

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

УДК 537.226

Д.В. Сараев¹, И.В. Лунёв¹, Т.Н. Юсупова², М.И. Тагирзянов²,
М.Р. Якубов², Ю.А. Гусев¹, Г.В. Романов².

¹Казанский государственный университет,

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН

Введение:

Характеристики нефти как дисперсной системы во многом определяются образованием надмолекулярных структур и их свойствами (геометрия, стабильность, ассоциативность и др.). Эти свойства сказываются на параметрах процессов, протекающих при добыче, транспортировке и переработке нефти [1,2].

В настоящее время для многих месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции характерна высокая степень выработанности активных запасов нефти, сопровождающаяся значительными изменениями термодинамических условий в продуктивных пластах [3]. Длительная закачка воды приводит к заметному изменению состава нефти в направлении увеличения содержания высокомолекулярных и окисленных соединений, а пластовая температура достигает критических значений для возможных фазовых переходов. При этом практически не изученным остается вопрос о структуре и эволюции возникающих агрегатов. Согласно современным представлениям, нефтяные дисперсные системы (НДС) представляют собой коллоидные системы, дисперсная фаза которых состоит из ассоциатов смолисто-асфальтеновых компонентов, где ядром выступают асфальтены, а состав сольватной оболочки, в соответствии с полярностью, представлен различными фракциями смол [4]. Целенаправленное регулирование размера, состава, а также полярности дисперсной фазы путем воздействия внешними параметрами, такими, как температура, давление, электрическое поле, позволяет в ряде случаев добиться наиболее оптимальных свойств нефти в тех или иных технологических процессах. Таким образом, комплексное исследование влияния параметров микроструктуры на макроскопические показатели, заключающиеся в изучении процессов

агрегирования макромолекул природных НДС в областях фазовых переходов, является практически значимой задачей. В свою очередь, различие в свойствах макромолекул (полярные, слабополярные, неполярные) нефтяных систем находит отражение в характере их межмолекулярных взаимодействий и предопределяет дифференциацию при выборе физико-химических методов исследования НДС [5].

Среди ограниченного числа физико-химических методов исследования структуры НДС эффективным является метод диэлектрической спектроскопии, позволяющий изучать изменение ориентации дипольных моментов компонентов нефтей. В основе метода лежит свойство полярности макромолекул нефтяных систем, к числу которых относятся, в первую очередь, асфальтены, смолы и металлопорфириновые комплексы [6]. Наличие крупных полиароматических фрагментов и гетероатомов (кислорода, серы, азота, ванадия, никеля и т.д.) в асфальто-смолистых компонентах является причиной перераспределения электронной плотности и приводит к возникновению локализованных диэлектрических моментов в молекулах. Электрические дипольные моменты суммируются векторно, формируя результирующий дипольный момент макромолекулы и сложных структурных единиц (кластеров), в которые макромолекулы включены. Исследования характера поведения таких дипольных моментов при изменении температуры методами диэлектрической спектроскопии дает возможность охарактеризовать структуру нефтяных дисперсных систем [7].

Целью данной работы является выявление особенностей структуры нефтей различного состава и рассмотрение динамики ее переформирования под воздействием температуры методами диэлектрической спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Изучение дисперсной структуры нефтяных систем проводились методом временной диэлектрической спектроскопии (ВДС) на базе стандартного измерителя неоднородностей линии рефлектометра Р5-11. Частотный диапазон установки составляет 10^4 - 10^9 Гц. Измерения проводились в широком температурном диапазоне от 20°C до 105°C . Установка была откалибрована при помощи метода эталонных жидкостей, в качестве эталонной жидкости был использован *бутанол-1* $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ч.д.а.[8].

В целом НДС представляют собой слабо полярные вещества с $\epsilon_s = 2 - 4$, поэтому были приняты меры для повышения чувствительности измерительной ячейки, которая в простом случае представляет отрезок коаксиальной линии.

В качестве исследуемых объектов были выбраны образцы нефтей разновозрастных отложений месторождений Татарстана, различающиеся компонентным и микроэлементным составом (около 40 нефтей). В результате были получены диэлектрические спектры $\epsilon^* = \lg(f)$, показывающие зависимость действительной ϵ' и мнимой составляющих ϵ'' комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* от частоты f наложенного электрического поля импульсов. Погрешность определения диэлектрических параметров для ϵ' составляет 3 %, для ϵ'' – 5 % [9].

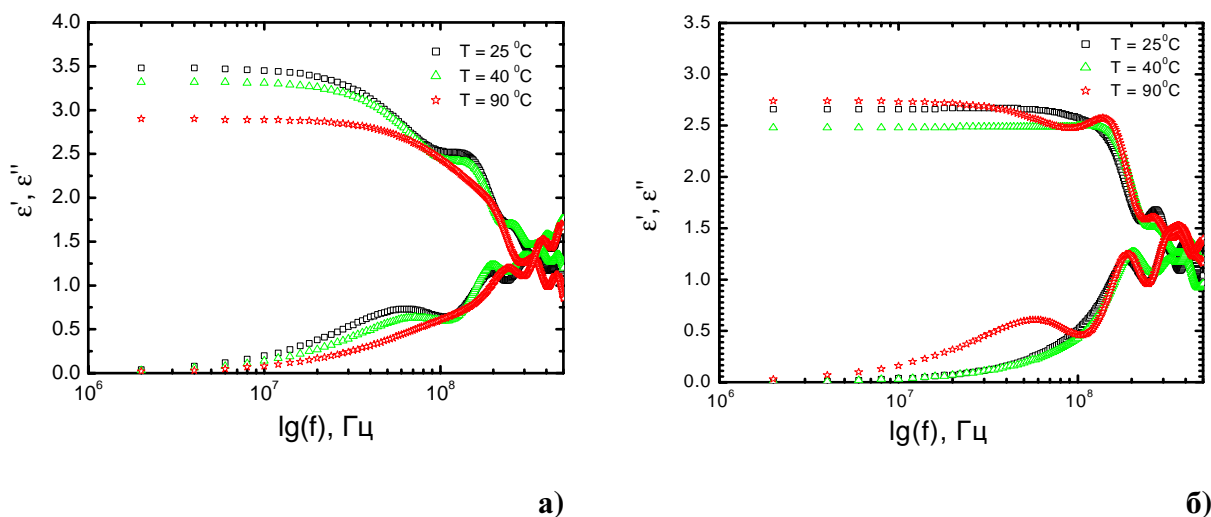


Рис.1 Экспериментальные диэлектрические спектры нефтей:

а) Абдрахмановская площадь, скв. №13948; б) Абдрахмановская площадь, скв. №714д;

На рис. 1 представлены экспериментальные диэлектрические спектры для двух нефтей продуктивных отложений девона, в состав которых входят твердые парафины (3,4; 5,0%) и смолисто-асфальтеновые вещества (22,8; 18,2%). На кривых мнимой диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\omega)$, имеют место выраженные максимумы, характеризующие различные типы молекулярных релаксационных процессов в нефтях. Низкочастотный максимум при $f = (10^7 - 10^8)$ Гц с большим временем релаксации τ_1 свидетельствует о наличии в системе крупных частиц и комплексов.

Для интерпретации экспериментальных данных использованы эмпирические модели Дебая(1) и Коула-Девидсона(2) [10].

$$\varepsilon^* = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega \tau}; \quad (1) \quad \varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta}; \quad (2)$$

где $0 < \beta < 1$.

Фактор β в модели Коула-Девидсона (2) характеризует преимущественно несимметричную геометрию ассоциатов или агломератов частиц, образовавшихся за счет дальнедействующих или короткодействующих взаимодействий. При $\beta=1$ формула переходит в уравнение Дебая.

Различное поведение ассоциатов парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтовых компонентов наглядно иллюстрируется на примере двух нефтей Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения. Длительная закачка холодной воды привела к охлаждению продуктивных девонских пластов до критических температур кристаллизации твердых парафинов (ниже 40°C). На основе комплексного исследования углеводородного и структурно-группового состава этих нефтей, их физико-химических свойств и реологического поведения [11] установлено, что в нефти из скважины 13948 дисперсная фаза представлена микрокристаллами парафинов, на которые адсорбированы асфальтены. Методом термического анализа в асфальтенах этой нефти (которые осаждались и отмывались гептаном, растворялись в бензоле) установлено наличие высокомолекулярных парафинов ($\text{C}_{30}\text{-C}_{34}$ по данным ГЖХ) с температурой плавления $= 82^{\circ}\text{C}$, не соответствующей истинной температуре плавления. Реологическое поведение нефти из скважины 714 характеризуется наличием области разрушения структуры при температуре $38\text{-}40^{\circ}\text{C}$, что может быть обусловлено образованием в нефтяной системе в пластовых условиях непрочных пространственных сетчатых структур, теряющих при повышении температуры свою прочность в результате фазового перехода, – плавления высокомолекулярных парафинов. О повышенном содержании твердых парафинов в нефти из скважины 714 свидетельствуют данные газожидкостной хроматографии [11]. Однако в данном случае парафины не окружены адсорбированным слоем асфальтенов. Вероятно, охлаждение пласта до температуры кристаллизации парафинов произошло уже после образования в

нефти ассоциатов асфальтенов, которые не могут сформировать адсорбированный слой на микрокристаллах парафинов.

Анализ диэлектрических спектров нефтей Абдрахмановской площади при изменении температуры позволил выявить отличительные особенности в динамике релаксационных процессов (рис.2,3).

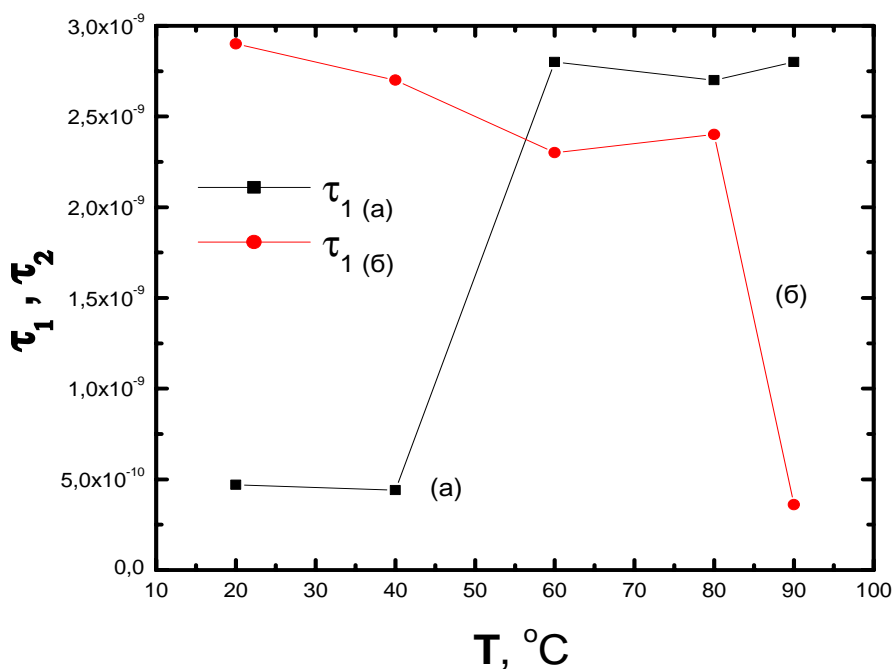


Рис.2 Температурные зависимости времен релаксации для нефтей: а) Абдрахмановская площадь, скв. №13948, б) Абдрахмановская площадь, скв.№714д;

Спад времени релаксации τ_1 (рис.2б) с сопутствующим уменьшением статической диэлектрической проницаемости, которая несет информацию о полярности нефтяной системы (рис.3б), обусловлен распадом агрегированного комплекса дисперсной фазы высокомолекулярных парафинов нефти из скважины 714д при температуре выше 40⁰С. Результатом такого распада является переход системы в мелкодисперсное состояние при более высоких температурах.

Динамика поведения времени релаксации τ_1 и диэлектрической проницаемости для нефти скв.№13948 (рис.2а,3а) при повышении температуры имеет иной характер, что говорит о структурировании ассоциатов дисперсной фазы с образованием более крупных агрегатов при температуре выше 40⁰С.

Таким образом, при температурах выше 40⁰С данные нефти претерпевают фазовые переходы, результатом которых служит изменение их агрегатного состояния (связаннодисперсная система – свободнодисперсная система). Такое поведение обуславливается участием высокомолекулярных парафинов в виде связующих ассоциат «посредников», плавление которых способствует

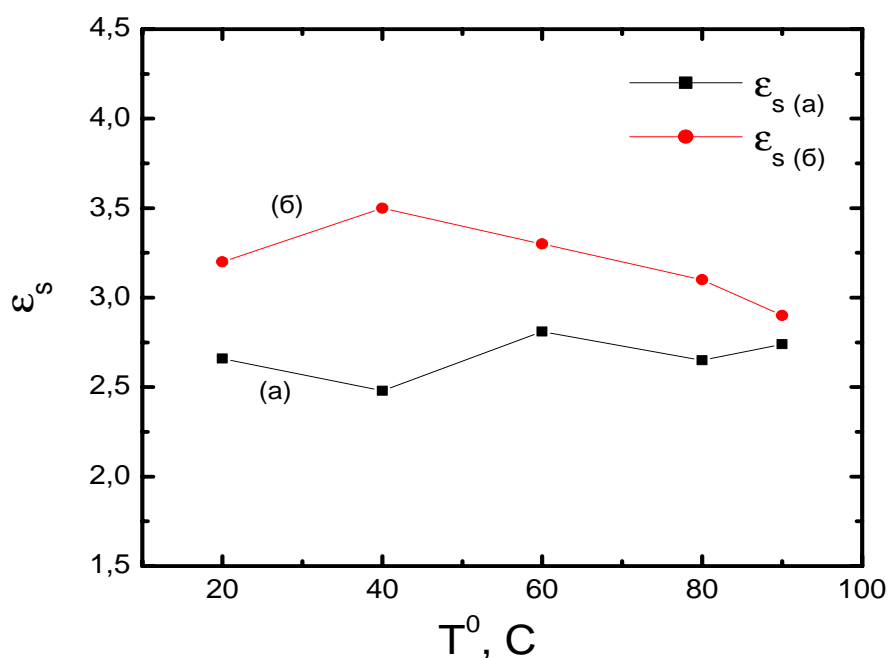


Рис.3 Зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ_s от температуры: а) Абдрахмановская площадь, скв. №13948, б) Абдрахмановская площадь, скв.№714д;

разрушению соответствующего агрегированного комплекса или десорбции сольватной оболочки смол (в случае «клетчатой структуры» дисперсной фазы) с освобождением полярных групп, способствующих процессам межмолекулярных взаимодействий с последующей ассоциацией в более крупный агломерат.

В отличие от нефтей отложений девона, представляющих собой мало- и средне-концентрированные дисперсные системы, высоковязкие нефти из

отложений карбона являются высококонцентрированными дисперсными системами.

Содержание асфальтенов в нефтях продуктивных отложений девона составляет 0,5-5,0 мас.%, в нефтях отложений карбона достигает 15,0 мас.%. Концентрация ванадия в нефтях в целом коррелирует с содержанием асфальтенов. Согласно литературным данным [12,13], ванадийсодержащие соединения в большинстве нефтей в среднем на 30-40% представлены порфириновыми комплексами. По данным работы [14], оставшая часть металлосодействующих соединений находится в нефтях в виде солей органических кислот и в виде хелатов со смешанными лигандами, в которых ион металла координирует вокруг себя несколько моно- и бидентантных лигандов. Доля ванадия, связанная с порфириновыми комплексами в нефтях Татарстана, составляет 10-40% [13]. Асфальтены аккумулируют 10-80% ванадия, 10-40% которых представлены соединениями порфириновой структуры, что составляет до 60% ванадилпорфиринов от их потенциального содержания в нефти. Проведено исследование по влиянию содержания ванадия в асфальтенах высоковязких нефтей Татарстана на их структурную организацию [15]. Показано, что в структуре асфальтенов с относительно низким содержанием ванадия (менее 0,1 мас.%), имеются крупные полиароматические фрагменты, свободные углеродные радикалы которых склонны к рекомбинации при осаждении. Асфальтены, обогащенные ванадием (более 0,3 мас.%) имеют объемную рыхлую структуру с полиароматическими фрагментами во внутренней центральной части

Исследование высоковязких нефтей из отложений карбона (более 30 нефтей) методом диэлектрической спектроскопии проведено с целью оценки влияния концентрации ванадия на межмолекулярные взаимодействия и ассоциатобразование при изменении температуры. В качестве характеристики, учитывающей концентрации в нефтях общего ванадия и асфальтенов принято их отношение (V/A). При изучении диэлектрических свойств установлено, что аномальная способность к ассоциированию таких нефтей при повышении температуры имеет различный характер.

По характеру диэлектрических спектров и динамике изменения диэлектрических параметров τ_1 , ε_s высоковязкие нефти были распределены по группам (табл.1).

Таблица 1

Характеристики высоковязких нефтей месторождений Татарстана из отложений карбона по группам

№ группы	Относительное содержание образцов в группе	Содержание, масс.%		V/A *10 ³	E _a , КДж/моль
		Асфальтены (А)	Ванадий (V)		
1	12%	(0,4-5)	(0,0071-0,02)	(1,54-1,9)	(16-25)
2	32%	(6,4-13,6)	(0,022-0,048)	(1,92-3,77)	(45-108)
3	29%	(5,5-6,6)	(0,02-0,028)	(4,0-4,8)	(40-68)
4	27%	(6,8-16,6)	(0,048-0,08)	>4.2	-----

Первая группа представлена наиболее легкими нефтями Алексеевского месторождения с относительно низким содержанием высокомолекулярных компонентов.

Процесс ассоциации для нефтей данной группы происходит импульсивно в области температур 36-50⁰С, что видно (рис.4а,5а) по характеру увеличения времени релаксации τ_1 наиболее объемной части дисперсной фазы и статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , отвечающей за общую полярность системы. Образование больших агрегатов асфальтенов происходит в случае «десорбции» молекул смол с поверхности асфальтенов. Изменение степени сольватации, по мнению авторов работ [16,17], связано с фазовым переходом в молекулярной системе асфальтены-смолы по двум возможным механизмам:

- а) в результате фазового перехода I рода между плотно упакованными и слабо связанными структурами в адсорбированных слоях смол;
- б) при изменении поверхностной энергии асфальтенов в результате фазового перехода в их внутренней молекулярной структуре.

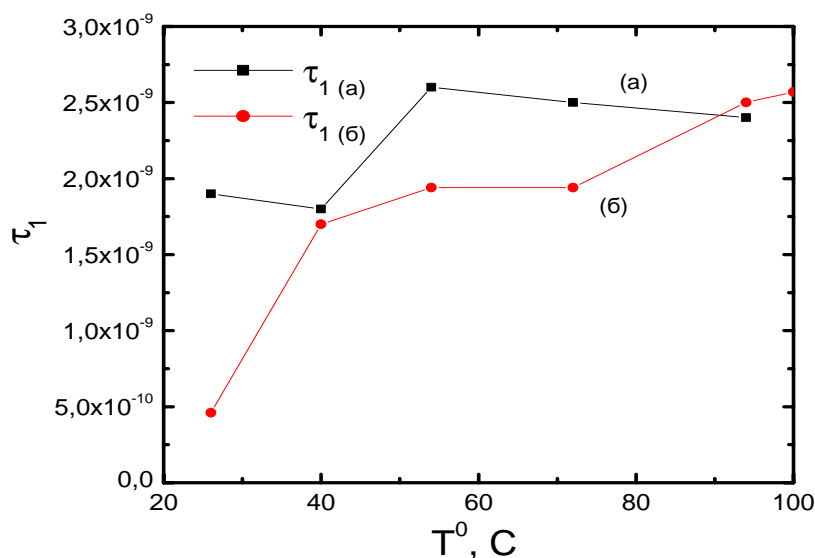


Рис.4 Температурные зависимости времен релаксации для нефтей: а) Подгорное месторождение, скв. №25, б) Северное месторождение, скв. №3186;

По измеренным значениям τ_1 для различных температур проведена оценка энергии активации релаксационного процесса.

Энергия активации образования или разрушения агломератов дисперсной фазы для всех исследуемых нефтей (таб.1) изменяется от 18 до 108 КДж/моль и соответствует межмолекулярным взаимодействиям радикалов и π -электронов полиароматических углеводородных молекул, классифицируемых Ф.Г.Унгером как резонансные парные взаимодействия парамагнитных молекул с диамагнитными [18].

Энергия активации релаксационного процесса для нефтей первой группы характеризуется самыми низкими значениями. Такое поведение нефтей можно объяснить низкой слабой внутримолекулярной связью в асфальтенах с низкой концентрацией ванадийсодержащих структур.

Аналогичные процессы ассоциации при повышении температуры, характеризующиеся повышением времени релаксации τ_1 , (рис.4б), отмечены и для нефтей второй и третьей групп (Северное месторождение).

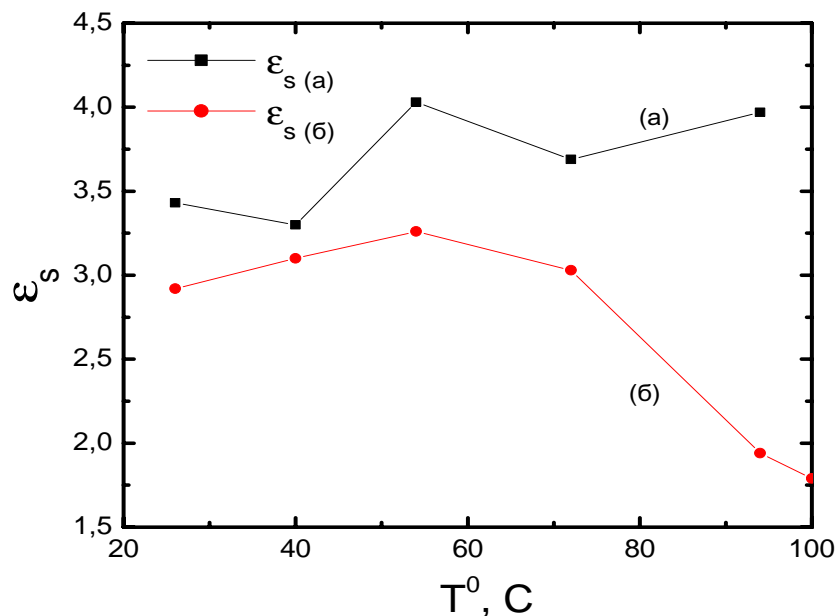


Рис.5 Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости для нефтей: а) Подгорное месторождение, скв.№25, б) Северного месторождения, скв.№3186;

Однако, зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_s от температуры для нефтей второй группы (рис.5б) носит экстремальный характер. Наблюдается монотонный рост ϵ_s до 50°C , а далее до 100°C - уменьшение. Снижение общей полярности системы может быть обусловлено за счет структурирования молекул асфальтенов в агрегаты, преимущественно сферической формы. Состав дисперсной фазы нефтей второй группы отличается самым высоким содержанием асфальтенов при средних значениях содержания ванадия. Повышение значения отношения V/A при заметно меньшем содержании асфальтенов в нефтях третьей группы приводит к образованию ассоциатов с более высокой диэлектрической проницаемостью, более «рыхлой» структурой и нарушенной сферичностью.

Анализ диэлектрических параметров нефтей четвертой группы (Северного, Летнего месторождений) характеризующихся самыми высокими значениями содержания асфальтенов и ванадия (табл.1), свидетельствует о наличии объемных структур дисперсной фазы с неизменным временем релаксации τ_1 во всем исследованном интервале температур. Вероятно, высокая концентрация ванадия (который в основном присутствует в виде парамагнитных ионов VO^{2+}), в том

числе в составе асфальтовых ассоциатов, обуславливает невозможность фазового перехода, ответственного за изменение степени их сольватации.

Выводы

Таким образом, исследование нефтей различного состава методом диэлектрической спектроскопии позволило выявить отличительные особенности процессов ассоциатобразования дисперсной фазы при изменении температуры. Установлен различный отклик структурных образований с участием кристаллов парафинов и агрегатов смолисто-асфальтовых компонентов с разной концентрацией ванадийсодержащих соединений на изменение температуры. Полученные данные обосновывают рекомендации по использованию дифференциальных оптимальных условий внешнего воздействия (температура, физическое воздействие, химреагенты) для нефтей с различной структурной организацией в технологических процессах нефтеизвлечения, транспорта и переработки.

Литература

1. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем.-М.: «Техника», 2000 – 336с.
2. Ратов А.Н. Российский химический журнал. 1995, т.39, №5, с.106
3. Муслимов Р.Х. Современные методы управления разработкой нефтяных месторождений с применением заводнения. Казань: Изд-во Казанского университета, 2002 – 596с.
4. Сафиева Р.З. Физико химия нефти. М.: Химия, 1998 - 448с.
5. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы М.:Химия, 1990 -226с.
6. Поберий А.Ю., Карманова Л.П. // Сб. научн. тр. «Проблемы химии нефти» Новосибирск, изд-во «Наука» СО, 1992, с.305-309.
7. Челидзе Т.Л., Дервянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Изд-во «Наукова думка», 1977.
8. Ахатов Я.Ю.. Диэлектрические параметры чистых жидкостей: Справочник.-М.: Изд-во МАИ, 1999.
9. Фельдман Ю.Д., Зуев Ю.Ф., Валитов В.М. Временная спектроскопия диэлектриков ПТЭ, №3, 1979.
10. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери.- М.1960.
11. Юсупова Т.Н., Барская Е.Е., Фосс Т.Р. и др.// Сб. тр. конф. «Химия нефти и газа» 22-26 сентября, 2003г., Томск. Изд-во ин-та оптики и спектроскопии, с.87-90.
12. Jimmy S. Hwang, M.O. Hamad Al-Turabi.// Energy and Fuels.-2000.V.14.-P. 179-183.

13. Галимов Р.А., Кривоножкина Л.Б., Романов Г.В. Нефтехимия 1990 т.30 №2 с.170-174.
14. Erdman J.G., Ramsey V.G., Hansjn W.S.// Science. Washington. V.123.-P.502.
15. Тагирзянов М.И., Якубов М.Р., Морозов А.И., Галимов Р.А.// Научн.-техн. Журнал «Интервал», №12, 2003.- С.26-30.
16. Wong G.K., Yen T.F.-J.Petroleum Science and Engineering, 2000,v.28,pp.55-64.
17. Evdokimov I.N., Eliseev D.Yu.-Jornal of Petroleum Science and Engineering, 2001, v.30, № 3-4, p.199-211.
18. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химия нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск, Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995.-192с.