

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

УДК 537.226

Д.В. Сараев<sup>1</sup>, И.В. Лунёв<sup>1</sup>, Т.Н. Юсупова<sup>2</sup>, М.И. Тагирзянов<sup>2</sup>,  
М.Р. Якубов<sup>2</sup>, Ю.А. Гусев<sup>1</sup>, Г.В. Романов<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Казанский государственный университет,

<sup>2</sup>Институт 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].

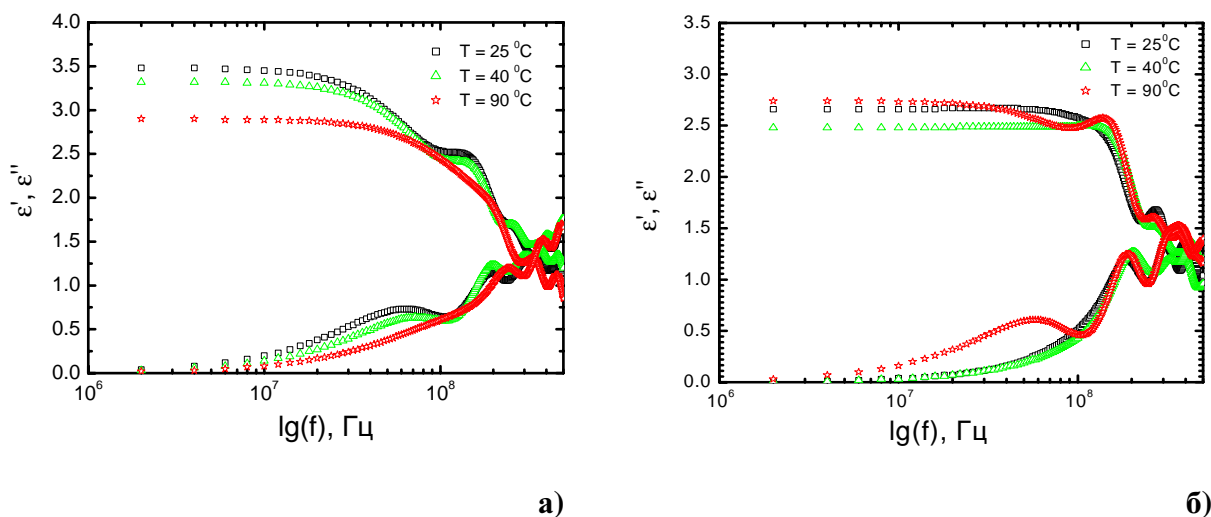
Целью данной работы является выявление особенностей структуры нефтей различного состава и рассмотрение динамики ее переформирования под воздействием температуры методами диэлектрической спектроскопии.

### **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  $20^{\circ}\text{C}$  до  $105^{\circ}\text{C}$ . 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  $\epsilon'$  и мнимой составляющих  $\epsilon''$  комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  от частоты  $f$  наложенного электрического поля импульсов. Погрешность определения диэлектрических параметров для  $\epsilon'$  составляет 3 %, для  $\epsilon''$  – 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  $\tau_1$  свидетельствует о наличии в системе крупных частиц и комплексов.

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

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

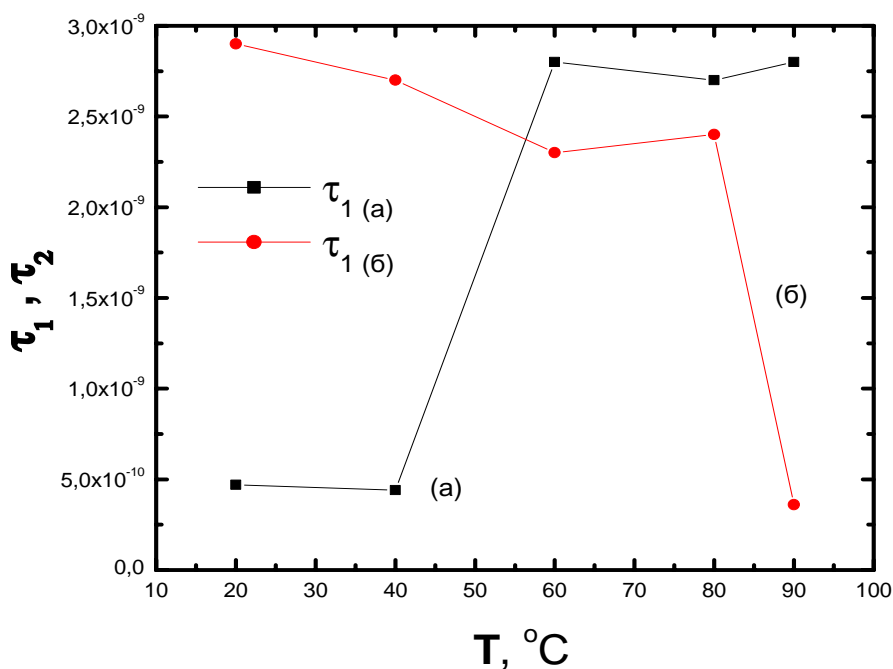
где  $0 < \beta < 1$ .

Фактор  $\beta$  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  $40^{\circ}\text{C}$ ). 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).

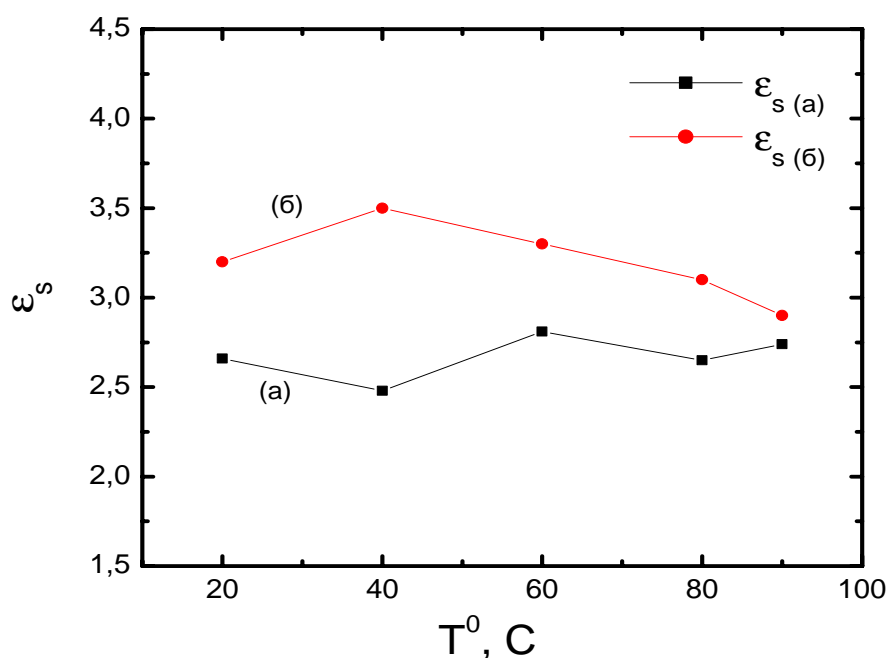


**Рис.2** Температурные зависимости времен релаксации для нефтей: а) Абдрахмановская площадь, скв. №13948, б) Абдрахмановская площадь, скв.№714д;

Спад времени релаксации  $\tau_1$  (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 40<sup>0</sup>С. Результатом такого распада является переход системы в мелкодисперсное состояние при более высоких температурах.

Динамика поведения времени релаксации  $\tau_1$  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 40<sup>0</sup>С.

Таким образом, при температурах выше 40<sup>0</sup>С 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  $\epsilon_s$  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  $\tau_1$ ,  $\varepsilon_s$  высоковязкие нефти были распределены по группам (табл.1).

Таблица 1

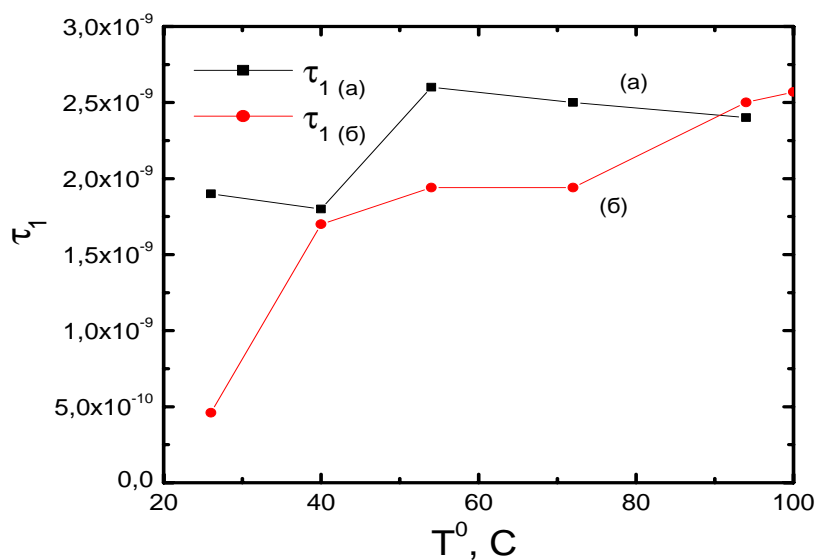
Характеристики высоковязких нефтей месторождений Татарстана из отложений карбона по группам

№ группы	Относительное содержание образцов в группе	Содержание, масс.%		V/A *10 <sup>3</sup>	E <sub>a</sub> , 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 36-50<sup>0</sup>С, что видно (рис.4а,5а) по характеру увеличения времени релаксации  $\tau_1$  наиболее объемной части дисперсной фазы и статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$ , 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  $\tau_1$  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  $\pi$ -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  $\tau_1$ , (рис.4б), отмечены и для нефтей второй и третьей групп (Северное месторождение).

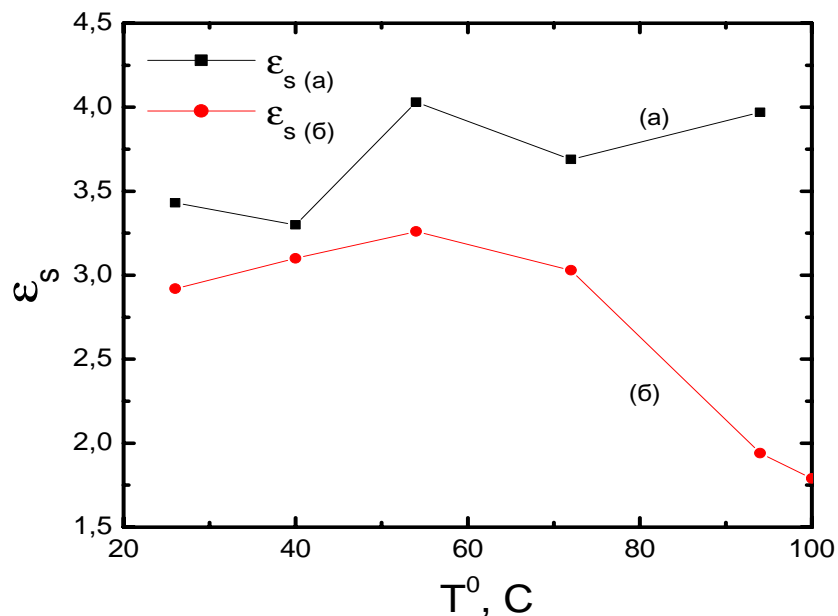


Рис.5 Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости для нефтей: а) Подгорное месторождение, скв.№25, б) Северного месторождения, скв.№3186;

Однако, зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$  от температуры для нефтей второй группы (рис.5б) носит экстремальный характер. Наблюдается монотонный рост  $\epsilon_s$  до  $50^0C$ , а далее до  $100^0C$  - 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  $\tau_1$  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.