

О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А. А. Злобин, И. Р. Юшков

Пермский государственный технический университет

В процессе проведенных исследований показано, что энергия активации является достаточно чувствительным и точным молекулярным параметром, отражающим текущую структуру НДС. Установлено, что изменение содержания асфальтенов в нефтях сопровождается фазами нелинейного снижения и роста энергии активации, которые можно описать уравнением колебаний.

Данная работа является второй частью статьи [1], посвященной анализу НДС методом ЯМР. Ранее было установлено, что реальные нефти дифференцируются по энергии активации на две структурные группы, отличающиеся характером сил межмолекулярного взаимодействия внутри частиц ССЕ.

Для объяснения наблюдаемых структурных групп были поставлены дополнительные эксперименты на нефтяных системах с искусственной добавкой активных полярных компонентов – смолистоасфальтеновых веществ (САВ). Выделение асфальтенов из нефти проводилось по методике при 40-кратном разбавлении нефти гексаном или петролейным эфиром, а смолы осаждались с использованием комплексообразователя тетрахлорида титана (по данным к.х.н. Р. М. Кисловца).

В пробу маловязкой ($\mu_n = 4,4$ мПа·с; $C_{асф} = 0,92$ %; $C_{смол} = 9,58$ %, $C_{пар} = 3,13$ %; $C_{аромат} = 15,66$ %) нефти Уньвинского месторождения (I структурная группа) в одном случае добавили 2,6 % асфальтенов, а в другую соответственно 8,6 % смол. Для этих двух проб были проведены температурные ЯМР-исследования и определена энергия активации подвижной и связанной фаз молекул УВ. В табл. 1 сведены данные о влиянии добавок САВ на релаксационные и структурные параметры системы.

**Сравнение времен релаксации,
объемного коэффициента и энергии активации после добавки
в нефть САВ (Уньвинское м-е, скв. 81, С_{2в})**

№ п/п	Проба нефти	Времена протонной релаксации фаз УВ, мс		Объемный коэффициент упаковки K_y , ед.	Энергия активации, кДж/моль	
		подвижной, T_{1a}	связанной, $T_{1в}$		$E_a(1)$	$E_a(2)$
1	Исходная нефть	1500	357	1,20	14,29	17,37
2	С добавкой асфальтенов 2,6 %	870	220	1,10	18,20	19,07
3	С добавкой смол 8,6 %	162	48	1,00	20,07	14,13

Анализ показывает, что активные неуглеводородные соединения во всех случаях изменяют исходную структуру НДС.

Так, увеличение содержания асфальтенов, которые чаще всего являются твердым ядром ССЕ, стимулирует резкий, на 10–30 % отн., рост и сближение энергии активации подвижной и связанной фаз молекул УВ, но при этом условие центрального потенциального поля $E_a(2) > E_a(1)$ сохраняется как в исходной нефти.

Более интересные результаты получены при внесении в нефть силикагелиевых смол, которые (см. табл. 1) уже приводят к качественной перестройке системы: энергия активации подвижной фазы резко увеличивается в 1,4 раза по сравнению с исходной, а связанной, наоборот, уменьшается в 1,2 раза. Но самое главное, что в НДС устанавливается новое предельное граничное условие $E_a(1) > E_a(2)$, которое, как было рассмотрено в работе [1], характерно для II аномальной структурной группы нефтей. Влияние смол также проявляется в резком (7,4–9,3 раза) сокращении времен релаксации $T_{1a,в}$ обеих фаз молекул. Но это вполне может происходить за счет неполного связывания смол частицами асфальтенов и растворения смол в объемной дисперсионной среде жидких углеводородов. Смолы отличаются высоким содержанием парамагнитных центров, обусловленных нескомпенсированными спинами электронов, которые очень сильно закорачивают видимые времена ядерно-магнитной релаксации, не связанные с реальной подвижностью молекул.

Таким образом, избыток молекул «свободных» смол в нефти, неадсорбированных на поверхности ядра ССЕ, создает дополнительные, по сравнению с исходными, конкурирующие центры адсорбции, способствующие изменению баланса сил ММВ в сторону снижения потенциальной энергии водородных связей у ядра и усиления энергии в периферийной области частиц ССЕ.

Отсюда можно констатировать, что II структурная группа нефтей связана со специфическим влиянием избытка смолоподобных веществ (во II группе по компонентному составу действительно больше смол и серы на 18,9%) и более низким молекулярным весом дисперсионной фазы.

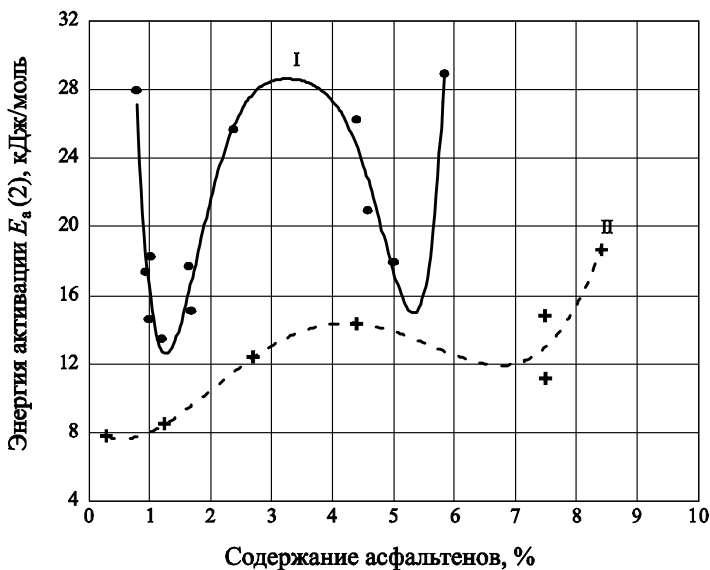


Рис. 1. Зависимость энергии активации $E_a(2)$ связанной фазы молекул УВ от содержания асфальтенов: I, II – структурные группы

Эксперименты с добавкой смолисто-асфальтеновых веществ в сырую нефть показали, что исходная структура НДС может перестраиваться в результате внешних воздействий, причем кардинальным образом. В связи с этим встает вопрос о механизме структурной перестройки. Для этого рассмотрим закономерности изменения энергии активации при изменении содержания активных компонентов (САВ) в реальных нефтях. На рис. 1 приведены полученные графики связи

энергии активации $E_a(2)$ и содержания асфальтенов. Во-первых, все зависимости носят нелинейный характер. Во-вторых, впервые наблюдается четко выраженная периодичность возрастания и убывания активационного параметра, свойственная для обеих структурных групп нефтей.

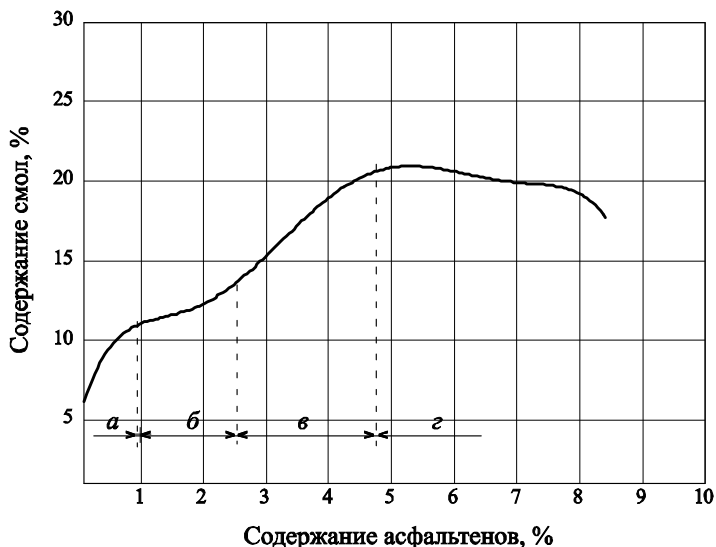


Рис. 2. Взаимосвязь содержания смол и асфальтенов в нефтях Пермского края: *а, б, в, г* – фазы структурообразования

Рассмотрим более подробно динамику изменения энергии активации. Характер изменения E_a в каждой структурной группе свой. В частности, в первой группе видимый период колебаний в 1,5 раза меньше, чем во второй группе, но амплитуда, наоборот, имеет существенно больший абсолютный размах. Экстремальные состояния с минимумом и максимумом энергии активации системы наблюдаются при содержании асфальтенов в I группе в точках с абсциссами 1,1 %, 3 %, и 5 % и соответственно во II группе – 1 %, 4 % и 7 %. Этот набор граничных значений подчиняется общей закономерности: экстремальные энергетические состояния НДС реализуются по закону возрастающей арифметической прогрессии: для I группы разность прогрессии составляет примерно 2 %, для II – соответственно 3 %. Указанное свойство можно аналитически описать эмпирическим уравнением относительно содержания S асфальтенов в нефти:

$$C_n = C_1 + \alpha(n-1), \quad (1)$$

где $n = 1, 2, 3$ – номер экстремума; C_1 – содержание асфальтенов в первом экстремуме ($\sim 1,1\%$), α – коэффициент прироста (2% или 3%).

В общем случае полученные на рис. 1 нелинейные зависимости хорошо аппроксимируются полиномиальным уравнением вида

$$E_a = \sum_{n=0}^q a_n C_{\text{асф}}^n, \quad (2)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots, q$; a_n – коэффициенты полинома; $C_{\text{асф}}$ – содержание асфальтенов, мас.%. В табл. 2 приведены расчетные полиномиальные коэффициенты уравнения (2).

В целом по динамике изменения энергии активации нефти I структурной группы можно охарактеризовать как НДС с высокоактивным ядром ССЕ, а II группы, напротив, со слабоактивным ядром. Изменение энергии активации и появление особых экстремальных точек отражает сложную и неоднозначную картину структурообразования в нефтяных дисперсных системах по мере увеличения объемного содержания активных центров адсорбции. При этом отдельные участки периодического снижения и роста E_a соответствуют определенным фазам процесса изменения микроструктуры сложных структурных единиц НДС.

Таблица 2

**Полиномиальные коэффициенты уравнения связи
энергии активации и содержания асфальтенов
в нефтях Пермского края**

Группа	Энергия, кДж/моль	Коэффициенты полинома						
		a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
I	$E_a(1)$	87,3479	-162,005	125,091	-43,1805	7,32997	-0,598177	0,019001
	$E_a(2)$	213,983	-489,230	452,704	-205,178	49,6458	-6,16759	0,308757
II	$E_a(1)$	14,0996	-7,76927	5,33488	-1,06116	0,06516	–	–
	$E_a(2)$	8,37239	-2,90981	3,22336	-0,717837	0,04677	–	–

Такой вывод следует из сопоставления зависимостей на рис. 1 и 2. На рис. 2 построен усредненный график, характеризующий взаимосвязь содержания смол и асфальтенов на примере 52 проб поверхностных нефтей Пермского края. Статистический ряд анализировался методом построения полиномиальных моделей (степень полинома не ниже $n = 9$), чувствительных к наличию нелинейных участков и особых точек на экспериментальной зависимости. Из рисунка видно, что на графике имеется несколько характерных точек перегиба, отсекающих участки с различными углами наклона (скоростью роста $dC_{см}/dC_{асф}$). Интервалы между этими точками соответственно обозначены как a , b , $в$, $г$. Сравнение местоположения выделенных интервалов на рис. 2 и точек перегиба $E_a(2)$ на рис. 1 (для 1-й структурной группы) показывает, что в качественном плане они совпадают.

Исходя из этого можно предположить, что фазы периодического снижения и роста активационного параметра E_a коррелируют с процессами внутренней структурной перестройки нефтяных дисперсных систем. В первую очередь эти процессы связаны с изменением степени дисперсности асфальтенов в нефтях и толщиной адсорбционно-сольватного слоя. Дело в том, что твердые частицы асфальтенов, имеющие трехмерную слоисто-столбчатую структуру из конденсированных полициклических ароматических пластин [2], обладают большим электрическим зарядом и за счет этого склонны к образованию в нефти ассоциатов размером от долей нм до сотен мкм. Степень дисперсности асфальтенов существенно зависит от состава дисперсионной среды – углеводородов и смолистых веществ. Смолы по генетическим признакам (элементному составу, молекулярной структуре, близости углеродного скелета) являются строительными «блоками» нефтяных асфальтенов и выполняют роль связующего и стабилизирующего звена между твердым полициклоконденсированным ядром и жидкими углеводородами. Это объясняется хорошей растворимостью смолистых веществ в жидких углеводородах (низкокипящих алканах) и нерастворимостью в них асфальтенов. В отсутствие смол асфальтены быстро коагулируют в крупные ассоциаты и выделяются из раствора в виде объемной твердой фазы. Смолы и ароматические углеводороды в нефтях образуют вокруг асфальтеновой частицы упругий адсорбционно-сольватный слой конечной толщины.

Чем больше смол в нефти, тем в большей степени должно быть экранировано и «нейтрализовано» центральное ядро ССЕ, и, соответственно, должен снижаться потенциал связи углеводородов, окружающих частицу ССЕ. Именно такому первому структурному состоянию –

отвечает фаза *a* графика на рис. 2 – с содержанием асфальтенов от 0 % до 1 %. На начальном участке наблюдается быстрый рост содержания смол в нефтях от 7 % до 12 % и более слабый прирост асфальтенов. Градиент $dC_{см}/dC_{асф}$ большой и равен 5,1 ед. В геометрической интерпретации это соответствует росту отношения величины h/r частиц ССЕ и увеличению степени дисперсности асфальтенов. На рис. 1 этот фазовый процесс сопровождается монотонным снижением энергии активации фаз $E_a(2)$ с 28 до 13 кДж/моль.

В свою очередь, вторая фаза *b* с содержанием асфальтенов от 1 % до 2,5 % на рис. 2 соответствует локальной стабилизации в нефтях содержания смолистых веществ (близкий к горизонтальному участок графика). Здесь расчетный градиент $dC_{см}/dC_{асф}$ мал и равен 1,3 ед. Асфальтенов в нефтях становится все больше по массе, и это способствует, с одной стороны, увеличению радиуса твердого ядра, а с другой – уменьшению эффективной толщины h сольватного слоя, ведущей при разрыве оболочки к образованию ассоциатов из частиц асфальтенов. Ослабление эффекта экранировки должно приводить к возрастанию потенциала ММВ углеводородов, что хорошо подтверждается увеличением энергии активации на рис. 1 от 13 до 30 кДж/моль.

По аналогии с этим, третья фаза *b* с содержанием асфальтенов от 2,5 % до 4,5 % описывает повторную экранировку ядер после критического состояния ССЕ (роста и диспергирования асфальтенов) все возрастающим по толщине адсорбционно-сольватным слоем. На рис. 2 средний градиент $dC_{см}/dC_{асф}$ возрастает уже до 7 ед., а энергия соответственно снижается с 30 до 18 кДж/моль.

Четвертая фаза *c* с содержанием асфальтенов от 4,5 до 8 % характеризует частичную деструкцию сольватного слоя: количество смол в нефти уже слишком мало, чтобы обеспечить равномерное покрытие каждой частицы асфальтенов прочной сольватной оболочкой. Градиент $dC_{см}/dC_{асф}$ снижается здесь до 0,93 ед., а энергия связи резко увеличивается с 18 до 29 кДж/моль.

Таким образом, установленный колебательный характер энергии активации НДС есть результат динамического равновесия сил ММВ в системе с большим числом изменяющихся и взаимосвязанных параметров. Анализ динамики изменения системы позволяет выделить наиболее устойчивые состояния, в которых энергия связи характеризуется минимальным пороговым уровнем. По шкале асфальтенов это точки с содержанием в 1,3 % и 5 % для I группы.

В процессе проведенных исследований показано, что энергия активации является достаточно чувствительным и точным молекулярным параметром, отражающим текущую структуру НДС с учетом активности ядра ССЕ и объемной упаковки молекул углеводородов вокруг активного центра адсорбции. Установлено, что изменение содержания асфальтенов в нефтях сопровождается фазами нелинейного снижения и роста энергии активации, которые можно описать уравнением колебаний.

Практическая ценность работы состоит в том, что появляется реальная возможность регулировки интенсивности внешних полевых воздействий на нефти с целью получения необходимой стабильной структуры НДС.

Список литературы

1. Злобин А. А. Изучение структуры нефтяных дисперсных систем / А. А. Злобин, И. Р. Юшков. – Нефтегазовое и горное дело: сб. науч. тр. – Вып. 8 (в печати).
2. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 270 с.