

УДК 544.77.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОГА УСТОЙЧИВОСТИ И КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ В МОДЕЛЬНЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ

© 2025 г. В. Н. Курьяков

*Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, 119333, Москва, ул. Губкина 3, ИПНГ РАН
E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru*

Поступила в редакцию 20.05.2025

После доработки 30.05.2025

Принята к публикации 16.06.2025

В работе представлены результаты определения порога устойчивости раствора асфальтенов в толуоле 0.1 г/л при добавлении гептана в качестве осадителя. Исследования выполнены методом ультрамикроскопии и методом динамического и статического рассеяния света. Метод ультрамикроскопии ранее не применялся другими авторами для определения порога устойчивости нефтяных систем. Для исследованного образца раствора асфальтенов в толуоле определен порог начала агрегации асфальтенов (onset point) несколькими экспериментальными методами и измерена зависимость среднего размера асфальтеновых агрегатов от времени при превышении порога устойчивости. Показано, что метод ультрамикроскопии позволяет в экспресс-режиме определять onset point в таких модельных системах и обладает большей чувствительностью, чем метод динамического и статического рассеяния света, поскольку детектирует появление агрегатов асфальтенов в образце при их более низких концентрациях. Также показано, что при одновременном добавлении осадителя (гептана) выше порога устойчивости в раствор асфальтенов в толуоле наблюдается диффузионно-лимитированная агрегация. При превышении порога устойчивости титрованием агрегация идет более медленно и зависимость среднего размера асфальтеновых агрегатов от времени имеет линейный вид.

Ключевые слова: асфальтены, агрегация, ультрамикроскопия, рассеяние света, концентрация, onset point, АСПО

DOI: 10.53392/27823857-2025-5-1-24; EDN: QWC1JQ

Стабильность нефтяных систем является ключевым фактором, определяющим эффективность добычи, транспортировки и переработки нефти. Одной из наиболее значимых проблем в нефтегазовой отрасли остается выпадение асфальтенов из нефти в виде твердой фазы. Совместно со смолами и парафинами асфальтены могут образовывать асфальто-смолисто-парафиновые отложения (АСПО). Это приводит к засорению скважин, трубопроводов и технологического оборудования, увеличивая эксплуатационные затраты и риск аварийных ситуаций. В связи с этим, точное определение порога устойчивости (onset point — точка начала, с которой начинается какой-либо процесс, явление или изменение) асфальтенов в нефтяных системах приобре-

тает критическую важность для прогнозирования и предотвращения их агрегации и выпадения в осадок.

Выпадение асфальтенов из раствора (нефти, нефтяной системы) и образование асфальтеновых агрегатов и флоккул в объеме раствора с последующим их осаждением может происходить вследствие изменения термобарических условий, состава флюида или других факторов. Разработка высокочувствительных методов позволяющих детектировать начало этого процесса (onset point) является актуальной задачей, поскольку позволяет: оптимизировать условия добычи и транспортировки нефти; разрабатывать эффективные ингибиторы осаждения асфальтенов; улучшать методы управления стабильностью нефтяных систем. К настоящему времени

для определения onset point разработано множество методик, основанных на различных физических принципах: на основе денситометрии [1–3], на основе оптических методов (измерение интенсивности проходящего, поглощенного, рассеянного света) [4, 5], метод пятна [1], на основе методов калориметрии [1], по измерению электропроводности образца [3], межфазного натяжения на границе воздух–образец или скорости звука, методы прямого наблюдения агрегатов при помощи оптической микроскопии [6, 7]. Для изучения влияния давления на onset point и проведения исследований в условиях близких к пластовым применяются PVT-установки, оснащенные детекторами, регистрирующими изменения физико-химических параметров.

Метод динамического рассеяния света (ДРС) является мощным инструментом для мониторинга агрегации асфальтенов, позволяя не только определять onset point, но и изучать кинетику роста наноагрегатов асфальтенов на ранних стадиях [8–11].

В данной работе для определения onset point модельной нефтяной системы толуол-асфальтены-гептан применен метод ультрамикроскопии. Данный метод был разработан около 100 лет назад для исследований коллоидных растворов. Адольф Зигмонди был удостоен Нобелевской премии по химии за разработку и исследования методом ультрамикроскопии. В основе данного оптического метода лежит специальное освещение образца мощным узким лучом света (лазером) и наблюдение рассеяния от отдельных наночастиц при помощи оптического микроскопа под углом 90° к лучу лазера [12]. Такой подход не позволяет определить размер частиц из их изображения в поле зрения, но позволяет наблюдать за их движением в жидкости, например, броуновским, а также, зная объем, в котором происходит наблюдение за наночастицами, подсчитать их и вычислить их численную концентрацию. К моменту написания данной статьи не удалось найти опубликованных работ других авторов, в которых метод ультрамикроскопии применялся бы для определения onset point нефтяных систем. Целью данного исследования было определение порога устойчивости модельной нефтяной системы толуол-асфальтены-гептан методом ультрамикроскопии и методами динамического и статического рассеяния света и сравнение результатов, полученных разными методами.

Несмотря на существование различных экспериментальных и расчетных методов определения onset point, выбор наиболее точного и надежного подхода остается актуальной научной задачей. Изучение механизмов агрегации асфальтенов и разработка методов контроля их стабильности способствуют

повышению эффективности нефтедобычи и снижению экономических и экологических рисков, что определяет практическую значимость настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были взяты асфальтены (предоставлены ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН), выделенные из битума (ОАО «Киришинефтеоргсинтез», Россия, содержание асфальтенов 18 мас%) по методике ASTM D6560 «Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products» (растворитель *n*-гептан, соотношение растворитель/битум 30 : 1). Чистота используемого для приготовления образцов толуола (АО «ЭКОС-1», Россия) в данной работе — «эталонный» (99.8%), гептана (АО «ЭКОС-1», Россия) — «химически чистый».

Исследования методом ультрамикроскопии проводили на измерителе концентрации наночастиц NP Counter (ООО «НП ВИЖН», Россия). В данном приборе используется лазер с длиной волны 650 нм, мощностью 50 мВт и цифровая камера с размером матрицы 5 МПкс, со скоростью съемки до 52 кадров в секунду. Необходимый для проведения исследований объем образца — 0.5 мл. Наблюдение и подсчет наночастиц осуществляется в освещенной лазером небольшой части образца объемом $2 \cdot 10^{-7}$ мл.

Исследования методом динамического рассеяния света (ДРС) проводили на анализаторе размеров частиц Photocor Compact-Z (ООО «Фотокор», Россия). Измерения проходили при угле рассеяния 90° градусов. Взвешивание компонентов при приготовлении образцов производилось на аналитических весах FA2204N (0.1 мг, Joanlab, Китай).

Из сухого порошка асфальтенов изначально был приготовлен раствор в толуоле с концентрацией 1 г/л и выдержан в темном месте не менее 24 ч до полного растворения асфальтенов. Затем из части этого образца был приготовлен образец для проведения исследований с концентрацией 0.1 г/л и также перед проведением измерений был выдержан в темном месте не менее 24 ч.

Определение пороговой концентрации гептана проводили по следующей методике. В сапфировую кювету объемом 2 мл, с использованием дозаторов переменного объема, было отобрано 0.3 мл раствора асфальтенов в толуоле 0.1 г/л и затем пошагово (титрованием) добавляли гептан. Сначала добавили пять раз по 100 мкл. Затем шаг титрования был уменьшен до 30 мкл, что позволяло увеличивать содержание гептана в образце при каждом шаге тит-

рования приблизительно на 1 об%. После каждого добавления гептана проводили измерения методом ДРС и ультрамикроскопии. Соответственно, после каждого шага титрования для образца получали информацию об интенсивности рассеянного света, размере частиц (если частицы детектировались методом ДРС) и численной концентрации частиц.

Измерения скорости роста асфальтеновых агрегатов методом динамического рассеяния света при превышении порога устойчивости в исследуемой модельной системе толуол–асфальтены–гептан проводили также при добавлении всего необходимого объема осадителя (гептана) одновременно, не титрованием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен характерный вид поля зрения ультрамикроскопа при наблюдении исходного образца раствора асфальтенов в толуоле (*а*), того же образца раствора с добавлением 65 об% гептана, что ниже onset point (*б*) и при превышении порога устойчивости 76 об% (*в*). Благодаря рассеянию света на молекулах раствора на рис. 1 виден горизонтальный сфокусированный луч лазера в центре изображения. Каждый яркий точечный объект на изображении — рассеяние от отдельной частицы в растворе. При концентрациях гептана ниже onset point таких объектов практически нет, при превышении порога устойчивости раствора начинается агрегация асфальтенов и таких объектов становится много и их число растет со временем. Таким образом, титруя исследуемый образец раствора асфальтенов осадителем (гептаном) методом ультрамикроскопии по измерениям концентрации агрегатов в образце можно определить onset point.

Из-за нагрева раствора асфальтенов лазером в образцах наблюдаются постоянные конвекционные потоки, частицы в поле зрения быстро движутся и их изображения могут быть размыты.

На рис. 2 представлена зависимость численной концентрации асфальтеновых агрегатов в исследуемом образце при титровании гептаном. Из этой зависимости видно, что при концентрациях гептана

ниже 60 об% средняя концентрация агрегатов в образце порядка 10^5 шт/мл. Для концентраций гептана выше 60 об% имеется тенденция роста численной концентрации агрегатов с каждым шагом титрования. При концентрации гептана выше 77 об% агрегатов в поле зрения становится так много, что их изображения перекрывают друг друга и достоверно подсчитать их число становится невозможно. При этом только при достижении 76–77 об% гептана в образце титрованием методом динамического рассеяния света детектируются корреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света, обработка которых дает воспроизводимый результат измерения размеров частиц в образце. Важно также отметить, что только при достижении 77 об% гептана в образце можно наблюдать рост интенсивности рассеянного света от времени без последующего добавления гептана.

Из рис. 2 можно сделать вывод, что достижение onset point в данном образце при титровании и измерении численной концентрации агрегатов методом ультрамикроскопии происходит при концентрации гептана 60 об%. Вероятно, что на ранней стадии выпадения асфальтенов из раствора при концентрациях 60–76 об% гептана скорость роста агрегатов очень мала и для ее измерений нужна другая постановка эксперимента с более длительными измерениями после каждого шага титрования.

На рис. 3 представлена зависимость интенсивности рассеянного света на образце раствора асфальтенов в толуоле 0.1 г/л от концентрации гептана при титровании. До 69 об% гептана в образце интенсивность рассеяния падает поскольку исходный образец раствора асфальтенов с интенсивностью рассеяния около 55 000 фотон/с разбавляется чистой, прозрачной жидкостью (гептаном), имеющей собственное рассеяние на данном оборудовании около 10 000 фотон/с. С 70 до 75% наблюдается плато — в этом интервале концентраций добавление гептана не приводит ни к заметному уменьшению, ни к заметному росту интенсивности рассеяния. Только при концентрациях 76–77% гептана наблюдается рост интенсивности рассеяния и методом ДРС с хорошей воспроизводимостью результатов



Рис. 1. Характерное поле зрения ультрамикроскопа при наблюдении исходного раствора асфальтенов в толуоле с добавлением гептана 0 об% (*а*), 65 об% (*б*) и 76 об% (*в*).

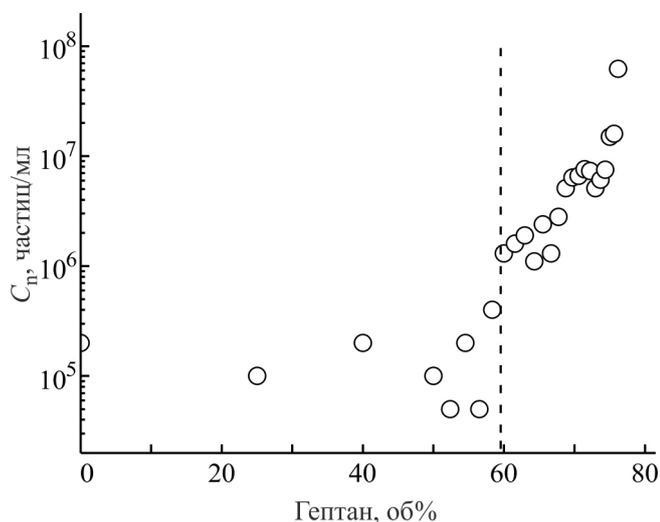


Рис. 2. Зависимость численной концентрации асфальтеновых агрегатов от содержания осадителя (гептана) в смеси 0.1 г/л асфальтенов в толуоле при титровании.

измеряются размеры асфальтеновых агрегатов в образце. Таким образом, для исследованного образца раствора асфальтенов можно сделать вывод, что onset point, определенный методом динамического и статического рассеяния света при титровании, около 76–77 об% гептана.

Осадитель (гептан) в раствор асфальтенов в толуоле можно добавить одновременно весь объем, назовем такой способ добавление смешиванием, а можно добавлять постепенно небольшими порциями, титрованием. На рис. 4 представлены зависимости среднего гидродинамического радиуса асфальтеновых агрегатов и интенсивности рассеянного света от времени в растворе асфальтенов 0.1 г/л при различном способе добавления 77 об% гептана.

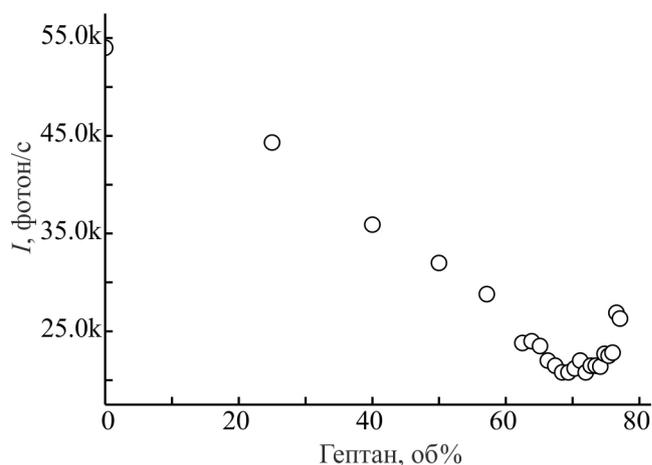


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеянного света на образце раствора асфальтенов в толуоле 0.1 г/л от концентрации гептана при титровании.

Метод ДРС позволяет измерять зависимость среднего размера асфальтеновых агрегатов от времени [9–11] в модельных нефтяных системах. Ранее было показано, что агрегация может развиваться в таких нефтяных системах по двум механизмам — диффузионно-лимитированному (ДЛИА) и реакционно-лимитированному (РЛА) [13]. Для исследованного образца раствора асфальтенов при добавлении гептана смешиванием (77 об.%) наблюдается диффузионно-лимитированная агрегация. Интенсивность и средний размер агрегатов растет достаточно быстро (черные кружки) и уже через час средний размер (радиус) агрегатов увеличился приблизительно в 6 раз со 100 до 600 нм, а интенсивность рассеяния света в образце увеличилась в

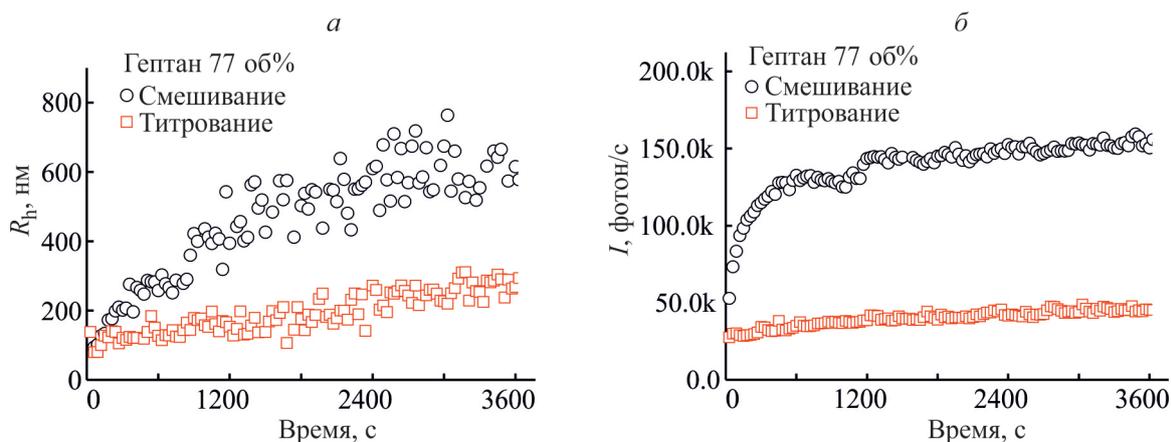


Рис. 4. Зависимости среднего гидродинамического радиуса асфальтеновых агрегатов (а) и интенсивности рассеянного света (б) от времени в растворе асфальтенов 0.1 г/л при различном способе добавления 77 об% гептана: красные квадраты — титрованием, черные кружки — единовременным смешиванием.

3 раза. При титровании, как показано выше в тексте, только после достижения концентрации гептана в образце 77 об% методом ДРС становится возможным измерять размер асфальтеновых агрегатов. При этом средний размер агрегатов и интенсивность рассеянного света начинают увеличиваться во времени, но скорость изменений этих величин существенно ниже, чем при добавлении всего объема осадителя одновременно смешиванием. Размер (радиус) агрегатов за час вырастает со 100 до 280 нм, а интенсивность увеличивается в 1.5 раза. Из представленных результатов можно сделать вывод, что кинетика агрегации асфальтенов в модельных системах зависит от способа добавления осадителя, что ранее не было экспериментально показано.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для определения onset point модельной нефтяной системы (толуол-асфальтены-гептан) был использован метод ультрамикроскопии, который к настоящему времени не имеет широкого применения в исследованиях нефтяных систем. Показана высокая чувствительность данного метода для детектирования асфальтеновых агрегатов в нефтяных системах на самых ранних стадиях агрегации.

Показано, что скорость роста асфальтеновых агрегатов может зависеть от метода добавления осадителя (гептана). При одновременном добавлении гептана выше порога устойчивости агрегация протекает достаточно быстро, по диффузионно-лимитированному механизму. При добавлении осадителя титрованием скорость роста размера асфальтеновых агрегатов ниже и имеет линейную зависимость от времени.

В связи с ограничениями метода ультрамикроскопии и применимости этого метода в текущей конфигурации прибора только для прозрачных образцов, исследования выполнены на модельном образце нефти (толуол-асфальтены-гептан) с низким содержанием асфальтенов. Использование инфракрасного лазера в методе ультрамикроскопии может расширить область применения этого метода на более концентрированные нефтяные системы вплоть до реальных нефтей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИПНГ РАН № 125020501404-4

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Курьяков Владимир Николаевич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1271-8082>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ekulu G., Rogalski M., Sadiki A., Bokolo M.* Experimental investigation of asphaltene flocculation threshold in crude oils using different methods: comparative study // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2013. V. 34. N 12. P. 1663–1674.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2012.762928>
2. *Mejbodi M.K., Moghadasi J.* A novel technique for determination of the onset of asphaltene precipitation using accurate density measurements // *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. 2016. V. 5. N 4. P. 25–35.
<https://doi.org/10.22050/ijogst.2016.41573>
3. *Shadman M.M., Saeedi Dehaghani A.H., Badizad M.H.* How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation? // *Petroleum*. 2017. V. 3. N 3. P. 287–291.
<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.011>
4. *Xiong R., Guo J., Kiyangi W., Feng H., Sun T., Yang X., Li Q.* Method for judging the stability of asphaltene in crude oil // *ACS Omega*. 2020. V. 5. N 34. P. 21420–21427.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01779>
5. *Fakher S., Yousef A., Al-Sakkaf A., Eldakar S.* Asphaltene onset pressure measurement and calculation techniques: A review // *Petroleum*. 2024. V. 10. N 2. P. 191–201.
<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2023.04.001>
6. *Soleymanzadeh A., Yousefi M., Kord S., Mohammadzadeh O.* A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation // *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 2019. V. 9. P. 1375–1396.
<https://doi.org/10.1007/s13202-018-0533-5>
7. *Mousavi-Dehghani S., Riazi M., Vafaie-Sefti M., Mansoori G.* An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations // *J. Pet. Sci. Eng.* 2004. V. 42. N 2–4. P. 145–156.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2003.12.007>
8. *Gorodetskii E.E., Kuryakov V.N., Yudin I.K., Dechabo V.A., Kosov V.I., Yudin D.I.* Light scattering study of heavy petroleum fractions stability and aggregation kinetic in oil systems // *Georesources, Geoenergy, Geopolitics*. 2012. V. 2. N 6.
9. *Kuryakov V.N., Kosov V.I., Muratov A.R.* Investigation of asphaltene aggregation by means of dynamic and static light scattering // *Actual Probl. Oil Gas*. 2018. V. 3. N 22.
<https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-22.art30>
10. *Anisimov M.A., Ganeeva Y.M., Gorodetskii E.E., Dechabo V.A., Kosov V.I., Kuryakov V.N., Yudin D.I., Yudin I.K.* Effects of resins on aggregation and stability of asphaltene // *Energy and Fuels*. 2014. V. 28. N 10. P. 6200–6209.
<https://doi.org/10.1021/ef501145a>

11. *Kuryakov V.N.* Study of asphaltene reaggregation in toluene/heptane mixture by dynamic and static light scattering // *Pet. Res.* 2023. V. 9. N 1. P. 48–54.
<https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2023.03.004>
 12. URL: <https://nrcounter.ru> / сайт компании ООО «НП ВИЖН» производители приборов на основе метода ультрамикроскопии, 2025 (дата обращения: 20.02.2025).
 13. *Yudin I.K., Anisimov M.A.* Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions / In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics* / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall. Eds. Springer: New York, 2007. Chapter 17.
-