

Исследование нефтяных парафинов и смол методом ЯМР релаксации

Т.А. Казбаев,* Д.С. Иванов†

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
институт физики, кафедра физики молекулярных систем
Россия, 420008, Казань, Кремлевская, д. 16а*

(Поступила в редакцию 08.06.2023; подписана в печать 14.07.2023)

В силу сложности химического и молекулярного состава нефти при её исследовании обычно принято выделять четыре основных компонента: асфальтены, смолы, парафины и масла. При этом, согласно принятым Методикам ГОСТ 11851085, М 01-12-81 парафины выделяются не непосредственно из нефти так, как, например, асфальтены, а из предварительно выделенных масел. В данной работе проведены результаты исследования методом ЯМР бензольных и спиртобензольных смол, выделенных из нефти по стандартизированной методике ГОСТ 11858-66. Обнаружено, что для бензольных смол наблюдается характерный для систем с фазовым переходом первого рода гистерезис в характеристиках ЯМР, в то время как для спиртобензольных с точностью до погрешности эксперимента признаки гистерезиса не обнаруживаются во всём температурном диапазоне: от -80 до $+65^{\circ}\text{C}$. Высказано предположение о том, что вследствие особенностей взаимодействия смол и парафинов последние выделяются из нефти преимущественно в составе бензольных смол.

PACS: 76.60.Es

УДК: 537.9

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс (ЯМР), твердотельная компонента, кристаллизация, смолы, парафины.

ВВЕДЕНИЕ

Мировая тенденция истощения запасов легкой нефти и, как следствие, рост цен на данный вид сырья приводит к необходимости переосмысления государственной политики и генерального направления в поисках и разработке высоковязких и тяжелых нефтей. В Российской Федерации и в Республике Татарстан, в частности, сосредоточены значительные запасы высоковязких нефтей и природных битумов, содержащих в своем составе значительное количество парафинов и смол. В соответствии с одной общепризнанной классификацией сырая нефть с содержанием 1.5–6% и выше классифицируется как парафиновые и высокопарафиновые соответственно [1]. Высокая концентрация парафинов, особенно высокомолекулярных парафинов, влияет на коллоидную структуру нефти. В частности, они заметно повышают вязкость масла при низких температурах, повышает температуру его застывания. С другой стороны, даже небольшое добавление нефтяных смол может повлиять на вязкость нефти и значительно изменить температуру кристаллизации парафинов [2]. Молекулы смол, содержащие длинные алкильные заместители [3, 4], способны сокристаллизоваться с парафинами. Полициклические полярные части молекул смолы ориентируются наружу, так что возникающий поверхностный энергетический барьер препятствует дальнейшему росту кристаллов парафина. При этом образуются относительно мелкие кристаллы неправильной формы [7]. Молекулы смол, не содержащие длинных алкильных цепей, не мо-

гут встраиваться в кристаллы парафина с образованием смешанных кристаллов. Однако они обладают некоторой поверхностной активностью, что позволяет им адсорбироваться на поверхности твердых кристаллов углеводородов [8]. Отметим также, что проблемы, связанные с кристаллизацией и отложением парафинов при добыче и транспортировке сырой нефти, ежегодно приводят к убыткам нефтяной промышленности в миллиарды долларов.

Освоения месторождений высоковязкой нефти и битумов чрезвычайно актуально, особенно в «старых» нефтедобывающих регионах, в частности Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Таким образом, одним из важнейших вопросов является исследование высокомолекулярных компонент нефти, таких как смолы и парафины. Поэтому в данной работе перед нами поставлена цель изучения смол и парафинов по данным ядерного магнитного резонанса в широком температурном диапазоне.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования выступил технический нефтяной парафин, предоставленной компанией ООО «НИИ Транснефть». Для получения нефтяных смол была использована высоковязкая нефть, состав которой представлен в табл. 1.

Химическим методом в соответствии с ГОСТ 11858-66 были получены спиртобензольные, бензольные смолы. Первоначально из рабочей смеси были отфильтрованы асфальтены, после чего смолистые вещества отгонялись от растворителя. Отгонка растворителя осуществляется нагревом раствора, помещенного в круглодонную колбу при помощи прибора для дистилляции, который состоит из колбы для раствора, колбы-

* timur-kazbaev29@mail.ru

† f.ma.dima@mail.ru

Таблица 1. Состав высоковязкой нефти

Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	Масло и НК < 200°С
4	22	4	70

приемника, холодильника Либиха и насадки Вюрца. В зависимости от выбранного растворителя были получены бензольные и спиртобензольные смолы.

Температурные исследования проводились на релаксометре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) «Хроматэк Протон 20М».

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований фазовых состояний парафинов и смол использовалась методика, основанная на анализе температурной зависимости релаксационных характеристик твердотельной компоненты сигнала ЯМР. На рис. 1 представлена температурная зависимость доли твердотельной компоненты $p_s(t)$ сигнала ЯМР при нагревании и охлаждении.

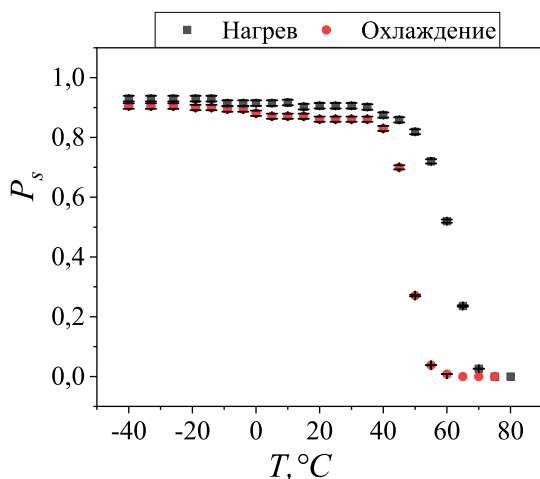


Рис. 1. Температурная зависимость доли твердотельной компоненты $p_s(t)$ для образца парафина. Условные обозначения на рисунке: черные обозначения — нагрев, красные — охлаждение. Температурный диапазон исследований от -40°C до $+80^{\circ}\text{C}$. Темп изменения температуры $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Увеличение температуры парафина приводит к уменьшению доли твердотельной компоненты сигнала ЯМР. При этом в температурном диапазоне от $+30^{\circ}\text{C}$ до $+70^{\circ}\text{C}$ наблюдается температурной гистерезис. Обнаруженный гистерезис свидетельствует о том, что в области температур от $+30^{\circ}\text{C}$ до $+70^{\circ}\text{C}$, по крайней мере, какая-то часть образца испытывает фазовый переход I-рода. Для парафинов такое поведение связано с процессами плавления и кристаллизации.

Процесс плавления парафина характеризуется температурой $t \approx 60^{\circ}\text{C}$. Используемый образец парафина в исследуемом температурном диапазоне кристаллизуется только до величины ~ 0.9 . Как было отмечено в работе [10] не полная кристаллизация парафина может быть связана с наличием разветвленных алканов, для которых свойственен процесс не кристаллизации, а стеклования при более низких температурах.

2.1. Нефтяные смолы

Для первичной характеристики выделенных нами из нефти бензольных и спиртобензольных смол были зарегистрированы релаксационные затухания. На рис. 2 и 3 представлены результаты исследования для бензольных смол и спиртобензольных смол.

Аппроксимация представленных на рис. 2 релаксационных затуханий проводилась при помощи выражений (1) и (2)

$$\frac{A(t)}{A(0)} = p_s \times \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2s}}\right)^2\right) + p_l \times \exp\left(-\frac{t}{T_{2l}}\right) \sum p_i = 1 \quad (1)$$

где p_s — доля твердотельной компоненты и соответствующее ему время спин-спиновой релаксации T_{2s} , p_l — доля жидкофазной (Лоренцевой) компоненты и соответствующее ему время спин-спиновой релаксации T_{2l} .

$$\frac{A(t)}{A(0)} = \sum_{i=1}^n p_{li} \times \exp\left(-\frac{t}{T_{2li}}\right) \quad (2)$$

где p_{li} — доля i -ой компоненты с характерным временем спин-спиновой релаксации T_{2i} .

В табл. 2 приведены параметры аппроксимации, полученные в результате анализа релаксационных затуханий.

На рис. 3 представлены результаты исследования спиртобензольной смолы.

Полученные экспериментальные данные аппроксимировались выражением (1) и (2). Параметры аппроксимации представлены в табл. 3.

Проводя анализ релаксационных затуханий, приведенных на рис. 2, 3 отметим, что твердотельная часть сигнала ЯМР для бензольной смолы по сравнению со спиртобензольными характеризуется меньшим временем спин-спиновой релаксации: $T_{2s} = 15$ и 24 мкс, соответственно. При этом в спектре времен спин-спиновой релаксации бензольных смол содержится не

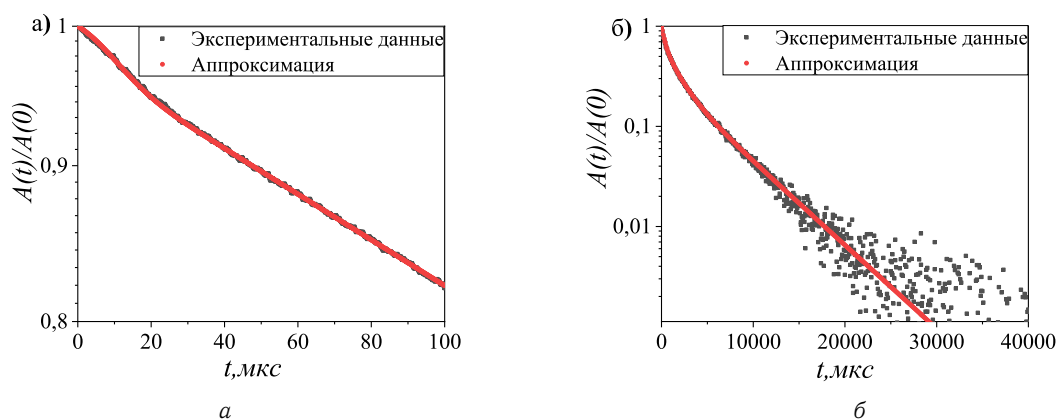


Рис. 2. Нормированные релаксационные затухания для бензольной смолы, полученные импульсной методикой Solid-Echo (а) и импульсной методикой КПМГ (б). Измерения проводились при температуре 20°C

Таблица 2. Параметры аппроксимации релаксационных затуханий для бензольной смолы

p_s	T_{2s} , мс	p_l	T_{2l} , мс	p_a	T_{2a} , мс	p_b	T_{2b} , мс	p_c	T_{2c} , мс
0.02	0.01	0.97	0,57	0.3	5.2	0.388	1.5	0.3	0.38

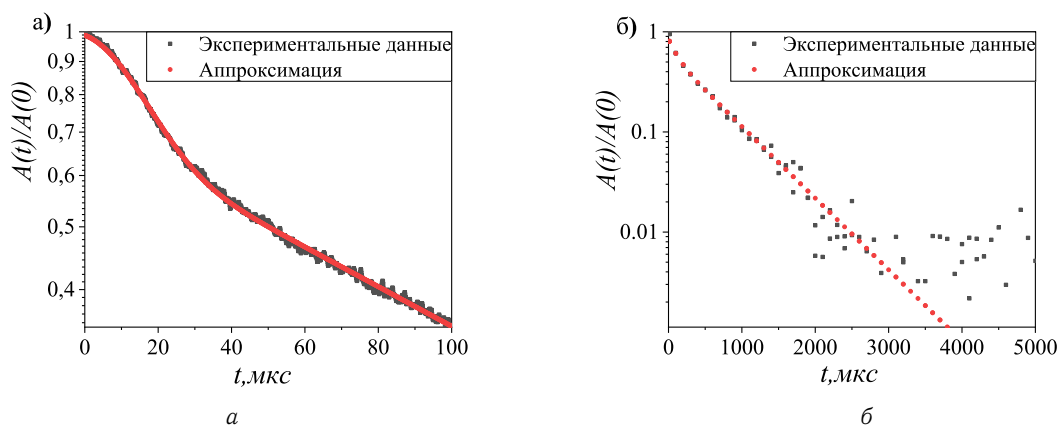


Рис. 3. Нормированные релаксационные затухания для спиртобензольной смолы, полученные импульсной методикой Solid-Echo (а) и импульсной методикой КПМГ (б). Измерения проводились при температуре 20°C

характерные для спиртобензольных смол времена порядка $T_{2l} \approx 5$ мс, что может быть обусловлено наличием участков алифатических цепей [9], подвижность которых выше, чем у конденсированных частей бензольной смолы.

2.2. Температурные исследования спиртобензольной и бензольной смолы

Для спиртобензольной и бензольной смолы были зарегистрированы релаксационные затухания в широком диапазоне температур. Полученные релаксационные затухания были аппроксимированы согласно выра-

жению (2). На рис. 4 представлена зависимость доли твердотельной компоненты для спиртобензольной (а) и бензольной (б) смолы.

Для обоих типов смол наблюдается нелинейное изменение доли твердотельной компоненты от температуры. Доля твердотельной компоненты достигает своего максимального значения ($p_s \approx 1$) при температуре ниже -60°C . При этом в области 0°C для спиртобензольных смол доля твердотельной компоненты составляет 0.4, для бензольных смол p_s менее 0.1. Основным отличием, на которое стоит обратить внимание при анализе температурной зависимости, является наличие гистерезиса в случае бензольных смол. Известно [9], что наличие гистерезиса в температурной за-

Таблица 3. Параметры аппроксимации релаксационных затуханий для спиртобензольной смолы

p_s	T_{2s} , мс	p_l	T_{2l} , мс	p_a	T_{2a} , мс	p_b	T_{2b} , мс
0.27	0,02	0.71	0.14	0.25	0.6	0.25	0.1

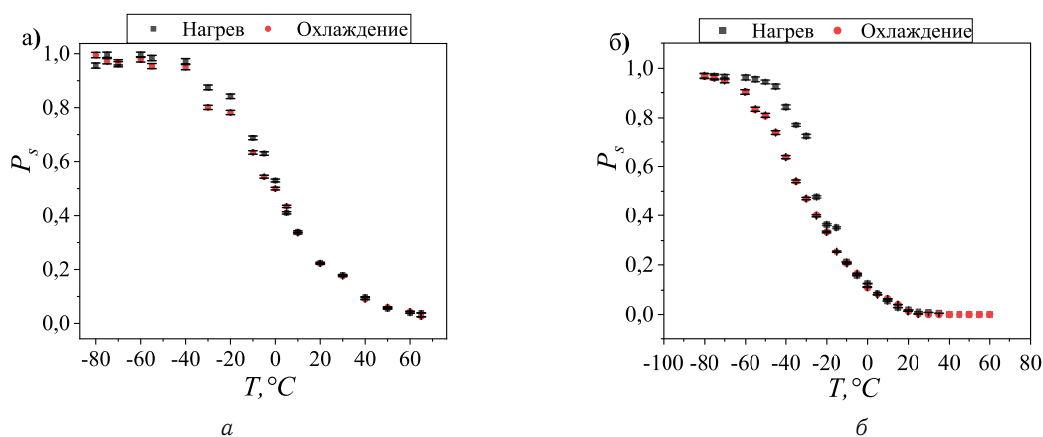


Рис. 4. Температурные зависимости доли твердотельной компоненты $p_s(t)$ для спиртобензольной (а) и бензольной (б) смолы. Условные обозначения на рисунках: черные обозначения — нагрев, красные — охлаждение. Температурный диапазон исследований от -80°C до $+65^{\circ}\text{C}$. Темп изменения температуры $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

висимости доли твердотельной компоненты свидетельствует о существовании в изучаемой системе кристаллической структуры. Вместе с этим в работе [4–6] показано, что в результате химического получения смол вместе с ним могут выделиться парафиноподобные компоненты. Таким образом, основной отличительной особенностью бензольных и спиртобензольных смол является наличие в составе бензольных смолах парафинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка комплексного подхода для изучения нефтяного сырья и нефтяных компонент является актуальной задачей, решение которой необходимо для создания методов добычи и переработки высоковязких и тяжелой нефти. Именно в таких нефтях в значительном степени содержатся парафины и смолы. Для характеристики таких систем наиболее распространенным на данный момент является химический анализ. Тем не менее, в последние годы стало появляться значительное количество работ, например, [10–12], в которых качество и достоверность результатов химического анализа нефтяных компонент ставятся под сомнения. Более того, способ получения компонент нефти, как отмечают в работах [13] вызывает вопросы. Например, согласно ГОСТ 11851-85 считается, что при температурах ниже -20°C парафин, содержащиеся в нефти,

полностью кристаллизуется и выпадает в осадок. Полученный осадок взвешивается и является характеристикой массового содержания парафина в нефти. Вместе с тем в результате проведенных нами исследований получена зависимость доли твердотельной компоненты от температуры для парафинов. Наличие в температурной зависимости $p_s(t)$ для парафина гистерезиса свидетельствует о фазовом переходе I-рода. При этом в температурном диапазоне от 0°C до -40°C для исследованного образца парафинов максимальное значение доли твердотельной компоненты, составило не более 0.9. Формально это означает, что в данном случае только 90% массы выделенного как «парафин» вещества могут быть отнесены непосредственно к парафинам.

В результате сравнения бензольной и спиртобензольной смолы обнаружено различие для них в зависимостях доли твердотельной компоненты сигнала ЯМР от температуры. При этом в случае бензольных смол в области температур от -60°C до -20°C зафиксирован температурный гистерезис, что является нетривиальным результатом. Из литературных данных известно [13], что нативным смолам свойственен только процесс стеклования, для которого гистерезиса в зависимости $p_s(t)$ быть не может. Наиболее логичным объяснением гистерезиса является наличие в полученных бензольных смолах парафинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № FZSM-2023-0016 (Государственное задание КФУ).

- [1] Богомолов, А.И. Химия нефти и газа. А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В.Громова и др.; Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Дрabbкина. 3-е изд., доп. и испр. СПб.: Химия, 1995. 448 с.
- [2] Morozova A.V., Volkova G.I. // *Petroleum Chemistry*. **62**, № 4. 397. (2022).
- [3] Шкаликов Н.В. Скирда В.Д., Николин И.В., Сафонов С.С. // *Георесурсы*. (2010). **34**. № 2.
- [4] Kutcherov V. // *Journal of Molecular Liquids*. (2017). **241**. 428.
- [5] Петухова А.В., Калинина Т.В., Волкова Г.И. // *Вестник Томского государственного университета*. **7**. 35. (2017).
- [6] Iragavarapu S. // *Fuel*. **7**, N 12. 1546. (1990).
- [7] Chernozhukov N.I., Krein S.E., Nosikov B.V. *Khimiya mineral'nykh masel. (Chemistry of Mineral Oils)*. Moscow: Gostoptehizdat, 1959.
- [8] Tronov Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними (The Mechanism of Formation of Paraffin Deposits and Their Control), Moscow: Nedra, 1969.
- [9] Шкаликов Н.В. Исследование тяжелых нефтей и их компонент методом ЯМР: дисс. . . канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Шкаликов Николай Викторович. Казань, 2010. 182 с.
- [10] Chao Yang, Jun Xie, Shaopeng Wu et al. // *Construction and Building Materials*. **235**. N 12. 1546. (2020).
- [11] Karevan A., Yamchi H.S., Aghajamali M. et al. // *Energy & Fuels*. **35**, N 21. 17642. (2021).
- [12] Barskaya E., Okhotnikova E., Ganeeva Y., Yusupova T. // *Petroleum Science and Technology*. **41**. 1. (2022).
- [13] Патент РФ № 2383884, МПК 8 G01N 24/08. Способ определения содержания жидкофазных и твердотельных компонент в смеси углеводородов [Текст] / Николин И.В. Шкаликов Н.В., Скирда В.Д.; заявитель и патентообладатель: ГОУВПО Казанский государственный университет имени В.И. Ульянова-Ленина. № 2008148990/28; заявл. 12.12.08; опубл. 10.03.10, Бюл. № 7. -9 с. : ил.

Study of petroleum paraffin and resins by NMR relaxation

T.A. Kazbayev^a, D.S. Ivanov^b

*Kazan Federal University, Institute of Physics, Department of Molecular Systems Physics
Kazan, 420008 Russia*

E-mail: ^atimur-kazbaev29@mail.ru, ^bf.ma.dima@mail.ru

Due to the complexity of the chemical and molecular composition of oil, it is usually used to identify four main components: asphaltenes, resins, paraffins and oils. According to the accepted methods of GOST 11851085, M 01-12-81 paraffins are extracted not directly from oil as, for example, asphaltenes, but from pre-separated oils. In this study, results of research by NMR of benzene and alcohol-benzene resins extracted from oil according to the standardized procedure of GOST 11858-66 were carried out. It was found that benzene resins show hysteresis in NMR characteristics that is typical of systems with the first order phase transition, while alcoholbenzene resins show no hysteresis over the temperature range from minus 80 to plus 65 degrees Celsius accurate to the experimental error. It has been suggested that as a result of peculiarities of interaction between resins and paraffins, the paraffins are extracted from oil mainly in the composition of benzene resins.

PACS: 76.60.Es.

Keywords: nuclear magnetic resonance (NMR), solid-state component, crystallisation, resins, paraffin.

Received 08 June 2023.

Сведения об авторах

1. Казбаев Тимур Асхатович — студент 4-го курса; e-mail: timur-kazbaev29@mail.ru.
2. Иванов Дмитрий Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: f.ma.dima@mail.ru.