

Казанский Федеральный Университет
Кафедра технологии нефти, газа и углеродных
материалов

Kazan Federal University
Department of oil & gas technology and carbon
materials

Исследование нефтяных остатков и продуктов их переработки
импульсным методом ЯМР-спектроскопии

Investigation of oil residues and products of their processing by
pulsed Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

Фазлыева Элина Маратовна, Fazlyeva Elina Maratovna ¹

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim
Feyzrakhmanovich ²

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ³

магистрант группы 03-218 кафедры технологии нефти, газа и
углеродных материалов ¹

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов,
профессор, доктор технических наук ²

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и
углеродных материалов, Член Экспертного совета Российского газового
общества (РГО), и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная
РГО, профессор РАЕ ³

E-mail: ElinMFazlyeva@stud.kpfu.ru, Alim.Kemalov@mail.ru, kemalov@mail.ru

Аннотация: В настоящее время сложно указать такую область естественных наук, где бы в той или иной степени не использовался импульсный ЯМР. В данной работе представлены особенности применения метода ЯМР для исследования нефтяных дисперсных систем. Импульсный метод ЯМР все шире находит свое применение в экспресс-анализах нефтей и остаточных фракций. Исследователями было проведено множество экспериментов в области ЯМР-спектроскопии, некоторые

результаты которых приведены в данной статье. Методом импульсной низкочастотной ЯМР-релаксации исследованы 6 полимерно-гудроновых вяжущих образцов путем смешения с полимерами в соотношении 1:1. В качестве полимерного материала использован бутадиен-стирольный термоэластопласт марки DST-40. Произведен сравнительный анализ результатов исследования чистого и модифицированных гудронов с концентрацией полимера, % по массе: 2, 4, 6, 8 и 10. ЯМР-измерения проводились на ЯМР-анализаторе «Спин Трэк» с частотой $1H$ резонанса 30 МГц. Регистрация временных зависимостей намагниченности производилась методом спада свободной индукции сигнала, использующим импульсную последовательность, состоящую из одного 90-градусного импульса.

Abstract: Currently, it is difficult to specify a field of natural sciences where pulsed NMR is not used to one degree or another. This paper presents the features of the application of the NMR method for the study of petroleum dispersed systems. The pulsed NMR method is increasingly being used in rapid analyses of oils and residual fractions. Researchers have conducted many experiments in the field of NMR spectroscopy, some of the results of which are presented in this article. 6 polymer-tar binder samples were studied by pulsed low-frequency NMR relaxation by mixing with polymers in a ratio of 1:1. Styrene butadiene thermoplastic elastomer of the DST-40 brand was used as a polymer material. A comparative analysis of the results of the study of pure and modified tar with a polymer concentration, % by weight: 2, 4, 6, 8 and 10. NMR measurements were carried out on a Spin Track NMR analyzer with a $1H$ resonance frequency of 30 MHz. The time dependence of the magnetization was recorded by the method of free induction decay of the signal using a pulse sequence consisting of a single 90-degree pulse.

Ключевые слова: тяжелые нефти, импульсная ЯМР-спектроскопия, спад свободной индукции, гудрон, полимеры, нефтяные остатки.

Key words: heavy oils, pulsed NMR-spectroscopy, free induction decay, tar, polymers, oil residues.

Введение (Introduction)

В настоящее время ЯМР-спектроскопия является важным методом изучения различных объектов в химии и нефтехимии. Одним из направлений ЯМР-спектроскопии являются структурные исследования. ЯМР позволяет определять пространственные структуры молекул [1]. ЯМР релаксация дает возможность изучать подвижность молекул и различать отдельные компоненты смесей по их подвижности. Импульсный метод ЯМР открывает широкие возможности в изучении структуры нефтяных дисперсных систем и определении их физико-химических характеристик [2].

Ядерный магнитный резонанс — резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спиновым магнитным моментом во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Под релаксацией понимают процесс перехода системы из неравновесного (возбужденного) состояния в равновесное. Этот переход происходит вследствие теплового движения структурных элементов, из которых состоит данная система.

Метод ЯМР по сравнению с другими методами изучения веществ имеет много преимуществ. Во-первых, он не разрушает изучаемый материал. Во-вторых, исследуемый образец нетрудно приготовить. В-третьих, на проведение эксперимента требуется незначительное время [3].

Тяжелая нефть – высоковязкая нефть, которая обладает повышенной плотностью, которая не может быть извлечена с месторождений привычными способами. Говоря о тяжелой нефти, чаще всего имеют в виду нефть, плотность которой свыше $92,0 \text{ кг/см}^3$, т.е. тяжелая, сверхтяжелая и природный битум.

Качественное полимерно-битумное вяжущее (ПБВ) в составе асфальтобетонного покрытия позволяет существенно снизить затраты на эксплуатацию и ремонт дорог за счет увеличения интервала пластичности, долговечности и деформационной устойчивости асфальтобетонного покрытия.

Теоретические основы ЯМР-спектроскопии (Theoretical foundations of NMR-spectroscopy)

Исследования влияния группового химического состава (ГХС) и дисперсности тяжёлых нефтяных остатков и битумных материалов началось в прошлом веке. С этими результатами мы знакомы сегодня, опираясь на работах многих учёных по всему миру и в Российской Федерации. Среди учёных, которые работали над этим вопросом, были такие выдающиеся личности, как Дж.П. Пфайффер, П.А. Ребиндер, С. Гестель, Л. Лебер, С.Р. Сергиенко, З.И. Сюняев, Г.И. Фукс и некоторые другие [4, 5, 6, 7, 8, 9]. В целом, их исследования описывают битумные материалы как сложные системы, состоящие из высокомолекулярных органических соединений, смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и других компонентов [9]. Битумы бывают либо нефтяные (полученные из нефтей различного происхождения), либо природные (извлечённые из т.н. битуминозных пород). Последние ещё называют высоковязкими нефтями из битуминозных пород или синтетическими. Природные битумы имеют органическое происхождение с первичной нефтяной основой, представляющей собой смесь углеводородов и их азотисто-кислород-, серу- и металлоорганических производных, находящихся в вязком и вязкопластическом состоянии. Любое изменение их состава и химической структуры непосредственно влияет на физико-химические свойства битумного материала. На научной основе достижений упомянутых выше выдающихся учёных-далее в РФ появились новые научные школы и центры исследований и разработок, которыми руководили такие ведущие учёные, как В.В. Фрязинов, Р.С. Ахметова, Д.А. Розенталь, Л.М. Гохман,

Б.Г. Печёный, Р.Б. Гун, А.А. Гуреев, А.Ф. Кемалов, И.Б. Грудников, А.В. Руденский, Ю.А. Кутьин, Н.Ю. Белоконь, Ю.В. Поконова, В.Г. Рябов и другие [10, 11, 12, 14]. Которые достаточно глубоко изучили структурно–механические и в целом физико-химические свойства таких нефтепродуктов, как битумы, с целью улучшения и регулирования их эксплуатационных свойств. Это, в свою очередь, способствовало совершенствованию и разработке инновационных отечественных технологий переработки нефти и производства высококачественных вяжущих. В России описание поведения сложных многокомпонентных систем, таких как нефть и продукты её переработки, было введено З.И. Сюняевым на основе работ, выполненных П.А. Ребиндером несколькими годами ранее [8, 9, 13]. Именно такой подход позволил ему разработать ряд терминов и научных концепций, хорошо известных в области нефтяной и академической инженерии. Например, такие понятия, как нефтяные дисперсные системы (НДС), сложные структурные единицы (ССЕ), физические и физико-химические процессы нефтепереработки, активирование сырья и активирующие добавки и др. [9, 14]. Эти термины, подходы и концепции, разработанные З.И. Сюняевым, по сути, представляют собой системный подход к регулированию межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов в нефтях и нефтепродуктах в ходе всех существующих нефтетехнологических процессов с целью регулирования качества сырья и нефтепродуктов, а также эффективности их проведения. Начиная с добычи и транспорта нефти и заканчивая переработкой и применением готовой продукции [10, 14]. Нефтяную дисперсную систему (НДС), состоящую из дисперсной фазы и дисперсионной среды, описывают, в зависимости от агрегатного состояния фаз, как жидкую, твёрдую или газообразную, содержащую дисперсные частицы, обычно также газообразные, жидкие или твёрдые. Модель первичной частицы дисперсной фазы называют сложной структурной единицей (ССЕ), которая представляет собой ядро (как

правило, это ассоциаты асфальтенов), окружённое сольватной оболочкой и находящееся в дисперсионной среде. ССЕ может перемещаться в дисперсионной среде под воздействием сил ММВ, потому что, благодаря сольватным оболочкам, частицы, образующие ядро, не склеиваются, как это иллюстрировано на рисунке 1. А взаимодействие между ССЕ приводит к образованию коагуляционных (обратимых) и кристаллизационных (необратимых) НДС. За рубежом А. Розингер ещё в начале 1900-ых годов предложил дисперсную структуру битумных материалов [15, 16]. Однако первое описание дисперсной структуры битумных материалов, как это не странно, приписывают Ф.Дж. Нелленштейну с 1923 года [16]. Даже с учётом того, что другой учёный, Дж. Эррера также опубликовал дискуссию по этой теме в том же году. Ф.Дж. Нелленштейн дискутировал и утверждал, что асфальтены очень близки по структуре к свободному углероду и образуют суспензию в мальтеновой фазе. Его описание структуры битума было подтверждено наблюдением эффекта Тиндаля в растворах асфальтенов, а также ультрамикроскопическим исследованием броуновского движения асфальтенов в таких растворах и отсутствием их диффузии через мембраны [16, 17].

Концепция структуры битума была усовершенствована Дж.П. Пфайффером и его командой, которые разработали принцип структуры «золя» и «геля», чтобы они могли объяснить разницу в реологических свойствах между этими двумя типами структур : «золь» и «гель» [5, 16]. Затем Гестель и его команда ввели коэффициент дисперсии системы. Этот коэффициент обычно называют индексом Гестеля, в основном описывающим нестабильность системы. Дисперсный индекс Гестеля обычно колеблется от 0,5 до 2,7 для современных дорожных битумов. Определение индекса или степени дисперсии Гестеля приведено в формуле (1) [16, 18]. Индекс нестабильности, или индекс Гестеля, показывает диспергирующую способность мальтенов к асфальтенам (степень агрегации мицелл асфальтенов в битуме). Характер, отмеченный

дисперсной структурой в гелевой форме, наблюдали для $GI > 1,2$, а общее поведение структуры типа «золя» наблюдали при $GI < 0,7$ и структура типа «гель-золя» наблюдали при GI между $0,7$ и $1,2$. Тем не менее, следует подчеркнуть, что дисперсная модель структур «геля» и «золя» была разработана Дж. П. Пфайффером, а не Гестелем, как сказано выше [6, 16].

$$\text{Индекс Гестеля (GI)} = \frac{\text{асфальтены} + \text{насыщенные компоненты}}{\text{смолы} + \text{ароматические компоненты}} \quad (1)$$

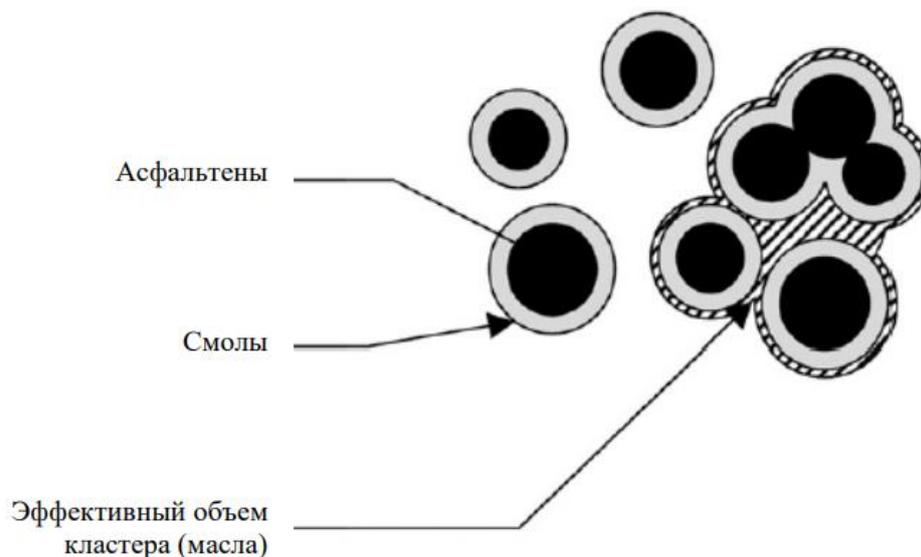


Рисунок 1. Упрощённый вид дисперсной битумной системы: мицеллы асфальтенов изображены сферическими, чтобы проиллюстрировать концепции сольватного слоя (оболочки САВ) и эффективного объёма (маслянистая дисперсионная среда) [19]

Устройство ЯМР-анализатора (NMR analyzer device)

Принцип работы ЯМР-анализатора основан на возбуждении спиновой системы исследуемого образца, находящегося в постоянном магнитном поле, подачей мощных радиоимпульсов и последующей регистрацией ЭДС, наводимой в катушке. В упрощенном варианте ЯМР-релаксометр включает электронный блок и магнитную систему с датчиком (рисунок 2). Управление экспериментами и обработка принимаемых данных осуществляется с помощью специального ПО.

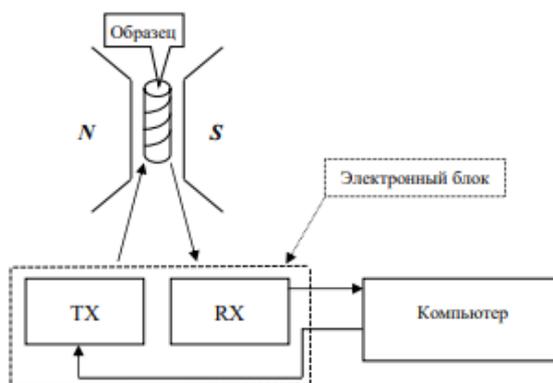


Рисунок 2. Базовая схема компонентов ЯМР-анализатора [20]

Электронный блок предназначен для генерации высокочастотных импульсов, их передаче в датчик и регистрации слабых ЯМР-сигналов с последующим усилением и фильтрацией, а также аналого-цифровым преобразованием, квадратурным детектированием и дальнейшей обработкой (аппроксимация, преобразование Фурье, получение распределения времен релаксации и многое другое). Магнитная система состоит из постоянного магнита для создания поляризующего поля B_0 и датчика (катушки), находящегося в его зазоре [21].

Материалы и методы исследования (Materials and Methods)

В работе исследованы полимерно-гудроновые вязущие образцы. Процесс смешивания гудрона ОАО «ТАНЕКО» с полимерами в соотношении 1:1 происходил при высоких температурах (160-170 °С) в течение 5 часов. В качестве полимерного материала использован бутадиен-стирольный термоэластопласт марки ДСТ-40. Модельные смеси были приготовлены с концентрацией полимера, % по отношению к гудрону: 2, 4, 6, 8 и 10.

ЯМР-исследования проводились на ЯМР-анализаторе «Спин Трэк» с частотой 1H резонанса 30 МГц. Образцы измерялись в стеклянных пробирках диаметром 10 мм и высотой 180 мм. Высота заполнения приготовленных модельных смесей не превышала 1 см, что соответствует

области однородности радиочастотного импульса ЯМР-анализатора. Пробирки с образцами перед началом измерения предварительно были термостабилизированы внутри датчика при 40°C в течение не менее 10 мин. Параметры измерений сигнала спада свободной индукции (ССИ): время парализации приемника («мертвое время») – 10 мкс, время регистрации – 1000 мкс, частота дискретизации – 1 МГц, количество накоплений – 16, период запуска – 5 с.

Результаты (Results)

Методом низкочастотной импульсной ЯМР-релаксации были проведены исследования 6 полимерно-гудроновых вязущих образцов. Модельные смеси были пронумерованы в порядке возрастания концентрации полимеров от 1 до 6.

- 1 – чистый гудрон;
- 2 – гудрон ÷ полимер 2 %
- 3 – гудрон ÷ полимер 4 %
- 4 – гудрон ÷ полимер 6 %
- 5 – гудрон ÷ полимер 8 %
- 6 – гудрон ÷ полимер 10 %

Сигналы ССИ образцов представлены на графиках 1-6.

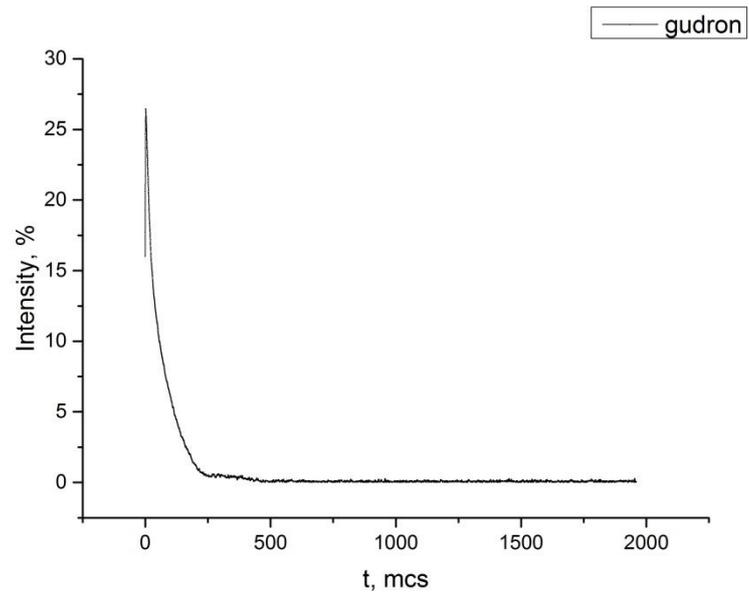


График 1. ССИ первого образца

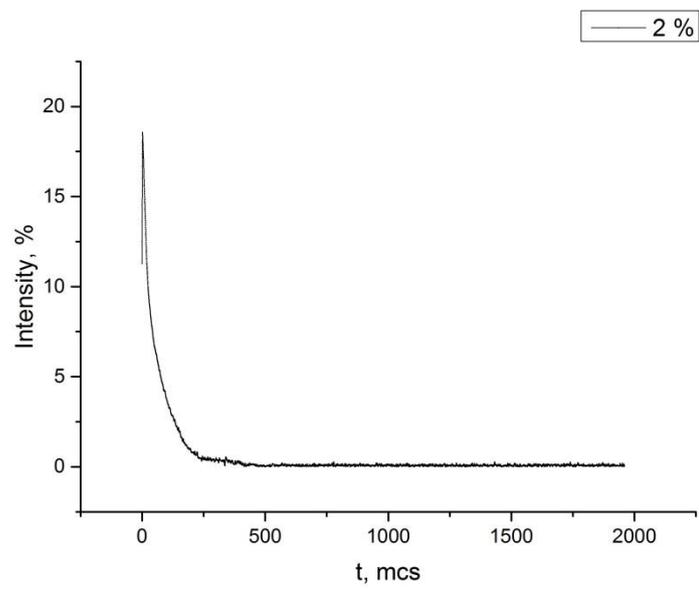


График 2. ССИ второго образца

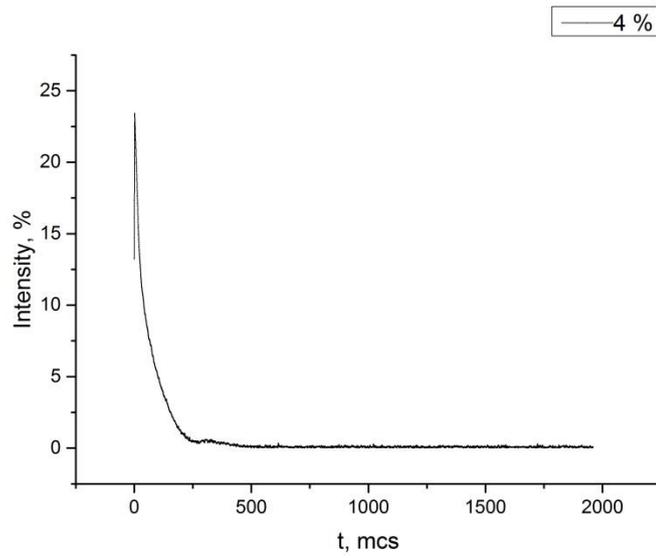


График 3. ССИ третьего образца

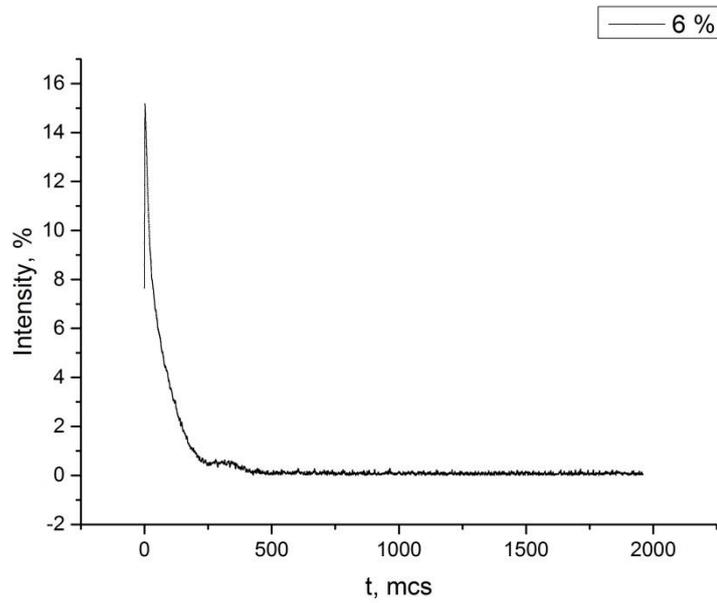


График 4. ССИ четвертого образца

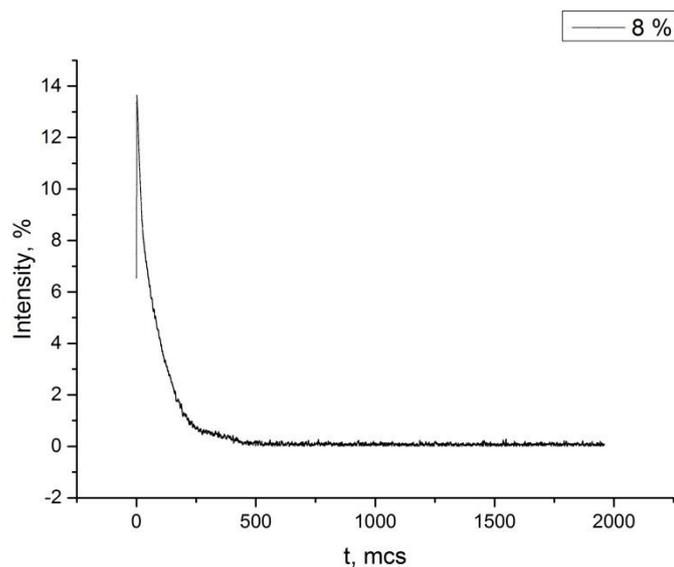


График 5. ССИ пятого образца

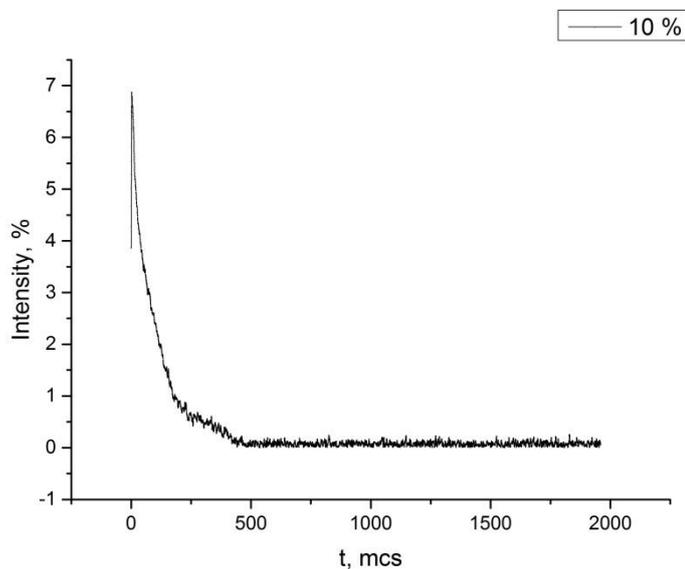


График 6. ССИ шестого образца

Из анализа релаксационных кривых ССИ видно, что уменьшение амплитуды согласуется с увеличением содержания полимера в образце.

Кривые сигналов ССИ характеризуют наличием участка с быстрым падением (до 60 мкс), который связан с присутствием твердофазного компонента, и участка с медленным падением, связанного с жидкофазным компонентом. Точные количественные оценки изменения формы ССИ были рассчитаны с использованием специально написанной программы.

Амплитуды вычисляются по формулам:

$$\text{Short content} = (\text{Short-Middle})/\text{Short}$$

$$\text{Middle content} = (\text{Middle-Long})/\text{Short}$$

$$\text{Long content} = \text{Long}/\text{Short}$$

Результаты расчетов короткой, средней и длинной амплитуд приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения амплитуд

Образец	Состав	Short	Middle	Long
1	Чистый гудрон	24.74	17.35	8.66
2	гудрон÷полимер 2 %	21.48	14.58	7.19
3	гудрон÷полимер 4 %	17.01	11.31	5.40
4	гудрон÷полимер 6 %	14.09	9.79	5.42
5	гудрон÷полимер 8 %	12.79	9.52	5.07
6	гудрон÷полимер 10 %	6.54	4.97	3.08

Из результатов ЯМР-анализа очевидно различие между амплитудами твердофазного компонента образцов ПГВ.

Были проведены измерения спин-спиновой ЯМР релаксации этих же образцов ПГВ с помощью импульсной последовательности КПМГ. Полученные релаксационные спады огибающей эхо сигналов в импульсной последовательности КПМГ в зависимости от температуры представлены на графиках 7-12.

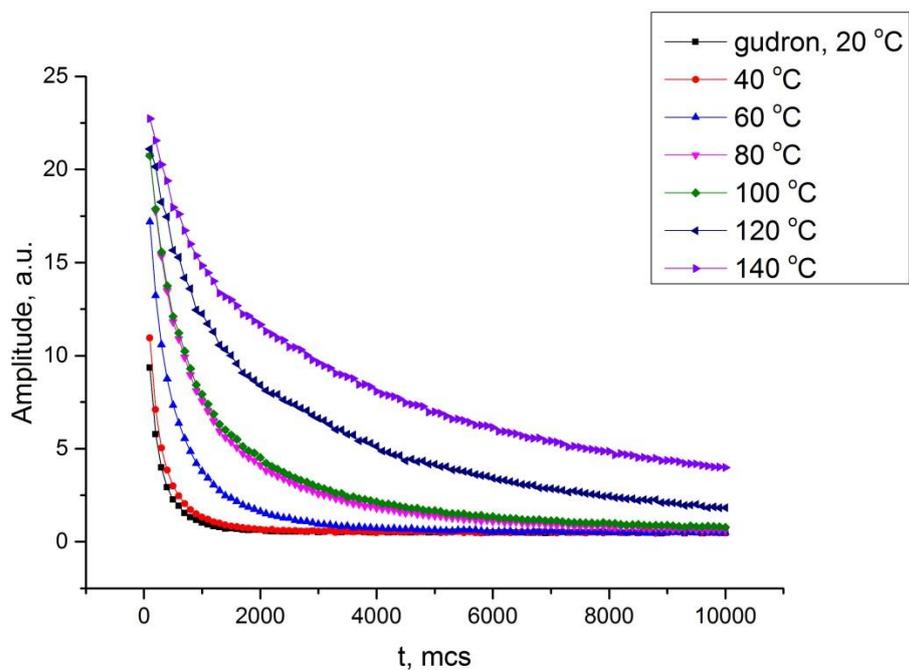


График 7. Сигнал ЯМР-релаксации в серии импульсной последовательности КПМГ первого образца

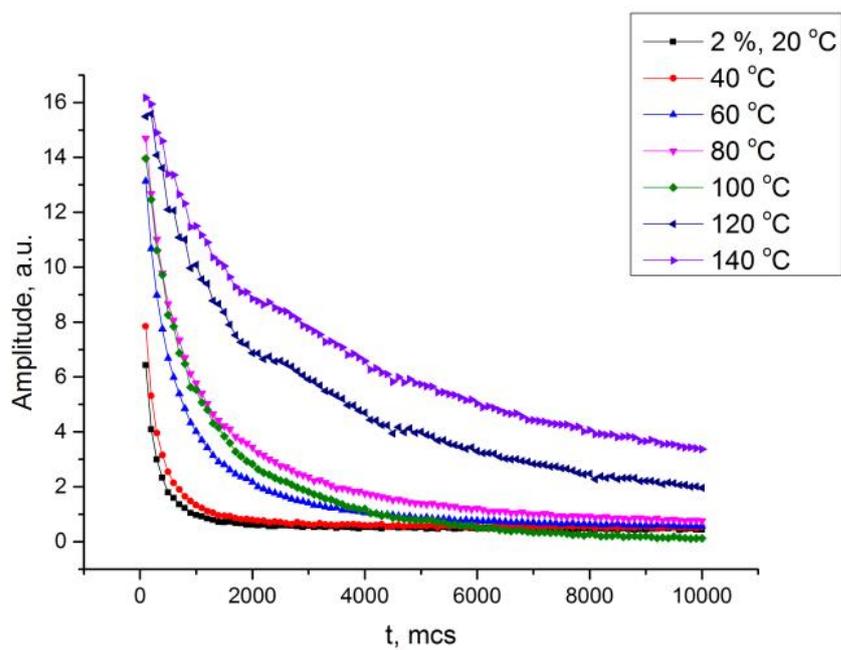


График 8. Сигнал ЯМР-релаксации в серии импульсной последовательности КПМГ второго образца

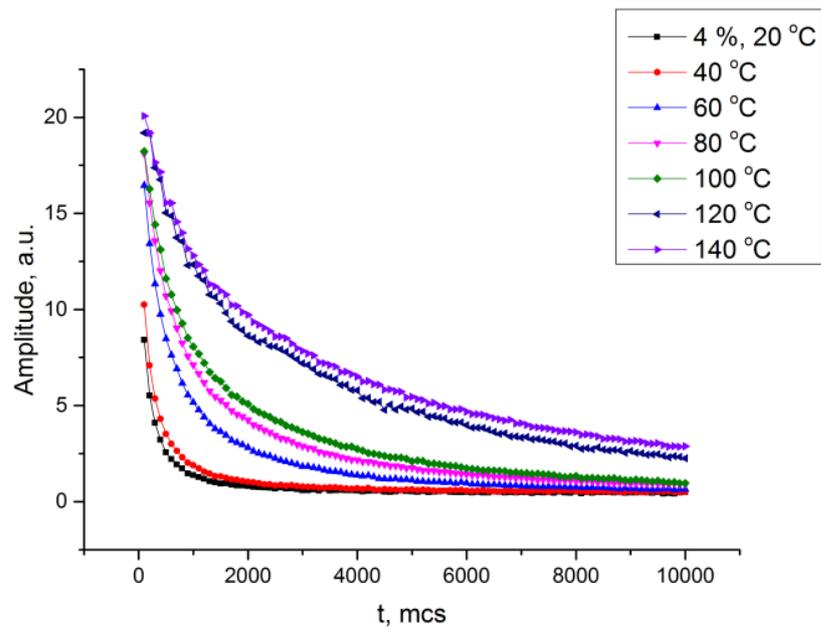


График 9. Сигнал ЯМР-релаксации в серии импульсной последовательности КПМГ третьего образца

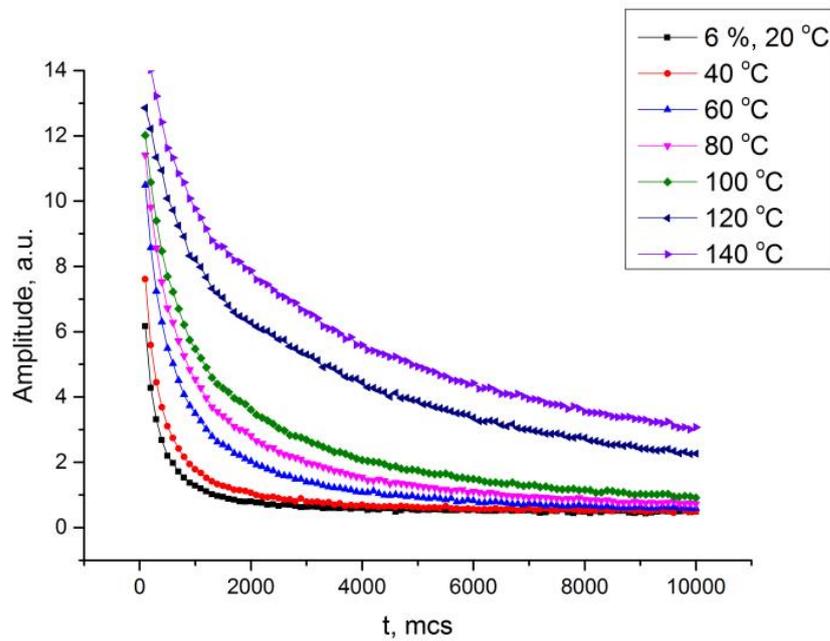


График 10. Сигнал ЯМР-релаксации в серии импульсной последовательности КПМГ четвертого образца

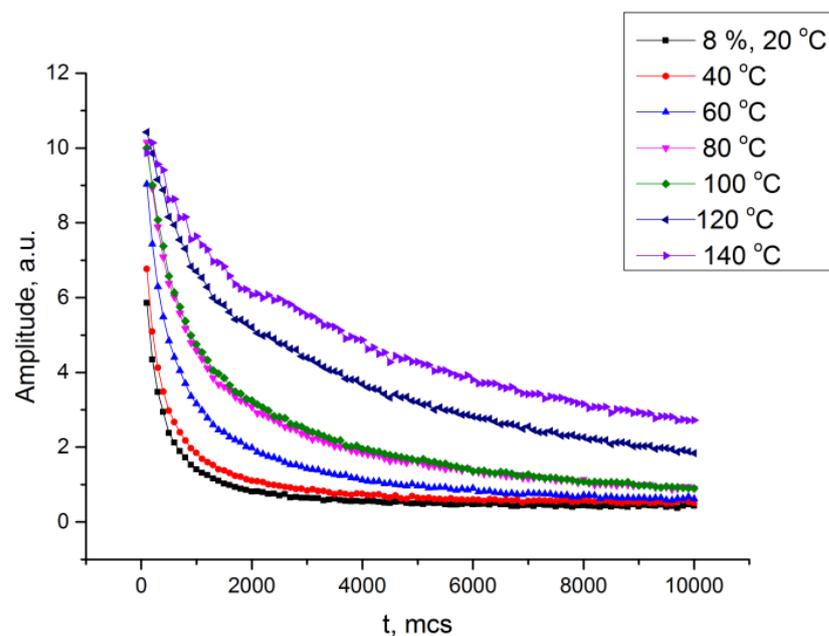


График 11. Сигнал ЯМР-релаксации в серии импульсной последовательности КПМГ пятого образца

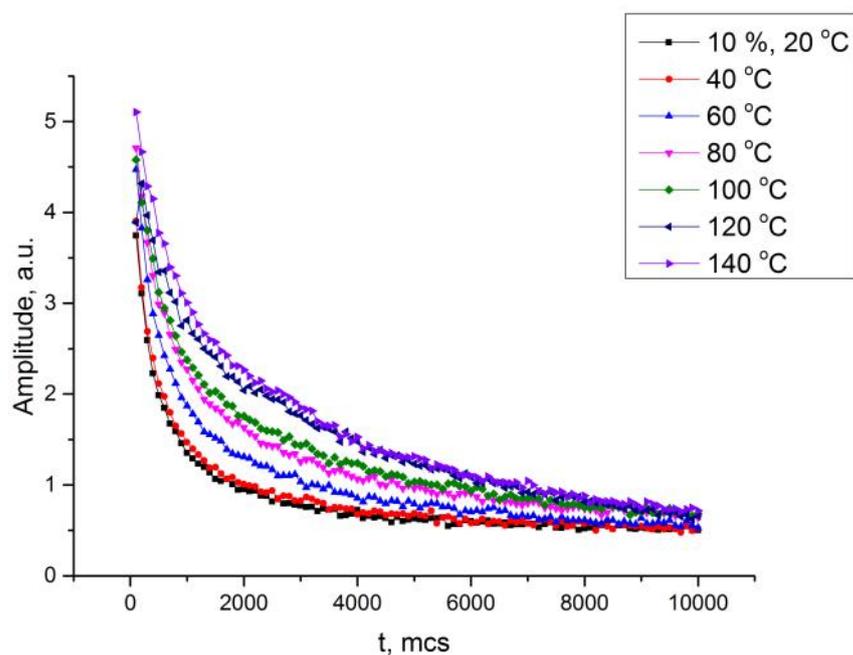


График 12. Сигнал ЯМР-релаксации в серии импульсной последовательности КПМГ шестого образца

По данным спадов релаксации КПМГ можно сделать вывод об их удлинении с увеличением содержания полимеров в гудроне.

Дискуссия (Discussion)

Сущность метода исследования заключалась в регистрации амплитудно-временных зависимостей сигналов ССИ, определении короткой, средней и длинной амплитуд. Получили такие значения, что с увеличением концентрации полимеров в битуме амплитуды становятся меньше. Убедились в том, что термопластичные полимеры способны, действительно, многократно размягчаться при нагревании и приобретать твердость при охлаждении, что в основном определяется линейным строением их молекул.

Заключение (Conclusions)

Ядерный магнитный резонанс – это физическое явление, которое используется во множестве областей человеческой деятельности от фундаментальных исследований до индустриальных приложений. На основании анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что, ЯМР позволяет получать достоверную количественную информацию о распределении атомов водорода и углерода по различным структурным фрагментам в нефтепродуктах. Для анализа тяжелых нефтей использовали метод измерения сигнала свободной индукции (ССИ) и релаксационного затухания амплитуд эхо-сигналов в импульсной последовательности Кара-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ). Для задач характеристики свойств и состава тяжелых нефтей методом ЯМР продемонстрирована высокая информативность релаксационных характеристик, извлекаемых из анализа сигнала в микросекундном диапазоне времен релаксации. Экспериментально установлено, что метод ЯМР-релаксометрии чувствителен к изменению физико-химических свойств и состава образцов нефти. Получили такие значения, что с увеличением концентрации полимеров в гудроне амплитуды становятся меньше.

Список литературы (References):

1. Иванов Б. Н. и др. Ассоциативность-как глобальная характеристика сложных жидкофазных органических процессов химической технологии. Практическое приложение // Вестник Казанского технологического университета. – 2004. – №. 1. – С. 25-40.
2. Яушев Э. А. и др. Применение метода ЯМР анализа для определения физико-химических характеристик нефтяных дисперсных систем // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 1. – С. 45-46.
3. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун.– Москва: Химия, 1973. – 432 с.
4. Сергиенко, С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С. Р. Сергиенко. – Москва: Химия, 1964. – 535 с.
5. Pfeiffer, J. P. The rheological properties of asphaltic bitumens / J. P. Pfeiffer, P. M. Van Doormaal // Journal of the Institute of Petroleum Technologists, – 1936. – Vol. 22. – P. 414–440.
6. Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach / L. Loeber, G. Muller, J. Morel, O. Sutton // Fuel, – 1998. – Vol. 77, № 13. – P. 1443–1450.
7. Gaestel, C. Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers / C. Gaestel, R. Smadja, K. A. Lamminan // Rev. Gentile. Routes et Aérodromes, – 1971. – Vol. 466. – P. 85–94.
8. Михайлов, Н. В. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем / Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал, – 1955. – Vol. 17, № 2. – С. 107–119.
9. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / Сюняев З.И., Сафиева Р.З. – М.: Химия, 1990. – 226 с.

10. Кемалов, А. Ф. Производство окисленных битумов: учебное пособие / А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов, Т. Ф. Ганиева.– Казань: Изд-во КГТУ, 2009. – 117 с.
11. Поконова, Ю. В. Нефтяные битумы / Ю. В. Поконова // СПб.: Синтез. – 2005. – С. 154.
12. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
13. Кожевникова, Ю. В. Рациональные пути подготовки нефтяных дисперсных системсырья атмосферно-вакуумной перегонки: дис... канд. тех. наук 02.00.13/ Ю. В. Кожевникова. – Москва, 2000. – 134 с.
14. Гуреев, А. А. Нефтяные вяжущие материалы / А. А. Гуреев. – Москва: Изд-во Недра, 2018. – 239 с.
15. Rosinger, A. Beiträge zur Kolloidchemie des Asphalts / A. Rosinger // Kolloid-Zeitschrift, – 1914. – Vol. 15, № 5. – P. 177–179.
16. Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification / D. Lesueur // Advances in colloid and interface science, – 2009. – Vol. 145, № 1–2. – P. 42–82.
17. Nellensteyn, F. J. The constitution of asphalt / F. J. Nellensteyn // J. Inst. Pet. Technol, – 1924. – Vol. 10. – P. 311–323.
18. Oyekunle, L. O. Certain relationships between chemical composition and properties of petroleum asphalts from different origin / L. O. Oyekunle // Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP, – 2006. – Vol. 61, № 3. – P. 433–441.
19. Чернышева Е. А. Разработка технологических основ переработки парафинистых остатков в современные дорожные битумы : дис. – Российский государственный университет нефти и газа, 2023.

20. Иванова М.С. Оценка качества лигноцеллюлозных материалов на основе ЯМР-релаксометрии. 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Йошкар-Ола – 2022.
21. Colnago L. A. et al. Why is inline NMR rarely used as industrial sensor? Challenges and opportunities // Chemical Engineering & Technology. – 2014. – Т. 37. – №. 2. – С. 191-203.