

Оптимизация определения степени агрегирования асфальтена в сырьевой нефти

К.И. Гасанзаде

аспирант¹
hasanzade.kanan@gmail.com

Р.Н. Абдулов

к.т.н., зам. главного инженера²
raufabdulov@yandex.ru

¹Национальное аэрокосмическое агентство,
Баку, Азербайджан

²НИИ МОП Азербайджана, Баку, Азербайджан

В зависимости от содержания в нефти смолисто-асфальтеновых соединений цвет нефти меняется от черного до светло-желтого. Так, например, Бакинская нефть отличается синеватым свечением, а грозненская — зеленоватым. Чем больше доля асфальтенов, тем темнее нефть. Согласно результатам экспериментальных исследований, степень агрегации асфальтена влияет на спектральные характеристики сырьевой нефти. Предполагается, что изменение концентрации асфальтена приводит к изменению его агрегированного состояния, что неизбежно изменяет спектральные показатели сырьевой нефти. Предлагается новая методика оптимальной оценки точности определения состояния агрегированности асфальтена.

Материалы и методы

Для определения степени агрегированности асфальтена с применением *n*-пентана в качестве растворителя учитываем, что в некоторых зонах длин волн оптическая плотность *n*-пентана растет, а в некоторых уменьшается. Суммарная погрешность определяется в качестве взвешенной суммы погрешности измерения полистиреновых частиц, зависящей от радиуса частиц и погрешности измерения асфальтена растворенного в *n*-пентане. Ставится задача выбора таких оптимальных зон длин волн проведения вышеуказанных измерений, где погрешности соответствующих измерений парафазно в зависимости от длины волны и взаимно компенсируются.

Ключевые слова

асфальтен, сырьевая нефть, оптимизация, оптическая плотность, погрешность измерения

Введение

Как указывается в работе [1], на результаты исследования сырьевой нефти методами спектрометрии видимого и ультрафиолетового диапазона значительно влияет агрегатное состояние тяжелых компонентов нефти, и в первую очередь, асфальтен. Хорошо известно, что асфальтен существует в сырьевой нефти в различных состояниях агрегации.

Согласно [1], экспериментальные исследования достоверно показывают, что явление агрегации асфальтена значительно влияет на показатели спектров сырьевой нефти, разбавленной в толуоле.

В качестве примера на рис. 1 показана кривая зависимости отношения E_4/E_6 , вычисленной по абсорбционному спектру сырьевой нефти, при $E_4=465$ нм и $E_6=665$ нм.

Как видно из графика, естественно предположить, что при изменении концентрации асфальтена в сырьевой нефти, неизбежно приводящего к изменению агрегированного состояния асфальтена, возможна неоднозначность в интерпретации результатов центрального исследования сырьевой нефти.

Вышесказанное подтверждает важность и актуальность проведения исследований по определению агрегированного состояния асфальтена в сырьевой нефти.

Существующие методы решения задачи

Как отмечено в работе [2], состояние агрегированности асфальтена может быть определено методом спектроскопии в близком инфракрасном диапазоне. Оптические измерения, проводимые в близком инфракрасном диапазоне, позволяют определить оптическую плотность, зависящую от радиуса *r*-частиц асфальтена и количества этих частиц *N* в единичном объеме n_0 .

$$\tau = 0,434 N \cdot \sigma_{sc} = 0,434 N \cdot \left[13056,84 \frac{r^6}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \right] \quad (1)$$

где: λ — длина волны; *n* — показатель преломления.

Методика определения агрегированного состояния асфальтена, использованная в работе [2], заключается в следующем.

1. Проведение модельного исследования влияния релеевского рассеяния путем внесения в разбавитель (пентан) наночастиц определенного радиуса (70,5:115 нм) и снятия кривой зависимости оптической плотности разбавленного нефтяного раствора от длины волны.
2. Составление множества абсорбционных спектров раствора при разных радиусах частиц полистирена, внесенных в разбавитель в диапазоне длин волн 1100:1300 нм.
3. Сравнение абсорбционного спектра разбавленной сырьевой нефти с элементами множества смоделированных спектров и определение радиуса частиц асфальтена по критерию максимального совпадения сравниваемых спектров, используя для этого формулу (1).

Очевидно, что недостатком вышеуказанной методики является отсутствие каких-либо количественных показателей, позволяющих определить точность оценки агрегированности асфальтена в зависимости от выбранной длины волны измерений.

Далее, в настоящей статье излагается предлагаемая нами новая методика, позволяющая оценить точность количественной оценки состояния агрегированности асфальтена и оптимизировать процесс оценки.

Предлагаемая методика

Предлагаемая методика может быть изложена в виде последовательности следующих пунктов:

1. Определение погрешности Δ_1 определения радиуса частиц асфальтена путем взаимного анализа и сравнения двух спектров:
 - спектра поглощения смоделированного раствора без асфальтена, с добавлением полистиреновых частиц известного (фиксированного) радиуса r_p .
 - спектра поглощения, экспериментально полученного для раствора с асфальтеном, растворенного в определенном проценте пентана.
2. Определеие волновой зависимости погрешности Δ_1 , т.е. функции $\Delta_1 = \Delta_1(\lambda)$.
3. Выявление волновой зависимости погрешности Δ_2 определения состояния агрегированности асфальтена, возникающей из-за волновой зависимости оптической толщины *n*-пентана от длины волны, т.е. функции $\Delta_2 = \Delta_2(\lambda)$.
4. Определеие взамен суммарной погрешности взвешенной суммы Δ_c , в качестве

$$\Delta_c(\lambda) = \alpha_1 \Delta_1(\lambda) + \alpha_2 \Delta_2(\lambda) \quad (2)$$

где: $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$

Для пояснения смысла предлагаемой методики необходимо отметить следующие два обстоятельства:

1. Предлагаемая методика позволяет определить степень погрешности определения оптической плотности (и, соответственно, радиуса частиц асфальтена), используя формулу (1) только относительно величины фиксированного радиуса используемых частиц полистирена.
2. Осуществлен отказ от классической методики алгебраического суммирования погрешностей и предлагается оценить степень суммарной погрешности в виде взвешенной сверточной суммы погрешностей в виде выражения (2). Это объясняется возможностью оптимального выбора длины волны измерений в той зоне длин волн, где $\Delta_1(\lambda)$ и $\Delta_2(\lambda)$ имеют противофазную тенденцию изменения по длине волны.

Несколько подробно остановимся на технических вопросах реализации предлагаемой методики.

Для определения $\Delta_1(\lambda)$ рассмотрим численный спектр поглощения раствора с частицами полистирена с радиусами $r_p=100$ нм, а также экспериментально снятый спектр

поглощения раствора с асфальтовыми частицами при 52,3% пентана [2].

Как видно из графиков, приведенных на рис. 2, погрешность $\Delta_1(\lambda)$ может быть определена как

$$\Delta_1(\lambda) = [f_1(\lambda) - f_2(\lambda)]^2 \quad (3)$$

где: $f_1(\lambda)$ — кривая обозначения цифрой (1), а $f_2(\lambda)$ — обозначенная как (2) на рис. 2. Как видно из кривых, показанных на рис. 2, при $\lambda \leq \lambda_1$ увеличение λ приводит к уменьшению $\Delta_1(\lambda)$, а при $\lambda > \lambda_1$ увеличение λ приводит к увеличению $\Delta_1(\lambda)$.

Рассмотрим порядок определения погрешности $\Delta_2(\lambda)$.

На рис. 3 и 4 приведены спектры поглощения *n*-пентана соответственно в диапазоне $6400 \text{ см}^{-1} - 7400 \text{ см}^{-1}$ и $7900 \text{ см}^{-1} - 8900 \text{ см}^{-1}$ [3].

Как видно из графиков, приведенных на рис. 3 и 4, в спектре поглощения *n*-пентана существует некоторое множество зон A_1 , где оптическая толщина пентана при увеличении длины волны увеличивается. Параллельно этому множеству существует другое множество A_2 , где увеличение длины волны приводит к уменьшению оптической плотности *n*-пентана. Из характера кривых спектра поглощения *n*-пентана ясно, что элементы множества A_1 и A_2 беспорядочным образом распределены в интервале $6400 \text{ см}^{-1} - 8900 \text{ см}^{-1}$.

С учетом вышеизложенных особенностей спектра поглощения *n*-пентана можно заключить, что отношение сигнал/шум при измерениях оптической плотности асфальтоновых частиц в пределах элементов множества A_1 будет уменьшаться, а множества A_2 увеличиваться. Соответственно тому, погрешность $\Delta_2(\lambda)$ в первом случае будет увеличиваться, а во втором уменьшаться.

Вышеизложенное позволяет нам сделать заключение о том, что в любой некоторой зоне изменения длины волны

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$$

Возможны два случая:

1. При изменении длины волны в пределах некоторых зон $\Delta\lambda_i = \lambda_{1i} - \lambda_{2i}$, происходит противофазное изменение $\Delta_1(\lambda)$ и $\Delta_2(\lambda)$.
2. При изменении длины волны во всех остальных зонах $\Delta\lambda_j = \lambda_{1j} - \lambda_{2j}$ происходит синфазное изменение $\Delta_1(\lambda)$ и $\Delta_2(\lambda)$.

Указанное обстоятельство позволяет нам выработать следующий общий порядок выбора длины волны при исследовании степени агрегированности асфальтена с применением *n*-пентана в качестве растворителя:

1. Если рабочая область используемых длин волн такова, что увеличение длины волны приводит к парафазным изменениям $\Delta_1(\lambda)$ и $\Delta_2(\lambda)$, то целесообразно варьирование величины длины волны с целью достижения минимума суммарной погрешности, определяемой формулой (2).
2. Если рабочая область используемых длин волн такова, что увеличение длины волны приводит к синфазным изменениям $\Delta_1(\lambda)$ и $\Delta_2(\lambda)$, то соответствующие погрешности суммируются также по формуле (2), однако полученная сумма не имеет экстремума.

Модельные исследования

Для пояснения вышеизложенного проведем некоторое модельное исследование. Допустим, что в используемой зоне длин волн $\Delta_2(\lambda)$ определяется как

$$\Delta_2(\lambda) = k_1(\lambda - \lambda_0)^2 + k_2; \lambda \geq \lambda_c \quad (4)$$

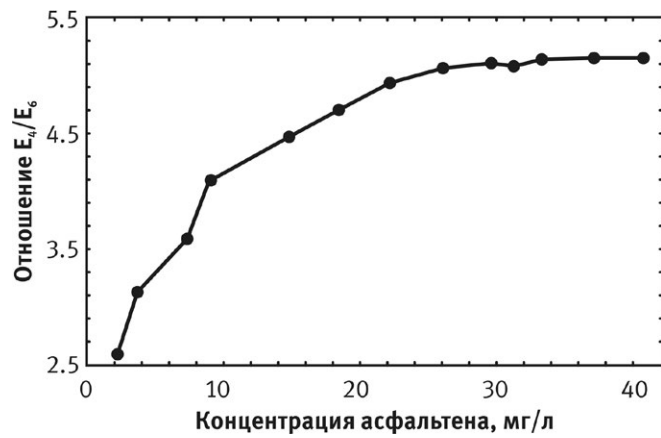


Рис. 1 — Зависимость отношения E_4/E_6 , вычисленного по абсорбционному спектру сырьевой нефти; E_4 — амплитудное значение спектра при длине волны $\lambda=465\text{нм}$; E_6 — при $\lambda=665\text{нм}$ [1]

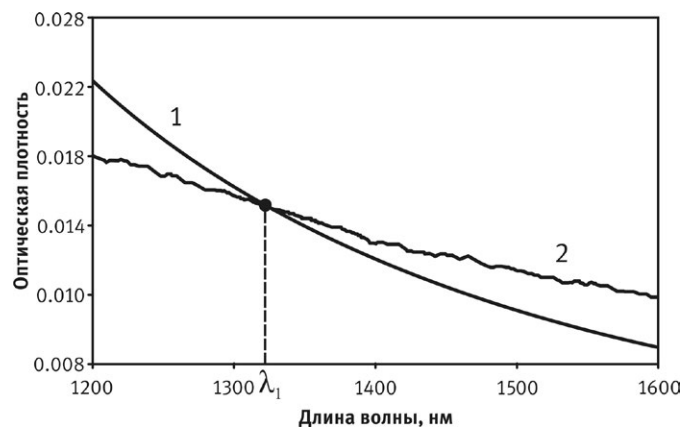


Рис. 2 — Вычисленный спектр поглощения раствора частицами полистирола с радиусом 100 нм (1) и экспериментально снятый спектр поглощения раствора с асфальтовыми частицами при 52,3% пентана (2) [2]

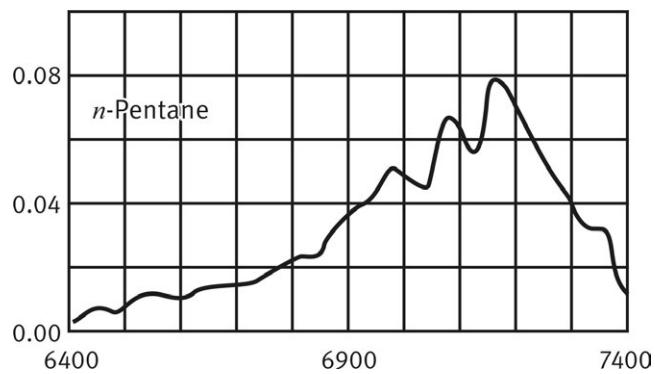


Рис. 3 — Спектр поглощения *n*-пентана в диапазоне $6400 \text{ см}^{-1} - 7400 \text{ см}^{-1}$

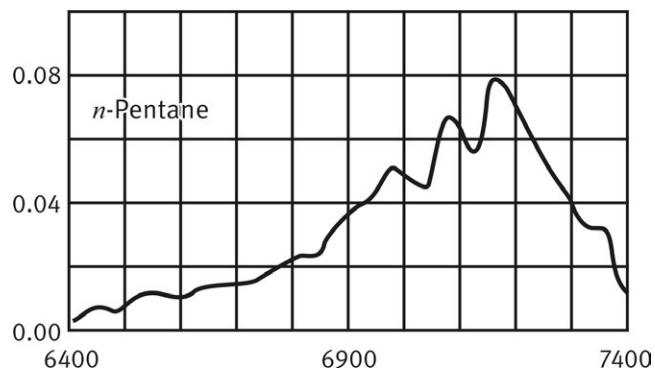


Рис. 4 — Спектр поглощения *n*-пентана в диапазоне $7900 \text{ см}^{-1} - 8900 \text{ см}^{-1}$

В выражении (3) примем выражение для $f_1(\lambda)$ и $f_2(\lambda)$

$$f_1(\lambda) = k_3/(\lambda - \lambda_0) + k_{30} \quad (5)$$

$$f_2(\lambda) = k_4/(\lambda - \lambda_0) + k_{40} \quad (6)$$

где: $k_{30} > k_{40}$ и $k_4 > k_3$

С учетом выражений (2)–(6) получаем

$$\Delta_c(\lambda) = \alpha_1 [k_3/(\lambda - \lambda_0) - k_4/(\lambda - \lambda_0) \Delta k]^2 + \alpha_2 [k_1/(\lambda - \lambda_0)^2 + k_2] \quad (7)$$

где: $\Delta k = k_{40} - k_{30}$

Исследуем выражение (7) на экстремум.

Нетрудно показать, что $\Delta_c(\lambda)$ при условии

$$k^2 - k_4(k_3 + 1) + k_2 = 0 \quad (8)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\Delta k \cdot k_3 - \Delta k \cdot k_4}{k_1}} + \lambda_c \quad (9)$$

достигает минимума.

Условие превращения экстремума в минимум, полученное по условию $(d^2\Delta_c(\lambda))/d\lambda^2 > 0$ громоздко и здесь не приводится.

Итоги

Показано, что для оптимизации процесса изучения состояния агрегированности

асфальтена в составе сырьевой нефти необходимо рассмотреть две составляющие суммарной погрешности:

1. Составляющую погрешности определения оптической плотности частиц асфальтена, возникающую из-за расхождения предсказанной величины оптической толщины при заданной длине волны.
2. Составляющую эквивалентной погрешности, возникающую из-за изменений оптической толщины *n*-пентана при изменении длины волны.

Выводы

Показано, что при определенных условиях при изменении длины волны измерений наблюдается парафазное изменение составляющих суммарной погрешности. Рассматривая указанные погрешности в качестве частных критериев оптимизации, составлена и решена многокритериальная оптимизационная задача поиска минимума взвешенной линейной свертки, составленной из вышеуказанных погрешностей.

Список литературы

1. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Применение УФ-видимой абсорбционной спектроскопии для описания природных нефтей // Нефтегазовое дело. 2007. №1. Режим доступа: <http://ogbus.ru/article/primenenie-uf-vidimoy-absorbicnoy-spektroskopii-dlya-opisaniya-prirodnyn-neftej/>
2. Aske N. Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, June 2002.
3. Liddel U., Kasper Ch. Spectral differentiation of pure hydrocarbons: A near infrared Absorption Study. Part of Bureau of Standards Journal of Research, v.11, November 1933, pp. 599–618.

Optimization of determination of level of aggregating of asphalten in crude oil

UDC 665.62

Authors:

Kanan I. Hasanzadeh — postgraduate¹, hasanzade.kanan@gmail.com

Rauf N. Abdulov — Ph.D., deputy head engineer²; raufabdulov@yandex.ru

¹National Aerospace Agency, Baku, Azerbaijan

²Research Institute of Ministry of Defence Industry of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Abstract

Depending on content of asphalten compounds in the crude oil the color of the latter changes beginning from the black as far as light yellow. For example, the Baku crude oil is featured by blue illumination and Grozny one by green light. The more content of asphalten in the crude oil the darker is latter. According to the experimental researches the level of aggregation effects on spectral characteristics of crude oil. It is suggested that the variation of concentration of asphalten leads to changing of its agrigation condition which inevitably changes the spectral characteristics of crude oil. It is shown that the existed methodics for assessment of aggregation condition of crude oil doesn't contain the quantitative parameters for determination of accuracy of assessment depending of selected wavelength of measurements. The new methodics for optimum assessment of accuracy of determination of aggregation condition of asphalten is suggested.

Materials and methods

In order to determine the level of aggregation of asphalten using *n*-pentane as a solvent it is taken into account that in some zones of wavelengths the optical density of *n*-pentane increases and in some others decreases. The total error is determined as a weighted sum of error of measuring of polystyrene particles depending on radius of partycles and error of measurements of asphalten dissolved in *n*-pentane. The research task is selection of such optimum zones of wavelengths for above measurements where the errors of appropriate measurements changes in anti-phase order depending on wavelength and compensate each other.

Results

Thus it is shown that for optimization of process of studying of condition of aggregation of asphalten within crude oil the following two components of total error should be considered:

1. The component of error of determination of optical depth of asphaltens particles occurred due to divergence of predicted value of optical depth at given wavelength.
2. The component of equivalent error occurred due to change of optical depth of *n*-pentane upon change of wavelength

Conclusions

It is shown that upon some conditions when the wavelength is changing the anti-phase variation of total error components is observed. Considering these components as a partial criteria of optimization the task of multi-criteria optimization was formed and solved linked with search of minimum of weighted linear convolution composed of said components.

Keywords

asphalten, crude oil, optimization, optical depth, error of measurements

References

1. Evdokimov I.N., Losev A.P. *Primenenie UF-vidimoy absorbtionnoy spektroskopii dlya opisaniya prirodnynk neftey* [Potential of U – visible absorption spectroscopy for characterizing crude petroleum oils]. Oil and Gas Business, 2007, issue 1. Available at: <http://ogbus.ru/article/primenenie-uf-vidimoy-absorbicnoy-spektroskopii-dlya-opisaniya-prirodnynk-neftej/>
2. Aske N. Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, June 2002.
3. Liddel U., Kasper Ch. Spectral differentiation of pure hydrocarbons: A near infrared Absorption Study. Part of Bureau of Standards Journal of Research, v.11, November 1933, pp. 599–618.