

УДК 665.7.033.28+541.18.041.2+535.243

УСТОЙЧИВОСТЬ АСФАЛЬТЕНОВ, ИЗВЛЕЧЕННЫХ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАССИ-МЕСАУД, В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТЬЮ

© 2019 г. К. Kradra Brahma^{1, *}, D. Bendedouch¹, Y. Bouhadda², F. Bouanani¹,
B. Bounaceur¹, A. Sardi¹

¹*laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Département de Chimie, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, BP 1524, El M'Naouer, Oran, 31000 Algérie*

²*Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Département de macromolécules, BP 305, Route de Mamounia, Université de Mascara, Mascara, 29000 Algérie*

*E-mail: brahma_khadidja@yahoo.fr

Поступила в редакцию 16.01.2019 г.

После доработки 17.04.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

В данной работе изучали поведение флокулянтов асфальтенов, извлеченных из скважины на месторождении Хасси-Мессауд, в растворе толуола в соответствии с полярностью флокулирующей среды. Пороговые значения флокуляции в присутствии двух флокулирующих агентов разной полярности (*n*-гептан и ацетон) для трех растворов с различной концентрацией асфальтенов получены с помощью спектрофотометрии ближнего инфракрасного поглощения. Параметры растворимости Гильдебранда для флокулированных асфальтеновых фракций найдены с использованием метода Доннаджо, основанного на теории Флори–Хагинса. Результаты показывают, что взаимодействия между флокулированными асфальтеновыми молекулами в смеси толуол/ацетон слабее, чем в смеси толуол/*n*-гептан.

Ключевые слова: асфальтены, Хасси-Мессауд, флокуляция, закрытая ИК-спектрофотометрия, параметр растворимости Гильдебранда

DOI: 10.1134/S0028242119060091

Современные экологические проблемы способствовали развитию альтернативных и возобновляемых источников энергии. Несмотря на это нефть по-прежнему остается главным ресурсом для получения топлива. Так как нефть – сложная смесь углеводородов (УВ), то она также выступает сырьем для нефтехимической промышленности (смазочные масла, удобрения, полимеры, пластмассы и текстильные материалы). В промышленности сырую нефть разделяют по летучести компонентов, молекулярной массе и полярности на четыре класса: алканы, ароматические УВ, смолы и асфальтены.

Асфальтены – самая тяжелая и наиболее полярная нефтяная фракция [1, 2]. В зависимости от месторождения нефти асфальтены различаются по составу и физико-химическим свойствам. В процессе добычи, транспортировки и переработки нефти асфальтены образуют органические отложения [3], из-за которых при эксплуатации возникают проблемы. Исследование асфальтенов, на сегодняшний день, актуально и интересно. Репрезентативная молекулярная структура (в

основном состоящая из конденсированного ароматического слоя и алифатических цепей [4, 5]) придает асфальтенам автоассоциативные свойства, в результате чего некоторые слои образуют “мицеллу” [6]. Эти частицы могут агрегировать в асфальтены больших размеров, которые флокулируют или осаждаются в зависимости от физико-химических и термодинамических параметров окружающей среды.

Контроль за осаждением асфальтенов в нефтяной скважине и резервуаре для хранения нефти является важной задачей для нефтяной промышленности [7, 8]. Для понимания механизмов флокуляции необходим анализ поведения сложных нефтяных систем в присутствии флокулянта. Таким образом, ключевой стадией является определение начала флокуляции после добавления в систему флокулянта.

С этой целью, методом инфракрасной спектрофотометрии мы исследовали флокуляцию асфальтенов, диспергированных в толуоле, в зависимости от полярности флокулянта. Асфальтены

были извлечены из отложений, собранных на нефтяной скважине Хасси-Мессауд.

Цель данной работы состоит в том, чтобы определить порог флокуляции (S_F , минимальное количество продукта, необходимого для начала флокуляции) в зависимости от концентрации асфальтенов в системе с двумя флокулянтами, *n*-гептаном и ацетоном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные данные анализировали с использованием метода Доннаджо [9], основанного на теории Флори–Хаггинса, представляющую собой термодинамическую модель, разработанную в рамках растворимости полимера с учетом критического параметра взаимодействия в начале фазового разделения [10]. В данной работе метод применяется до порога флокуляции. Метод позволяет определять параметры растворимости Гильдебранда [11] для фракций асфальтенов, флокулирующих в различных средах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экстракция асфальтенов. 2 г сырой нефти из скважины смешивали с 80 мл *n*-гептана в соответствии со стандартом ANFOR NFT 60-115 (французский стандарт); приготовленный раствор оставляли при умеренном перемешивании на 24 ч в темном месте. Нерастворимую фракцию выделяли фильтрацией смеси через мембрану с диаметром пор 0.45 мкм, затем сушили в печи при 110°C, после чего растворяли в толуоле. Полученный раствор фильтровали через аналогичную мембрану, полученный фильтрат сушили при помощи роторного испарителя. В конечном итоге асфальтены извлекали путем соскабливания с баллона и помещали в регулирующую сушильную печь при 110°C для удаления остаточных растворителей.

Определение начала флокуляции. Суть эксперимента заключается в следующем: к маточному раствору с различными концентрациями (0.05, 0.1, 0.5 мас. %) асфальтенов в толуоле добавляли один из двух флокулянтов, после чего количеством добавленного флокулянта измеряли коэффициент поглощения (A) монохроматического светового пучка (длина волны: $\lambda = 800$ нм) [12].

Исходные растворы были приготовлены путем растворения определенного количества асфальтенов в необходимом объеме толуола. Измерения S_F были выполнены при контролируемом добавлении флокулянта к 10 мл образца раствора при комнатной температуре (293 К).

Алжирская нефть в среднем содержит небольшое количество асфальтенов, около 0.1 мас. % [13], в связи с чем было интересно провести экс-

перименты также при более высокой (0.5%) и более низкой (0.05%) концентрации.

Измерения A проводили с помощью двухлучевого спектрофотометра Spectronic Gyneis 5, который работает в диапазоне λ от 200 до 1100 нм, с использованием кварцевых ячеек с длиной оптического пути 1 см, закрытых тефлоновой крышкой.

Метод. S_F обычно находят из соотношения объемов:

$$S_F = V_F / (V_F + V_d),$$

где V_F и V_d – объемы добавленного флокулянта и диспергатора в начале флокуляции, соответственно. Значения могут быть получены из кривой, описывающей зависимость изменения A от объема V_F добавленного флокулянта. Данный спектрофотометрический метод [12] основан на широко известном законе Бера–Ламберта, который выражается следующим образом:

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon l C,$$

где I and I_0 – интенсивности проходящего и падающего света соответственно, ϵ – коэффициент поглощения, C – концентрация, l – длина оптического пути.

Этот закон строго справедлив для нефлокулянтной системы с достаточно низкими концентрациями. Следовательно, A должно линейно уменьшаться в начале титрования из-за эффекта разбавления при добавлении флокулянта. С другой стороны, по мере прогрессирования флокуляции возрастает вклад явления диффузии излучения из-за присутствия в среде крупных частиц, что приводит к повышению A . Таким образом, определение S_F сводится к нахождению условий, при которых происходит выше упомянутое изменение поведения A .

ТЕОРИЯ

Теория Флори–Хаггинса, изначально разработанная как инструмент, помогающий прогнозировать стабильность раствора полимера, лежит в основе нескольких моделей, характерных для систем с асфальтенами. Параметр взаимодействия Флори–Хаггинса (χ) определяется следующим уравнением:

$$\chi = \frac{v_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2. \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, v_m – молярный объем смеси диспергатор/флокулянт и δ – параметр растворимости [11], индексы a и m относятся соответственно к асфальтенам и смеси. Кроме того, существует закон аддитивности, применимый для идеальной смеси различных соединений:

$$\delta_m = \sum \phi_i \delta_i, \quad (2)$$

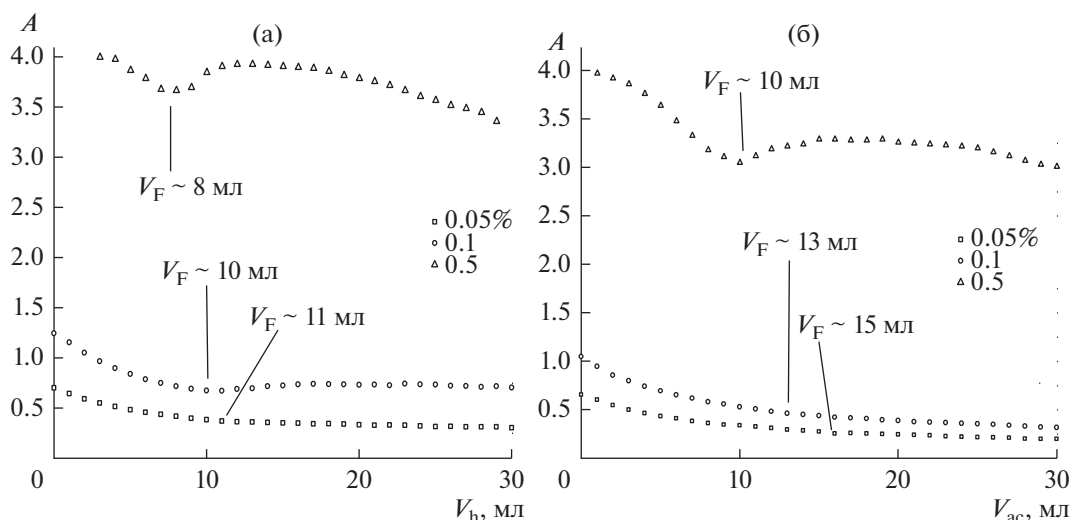


Рис. 1. Титрование (а) *n*-гептаном и (б) ацетоном 10 мл раствора асфальтенов в толуоле с различными концентрациями.

где φ_i – объемная доля компонента i . В начале флокуляции χ принимает критическое значение (χ_c), при котором асфальтены в смеси разделяются на две фазы: первая флокулируется, вторая растворяется. По аналогии с критерием общей растворимости соединения в растворителе по Флори, фазовое разделение, которое происходит при флокуляции асфальтенов в смеси диспергатор/флокулянт, требует, чтобы:

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{\left(\frac{v_m}{v_a} \right)^2} \right]. \quad (3)$$

Если, как правило, $v_a \gg v_m$, то:

$$\chi_c \approx \frac{1}{2}. \quad (4)$$

В данном случае, несложно установить, что в начале флокуляции имеет место следующее выражение:

$$\delta_a \approx \left(\frac{RT}{2v_m} \right)^{1/2} + \delta_m. \quad (5)$$

v_m оценивается по экспериментальным данным, связанным с φ_i , а именно:

$$v_m = \frac{\varphi_f + \varphi_d}{\frac{\varphi_f}{v_f} + \frac{\varphi_d}{v_d}} \quad (6)$$

с

$$\varphi_d = \frac{V_d}{V_d + V_F} = \frac{1}{p + 1} \quad (7)$$

и

$$\varphi_f = \frac{V_F}{V_F + V_d} = \frac{p}{p + 1}. \quad (8)$$

$p = V_F/V_d$ – наклон прямой линии, показывающий изменение отношения V_F к массе асфальтенов в зависимости от отношения V_d к той же массе асфальтенов. Таким образом значение p коррелируется с стабильностью асфальтенов по отношению к флокуляции. В итоге, из значений p и уравнения (5) получены δ_a различных фракций флокулированных асфальтенов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а и 1б представлены изменения A в зависимости от объема *n*-гептана (V_h) и ацетона (V_{ac}), добавленного к 10 мл раствора асфальтенов в толуоле при различных концентрациях. В обоих случаях для наиболее концентрированного образца наблюдается минимум по изменению A вследствие того, что процесс протекает при $V_h \approx 8$ мл и $V_{ac} \approx 10$ мл. За пределами порога флокуляции доля флокулированных асфальтенов возрастает до предельного значения, из-за чего A снова уменьшается. Этот эффект обычно связывают с осаждением более объемных хлопьев [14]. Однако, такой минимум менее заметен, когда падает концентрация, либо увеличивается полярность флокулянта. Для концентрации 0.1% наблюдается слабый минимум для смеси толуол/*n*-гептан при $V_h \approx 10$ мл, в то время как для смеси толуол/ацетон он полностью исчезает. Для последнего случая, происходит изменение характера выпадения хлопьев при $V_{ac} \approx 13$ мл. Это также относится и к 0.05%-ному раствору, для которого переходы наблюдаются при $V_h \approx 11$ мл и $V_{ac} \approx 15$ мл.

Как видно из рис. 2а и 2б, альтернативное представление, соответствующее изменению ε в зависимости от концентрации асфальтенов в смеси диспергатор/флокулянт, улучшает точность

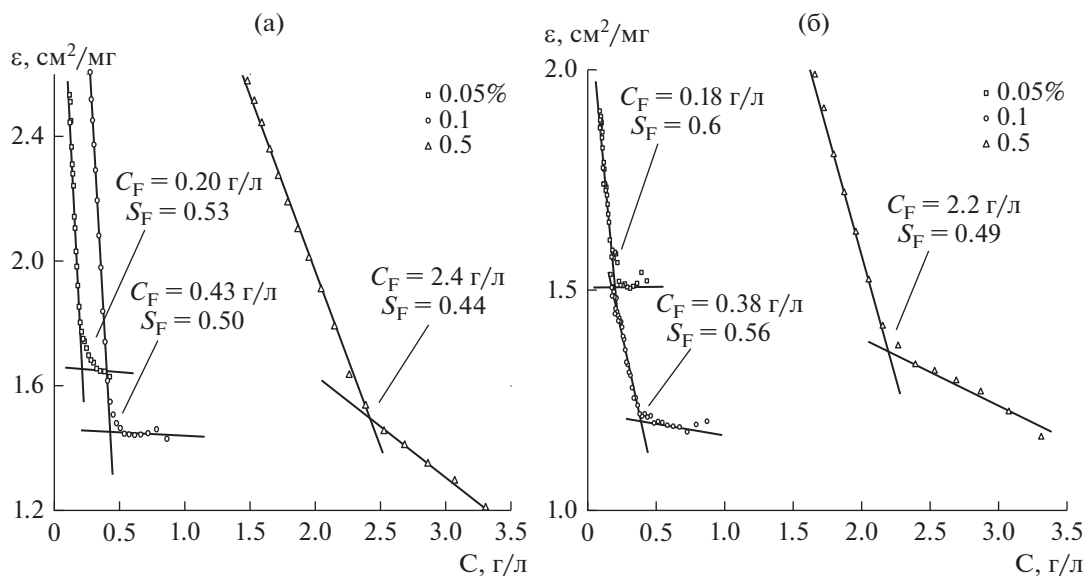


Рис. 2. Изменение коэффициента поглощения в зависимости от концентрации асфальтенов в смеси толуол/*n*-гептан (а) и смеси толуол/ацетон (б) для трех титрованных образцов.

определения S_F [13]. Рисунки демонстрируют изменение ϵ относительно концентраций асфальтенов в смесях толуол/*n*-гептан и толуол/ацетон, соответственно. Такое представление более четко выделяет отклонения, показанные на рис. 1а и 1б. Поскольку изменение не должно быть пренебрежимо мало для фазы без флокуляции, слабое отклонение от этой зависимости, наблюдаемое для раствора 0.5%, объясняется тем, что из-за относительно высокой концентрации закон Ламберта–Бера не является строго верным. Также вероятно, что имеет место слабая агрегация до начала флокуляции [12]. При концентрации, превышающей порог флокуляции, наблюдается быстрое изменение линейной функции, поскольку ϵ зависит от флокулированных продуктов, которые не только могут поглощать, но и намного больше рассеивать излучение из-за постепенного роста размеров частиц [15]. Таким образом, для каждого титруемого образца точка пересечения прямых линий, представляющих линейные совпадения данных, позволяет определить критическую кон-

центрацию флокуляции (C_F) в соответствующей смеси, из которой можно вывести S_F . Для раствора с концентрацией 0.5% (4.37 г/л) в толуоле, в присутствии *n*-гептана (2.2 ± 0.1 г/л) установлено, что C_F составляет (2.4 ± 0.1) г/л, значение $S_F = 0.44$, для раствора с ацетоном (2.2 ± 0.1 г/л) значения $S_F = 0.49$. Аналогично, для раствора 0.1% (0.87 г/л), $C_F = (0.43 \pm 0.05)$ г/л (или $S_F = 0.50$), если флокулянт *n*-гептан, если флокулянт ацетон, то $C_F = (0.38 \pm 0.05)$ г/л, ($S_F = 0.56$). В конечном итоге, наиболее разбавленный образец с 0.05% (0.43 г/л) флокулирует, когда $C_F = (0.20 \pm 0.03)$ г/л ($S_F = 0.53$) в присутствии *n*-гептана и $C_F = (0.18 \pm 0.03)$ г/л ($S_F = 0.60$) в случае с ацетоном.

Стабильность асфальтенов в толуоле в присутствии флокулянта может быть охарактеризована через δ_a фракций флокулированных асфальтенов. Эти параметры выводятся из значений S_F , полученных для различных растворов, титрованных асфальтенов на основе модели Флори–Хаггинса. С этой целью изменение отношения V_F к массе асфальтенов в зависимости от отношения V_d к той же массе асфальтенов представлено на рис. 3 как для *n*-гептана, так и для ацетона. Совпадения данных, проходящих вблизи начала координат, указывают на то, что рассматриваемые асфальтены полностью растворимы в толуоле [16–18]. Полученные значения δ_a приведены в табл. 1.

В соответствии с экспериментальными данными, полученные значения δ_a ближе к значениям, полученным для диспергатора (толуол, для которого $\delta = 18.2$ МПа^{1/2}), чем для соответствующего флокулянта. Флокулированные асфальтены

Таблица 1. Значения параметров, участвующих в модели Флори–Хаггинса

Флокулянт	δ , МПа ^{1/2}	δ_a , МПа ^{1/2}
<i>n</i> -Гептан	15.3	19.7
Ацетон	19.9	23.1

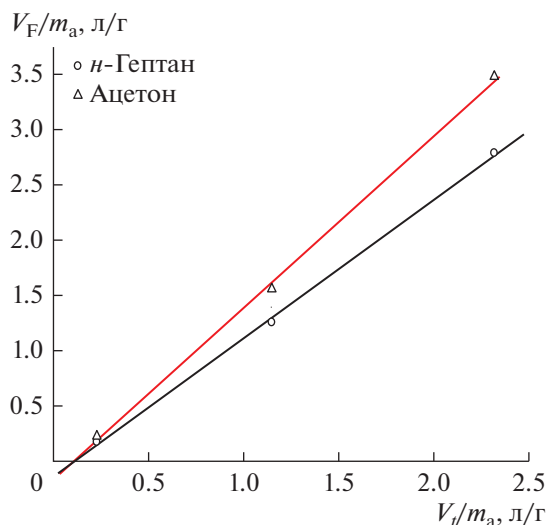


Рис. 3. Изменения соотношения объема флокулянта на пороге флокуляции по массе асфальтенов к отношению объема толуола к той же массе асфальтенов.

менее совместимы с флокулянтами, чем с диспергатором. Значения δ_a соотносимы с значениями, представленными в литературе для различных асфальтенов с использованием разных методик, значения δ_a варьируются от 15 до 20 МПа^{1/2} в присутствии *n*-гептана и от 18 до 29 МПа^{1/2} в присутствии ацетона [21].

Итак, экспериментальные данные о порогах флокуляции асфальтенов после добавления *n*-гептана или ацетона были проанализированы по методу Доннаджо. Они позволяют определять параметры растворимости Гильдебранда различных флокулированных фракций асфальтенов и, таким образом, лучше понять взаимосвязь между структурой асфальтенов и степенью полярности окружающей среды. В диапазоне изученных концентраций наблюдается слабая зависимость порога флокуляции от концентрации титруемого раствора в толуоле: нестабильность асфальтенов слегка усиливаются в среде с более высоким содержанием асфальтенов, что согласуется с литературными данными. Взаимодействия между молекулами асфальтенов внутри фракции, флокулированной ацетоном, более сильные и более совместимые с толуолом. Из чего следует, что данная фракция является более стабильной в отношении флокуляции, чем фракция асфальтенов, флокулированная в присутствии *n*-гептана.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Kradra Brahma Khadidja, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6351-8400>

Bendedouch Dalila, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7060-5916>

Bouhadda Youcef, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0376-7453>

Bouanani Farida, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8083-6742>

Bounaceur Boumedienne, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9200-0790>

Sardi Amina, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2112-1544>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Langevin D., Poteau S., Hénaut I., Argillier J.F.* // Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP. 2004. V. 59. P. 511.
2. *Auflem I.H.* Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability. Doctorate Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2002. 18 p.
3. *Nabzar L., Aguilera M.E.* // Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP. 2008. V. 63. P. 21.
4. *Bouhadda Y.* Caractérisation des asphaltènes d'un pétrole algérien par diverses techniques spectroscopiques et modélisation moléculaire. Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2007.
5. *Kaminski T.J., Fogler H.S., Wolf N., Wattana P., Mairal A.* // Energy & Fuels. 2000. V. 14. P. 25.
6. *Yen T.F.* // Prep. Div. Petrol. Chem., Am. Chem. Soc. 1972. V. 17. P. 102.
7. *Yudin I.K., Nikolaenko G.L., Gorodetsky E.E., Kosov V.I., Melikyan V.R., Markhashov E.L., Frot D., Briolant Y.* 4th Int. Symp. on the Evaluation of the Wettability of

- Reservoirs and Its Effect on the Oil Recovery. Montpellier, 1996. P. 6.
8. *Sheu E.Y., Mullins O.C.* Asphaltenes – Fundamentals and Applications. New York: Plenum Press, 1995. 130 p.
 9. *Donaggio F., Corraera S., Lockhart T.P.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2001. V. 19. P. 129.
 10. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953. P. 382.
 11. *Hildebrand J.H., Scott R.L.* Solubility of Nonelectrolytes. 3rd ed. New York: Reinhold, 1950. P. 245.
 12. *Hotier G., Robin M.* // *Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP.* 1983. V. 83. P. 101.
 13. *Daaou M., Modarressi A., Bendedouch D., Bouhadda Y., Krier G., Rogalski M.* // *Energy & Fuels.* 2008. V. 22. P. 3134.
 14. *Fenistein D., Barré L., Frot D.* // *Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP.* 2000. V. 55. P. 123.
 15. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Y., Akhmetov B.R.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2003. V. 37. P. 145.
 16. *Oh K., Ring T., Deo M.* // *J. Colloid Interf. Sci.* 2004. V. 271. P. 212.
 17. *Andersen S.I.* // *Energy & Fuels.* 1999. V. 13. P. 315.
 18. *Tanaka R., Sato S., Takanohashi T.* // *Energy & Fuels.* 2004. V. 18. P. 1405.