vs предсказанное значения по содержанию асфальтенов по показаниям первого MALS-детектора.

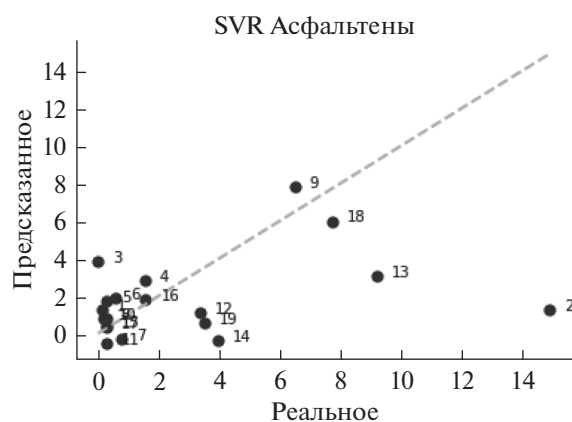


Рис. 8. Реальное vs предсказанное значения по содержанию асфальтенов по показаниям первого RI-детектора.

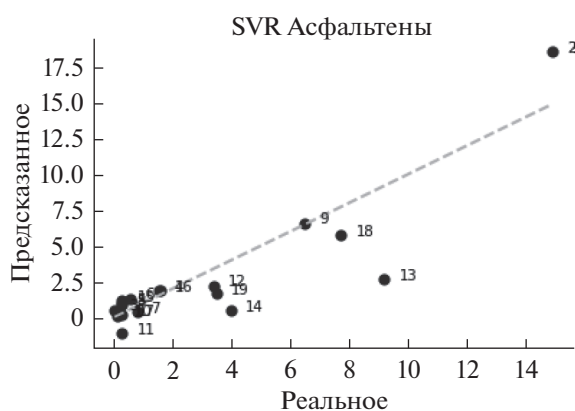


Рис. 9. Реальное vs предсказанное значения по содержанию асфальтенов по показаниям UV1, MALS, RI детекторов.

Далее приведены результаты по полученным градуировочным моделям для разных детекторов. Сначала были построены модели, использовавшие все имеющиеся образцы в виду их очень ограниченного количества. Для определения параметров алгоритма выполнялся перебор по сетке.

Таблица 3. Оценки ошибок моделей по детекторам

Детектор(ы)	MSE	MAE	RMSE
UV Ch1	3.94	1.44	1.98 ± 3.84
MALS 92	4.46	1.36	2.11 ± 4.45
RI	14.9	2.35	3.86 ± 9.58
UV Ch1 + MALS 92 + RI	4.28	1.3	2.07 ± 4.42

В таблице: MSE – mean square error, средний квадрат ошибки; MAE – mean absolute error, средняя абсолютная ошибка; RMSE – root mean square error, среднеквадратическое отклонение.

На рис. 6–9 приведены графики реальных против предсказанных значений по содержанию асфальтенов для первого UV-детектора, для MALS, для RI и для этих трех детекторов вместе.

Оценки ошибок перекрестной проверки приведены в табл. 3. Из оценок видно, что наилучший результат показал UV-детектор и при этом для всех детекторов по отдельности и также для их комбинации присутствует довольно высокая дисперсия ошибки, что с учетом использования leave-one out перекрестной проверки говорит о том, что среди выборки есть отдельные образцы, на которых модель работает хуже остальных, т.е. выбросы.

Из графиков легко заметить, что образцы 13 и 14 получают наиболее далекие от реальных предсказания, поэтому далее было решено исключить эти образцы при построении градуировочных моделей. Также был исключен образец № 2, пока-

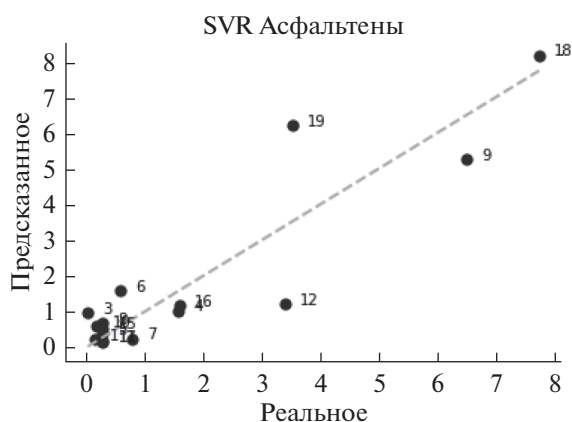


Рис. 10. Реальное vs предсказанное значения по содержанию асфальтенов по показаниям первого UV-детектора

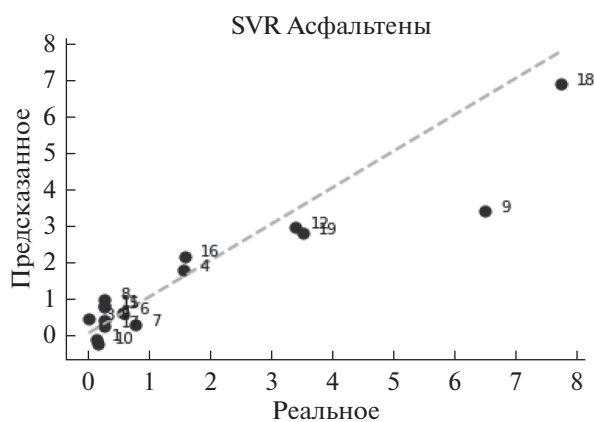


Рис. 11. Реальное vs предсказанное значения по содержанию асфальтенов по показаниям первого MALS-детектора.

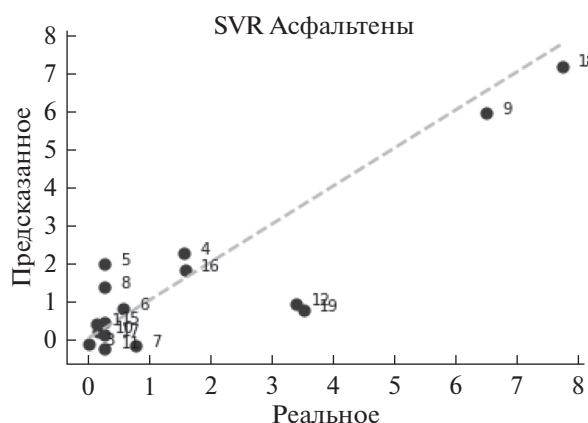


Рис. 12. Реальное vs предсказанное значения по содержанию асфальтенов по показаниям RI-детектора.

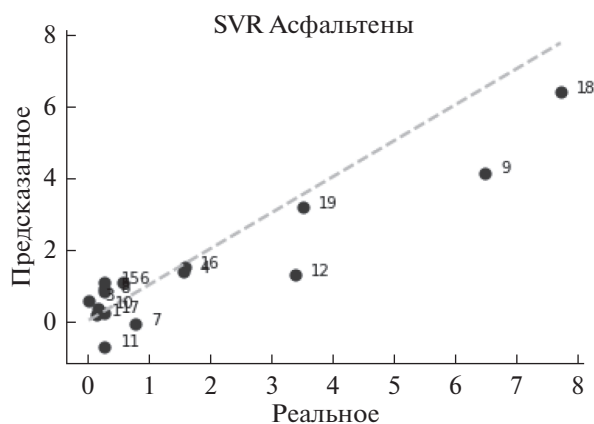


Рис. 13. Реальное vs предсказанное значения по содержанию асфальтенов по показаниям UV1, MALS, RI детекторов.

завший себя как наиболее сильно отличающийся от все остальных на предыдущих этапах анализа. Интересно отметить, что эти образцы (2, 13, 14) определенные нами как выбросы, лишь отчасти (образец № 2) соответствуют наиболее отличающимся образцам, полученным при анализе фрактограмм и кластерном анализе — там выделялись образцы 2, 9, 19. Причину этому можно найти, составив характеристики образцов (см. табл. 1) и их фрактограммы. У образца № 13 измеренное содержание асфальтенов, смол и парафинов весьма высокое, превосходящее большинство других образцов, но при этом он ничем не выделяется на фрактограммах. Что касается образца № 14, то в нем также довольно высокое содержание асфальтенов, но его фрактограммы опять же ничем не примечательны. У таких несоответствий могут быть совершенно различные причины, но однозначно, что исключение этих образцов из рас-

смотрения положительно влияет на построение моделей.

После исключения 13, 14 и 2 образцов были получены несколько лучшие результаты по градуировочным моделям. Графики приведены на рис. 11–14.

Оценки ошибок перекрестной проверки приведены в табл. 4.

Таблица 4. Оценки ошибок моделей по детекторам после исключения выбросов

Детектор	MSE	MAE	RMSE
UV Ch1	1.04	0.71	1.02 ± 1.98
MALS 92	0.84	0.59	0.92 ± 2.15
RI	1.26	0.78	1.12 ± 2.11
UV Ch1 + MALS 92 + RI	0.97	0.72	0.98 ± 1.79

Таким образом, исключение выбросов позволило значительно снизить ошибки и их дисперсии. И в итоге наилучший результат оказался для детектора MALS, при этом значение $RMSECV = 0.92$. Другие детекторы несильно отличаются по величинам ошибок, а комбинация из трех детекторов позволяет в первую очередь не снизить саму ошибку, а уменьшить ее разброс. В итоге ошибка остается значительной, но следует учитывать, что предсказываемая величина уже содержит погрешность воспроизводимости стандартного метода определения гептан-осаждаемых асфальтенов составляющую 20%.

Стоит учесть крайне малые размеры исходной референтной выборки, в которой, после удаления трех выбросов, осталось 16 образцов. На основе проведенных экспериментальных исследований и анализа данных, можно предположить, что при увеличении объема выборки, будет возможным построение более качественных градуировочных моделей. Подобные исследования перспективны для характеристики свойств дегазированных нефтей путем построения рабочих градуировочных моделей с хорошей предсказательной способностью, что позволит избежать применения длительных и, как правило, трудоемких методик измерения физико-химических и технологических свойств нефтей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально установлено, что при фракционировании в температурном поле дисперсных частиц нативных асфальтенов различных нефтей их размеры в толуольных растворах с концентрациями менее 1 мг/мл не превышают 10 нм. Данный факт свидетельствует о том, что в исследованной серии существенно различающихся по компонентному составу и свойствам дегазированных нефтей, были зарегистрированы природные наноасфальтены. Этот результат стал возможен благодаря применению новой методики фракционирования асфальтенов *in situ*, которая исключает их агрегацию. При этом существует теоретически возможность отдельного отбора узких толуольных фракций наноасфальтенов с целью последующего их химического анализа как развитие данного направления аналитических исследований в химии асфальтенов. Исследования модельных растворов асфальтенов при указанной их концентрации в толуоле другими известными методами позволяют фиксировать гораздо более крупные дисперсные частицы (1 мкм и более) [13–16], являющиеся результатом агрегации наночастиц асфальтенов. Кроме того, важно отметить, что фрактограммы исследованных нефтей имеют существенные различия, которые свидетельствуют о различиях молекулярно-массового распределения (ММР) наноасфальте-

нов. Эти различия послужили предпосылкой применения методов многомерного анализа данных, представляющих собой цифровые образы измеренных фрактограмм и результаты определения физико-химических свойств, для характеристики дегазированных нефтей. Установлено, что фрактограммы как цифровые характеристики природных асфальтенов коррелируют со свойствами содержащих их нефтей. Для построения регрессионной модели для ряда изученных свойств (содержания смол, асфальтенов за исключением содержания парафинов; вязкости, плотности, фракционного состава) методом PCR достаточно всего двух главных компонент.

Показано, что из четырех изученных детекторов, УФ, рефрактометрического, MALS, ELSD, для изучения построения корреляционных моделей на основе данных фрактограмм, полученных методом ThFFF для нефтяных асфальтенов, наиболее перспективен MALS. Фрактограммы, полученные на этом детекторе, показывают наилучшую корреляцию со свойствами нефтей. ELSD дает наихудшие результаты, показывающие слабую корреляцию со свойствами. Этот детектор для регистрации фрактограмм асфальтенов не рекомендуется.

Заметим, что в отличие от существующих классификаций нефтей, имеющий описательный и констатирующий характер, предлагаемый подход, основанный на построении методами многомерного анализа градуировочных моделей с применением данных молекулярно-массового распределения наноасфальтенов в температурном поле, позволит создать базу цифровых данных, как основу характеристики нефтей, с предсказательным потенциалом относительно показателей их качества.

Можно также отметить перспективность использования ThFFF фракционирования нативных нефтяных асфальтенов для изучения стабильности и совместимости нефтей. В литературе описан метод характеристики нефтяных асфальтенов с использованием гель-проникающей хроматографии [28]. Изучались профили растворимости асфальтенов, связанные с ними показатели стабильности тяжелых остатков с целью скрининга присадок, улучшающих растворение асфальтенов при добыче нефти. Данные задачи можно решать с большей эффективностью, используя в качестве метода разделения FFF, в котором не требуется использование дорогостоящих одноразовых колонок с неподвижной фазой, а также можно применять различные варианты FFF, например, фракционирование в ассимметричном потоке, позволяющее препаративно выделять различные фракции нативных асфальтеновиз нефтей без их агрегации осадителями.

Авторы благодарят СВ ВНИИ НП за предоставленные образцы нефтей и компанию Postnova Analytical за предоставление возможности работать на оборудовании ThFFF.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. 1994. Т. 24. № 4. С. 450.
2. Копытов М.А., Головкин А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 41.
3. Hammami A., Ratulowski J. Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview. In: Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Mullins O.P., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. Eds. New York: Springer, 2007.
4. Gross J., Sadowski G. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2001. V. 40. № 4. 1244.
5. Vargas F.M., Gonzalez D.L., Hirasaki G.J., Chapman W.G. // Energy & Fuels. 2009. № 23. P. 1140.
6. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 224 с.
7. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы переработки нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
8. Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Kadiev Kh.M., Khadzhiyev S.N., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 309.
9. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. №10. С. 1034.
10. Aske N., Kallevik H., Johnsen E., Sjoblom J. Asphaltene // Energy & Fuels. 2002. V. 16. № 5. P. 1287.
11. Asphaltenes-2017 section in The 18th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling. P. 285. https://petrophase2017.sciencesconf.org/data/pages/PetroPhase2017_ConferenceBook_final.pdf.
12. Курьяков В.Н. Исследование фазовых превращений углеводородных флюидов методом статического и динамического рассеяния света. Автореф. дисс. ... к.ф.-м.н. М.: ИПНГ РАН, 2016. 26 с.
13. Mullins O.P., Martínez-Haya B., Marshall A.G. // Energy & Fuels. 2008. V. 22. № 3. P. 1765.
14. Акбарзаде К. Хаммами А., Харрат А., Чжан Д., Алленсон С., Крик Дж., Кабир Ш., Джамалуддин А., Маршалл А. Дж., Роджерс Р.П., Маллинс О.К., Солбаккен Т. // Нефтегазовое обозрение. Лето. 2007. С. 28.
15. Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Morales-Izquierdo A. // Energy Fuels. 2008. V. 22. № 2. P. 1156.
16. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. // Energy & Fuels. 2016. V. 30. № 10. P. 8226.
17. Krajewski L.P., Rodgers R.P., Marshall A.G. // Analytical Chemistry. 2017. V. 89. № 21. P. 11318.
18. Speight J.G. Handbook of Petroleum Product Analysis, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2015. 350 p.
19. Field Flow Fractionation Handbook / Edited by Schimpf M.E., Caldwell K., Giddings J.P. Wiley, 2000. 592 p.
20. Martin M., Ignatiadis I., Reynaud R. // Fuel. 1987. V. 66. P. 1436.
21. Ceballos P.D., Martinez R., Escalona A. // Petroleum Science and Technology. 1999. V. 17. № 7–8. P. 783.
22. Satya S., Roehner R.M., Milind D.D., Hanson F.V. // Energy & Fuels, 2007. V. 21. № 2. P. 998.
23. Abbas O., Rebufa P., Dupuy N., Permanyer A., Kister J. // Fuel. 2012. V. 98. P. 5.
24. Laxalde J., Ruckebusch P., Devos O., Caillol N., Wahl F., Duponchel L. // Analytica Chimica Acta. 2011. № 705. P. 227.
25. Яценко И.Г., Полищук Ю.М. // Известия Томского политехнического университета. Т. 326. № 4. 2015. С. 56.
26. Rousseeuw P.J. // J. of Computational and Applied Mathematics. 1987. V. 20. P. 53.
27. Drucker H., Burges P.J.P., Kaufman L., Smola A.J., Vapnik V.N. Support Vector Regression Machines, Advances in Neural Information Processing Systems 9. MIT Press. NIPS, 1996. P. 155.
28. Roger E., Ovaless P., Moir M.E. On-column filtration asphaltene characterization methods for the analysis of produced crude oils and deposits from upstream operations. In: Analytical Methods in Petroleum Upstream Applications, 1st Edition, edited by Ovalles C., Rechsteyner C.E., Jr. CRC Press, 2015. 337 p.