

Анализ компонентного состава и свойств тяжёлых нефтей *in situ* методом ЯМР релаксации в низких магнитных полях

В.Я. Волков^{1,2*}, Б.В. Сахаров^{1,3}, Н.М. Хасанова¹, Д.К. Нурғалиев¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³Государственный научный центр Прикладной микробиологии и биотехнологии, Оболенск, Россия

Для анализа тяжелых нефтей использовали метод одновременного измерения сигнала свободной индукции (ССИ) вместе с релаксационным затуханием амплитуд эхо-сигналов в импульсной последовательности Кара-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ). Измерения проводили на ЯМР релаксметре «Хроматек-Протон 20М», работающем на частоте 20 МГц. Была создана специальная программа управления, которая автоматически настраивает прибор на резонансные условия, измеряет полную кривую ССИ, переключается на измерение амплитуд сигналов эха в серии КПМГ, а затем выполняет совместную обработку экспериментальных данных. Этот метод позволяет измерять амплитуды сигналов ЯМР и времена релаксации T_2 протонов всех компонентов тяжелой нефти *in situ*, включая асфальтены. Под влиянием парамагнитных центров, присутствующих в асфальтенах, амплитудно-релаксационные характеристики протонов нефти делятся на 7 групп, связанных с твердыми асфальтенами в кристаллическом и аморфном состояниях, смолами высокой и низкой плотности, ароматическими и насыщенными соединениями. Амплитуды ЯМР этих фракций хорошо коррелируют с групповым составом тяжелых нефтей, определяемым хроматографическим методом SARA с предварительным осаждением асфальтенов. Комбинированный метод ССИ+КПМГ может быть рекомендован для определения SARA состава и других свойств нефтей в естественном состоянии. Этим методом было исследовано поведение фракций тяжелой нефти в температурном диапазоне от -15°C до $+60^\circ\text{C}$. Впервые *in situ* было показано, что смолы участвуют в образовании асфальтенов в замкнутом объеме, когда нефть охлаждается из устойчивого состояния при комнатной температуре, и наоборот, асфальтены дезагрегируются при нагревании с выделением смол.

Метод SARA-ЯМР перспективен для он-лайн мониторинга технологических процессов добычи, транспортировки и переработки тяжелой нефти в реальных условиях по температуре, давлению и растворенным газам. Однако конструкция датчика ЯМР должна быть адаптирована к промышленным применениям. Возможность проектирования ЯМР-зондов на технологических трубопроводах большего диаметра, чем диаметр пробирки в лабораторных приборах, могут быть расширены с учетом процедуры, предложенной в работе для коррекции неоднородности магнитного поля в исследуемом объеме по форме ССИ жидкой фракции анализируемой нефти.

Ключевые слова: LF-NMR, ванадил, SARA, асфальтены, смолы, насыщенные, ароматические соединения

Для цитирования: Волков В.Я., Сахаров Б.В., Хасанова Н.М., Нурғалиев Д.К. (2018). Анализ компонентного состава и свойств тяжёлых нефтей *in situ* методом ЯМР релаксации в низких магнитных полях. *Георесурсы*, 20(4), Ч.1, с. 308-323. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.308-323>

Введение

По мере того как запасы обычной нефти в мире продолжают снижаться, всё большее внимание уделяется совершенствованию технологии добычи, транспортировки и переработки тяжёлых нефтей и битумов, прогнозируемые запасы которых могут обеспечить будущее нефтяной промышленности в течение многих десятилетий. Однако высокая вязкость и большая плотность тяжёлых нефтей и природных битумов создают серьёзные препятствия на этом пути (Акбарзаде и др., 2007; Yang et al., 2008; Ященко и др., 2012).

Традиционные методы анализа сырой нефти трудоёмки, обычно связаны с экстракцией анализируемых компонентов, что разрушает информационную целостность (нативность) объекта исследования и, в значительной степени, обесценивает полученные результаты. Кроме того, они занимают много времени и требуют применения

токсичных органических растворителей. Аналитические технологии на основе ядерного магнитного резонанса (ЯМР) привлекли к себе особое внимание со стороны нефтяников потому, что это быстрые и неразрушающие методы, которые могут быть использованы для анализа плотных и непрозрачных образцов, таких как сырая нефть, практически без дополнительной подготовки (Yang et al., 2008; Maqbool et al., 2011; Silva et al., 2011). Особенно сильно интерес к возможностям метода ЯМР для исследования образцов в исходном состоянии (*in situ*) возрос после того, как вначале 90-х в продаже появились коммерчески доступные приборы для ЯМР-каротажа. Выполнявшиеся ранее только в лабораториях измерения свойств флюидов по методу ЯМР нашли свое применение в условиях скважин (Коатес et al., 2001; Dunn et al., 2002; Аккурт и др., 2008-2009). При этом необходимость в наземных лабораторных ЯМР исследованиях только увеличилась, так как возросла потребность в недостающей информации для правильной интерпретации каротажных данных.

Наибольший вклад в получение такой информации внесли так называемые методы ЯМР в низких магнитных

* Ответственный автор: Владимир Яковлевич Волков
E-mail: volkovobolensk@mail.ru

© 2018 Коллектив авторов

полях (ЯМР НП, Low Field NMR, LF NMR). Низкими магнитными полями условно считают поля от сотых долей тесла до ≈ 1 Тл (Mitchell et al., 2014). Резонансные частоты для протонов в таких полях лежат в пределах от сотен кГц до $\approx 42,5$ МГц. На таких частотах работают большинство малогабаритных лабораторных ЯМР релаксометров, сравнительно дешёвых и достаточно надёжных для применения в полевых условиях (Maran-II – 2,0МГц, Maran Ultra – 23МГц, NMR Analyzer mq10 – 10МГц, Minispec mq20 – 20МГц, Протон 20М – 15÷20÷25МГц и др.).

При регистрации ЯМР измеряется амплитуда сигнала протонов водородсодержащих молекул нефти, воды и растворённых газов и её затухание во времени после выключения зондирующих радиоимпульсов на резонансной частоте. По скорости затухания амплитуды на разных участках релаксационной кривой определяют времена релаксации компонент, входящих в состав анализируемых образцов. Начальная амплитуда сигнала ЯМР прямо пропорциональна количеству протонов, и она может быть соотнесена с объемом или массой веществ в области измерения. Время релаксации зависит от подвижности молекул в образце. Когда вязкость увеличивается, или перемещение молекул содержащих водород ограничено в пространстве, например, размерами пор, то релаксация происходит быстрее.

На этой основе разработаны методики одновременного определения физико-химических свойств нефти, представляющих интерес для нефтяной промышленности, таких как вязкость, плотность в градусах API и относительный водородный индекс RHI. Сравнение данных ЯМР и результатов стандартных измерений показали хорошие результаты, подтвержденные высокими коэффициентами корреляции ($R^2 > 0,96$). Более того, по временам поперечной релаксации оказалось возможным предсказать кинематическую вязкость анонимных проб сырой нефти в диапазоне $21 \div 1892$ мм²сек⁻¹, и показатель плотности API между 17° и 29,4°, без какой либо предварительной подготовки образцов. Кроме того, нефти были идентифицированы в связи с их происхождением. Это наблюдение даёт возможность обосновать новую методологию получать «химическую подпись» сырой нефти из различных месторождений (Barbosa et al., 2013; Muhammad et al., 2014). Некоторые особенности взаимосвязи между вязкостью и временем релаксации ЯМР были обнаружены в масляных дисперсных системах (Кашаев, 2017).

При исследовании тяжёлых нефтей и битумов ситуация усложняется. С увеличением вязкости и молекулярной массы углеводородов время их спин-спиновой ЯМР релаксации T_2 сильно сокращается настолько, что применяемая аппаратура не позволяет без потерь зарегистрировать сигналы от больших и малоподвижных асфальтеновых агрегатов и других твёрдофазных компонентов, например, парафинов. Когда вязкость битума превышает 100000 сП, релаксационный спад заторможенных углеводородов частично или полностью не обнаруживается как инструментами каротажа, так и лабораторными методами ЯМР на сравнимых частотах резонанса. В результате, количество длинноцепочечных и/или агрегированных углеводородов оказывается недооценённым, что занижает оценку извлекаемых запасов тяжелой нефти и битума.

Для получения недостающей информации Янг с соавторами (Yang et al., 2008) нагревали анализируемые образцы и изучали их ЯМР характеристики при повышенной температуре, когда вязкость существенно снижалась. Этот подход был использован для корректировки начальной амплитуды ССИ по результатам измерения времени релаксации T_2 битумов при разных температурах в диапазоне (8÷90°С) с помощью импульсной последовательности Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ). Затем определялись истинное содержание углеводородов и водонасыщенность.

Ещё в 2001 году, чтобы увеличить подвижность молекул тяжелой нефти и, таким образом, сдвинуть их времена релаксации в измеряемый диапазон Мирошник с соавторами (Mirotnich et al., 2001a) добавляли в сырую нефть равное по объёму количество растворителя. В качестве растворителя использовали гексан, тетрагидрофуран, трихлорэтилен, толуол, керосин и н-пентадекан. Было показано, что при этом спектр времён поперечной релаксации (T_2) компонентов нефти, может быть разделен на диапазоны (или кадры) в интервале от $5 \cdot 10^{-2}$ до 3 секунд. Для обычных нефтей, кадры могут быть представлены следующим образом. Самый медленный кадр релаксации соответствует С4-С15 насыщенным соединениям, затем ароматическим углеводородам, олефинам, воскам, смолам, асфальтенам, в порядке убывания времени релаксации. Для тяжелых нефтей и битумных образцов, кадры могут быть расположены в следующем порядке. Самый быстрый кадр релаксации представляет асфальтены, второй кратчайший кадр релаксации представляет смолы, последующий более медленный кадр отвечает за насыщенные соединения. Самый медленный кадр характеризует ароматические соединения.

Сравнение полученных данных с результатами независимого анализа тех же образцов традиционным методом SARA дало хорошее согласие между ними. Метод ЯМР оказался пригодным для анализа группового состава в насыщенных нефтью несцементированных песчаниках даже в присутствии реликтовой воды (Mirotnich et al., 2001b). При этом время анализа группового состава нефти методом ЯМР оказалось примерно на порядок меньше, чем хроматографическим методом SARA (десять минут против нескольких часов). К сожалению, добавление растворителя разрушает информационную «девственность» образцов. Основное достоинство метода ЯМР – неинвазивность – при этом практически утрачивается. Несмотря на то, что экстракции компонентов из пробы в этом методе не происходит, и все составляющие нефти остаются в смеси, взаимоотношения между ними, несомненно, существенно изменяются под влиянием введённого растворителя. В результате, метод оказывается не пригодным для анализа сырой и, тем более, «живой» нефти в невозмущённом состоянии «как есть» (*in situ*). Возможно, что хорошее совпадение данных ЯМР с результатами хроматографического SARA анализа в данном случае объясняется тем, что оба метода работают с «мёртвыми» образцами частично или полностью разрушенными введением однотипных растворителей. Таким образом, задача создания неинвазивного анализа состава и свойств тяжёлых нефтей *in situ* продолжает оставаться актуальной до настоящего времени.

В ряде случаев необходимую информацию можно получить косвенным образом путём анализа влияния асфальтенов на ЯМР характеристики более лёгких фракций нефти. Мутина и др. (Mutina et al., 2008) показали, что асфальтены действуют как релаксационные контрастирующие агенты на окружающие вещества, не влияя на их коэффициент диффузии D . Это объясняется наличием в асфальтенах свободных радикалов и парамагнитных центров ванадила. В работе (Prunelet et al., 2004) при изучении флокуляции было установлено, что скорость релаксации молекул растворителя линейно возрастает с концентрацией асфальтенов.

Зелински и др. (Zielinski et al., 2010; Zielinski et al., 2011) исследовали агрегацию асфальтенов в модельных растворах и сырой нефти методом НПЯМР на двух частотах 2 и 5 МГц, когда собственный сигнал твёрдых асфальтенов не обнаруживался. Однако под влиянием парамагнетизма асфальтенов наблюдалось усиление спин-спиновой релаксации протонов в растворах, прямо пропорциональное собственной скорости релаксации протонов в молекулах углеводов. Иными словами, чем длиннее углеводородная цепь, тем быстрее она релаксирует под влиянием растворённых асфальтенов. Кроме того, эффективность асфальтеновых кластеров как релаксационных агентов возрастала с их размером. Эти результаты были интерпретированы с точки зрения теоретической модели, которая объясняет усиление релаксации при агрегации асфальтенов за счёт запутанности движения углеводов растворителя в асфальтеновых кластерах и последующего ограничения вращательной подвижности и диффузии внутри кластеров. Сравнивая продольные и поперечные скорости релаксации, авторы смогли оценить размеры агрегатов сырой нефти количественно. Эта модель подтверждена другими физическими методами, включая твёрдотельные методики и многомерные ЯМР эксперименты в высоких полях, и продолжает совершенствоваться, оказывая большое влияние на проводимые исследования и расшифровку новых экспериментальных данных (Korb et al., 2013; Stapf et al., 2014; Vorapalawut et al., 2015).

Немногом более 10 лет назад Шкалик и др. (Shkalikov et al., 2006; Shkalikov et al., 2008) при исследовании нефти методом солид-эхо на частоте 19,8 МГц впервые зарегистрировали компоненты с короткими временами спин-спиновой релаксации ($9,8 \div 31,2$ мкс) и формой сигнала свободной индукции (ССИ), характерной для твёрдых тел. Было установлено, что эти сигналы обусловлены наличием в нефти асфальтенов и/или смол в стеклообразном состоянии, либо парафинов в кристаллической фазе, в зависимости от температуры образца. На этой основе был разработан способ определения содержания парафинов и асфальтенов в нефти, включающий обработку двух из трёх параллельных проб растворителями и удаление из одной из них асфальтенов. По соотношению амплитуд ССИ протонов твёрдой и жидкой фаз в этих пробах авторы судили об искомым величинах (Николин и др., 2008). К сожалению, неинвазивность метода в данном случае утрачивается.

Позднее авторы разработали методику определения содержания жидкофазных и твёрдотельных компонент в смеси углеводов только по температурной зависимости доли твёрдофазной компоненты в полном сигнале

ЯМР без вмешательства в состав образца (Николин и др., 2010). Было показано, что для каждой фракции нефти характерен свой температурный диапазон существования твёрдотельной компоненты в сигнале ЯМР, что дает возможность получить количественную информацию о содержании в нефти асфальтенов, смол и парафинов. Состояние же анализируемой смеси при этом весьма существенно изменяется, так как измерения проводятся в широком температурном диапазоне от -150 до $+150^\circ\text{C}$. Наблюдаемые в этом интервале температур фазовые переходы авторы объяснили плавлением твёрдых фаз асфальтенов, смол и парафинов при нагревании и их затвердеванием при охлаждении. Между тем, смолы могут участвовать в образовании асфальтеновых агрегатов и усложнять картину. Природа этих переходов и, в целом, влияние температуры на взаимодействие между компонентами нефтяных систем как раз и являются предметом пристального интереса нефтяников. Именно неконтролируемое осаждение асфальтенов при изменении давления и температуры вызывает закупорку пор в нефтеносном пласте, облитерацию трубопроводов и другие проблемы, возникающие при добыче, транспортировке и последующей переработке тяжёлых нефтей. К сожалению, эти процессы *in situ* до настоящего времени не были исследованы.

В то же время Trezza и др. (Trezza et al., 2006) продемонстрировали возможности низкочастотного ЯМР на частоте 20 МГц для получения детальной информации относительно фазового состояния и состава многокомпонентных липидных систем, используемых в технологии пищевых продуктов. Объединив серию КПИМГ с измерением ССИ после одиночного 90° -го импульса, авторы смогли в одном эксперименте получать данные, достаточные для описания системы с вкладами от жидкой, полутвёрдой и твёрдой фаз, включая липидные кристаллы в различных полиморфных состояниях.

В наших работах (Сахаров и др., 2015; Волков и др., 2016, 2017; Khasanova et al., 2017) представлены результаты применения такой импульсной программы ССИ-КПИМГ с некоторыми модификациями для исследования сырых тяжёлых нефтей. Огибающие сигналов спинового эха протонов нефти, регистрируемые в интервале от 0,1 мс до нескольких секунд, описываются суммой экспонент, амплитуды которых (A_n) позволяют оценить содержание жидкофазных компонент, а времена релаксации (T_{2n}) – охарактеризовать взаимодействие молекул жидких фракций нефти между собой и с твёрдофазными агрегатами асфальтенов. ССИ после 90° -го импульса имеют сложную форму в значительной степени определяемую, как хорошо известно, неоднородностью магнитного поля в объёме образца. На начальном участке в интервале от 10 до $50 \div 100$ мкс, когда влияние неоднородности поля ещё не успевает существенно повлиять на затухание поперечной намагниченности протонов, форма ССИ описывается суммой гауссовой и экспоненциальной функций, что характерно для твёрдых кристаллических или аморфных тел, в том числе асфальтенов (Shkalikov et al., 2008). Остальная часть ССИ до $2 \div 3$ мс описывается произведением экспонент на функцию, описывающую неоднородность магнитного поля в катушке датчика. Эта функция индивидуальна для каждого прибора и требует дополнительно анализа и учёта при обработке данных или

компенсации при подготовке к измерениям. Вклады в эту часть ССИ вносят вязкие компоненты нефти со временами релаксации от сотен микросекунд до единиц миллисекунд (в основном, смолы).

Эти результаты обсуждались на российских и международных конференциях как по магнитному резонансу (Сахаров и др., 2015; Волков и др., 2016а), так и по актуальным проблемам нефтегазовой отрасли (Волков и др., 2016б, 2017; Khasanova et al., 2017) и вызвали большой интерес участников. Цель настоящей статьи дать развернутое представление о методических особенностях, существующих и потенциальных возможностях представленной выше методики для бесконтактного (для персонала) и неинвазивного для нефти анализа в естественном состоянии (“как есть” – *in situ*).

Материалы и методы

Объектом исследования явились образцы сырой нефти из разных скважин Ашальчинского месторождения Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна, отличающихся содержанием асфальтенов (7,7%, скв.2127 и 5,8%, скв.2270). Средний состав Ашальчинских нефтей: легкие углеводороды – 57,5%, смолы – 35,6%, асфальтены – 6,8%. Из отобранных нефтей были приготовлены пять образцов: №1 (скв.2127) и №2 (скв.2270); для получения образцов №3 и №4 с более низким содержанием асфальтенов в сырую нефть №2270 добавляли деасфальтизованный остаток (ДА) (мальтены этой же нефти после выпаривания растворителя) с соотношением нефть/мальтены 1:1 (нефть 2270+ДА) и 1:2 (нефть 2270+2ДА); деасфальтизованный остаток (ДА2270) представлял собой образец №5. Содержание асфальтенов проверяли осаждением гексаном в соответствии со стандартной процедурой (Акбарзаде и др., 2007). Пробы нефти помещали в ампулы диаметром 4 мм (ЭПР) и 10 мм (ЯМР) и герметизировали резиновыми пробками. Для регистрации спектров ЭПР использовали спектрометр CMS-8400 (ADANI, Belarus) X-band (с частотой 9,4 ГГц).

Измерение ЯМР-характеристик проводили на ЯМР анализаторе «Протон 20М», производства ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия (<http://www.chromatec.ru>). Прибор конструктивно выполнен в виде двух блоков: магнитного блока и блока управления. Частота резонанса для протонов – 20 МГц. Время парализации приёмника ЯМР сигналов – не более 10 мкс. Фаза заполнения высокочастотных (ВЧ) импульсов устанавливается независимо по 4-м каналам 0°, 90°, 180° и 270°. Сигналы СИ и эха в серии КППМГ получали в фазочувствительном режиме. Последующее квадратурное детектирование обеспечивало повышение отношения сигнал/шум в $\sqrt{2}$ раз и независимость результата от возможного дрейфа фазы задающего генератора.

Чтобы уменьшить влияние неоднородностей постоянного B_0 и высокочастотного B_1 магнитных полей на точность установки 180° импульсов в детектируемом объёме, датчик размещали в наиболее однородной части магнитного зазора (время полуспада ССИ глицерина $t_{1/2} \geq 1,6$ мс) и заполняли ампулу не более чем на 80% ($\leq 1,1$ см) от высоты ВЧ катушки. Эффективность этих мер оценивали путем проверки различий между амплитудами первых нечетных и четных эхо-сигналов в серии КППМГ.

Термостабилизация магнита при 40°C обеспечивала нестабильность постоянного магнитного поля не хуже $5 \cdot 10^{-6}$ в час. В приборе предусмотрена автоматическая настройка резонансных условий на основе фазового детектирования сигнала свободной индукции стандартного образца, обычно глицерина, либо ССИ исследуемого вещества, если в нём имеется достаточно интенсивная медленная компонента. Все исследованные в настоящей работе образцы нефти удовлетворяли этому требованию. Таким образом, резонансные условия в процессе измерения и накопления сигналов ЯМР (ССИ и эхо) поддерживались с точностью, практически не отличающейся от точности стабилизации спектрометров, оснащенных отдельными ЯМР стабилизаторами магнитного поля.

Экспериментальные результаты были получены при следующих условиях измерений. Длительность 90°-го импульсов составляла 2,4 мкс, 180°-ных – 4,7 мкс. ССИ после 90°-го импульса регистрировали в интервале 11÷2000 мкс с шагом оцифровки 0,5 мкс при ширине полосы пропускания приёмника $\Delta f_1 = 1$ МГц, использовали 100 накоплений (N_1) с периодом повторения 1 секунда. Сразу после этого, полоса приёмника автоматически сужалась до $\Delta f_2 = 100$ кГц, и включалась программа измерения сигналов эха в серии Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КППМГ) (Рис. 1). При этом отношение сигнал/шум возрастает в 10 раз, что позволяет уменьшить число накоплений на порядок и, таким образом, сократить время измерений. Сужение полосы не приводило к искажению формы релаксационной кривой, так как скорость изменения амплитуд сигналов эха на порядок меньше скорости изменения ССИ.

Количество 180°-ных импульсов в серии КППМГ составляло $n=1000$, интервал 2τ между ними и, соответственно, сигналами эхо был равен 200 мкс. С учётом длительности серии импульсов КППМГ период повторения цикла устанавливали не менее 1,5 с, число накоплений N_2 варьировали от 9 до 25 или 36, в зависимости от необходимости выделения сигналов минорных компонент. Перед измерениями образцы выдерживали в водяном термостате при заданной температуре не менее часа. Обработку результатов осуществляли с помощью специально созданной программы многоступенчатого

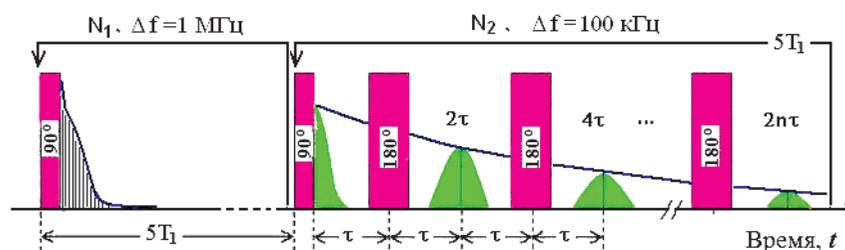


Рис. 1. Схема комбинированной импульсной последовательности ССИ + КППМГ

фитинга на основе программного пакета Solver Excel. Предварительно были выполнены все пожелания относительно вычитания фонового сигнала, максимального объема образцов и коррекции неоднородности постоянного магнитного поля B_0 , которые были предложены (Trezza et al., 2006) для повышения точности анализа с некоторыми дополнительными модификациями.

Учёт неоднородности магнитного поля и обработка результатов

Оценка и коррекция неоднородности B_0 в нашей работе проводилась без использования отдельной ампулы с триолеином, в отличие от того, как это было сделано в цитированной выше работе (Trezza et al., 2006). Неоднородность магнитного поля определялась непосредственно в объёме анализируемого образца по форме части ССИ при $t \geq 200$ мкс, относящейся к мальтенам с большими временами поперечной релаксации. В идеальном однородном магнитном поле огибающая амплитуд сигналов эха в серии КПМГ должна совпадать с релаксационным спадом поперечной намагниченности ядер (ССИ). Как известно, эта импульсная программа была специально создана для устранения влияния неоднородности, всегда присутствующей в магнитах реальных приборов (Carr, Purcell, 1954). В большинстве коммерческих ЯМР релаксометров длительность ССИ однородных жидкостей не превышает 1-3 миллисекунд, в то время как действительное время их спин-спиновой релаксации T_2 , как правило, много больше. Таким образом, длительность и форма ССИ таких жидкостей практически полностью определяется величиной и характером неоднородности магнитного поля в занимаемом ими объёме ампулы. Релаксационный вклад в «неоднородную» форму ССИ можно исключить делением на экспоненту с соответствующим показателем T_2 . В нашем случае, когда образец представляет собой макроскопически однородную смесь асфальтенов и жидких мальтенов с разными временами релаксации, форма ССИ описывается уравнением:

$$ССИ(t, T_2, T_{2g}^*) = F(t, T_{2g}^*) \times fit[KПМГ(t)], \quad (1)$$

где $F(t, T_{2g}^*)$ – множитель, который описывает «неоднородную» форму ССИ, определяемую интерференцией ларморовских частот, связанных только с отклонениями магнитного поля в разных частях образца от резонансного значения $w_0 = \gamma B_0$, а релаксационный вклад представлен

огibaющей амплитуд сигналов эха мальтенов ($fit[KПМГ]$). В этом спаде сигнал асфальтенов практически отсутствует, так как первое эхо измеряется при $2\tau = 200$ мкс, а типичное время T_2 асфальтенов не превышает 50 мкс.

Как следует из уравнения (1) вид функции описывающей форму ССИ, в неоднородном магнитном поле, можно определить по формуле:

$$F(t, T_{2g}^*) = fit \left[\frac{ССИ(t, T_2, T_{2g}^*)}{fit[KПМГ(t)]} \right]_{t_1}^{t_2}, \quad (2)$$

где индекс (*) при T_2 указывает на то, что распад ядерной намагниченности обусловлен дефазировкой спиновых пакетов в неоднородном магнитном поле, а $t_1 = 200$ мкс, $t_2 = 2000$ мкс – границы интервала, в котором проводился фитинг экспериментального массива точек для определения функции $F(t, T_{2g}^*)$. Форма этой функции, описывающей неоднородность магнитного поля в нашем приборе, с хорошей точностью описывается произведением обычной и гауссовой экспонент:

$$F(t, T_{2g}^*) = (\exp(-t/T_{2gr})^2) \times \exp(-t/T_{2gl}). \quad (3)$$

При этом, естественно ожидать, что действие этой функции распространяется и на пропущенный при фитинге интервал 0-200 мкс (Рис. 2), что позволяет уточнить параметры твёрдофазной части ССИ. Такой вид неоднородности постоянного магнитного поля в образце, вероятно, связан с цилиндрической формой ампулы и её расположением в зазоре постоянного магнита с аксиальной симметрией поля в плоскости ХУ и линейным градиентом вдоль оси ОZ. Таким образом, исправленная форма $ССИ^{cor}(t)$ описывается уравнением:

$$ССИ^{cor}(t) = \frac{ССИ(t, T_2, T_{2g}^*)}{\exp(-t/T_{2gr})^2 \times \exp(-t/T_{2gl})}. \quad (4)$$

Графически результат представлен на рис. 2, где произведение $Gauss \cdot \exp$ (ур. 3) пролонгировано на интервал от $t=0$ до $t=200$ мкс, что позволяет провести коррекцию всего ССИ, включая участок содержащий сигнал асфальтенов. Этот рисунок специально представлен в виде двух частей, чтобы наглядно показать последовательность действий при проведении коррекции (Рис. 1А), а также продемонстрировать практически полное совпадение $ССИ^{cor}(t)$ с огибающей амплитуд сигналов эха в зоне их пересечения $t_1 < t < t_2$ (Рис. 2В). Заметим, что отношение сигнал/шум для $ССИ^{cor}(t)$ с удалением от начала координат

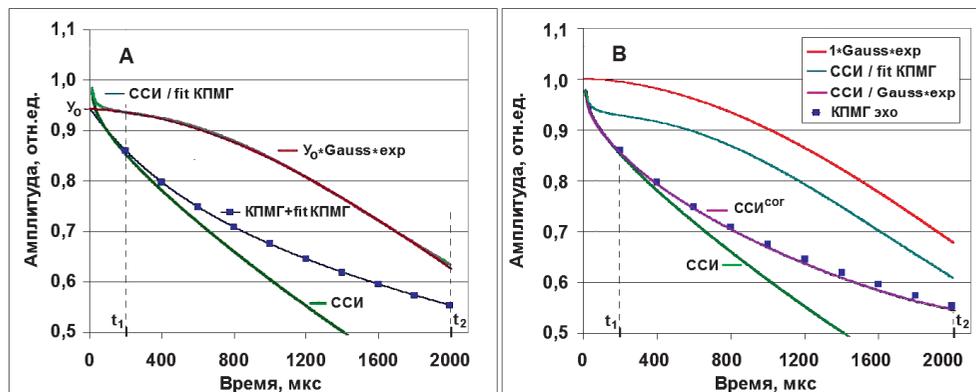


Рис. 2. А) Определение функции, описывающей форму ССИ в неоднородном магнитном поле; В) Получение откорректированного $ССИ^{cor}$ путём поточечного деления экспериментальных значений ССИ на значения функции формы в те же моменты времени ($ССИ/Gauss \cdot \exp$)

ухудшается в связи с делением $ССИ(t)$ на убывающую функцию времени (ур. 4).

Ещё раз обратим внимание на то, что при таком подходе влияние неоднородности магнитного поля корректируется непосредственно в объёме, занимаемом конкретным анализируемым образцом в ампуле, диаметр и высота наполнения которой автоматически отразятся в параметрах функции формы ССИ (ур. 2,3; рис. 2). Это смягчает требования к использованию калиброванных ампул и точному позиционированию образца в датчике ЯМР анализатора. Как следствие, существенно возрастает точность измерений на всём протяжении ССИ, а не только на его начальном участке, как в (Majumdar et al., 2017). Большое число точек оцифровки ССИ в анализируемом интервале от 10 до 2000 мкс (3880 шт) существенно дополняют 1 тысячу амплитуд сигналов эха, что улучшает статистические характеристики выделения компонент из полного релаксационного спада поперечной намагниченности и, тем самым, повышает их достоверность. Это особенно важно для определения минорных компонент с короткими временами релаксации, амплитуда которых составляет единицы процентов на фоне сильных сигналов медленно релаксирующих фракций, содержание которых на порядок больше.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Как следует из обзора литературы, основное влияние на релаксацию протонов в тяжёлой нефти определяется дипольным взаимодействием протонов со стабильными радикалами, расположенными на молекулах асфальтенов. В подготовленных для исследования образцах Ашальчинской нефти также зарегистрированы сигналы свободных радикалов (R) и парамагнитных центров ванадил-порфиринового комплекса VO^{2+} (Рис. 3).

Связь сигналов ЭПР с асфальтенами подтверждается их уменьшением при разбавлении сырой нефти мальтенами, однако, эта зависимость нелинейная. Объяснение заключается в присутствии небольшого количества таких же радикалов в молекулах смол. Так, в деасфальтированном образце №5 амплитуда ЭПР сигнала ванадил-порфирина составляет около 15% от сигнала в исходной нефти (Рис. 3с). Позднее выяснилось, что одна треть этого сигнала может относиться к асфальтенам, которые конденсировались через некоторое время после приготовления образца и были обнаружены методом ЯМР. Поскольку содержание смол и асфальтенов в образцах известно, можно оценить количество парамагнитных центров в этих фракциях на единицу массы. В смолах исследованных ашальчинских нефтей оно примерно в 30÷100 раз меньше, чем в асфальтенах. Эти факты принимались во внимание в последующем при планировании и интерпретации экспериментов.

На рис. 4А представлены экспериментальные спады поперечной намагниченности после 90° импульса двух образцов сырой тяжёлой нефти, отличающихся содержанием асфальтенов (7,7% и 5,8%, соответственно), и одного образца деасфальтированной нефти (мальтенов). Верхняя линия с точками – это экспериментальная огибающая сигналов ядерного спинового эха (КПМГ) мальтенов, которая характеризует форму релаксационной кривой

(ССИ) однородной жидкости в идеальном однородном магнитном поле. Отчётливо видно, что реальная форма ССИ мальтенов существенно искажена неоднородностью постоянного магнитного поля в образце. Дополнительно ССИ сокращается за счёт влияния парамагнетизма асфальтенов, причём, тем быстрее, чем больше содержание асфальтенов в них. Это уменьшение можно отделить от влияния неоднородности поля магнита на основе учёта формы ССИ мальтенов, как было показано в разделе «Материалы и методы», и определить истинные значения амплитуд сигналов ЯМР и времён поперечной релаксации протонов нефтяных фракций.

На рис. 4В в полулогарифмической системе координат приведён результат предварительного разложения на компоненты сигнала СИ сырой нефти (скв.2270) с содержанием асфальтенов $\approx 5,8\%$. Как и ожидалось, форма ССИ при $t > 200$ мкс хорошо аппроксимируется уравнением (3) при следующих значениях параметров, характеризующих неоднородность поля: $T_{2gr} = 2,01$ мс и $T_{2gl} = 5,95$ мс. После вычитания этой части ССИ, относящейся к жидким мальтенам, из полного сигнала свободной индукции в остатке выделяются ещё две компоненты: экспоненциальная со временем релаксации $T_{2d'} = 416$ мкс, как позже выяснилось, относящаяся к высоковязкой фракции смол, и твёрдофазная, относящаяся к асфальтенам, которая описывается суммой гауссовой ($T_{2sc} = 19,1$ мкс) и обычной ($T_{2sam} = 49,6$ мкс) экспонент.

Полностью форма ССИ хорошо аппроксимируется набором функций, входящих в уравнение:

$$A(t) = A_{S0} \times [(1 - f_{sam}) \times (\exp(-t/T_{2sc})^2) + f_{sam} \times \exp((-t/T_{2sam})] + A_{d'} \times (\exp(-t/T_{2d'}) + A_{lm} \times (\exp(-t/T_{2gr})^2) \times \exp(-t/T_{2gl}), \quad (5)$$

где A_{S0} , $A_{d'}$ и A_{lm} – истинные амплитуды выделяемых компонент (при $t=0$), T_{2sc} , T_{2sam} – времена поперечной релаксации, характеризующие кристаллическую (Sc) и аморфную (am) составляющие твердой фазы (s – solid) с общей амплитудой A_{S0} , а f_{sam} – доля аморфной части твердой фазы. A_{lm} – амплитуда жидких мальтенов (lm – liquid maltens) без вклада амплитуды высоковязких смол $A_{d'}$. Для удобства аппроксимации и анализа полученных результатов «твёрдотельная» часть формулы (5) собрана в одно слагаемое в квадратных скобках. Результаты фитинга показаны на рисунках тонкими красными линиями внутри экспериментальных кривых. Относительная доля компонент в сигнале ЯМР всех протонов образца определяется делением на значение A_0 функции фитинга (5) при $t=0$, которое должно совпадать с суммой амплитуд ($A_{S0} + A_{d'} + A_{lm}$) (Сахаров и др., 2015; Волков и др., 2016а, б).

На рис. 5 представлены ССИ асфальтенов в виде сухого порошка, выделенного из нефти 2270, и фрагмент ССИ этой нефти, относящийся к асфальтенам в сырой нефти (в естественном окружении), нормированный на максимальную амплитуду твёрдофазной фракции, описываемой функцией Gauss+Exp. Самые быстрые времена релаксации близки друг к другу (15,5 и 19,1 мкс) и относятся к жёсткому асфальтовому ядру, так как форма релаксационной кривой описывается функцией Гаусса, типичной для твёрдых тел. Времена релаксации экспоненциальных частей ССИ различаются почти в три раза (17,2 и 49,6 мкс), причём большее время относится к асфальтенам в сырой нефти. Это согласуется с современными

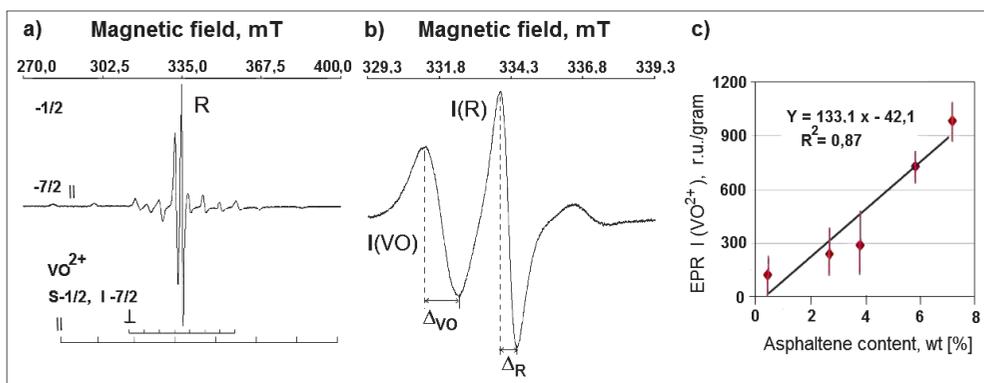


Рис. 3. Спектр ЭПР: а) ванадил-порфирина $VO^{2+}\text{-P}$ ($S=1/2, I=7/2$); б) свободного радикала R ($S=1/2$) в Ашальчинской сырой нефти. Схематически представлена структура суперсверхтонкого расщепления при направлении магнитного поля вдоль (\parallel) и перпендикулярно (\perp) оси направления $V\text{-O}$; в) корреляция амплитуды сигнала ЭПР ванадила с количеством асфальтенов

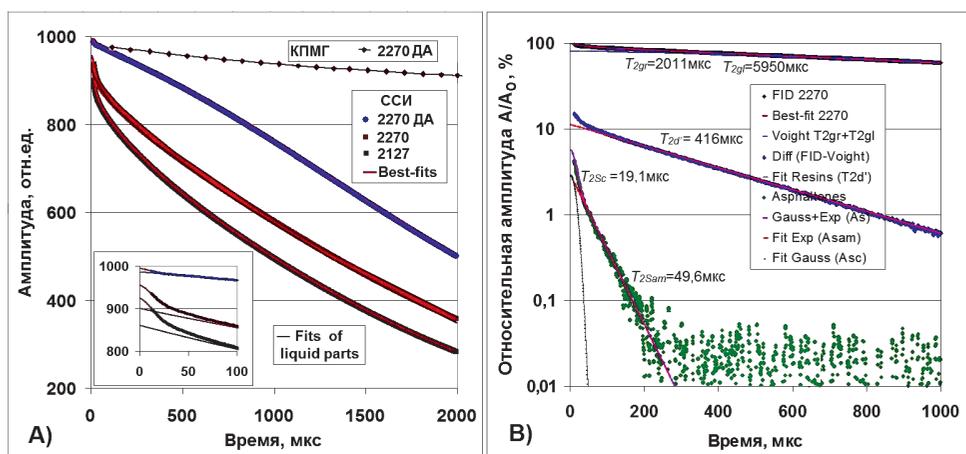


Рис. 4. А) ССИ образцов тяжёлой нефти (2127, 2270), ССИ и КПМГ мальтенов (2270,ДА), на вставке начальные участки ССИ с линиями фитинга; В) Схема графического разложения ССИ сырой нефти 2270 на компоненты на основе модели, описываемой уравнением (5)

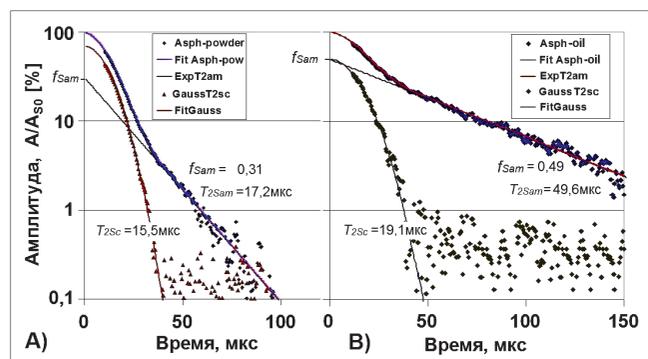


Рис. 5. А) ССИ сухого порошка асфальтенов из нефти 2270, и В) фрагмент ССИ сырой нефти 2270, относящийся к асфальтенам (из рис. 3). Сплошные линии – это результаты аппроксимации экспериментальных кривых частью уравнения (5) в квадратных скобках

представлениями о существовании в сырой тяжёлой нефти молекул асфальтенов, которые при повышении концентрации объединяются в жёсткие наноагрегаты по 8-10 молекул, а затем и в кластеры большего размера, состоящие из штабелированных наноагрегатов и достаточно рыхлого пористого окружения из молекул асфальтенов и смол, в котором молекулярная подвижность существенно выше, чем в ядре (модифицированная модель Йена, Mullins et al., 2012).

В сухом асфальтеновом порошке подвижность молекул вокруг ядра низкая ($T_2=17,2$ мкс) из-за отсутствия

жидкой фазы и близка к подвижности в самом ядре ($T_2=15,5$ мкс), однако, вследствие неупорядоченности (аморфности) пористой структуры форма релаксационного спада остаётся экспоненциальной при 40°C и более высоких температурах. При понижении же температуры до комнатной и ниже (в наших опытах до -15°C) она постепенно принимает гауссову форму, то есть, жёсткость системы возрастает вплоть до близкой для твёрдых тел. Заметим, что доля экспоненциальной (аморфной) части ССИ сырой нефти на треть больше ($f_{Sam}=0,49$), чем в сухом порошке ($f_{Sam}=0,31$). Объяснение заключается в том, что пористая структура асфальтенов в нефти пропитана мальтенами и крупные молекулы смол теряют подвижность из-за пространственных ограничений и возрастания времени адгезии со «стенками пор». В результате амплитуда возрастает на величину, пропорциональную массе абсорбированных молекул, а время релаксации протонов асфальтенов и смол в пористом окружении ядра усредняется на уровне около 45-50 мкс (при $+40^\circ\text{C}$). Это согласуется с известным фактом выделения смол из асфальтенового осадка при дополнительной очистке асфальтенов растворителями.

Кроме того, недавно высоко полевыми методами ЯМР с вращением под магическим углом было экспериментально подтверждено существование двух доменов в асфальтеновом кластере: жесткого центрального ядра, состоящего из штабелированных агрегатов и существенно меньшей доли подвижных периферийных алкильных

боковых цепей (Majumdar et al., 2017). По-видимому, именно эти цепи участвуют в образовании вязкоупругой сетки между кластерами, обеспечивая устойчивость коллоидной системы сырой нефти при высоких концентрациях асфальтенов в естественном состоянии (Акбарзаде и др., 2007).

На рис. 6 представлены результаты одновременного измерения ССИ и сигналов эха в серии КПМГ того же образца сырой нефти с содержанием асфальтенов 5,8%. Огибающая сигналов эха серии КПМГ (верхняя линия на рис. 6В) наилучшим образом описывается суммой 4-х экспонент (Сахаров и др., 2015; Волков и др., 2016):

$$A_{CPMG}(t) = A_d \times (\exp(-t/T_{2d}) + A_c \times \exp(-t/T_{2c}) + A_b \times \exp(-t/T_{2b}) + A_a \times \exp(-t/T_{2a}))$$

Эти экспоненты представлены на рисунке касательными прямыми линиями, которые имеют наклоны, определяемые временами поперечной релаксации протонов T_{2i} соответствующих фракций мальтенов. Индексы $i = a, b, c, d$ расположены в порядке возрастания скоростей релаксации $1/T_{2i}$. Касательные пересекают ось абсцисс в точках, характеризующих долю протонов (в процентах) этих мальтенов в полном сигнале протонов нефти, включая

протоны асфальтенов, поскольку амплитуды сигналов эха пронормированы на максимальную амплитуду ССИ при $t=0$.

На рис. 6А приведен результат аппроксимации ССИ того же образца по формуле (5), тёмными треугольниками показаны амплитуды сигналов эха, перенесённые с правой части рисунка. Можно видеть, что после учёта неоднородности магнитного поля и релаксационного спада по данным КПМГ мальтенов, жидкофазная часть ССИ^{cor} практически совпадает с огибающей сигналов эха, а их амплитуды при $t=0$ равны с точностью до ошибки измерений. В свою очередь, амплитуды и времена релаксации самой быстрой компоненты КПМГ (A_d, T_{2d}) и промежуточной компоненты ССИ (A_c, T_{2c}), рассчитанные по результатам фитинга ССИ и КПМГ, также практически не отличаются друг от друга (Табл. 1). Во-первых, это подтверждает адекватность процедуры компенсации неоднородности поля. Во-вторых, позволяет с большей точностью определить параметры промежуточной компоненты по данным ССИ, когда число точек в серии КПМГ, относящихся к этой компоненте, уменьшается до нескольких единиц, что наблюдается при более высоком содержании асфальтенов в нефти.

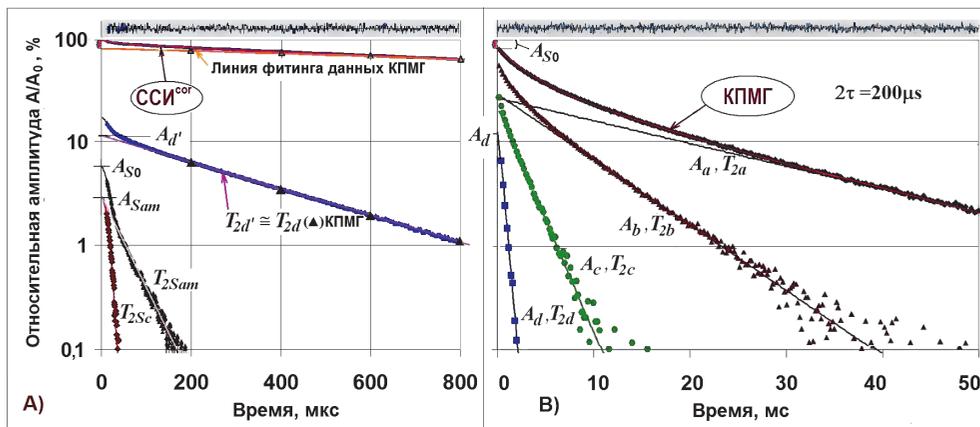


Рис. 6. Результаты аппроксимации (фитинга): А) ССИ, после коррекции неоднородности магнитного поля, и В) огибающей амплитуд сигналов ядерного спинового эха протонов в серии КПМГ образца сырой нефти Ашальчинского месторождения (2270). Зашумлённые линии наверху характеризуют точность аппроксимации – это умноженные на 5 разности между экспериментальными точками и линиями фитинга. Амплитуды сигналов эха пронормированы, как и ССИ, на значение A_0 функции фитинга ССИ (5) при $t=0$

№	$C_{асф}$	A_{S0}	T_{2Sc}	f_{Sam}	T_{2Sam}	$A_{d'}$	A_d	$T_{2d'}$	T_{2d}	A_c	T_{2c}	A_b	T_{2b}	A_a	T_{2a}
	%	%	μ s		μ s	%	%	μ s	мс	%	мс	%	мс	%	мс
1	7,7	7,2	19,7	0,50	49,7	13,9	14,1	351	0,37	27,6	1,7	32,0	5,2	19,1	12,3
2	5,8	6,0	19,1	0,50	49,6	11,4	11,6	416	0,41	24,8	2,1	30,7	7,3	26,9	20,3
3	3,8	3,7	17,4	0,53	58,2	10,7	11,5	648	0,62	21,9	2,7	32,5	9,8	30,4	30,2
4	2,7	2,4	17,9	0,51	50,1	н.о.	13,3	н.о.	0,85	25,2	4,2	33,4	15,4	25,7	44,4
5	0,4	0,7	15,9	н.о.	44,6	н.о.	13,7	н.о.	1,74	25,5	8,0	32,6	29,8	27,5	81,7
Средние значения		6,6 ^{1,2}	17,6		50,6		12,5			24,4		32,3		24,1	
	Асфальтены					Смолы СБ				Смолы Б	Насыщенные	Ароматика			
SARA ^{1,2}	<6,8 %>					<35,6 %>					<32,4 %>	<25,2 %>			
SARA*	7,5%					13,3%				24,2%	54,4%				
1	Аямр - Asara			-5,9 %		-6,0%				-14,0%	1,2%	24,2%			
2	Asara			11,8%		12,8%				-2,5%	5,2%	-6,7%			

Табл. 1. Результаты анализа релаксационных кривых тяжёлых нефтей с разным содержанием асфальтенов

Отметим, что при снижении количества асфальтенов, когда время T_{2d} увеличивается до 1 мс и более, а точность его измерения по ССИ снижается из-за ухудшения отношения сигнал/шум, функция точного измерения переходит к серии КПМГ. Таким образом, комбинированная последовательность импульсов ССИ+КПМГ обеспечивает возможность анализа образцов со временами релаксации от 10 мкс до многих секунд без каких-либо потерь и пропусков на шкале времени. Это позволяет наблюдать все составляющие тяжёлой нефти от лёгких фракций до смол и асфальтенов не прибегая к нагреванию (Yang et al., 2008) или использованию растворителей (Mirotnik et al., 2001a, 2001b) для увеличения подвижности молекул, как в цитированных выше работах. Таким образом, появляется инструмент для анализа тяжёлых нефтей *in situ*, не оказывающий какого-либо заметного влияния на состояние изучаемого объекта.

Ниже представлены результаты применения этого инструмента для анализа группового состава тяжёлых нефтей. На рис. 7 показаны экспериментальные ССИ и релаксационные спады сигналов эха образцов с различным содержанием асфальтенов, полученные в одной из трёх серий опытов с помощью комбинированной импульсной последовательности (Рис. 1), а в табл. 1 – результаты аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (5) и (6). Как было обосновано выше, микросекундная область релаксации от 10 до 100 мкс однозначно относится к протонам асфальтенов. Результаты, полученные путём осаждения асфальтенов гексаном и данные ЯМР (второй и третий столбцы табл. 1) хорошо коррелируют между собой и связаны друг с другом линейной зависимостью с наклоном, близким к единице, и коэффициентом $R^2 > 0,98$.

Компоненты с самыми длинными временами релаксации (с индексом «а»), согласно классификации Мирошникова и др. (Mirotnik et al., 2001a), должны относиться к ароматическим соединениям, следующие с более короткими T_2 (индекс «б») характеризуют насыщенные соединения, а компоненты со временами в промежуточной зоне от сотен микросекунд до нескольких миллисекунд (индексы «с» и «д») должны представлять вязкие смолы.

При анализе группового состава нефти стандартным методом SARA определяется общее содержание смол, в то время как метод ЯМР отчётливо регистрирует две компоненты с достаточно короткими временами релаксации

от 350 мкс до 8 мс. При этом сумма амплитуд этих компонент, выраженная в процентах к полной амплитуде сигнала нефти, практически совпадает с долей смол (%) в SARA анализе образцов. Объяснение заключается в том, что смолы хорошо разделяются на две фракции двумя видами растворителей – бензолом и смесью этилового спирта с бензолом. По-видимому, чувствительный к особенностям межмолекулярных взаимодействий метод ЯМР фиксирует эту готовность различающихся свойствами фракций смол по-разному реагировать на введение в систему растворителей. Выделяемые смолы так и называют: «смолы бензольные» (СБ) или «смолы низкой плотности», и «спирто-бензольные» (СББ) или «смолы высокой плотности».

Перейдём к анализу информации, представляемой временами спин-спиновой релаксации протонов фракций тяжёлой нефти *in situ*. Времена релаксации T_{2sc} протонов в асфальтеновом ядре являются самыми короткими ($18,0 \pm 1,3$ мкс) и практически не изменяются в образцах с различным содержанием асфальтенов (Табл. 1). Как уже отмечалось выше, это связано с жесткой решеткой твердых асфальтенов и быстрым усреднением ядерной намагниченности протонов вокруг парамагнитного ванадил-порфиринового комплекса из-за прямого спин-спинового взаимодействия. В аморфной части агрегатов асфальтенов решетка менее упорядочена и, кроме того, молекулы подвижных фракций проникают в нее, так что T_{2sam} заметно больше, чем T_{2sc} протонов кристаллического ядра (~ 2,5 раза), но также мало изменяется при изменении концентрации асфальтенов ($50,0 \pm 4,1$ мкс). Можно с уверенностью полагать, что ближайшее окружение асфальтенов одинаково во всех образцах №1÷№5 для всех асфальтеновых частиц, несмотря на различия в их количестве. Это естественно, так как состав мальтенов в образцах практически одинаков, а частицы распределены в образцах равномерно и не образуют крупных агрегатов (осадка).

Напротив, времена релаксации протонов жидких фракций сильно зависят от содержания асфальтенов в образцах. Скорости релаксации $1/T_{21}$, рассчитанные по данным табл. 1, возрастают пропорционально концентрации асфальтенов с высокими коэффициентами корреляции, близкими к единице (Рис. 8). Судя по их наклону, наибольшее влияние парамагнетизм асфальтенов оказывает

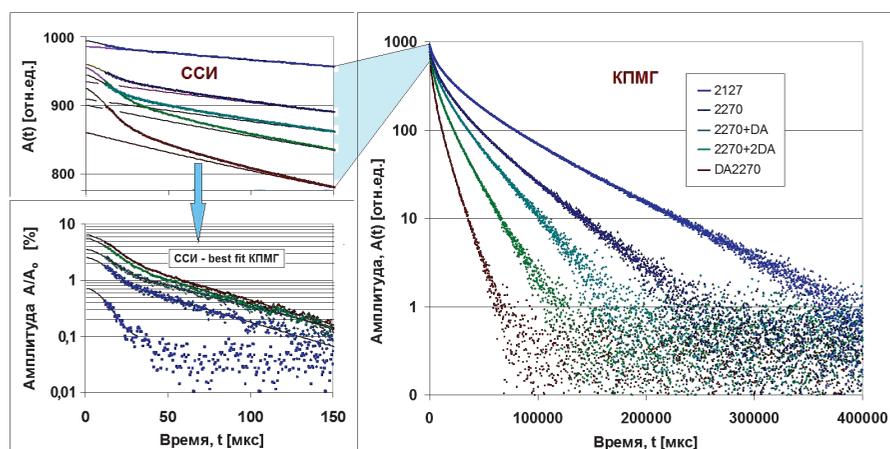


Рис. 7. Спады поперечной намагниченности (ССИ и КПМГ) образцов сырой нефти (2127, 2270), мальтенов (DA2270), и образцов полученных смешиванием нефти и мальтенов в соотношении 1:1 (2270+DA) и 1:2 (2270+2DA)

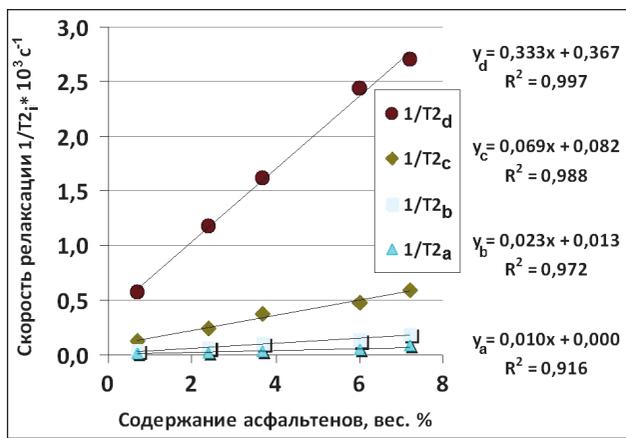


Рис. 8. Зависимости скоростей спин-спиновой релаксации протонов жидких фракций от содержания асфальтенов в нефти

на близко расположенные смолы высокой плотности (индекс «d») и существенно слабее влияет на более удалённые смолы низкой плотности («с»), а также на насыщенные («b») и ароматические («a») соединения.

Возрастание скорости релаксации протонов всех фракций обусловлено увеличением количества парамагнитных частиц в единице объёма образца. Казалось бы, что протоны высокоподвижных молекул лёгких фракций быстро обмениваясь намагниченностью с парамагнитными центрами асфальтенов должны иметь более короткие времена релаксации, чем вязкие малоподвижные смолы, однако этого не наблюдается. Кроме того, на рис. 8 хорошо видно, что спин-спиновые системы протонов разных фракций достаточно сильно изолированы друг от друга, так что их времена релаксации не усредняются до одного общего времени для всех протонов. Следовательно, молекулы фракций не распределены равномерно между собой как в идеальном растворе, а образуют связанные в объёме микрофазы, настолько медленно обменивающиеся между собой частицами, что их времена релаксации определяются отдельно. Анализ пористой модели асфальтенов (Zielinski et al., 2010) даёт основания предположить, что время жизни смол в контакте с асфальтенами достаточно велико, чтобы затруднять доступ лёгких фракций к поверхности асфальтенов. В результате ослабевающее влияние парамагнитных центров асфальтенов передаётся через спин-спиновые системы смол протонам насыщенных и ароматических соединений со скоростями, зависящими от размеров молекул и локальной вязкости.

Это ослабление характеризуется коэффициентами наклона прямых на рис. 8. Вероятно, что само существование таких микрофаз, с развитыми границами и силами поверхностного натяжения, является основой стабильности тяжёлых нефтей как с большим, так и с малым содержанием асфальтенов, склонных к агрегации. Не случайно, что равновесие в такой сложно структурированной системе весьма чувствительно к влиянию множества внешних и внутренних факторов и может быть исследовано только методами, не вносящими дополнительных возмущений при анализе.

Определение SARA состава

Представленные в табл. 1 амплитуды ЯМР асфальтенов, смол, насыщенных и ароматических соединений изменяются симбатно с результатами SARA анализа. На рис. 9 приведена гистограмма, наглядно характеризующая степень близости этих данных, а также график, иллюстрирующий статистическую оценку этой корреляции. Наклон прямой на графике, практически равный 1, и коэффициент корреляции $R^2=0,94$ свидетельствуют о высокой степени достоверности выявленной взаимосвязи. Однако абсолютные расхождения между ЯМР и SARA оценками содержания фракций при этом варьируют в довольно широком диапазоне от 5 до 25%, составляя в среднем около 15% (Табл. 1). В связи с этим, возникает вопрос, может ли SARA быть эталоном для ЯМР и других методов анализа нефтей?

Предложенный ещё в 1972 году (Jewell et al., 1972) метод определения группового состава, основанный на осаждении асфальтеновой фракции избытком алканового растворителя и последующем хроматографическом разделении мальтенов на смолы, насыщенные и ароматические соединения, получил широкое распространение и был неоднократно сертифицирован американским обществом по испытаниям и материалам в различных вариантах (ASTM D3279-07, ASTM D412409-2012/ГОСТ 32269-2013). Тем не менее, этот метод подвергся широкой критике из-за низкой точности, продолжительности анализа, большого количества требуемой нефти и растворителей, трудности автоматизации процесса (Kharrat et al., 2007; Bissada et al., 2016). Так, одновременное испытание образцов одной и той же нефти в четырёх сертифицированных лабораториях выявило существенные различия в результатах анализов. Данные лабораторий отличались между собой на 2÷10% для смол и асфальтенов, на 12÷28% – для ароматических,

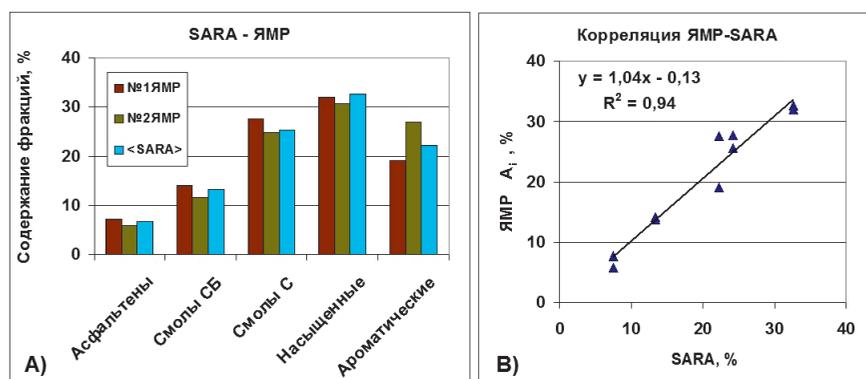


Рис. 9. А) Групповой состав Ашальчинской нефти по данным ЯМР и стандартного анализа SARA; Б) статистическая оценка корреляции этих данных между собой

и достигало 40±60% – для насыщенных соединений. Более того, повторная хроматография выделенных компонентов обнаружила в них значительные примеси соседних фракций. Так в смолах содержалось до 69% асфальтенов и ароматических соединений, а в насыщенных соединениях обнаружено почти 26% ароматических соединений, смол и асфальтенов (Bissada et al., 2016).

В литературе неоднократно отмечалось, что количество осаждаемых асфальтенов, зависит от вида алканов и последовательности их применения (Шкаликов, 2010; Achugasim et al., 2015). Следовательно, результат специфичен для системы растворитель/нефть и может не совпадать с действительным содержанием асфальтенов в исходной нефти. Общеизвестно, что даже в небольших количествах, асфальтены являются важнейшим компонентом, который вносит значительный вклад в гармонию взаимодействия фаз сырой нефти. Удаление же асфальтенов нарушает весьма тонкий баланс, существующий между фракциями в сырой нефти, и строго структурированная система превращается в смесь, далёкую от свойств исходной нефти. Не случайно, до настоящего времени методы прогнозирования стабильности сырой нефти на основе SARA анализа имеют низкую эффективность и требуют дальнейшего развития (Guzmán et al., 2017).

Таким образом, с формальной стороны обсуждаемой проблемы, хроматографический метод SARA не может служить стандартом для проведения метрологической сертификации предлагаемого ЯМР метода определения группового состава нефтей. Необходим поиск стабильного природного и/или разработка искусственного эталона состава и методики аттестации, что необходимо для применения этого экспресс-метода в промышленных лабораториях, ответственных за экономический результат деятельности предприятий. Пока же проблема официального признания SARA-ЯМР метода анализа решается, ничто не мешает использовать сертифицированные средства измерений, ЯМР – анализатор, и найденную корреляцию в исследовательских целях. Тем более что в перечень задач, интересных для решения неинвазивными методами, входят практически все актуальные проблемы нефтяной отрасли.

Влияние температуры на SARA состав

Считается, что основными причинами неконтролируемого осаждения асфальтенов являются изменения давления, температуры и состава при добыче, складировании, транспортировке и переработке нефти. Однако, как отмечалось выше, создать методику уверенного прогноза таких событий пока не удаётся (Guzmán et al., 2017). В статье (Shadman et al., 2017) авторы сделали вывод, что для определения начала осаждения асфальтенов необходимо знать механизм образования осадка. Зелински и др. (Zielinski et al., 2010) отмечали, что агрегация асфальтенов сильно зависит от свойств растворителя и присутствия полярных молекул, таких как смолы, и подчёркивали необходимость иметь надежные методы, которые позволяли бы наблюдать асфальтены в их естественном окружении – в природной нефти.

В своих работах мы использовали представленный здесь метод ЯМР релаксации для анализа взаимодействий фракций нефти *in situ* без экстракции асфальтенов

(Волков и др., 2017; Хасанова и др., 2017). На рис. 10 показаны экспериментальные результаты влияния температуры на релаксационные спады протонов тяжелой нефти при нагревании и охлаждении в герметичных ампулах. Перед проведением измерений образцы выдерживали в термостатах при заданной температуре не менее двух часов.

Когда ампулы прогревают до 30°C, 40°C, 50°C и 60°C, полная амплитуда A_0 , являющаяся суммой сигналов всех протонов в образце, уменьшается согласно закону Кюри, относительные же амплитуды (A_i/A_0) фракций зависят только от их количества при данной температуре. При нагревании от комнатной температуры до +60°C относительная амплитуда (A_s/A_0), отражающая содержание всех асфальтенов, уменьшается, относительные амплитуды бензолных смол (A_c/A_0) увеличиваются, а у спиртобензолных смол (A_d/A_0), ароматических (A_b/A_0) и насыщенных (A_a/A_0) компонентов амплитуды практически не меняются (Рис. 11). Времена спин-спиновой релаксации протонов всех фракций при этом монотонно возрастают.

Когда же образцы охлаждают до 12°C, 10°C, 4°C, 0°C и -15°C амплитуда асфальтенов увеличивается при одновременном уменьшении амплитуд смол СБ и ССБ, а количество лёгких фракций практически не меняется. Времена же релаксации T_{21} монотонно уменьшаются. В этих опытах наблюдаемые изменения были полностью обратимы, после возвращения образцов к температуре +20°C их состояние описывается показателями (A_i , T_{21}), близкими исходным в пределах ошибок измерений.

Таким образом, впервые *in situ* получено прямое экспериментальное подтверждение утверждения, что смолы являются потенциальным источником для образования асфальтенов в процессах агрегации и осаждения, а асфальтены, в свою очередь, являются источником смол, например, при облагораживании тяжёлых нефтей и битумов. При наличии достаточного количества термостатов этот опыт может быть выполнен в течение одного рабочего дня. При этом сохраняется возможность неоднократного повторения измерений, так как образцы возвращаются на хранение в термостаты в неизменном состоянии. Это позволяет не только проверить результаты, но и улучшить точность измерений за счёт улучшения отношения сигнал/шум при сложении цифровых данных и их статистической обработки.

Обратим внимание на линейные зависимости времён релаксации T_{21} компонент от обратной температуры (Рис. 12), которые позволяют определить энергии активации релаксационных процессов в сырой нефти. Этот параметр может оказаться полезным для оценки стабильности нефтей в различных условиях.

Для сравнения, исследование обратимости осаждения асфальтенов в сырой нефти гравитационно-хроматографическим методом SARA (Abedini et al., 2011) при 25°C, 40°C, 50°C и 60°C потребовало более суток на каждую точку как при повышении, так затем, и при понижении температуры. Чтобы получить результат, необходимо было создать условия для поддержания температуры в течение длительного времени в лаборатории, где выполняется более полутора десятков операций. Они включают приготовление большого числа образцов, точное

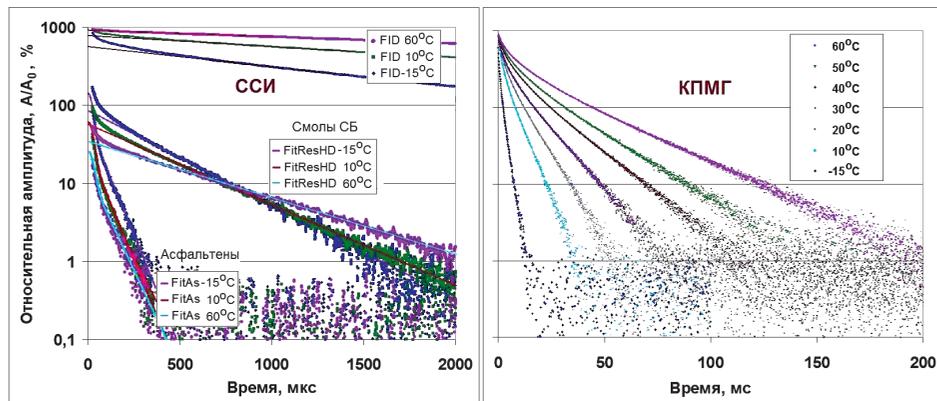


Рис. 10. Спады поперечной намагниченности (ССИ и КПМГ) протонов сырой нефти (скв.2127) *in situ* при различных температурах

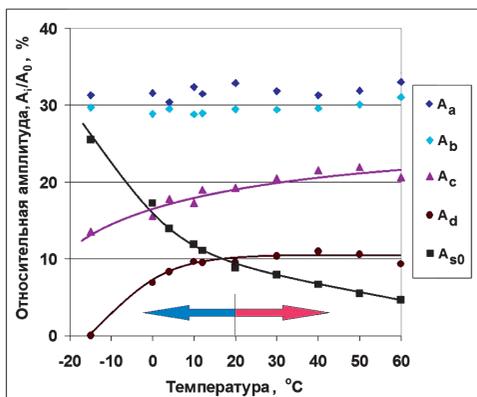


Рис. 11. Температурные зависимости амплитуд ЯМР протонов SARA фракций тяжелой нефти при охлаждении от комнатной температуры до -15°C и нагревании до $+60^{\circ}\text{C}$

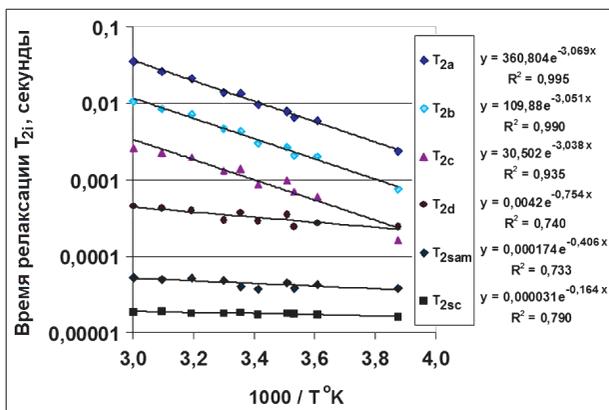


Рис. 12. Температурные зависимости и энергии активации процессов спин-спиновой релаксации протонов SARA фракций тяжелой нефти при охлаждении от комнатной температуры до -15°C и нагревании до $+60^{\circ}\text{C}$

дозирование и взвешивание реагентов, выдержку при заданной температуре, длительное непрерывное перемешивание для полной экстракции, центрифугирование, промывку для полного обесцвечивания растворителя и т.д. В результате анализа образцы уничтожаются. Для исключения возможных случайностей и повышения точности измерений авторы обрабатывали по три пробы при каждой температуре. В итоге, такой опыт может продолжаться до двух недель. Не случайно, методы магнитной радиоспектроскопии (ЯМР, ЭПР) находят всё более широкое применение для неинвазивного анализа в нефтяной индустрии.

Заключение

Несмотря на выявленные недостатки (Bissada et al., 2016), стандартный гравитационно-хроматографический метод SARA (ASTM 2012. D412409) широко применяется для анализа группового состава нефтей. От количества и соотношения фракций зависят плотность и вязкость нефти, относительный водородный индекс RHI, кислотное число и многие другие показатели, которые влияют на экономическую эффективность технологических процессов на каждом этапе создания прибавочной стоимости – от разработки месторождений до производства, транспортировки и переработки нефти. С результатами этого анализа связывают оценку совместимости и, как следствие, стабильности смесей сырых нефтей, что позволяет предвидеть проблемы седиментации при их дальнейшем хранении и транспортировке, хотя эффективность таких прогнозов признана невысокой (Guzmán et al., 2017).

Представленный выше метод SARA-ЯМР является хорошей альтернативой процедурам, рекомендованным ASTM для анализа группового состава тяжёлых нефтей. По точности определения содержания отдельных SARA компонент метод ЯМР не уступает методам ASTM, а по воспроизводимости – потенциально выше, так как выполняется автоматически, без применения химреактивов и какого-либо иного вмешательства в состояние образцов. При необходимости абсолютная точность измерений может быть повышена в 3÷5 раз за счёт увеличения времени накопления данных. Разрешающая способность по амплитуде сигнала протонов составляет ≈ 3 мг H_2O при стандартных условиях измерения (см. раздел «Материалы и методы»), что составляет 0,5% при весе образца 600 мг. Таким образом, абсолютное содержание асфальтенов в сырой нефти – около 5% – может быть определено с относительной точностью не хуже 10%, а при накоплении данных улучшено до 2÷3%.

Точность измерений обеспечивается не только стабильностью электронных систем прибора, но и фундаментальными особенностями метода ЯМР: амплитуда сигнала строго пропорциональна количеству протонов в образце, независимо от фазового состояния вещества, в котором находятся протоны – твёрдом, жидком или газообразном. Поскольку содержание компонент определяется по отношению к содержанию всех протонов в образце, точность в значительных пределах не зависит от объёма (веса) пробы в пределах катушки датчика и от возможного дрейфа

коэффициента усиления приёмника ЯМР релаксометра в процессе длительного накопления сигнала.

Основным же преимуществом предлагаемого метода является его неинвазивность. Это качество обеспечивает получение адекватной информации, соответствующей реальным свойствам объекта исследований. Данные ЯМР точно отражают истинный состав и характер взаимодействия компонентов в анализируемых образцах в отличие от результатов химического анализа, поскольку использование растворителей нарушает физико-химическую и информационную структуру исходной нефти. Появляется возможность получать детальную информацию о процессах происходящих внутри сырой, а потенциально и «живой», нефти при таких условиях по температуре, давлению, присутствию растворённых газов и др., которые существуют в реальности.

К сожалению, реализация этой перспективы применения метода в полном объёме невозможна на производимых серийно приборах ЯМР без решения проблемы отбора проб с сохранением и поддержанием естественных условий в процессе анализа. Однако уже появились инновационные разработки низкочастотных ЯМР-датчиков для измерения времен релаксации и диффузии в жидкостях, в том числе, содержащих нефть, при очень высоких давлениях (до 2500 атм) и высоких температурах (до 175°C) (Freedman et al., 2014). Цилиндрический магнит диаметром 9 см и длиной 20 см имел отверстие по оси диаметром 6,6 см, в средней части которого магнитное поле обеспечивало частоту резонанса для протонов 2,18 МГц. Отношение сигнал/шум у нового датчика более чем в 15 раз превышает это отношение у существующих коммерческих систем, т.е. данные можно получить более чем в 200 раз быстрее, чем это было возможно ранее.

Такие высокие технические характеристики позволяют прогнозировать в скором времени создание датчиков ЯМР на технологических трубопроводах или на их ответвлениях достаточно большого диаметра, для он-лайн контроля разнообразных технологических процессов в нефтяной отрасли. Только бесконтактными методами в ходе реальной эксплуатации может быть получена истинная информация о сложных и тонких процессах в «живой» нефти, анализируемой как можно ближе к устью скважины, и далее по этапам обезгаживания, обезвоживания, смешивания, транспортировки вплоть до перегонки и изготовления множества видов товарной продукции. Объективная информация даст возможность оптимизировать технологические процессы добычи и переработки трудноизвлекаемых запасов углеводородов, а установленное оборудование войдёт в автоматизированную цифровую систему управления отраслью.

Благодарности

Эта работа была профинансирована субсидией правительства России для поддержки Программы конкурентоспособного роста Казанского федерального университета среди академических центров и университетов мирового класса.

Авторы выражают признательность рецензенту доктору Oliver C. Mullins за его критические замечания и вопросы, которые позволили более четко выразить представленные в статье результаты.

Литература

- Акбарзаде К., Алленсон С., Крик Д. и др. (Лето 2007). Асфальтены: проблемы и перспективы. *Нефтегазовое обозрение*, с. 28-53.
- Аккурт Ридван, Бакман Г. Нэйт, Чен Као Мин и др. (Зима 2008-2009). Новые возможности ядерно-магнитного каротажа. *Нефтегазовое обозрение*, 20(4), с.4-27.
- Волков В.Я., Сахаров Б.В., Хасанова Н.М. (2016а). Исследование тяжёлых нефтей методом ЯМР релаксации в низких полях. *Сб. тезисов межд. симпозиума: «Магнитный резонанс: от фундаментальных исследований к практическим приложениям»*. Казань, с. 59-60.
- Волков В.Я., Сахаров Б.В., Хасанова Н.М. (2016b). SARA-ЯМР метод группового анализа нефтей *in situ*. *Мат. Межд. научно-практ. конф.: «Инновации в разведке и разработке нефтяных и газовых месторождений»*. Казань: Ихлас, т.1, с. 97-100.
- Волков В.Я., Сахаров Б.В., Хасанова Н.М. (2017). Мониторинг свойств сырых тяжёлых нефтей методами магнитной радиоспектроскопии. *Мат. научно-практ. конф.: «Горизонтальные скважины и ГРП в повышении эффективности разработки нефтяных месторождений»*. Казань: Слово, с. 149-152, 320 с.
- Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В. и др. (2008). Технологические качества природных битумов Татарстана в зависимости от химических и геохимических характеристик их состава. *Нефтяное хозяйство*, 1, с. 22-27.
- Коатес Джордж Р., Хиао Ли Чи и Праммер Манфред Д. (2001). *Каротаж ЯМР. Принципы и применение*. Хьюстон: Изд. Халлибуртон Энерджи Сервисес, 342 с.
- Николин И.В., Сафонов С.С., Скирда В.Д., Шкалик Н.В. (2008). Способ определения содержания парафинов и асфальтенов в нефти. Патент 2333476 РФ, МПК7 G01N 24/08.
- Николин И.В., Шкалик Н.В., Скирда В.Д. (2010). Способ определения содержания жидкофазных и твердотельных компонент в смеси углеводородов. Патент РФ № 2383884, МПК8 G01N 24/08.
- Сахаров Б.В., Хасанова Н.М., Волков В.Я. (2015). Совместное измерение и комбинированная обработка сигналов СИ и эха в серии КПИМГ для оценки компонентного состава тяжёлых нефтей. *Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях: Сб. тезисов VI Всерос. конф.* Казань, с. 67-68.
- Шкалик Н. В. (2010). Исследование тяжелых нефтей и их компонент методом ЯМР. *Дисс. канд. физ.-мат. наук*. Казань, 182 с.
- ЯМР-анализатор «Хроматэк-Протон 20М» [«Chromatek-Proton 20M» NMR analyzer] <http://www.chromatec.ru/products/main/nmr/proton20m/>
- Яценко И.Г. (2012). Тяжелые ванадиеносные нефти России. *Известия Томского политехнического университета*, 321(1), с. 105-111.
- Abedini A., Siavash A., Torabi F., Saki Y., Dinarvand N. (2011). Mechanism of the reversibility of asphaltene precipitation in crude oil. *J. Petrol. Sci. and Eng.*, 78, pp. 316-320.
- Achugasim O., Ekpo I.E. (2015). Precipitation of Heavy Organics (Asphaltenes) from Crude Oil Residue Using Binary Mixtures of n-Alkanes. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5, pp. 96-101. <http://www.scirp.org/journal/aces> <http://dx.doi.org/10.4236/aces.2015.51010>
- Barbosa L.L., Sad C.M.S., Morgan V.G., et al. (2013). Time-domain proton nuclear magnetic resonance and chemometrics for identification and classification of Brazilian petroleum. *Energy Fuels*, 27, pp. 6560-6566. <https://doi.org/10.1021/ef4015313>
- Bissada K.K. (Adry), Jingqiang Tan, Ewa Szymczyk, Mike Darnell, Mei Mei (2016). Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, 95, pp. 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.007>
- Carr H.Y. and Purcell E.M. (1954). Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Phys. Rev.*, 94, pp. 630-638. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>
- Dunn K-J, Bergman D.J., Latorraca G.A. (2002). Nuclear Magnetic Resonance Petrophysical and Logging Applications. New York: Pergamon.
- Freedman R., Anand V., Grant B., Ganesan K., Tabrizi P., Torres R., Catina D., Ryan D., Borman C., Krueckl C. (2014). A compact high-performance low-field NMR apparatus for measurements on fluids at very high pressures and temperatures. *Rev Sci Instrum*, Feb. 85(2), 025102. doi: 10.1063/1.4863857.
- Gutowsky H.S., Roger Ray B. and Rutledge R.L. (1958). Carbonaceous free radicals in crude petroleum. *J. Chem. Phys.*, 28, pp. 744-745. <https://doi.org/10.1063/1.1744250>
- Guzmán Roque, Ancheyta Jorge, Trejo Fernando, Rodríguez Silvano (2017). Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*, 188, pp. 530-543. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012>
- Jewell D.M., Weber J.H., Bunker J.W., Plancher H., Latham D.R. (1972). Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates. *Analytical Chemistry*, 44, pp. 1391-1395.

<https://doi.org/10.1021/ac60316a003>

Kashaev R.S. Viscosity Correlations with Nuclear (Proton) Magnetic Resonance Relaxation in Oil Disperse Systems (2018). *Applied Magnetic Resonance*, 49(3), pp. 1-7. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2>

Kharrat, A.M., Zacharia, J., Cherian, V.J., Anyatonwu, A. (2007). Issues with comparing SARA methodologies. *Energy & Fuels*, 21, pp. 3618-3621. <https://doi.org/10.1021/ef700393a>

Khasanova Nailia, Sakharov Boris, Volkov Vladimir, Nourgaliev Danis (2017). Low-field NMR method for analysis of heavy oils without extraction of asphaltenes. In Book: "New methods and technologies in petroleum geology". 17th Int. Multidiscip. Scientific GeoConference SGEM 2017. Vienna, Austria, 17(14), pp. 297-315.

Korb Jean-Pierre, Louis-Joseph Alain, and Benamsili Lyès (2013). Probing Structure and Dynamics of Bulk and Confined Crude Oils by Multiscale NMR Spectroscopy, Diffusometry, and Relaxometry. *J. Phys. Chem., B*, 117, pp. 7002-7014. <https://doi.org/10.1021/jp311910t>

Majumdar Rudraksha Dutta, Montina Tony, Mullins Oliver C., Hazendonk Paul (2017). Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state ¹H-NMR spectroscopy. *Fuel*, April 193, pp. 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.082>

Maqbool Tabish H., Srikiratiwong Perapat and Fogler Scott (2011). Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes. *Energy Fuels*, 25(2), pp. 694-700. <https://doi.org/10.1021/ef101112r>

Marc Jones, Spencer E. Taylor (2015). NMR relaxometry and diffusometry in characterizing structural, interfacial and colloidal properties of heavy oils and oil sands. *Advances in Colloid and Interface Science*, 224, pp. 33-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.007>

Mirotnichnik K., Kantzas A., Starosud A., Aikman M. (2001a). A New method for group analysis of petroleum fractions in unconsolidated porous media. *J Can Pet Technol.*, 40, pp. 38-44. <https://doi.org/10.2118/01-07-02>

Mirotnichnik K.D., Allsopp K., Kantzas A., Curwen D., Badry R. (2001b). Low-field NMR method for bitumen sands characterization: a new approach. *SPE Reserv Eval Eng.*, 4, pp. 88-96. <https://doi.org/10.2118/71208-PA>

Mitchell J., Gladden L.F., Chandrasekera T.C., Fordham E.J. (2014). Low-field permanent magnets for industrial process and quality control. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 76, pp. 1-60. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2013.09.001>

Morgan V.G., Barbosa L.L., Lacerda V.Jr., at al. (2014). Evaluation of the Physicochemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, pp. 8881-8889. <https://doi.org/10.1021/ie500761v>

Muhammad Asif, Azeredo Rodrigo Bagueira de Vasconcellos (2014). ¹H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils – A comparative study. *Fuel*, 130, pp. 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.026>

Mullins Oliver C., Sabbah Hassan, Eyssautier Joëlle and et al. (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. *Energy Fuels*, 26(7), pp. 3986-4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>

Mutina A.R., Hürlimann M.D. (2008). Correlation of transverse and rotational diffusion coefficient: A probe of chemical composition in hydrocarbon oils. *J. Phys. Chem. A*, 112, 3291-3301. <https://doi.org/10.1021/jp710254d>

Prunelet Alexandre, Fleury Marc, Cohen-Addad Jean-Pierre (2004). Detection of asphaltene flocculation using NMR relaxometry. *C. R. Chimie*, 7, pp. 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.11.011>

Silva Sandra L., Silva Artur M.S., Ribeiro Jorge C., at al. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*, 707(1-2), 30, pp. 18-37. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.010>

Shadman Mohammad Mahdi, Dehaghani Amir Hossein Saeedi, Badizad Mohammad Hasan (2017). How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation? *Petroleum*, 3, pp. 287-291. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.011>

Shkalikov N.V., Skirda V.D., Arkhipov R.V. (2006). Solid-like Component in the Spin-Spin NMR-Relaxation of Heavy Oils. *Magnetic*

Resonance in Solids. Electronic Journal, 8(1), pp. 38-42. <http://mrsej.ksu>.

Shkalikov N.V., Ganeeva Yu M., Yusupova T. N., Skirda V.D. (2008). The characterization of asphaltenes by ¹H NMR relaxation method: microsecond range of spin-spin relaxation times. *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal*, 10(1), pp. 38-42. <http://mrsej.ksu>

Stapf Siegfried, Ordikhani-Seyedlar Amin, Ryan Nina, Mattea Carlos, Kausik Ravinath, Freed Denise E., Song Yi-Qiao, and Hürlimann Martin D. (2014). Probing Maltene – Asphaltene Interaction in Crude Oil by Means of NMR Relaxation. *Energy Fuels*, 28, pp. 2395-2401. <https://doi.org/10.1021/ef4024788>

Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, and Masaki Kakiage (2010). Practical NMR Analysis of Morphology and Structure of Polymers. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 70, pp. 203-239. [https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(10\)70003-X](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(10)70003-X)

Trezza E., Haiduc A.M., Goudappel G.J. W. and van Duynhoven J. P. M. (2006). Rapid phase-compositional assessment of lipid-based food products by time domain NMR. *Magn. Reson. Chem.*, 44, pp.1023-1030. <https://doi.org/10.1002/mrc.1893>

Vorapalawut Nopparat, Nicot Benjamin, Louis-Joseph Alain and Korb Jean-Pierre (2015). Probing dynamics and interaction of maltenes with asphaltene aggregates in crude oils by multiscale NMR. *Energy Fuels*, 29(8), pp. 4911-4920. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01142>

Yang Z., Hirasaki G.J. NMR measurement of bitumen at different temperatures. (2008). *J. Magn. Reson.*, 192(2), pp. 280-293. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.03.007>

Zielinski L., Saha I., Freed D.E., and Hürlimann M.D. (2010). Probing Asphaltene Aggregation in Native Crude Oils with Low-Field NMR. *Langmuir*, 26(7), pp. 5014-5021. <https://doi.org/10.1021/la904309k>

Zielinski, L.; Hürlimann, M. D. (2011). Nuclear Magnetic Resonance Dispersion of Distributions as a Probe of Aggregation in Crude Oils. *Energy Fuels*, 25(11), pp. 5090-5099. <https://doi.org/10.1021/ef200883r>

Сведения об авторах

Владимир Яковлевич Волков – профессор, доктор хим. наук

Казанский (Приволжский) федеральный университет
МИРЭА – Российский технологический университет
Россия, 119454, Москва, Проспект Вернадского, д. 78

Борис Васильевич Сахаров – научный сотрудник
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Государственный научный центр Прикладной микробиологии и биотехнологии
Россия, 142279, Московская область, Серпуховской район, п. Оболенск

Наиля Мидхатовна Хасанова – канд. физ.-мат. наук, доцент, лаборант-исследователь, Институт геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлёвская, д. 4/5

Данис Карлович Нурғалиев – доктор геол.-мин. наук, профессор, проректор по научной деятельности
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлёвская, д. 4/5

Статья поступила в редакцию 25.04.2018;

Принята к публикации 13.08.2018; Опубликована 30.11.2018

IN ENGLISH

Analysis of the composition and properties of heavy oils in situ by Low Field NMR relaxation method

V.Ya. Volkov^{1,2*}, B.V. Sakharov^{1,3}, N.M. Khasanova¹, D.K. Nurgaliev¹

¹Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

²MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

³State Research Center for Applied Microbiology and Biotechnology, Obolensk, Russian Federation

*Corresponding author: Vladimir Ya. Volkov, e-mail: volkovobolensk@mail.ru

Abstract. For the analysis of heavy oils, the method of simultaneous measurement of the free induction decay (FID) together with the decay of the echo signal in the Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse program was used. The measurements were carried out on a «Chromatek-Proton 20M» NMR analyzer operating at a frequency of 20 MHz. A special control program was created on the NMR analyzer that automatically tunes and measures the full FID curve, then switches to measuring the decay of the echo amplitude by the CPMG pulse sequence, and then the investigation ends with a joint processing of all the experimental data. This method makes it possible to measure the amplitudes of NMR signals and the relaxation times T₂ of protons of heavy oil components in situ, including asphaltenes, without any perturbations in the analyzed system. Under the influence of paramagnetic centers located in asphaltenes, the amplitude-relaxation characteristics of oil protons are divided into 7 groups associated with solid asphaltenes in crystalline and amorphous states, resins with high and low density, aromatic and saturated compounds. The NMR amplitudes of these fractions correlate well with the group composition of heavy oils as determined by gravitational-chromatographic SARA method. The combined FID + CPMG method can be recommended for determining the SARA composition and other properties of oil in situ. The behavior of fractions of heavy oil in the temperature range (-15°C ÷ +60°C) was investigated by SARA-NMR method. For the first time in situ, it has been shown that resins participate in the formation of asphaltenes in a closed volume when the oil is cooled from a stable state at room temperature, and vice versa, asphaltenes are disaggregated by heating with the release of resins.

The SARA-NMR method is promising for the on-line monitoring of the production, transportation and processing of heavy oil in real conditions of temperature, pressure and dissolved gases. However, the design of the NMR sensor must be adapted to industrial applications. The possibilities of designing NMR probes on process pipelines of larger diameter than in laboratory instruments can be extended taking into account the procedure proposed for correcting the inhomogeneity of the magnetic field in the probed volume based on the FID signal of the liquid oil fraction.

Keywords: LF-NMR, vanadyl, SARA, asphaltenes, resins, saturated, aromatic compounds

Recommended citation: Volkov V.Ya., Sakharov B.V., Khasanova N.M., Nurgaliev D.K. (2018). Analysis of the composition and properties of heavy oils in situ by Low Field NMR relaxation method. *Georesursy = Georesources*, 20(4), Part 1, pp. 308-323. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.308-323>

Acknowledgments

This work was funded by a Russian government subsidy to support the Kazan Federal University's Competitive Growth Program among world-class academic centers and universities.

The authors are grateful to the reviewer Dr. Oliver C. Mullins for his critical comments and questions, that made it possible to more clearly express the results presented in the manuscript.

References

- Achugasim O., Ekpo I.E. (2015). Precipitation of Heavy Organics (Asphaltenes) from Crude Oil Residue Using Binary Mixtures of n-Alkanes. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5, pp. 96-101. <http://www.scirp.org/journal/aces> <http://dx.doi.org/10.4236/aces.2015.51010>
- Akbarzade K., Allenson S., Krik D. et al. (Summer 2007). Asphalteny: problemy i perspektivy [Asphaltenes: problems and perspectives]. *Neftegazovoye obozreniye = Oil and gas review*, pp. 28-53. (In Russ.)
- Akkurt Ridwan, Bakman G. Nate, Chen Kao Ming, and et al. (Winter 2008-2009). Novyye vozmozhnosti yadernogo magnitnogo karotazha [New opportunities for nuclear magnetic logging]. *Neftegazovoye obozreniye = Oil and gas review*, 20(4), pp. 4-27. (In Russ.)
- Barbosa L.L., Sad C.M.S., Morgan V.G., et al. (2013). Time-domain proton nuclear magnetic resonance and chemometrics for identification and classification of Brazilian petroleum. *Energy Fuels*, 27, pp. 6560-6566. <https://doi.org/10.1021/ef4015313>
- Bissada K.K. (Adry), Jingqiang Tan, Ewa Szymczyk, Mike Darnell, Mei Mei (2016). Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, 95, pp. 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.007>
- Carr H.Y. and Purcell E.M. (1954). Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Phys. Rev.*, 94, pp. 630-638. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>
- Coates G.R., Xiao L., Prammer M.G. (2001). Karotazh YAMR. Printsipy i primeneniye [NMR Logging: Principles of Applications]. Houston: Halliburton Energy Services Publ., 342 c.
- Dunn K-J, Bergman D.J., Latorraca G.A. (2002). Nuclear Magnetic Resonance Petrophysical and Logging Applications. New York: Pergamon.
- Freedman R., Anand V., Grant B., Ganesan K., Tabrizi P., Torres R., Catina D., Ryan D., Borman C., Krueckl C. (2014). A compact high-performance low-field NMR apparatus for measurements on fluids at very high pressures and temperatures. *Rev Sci Instrum*, Feb. 85(2), 025102. doi: 10.1063/1.4863857.
- Gutowsky H.S., Roger Ray B. and Rutledge R.L. (1958). Carbonaceous free radicals in crude petroleum. *J. Chem. Phys.*, 28, pp. 744-745. <https://doi.org/10.1063/1.1744250>
- Guzmán Roque, Ancheyta Jorge, Trejo Fernando, Rodríguez Silvano (2017). Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*, 188, pp. 530-543. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012>
- Jewell D.M., Weber J.H., Bunger J.W., Plancher H., Latham D.R. (1972). Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates. *Analytical Chemistry*, 44, pp. 1391-1395. <https://doi.org/10.1021/ac60316a003>
- Kashaev R.S. Viscosity Correlations with Nuclear (Proton) Magnetic Resonance Relaxation in Oil Disperse Systems (2018). *Applied Magnetic Resonance*, 49(3), pp. 1-7. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2>
- Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. et al. (2008). Technological qualities of natural bitumen of Tatarstan, depending on the chemical and geochemical characteristics of their composition. *Neftyanoye khozyaystvo = Oil industry*, 1, pp. 22-27. (In Russ.)
- Kharrat, A.M., Zacharia, J., Cherian, V.J., Anyatonwu, A. (2007). Issues with comparing SARA methodologies. *Energy & Fuels*, 21, pp. 3618-3621. <https://doi.org/10.1021/ef700393a>
- Khasanova Nailia, Sakharov Boris, Volkov Vladimir, Nourgaliev Danis (2017). Low-field NMR method for analysis of heavy oils without extraction of asphaltenes. In Book: "New methods and technologies in petroleum geology". 17th Int. Multidiscip. Scientific GeoConference SGEM 2017. Vienna, Austria, 17(14), pp. 297-315.
- Korb Jean-Pierre, Louis-Joseph Alain, and Benamsili Lyès (2013). Probing Structure and Dynamics of Bulk and Confined Crude Oils by Multiscale NMR Spectroscopy, Diffusometry, and Relaxometry. *J. Phys. Chem., B*, 117, pp. 7002-7014. <https://doi.org/10.1021/jp311910t>
- Majumdar Rudraksha Dutta, Montina Tony, Mullins Oliver C., Hazendonk Paul (2017). Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state ¹H-NMR spectroscopy. *Fuel*, April 193, pp. 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.082>
- Maqbool Tabish H., Srikiratiwong Perapat and Fogler Scott (2011). Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes. *Energy Fuels*, 25(2), pp. 694-700. <https://doi.org/10.1021/ef101112r>
- Marc Jones, Spencer E. Taylor (2015). NMR relaxometry and diffusometry in characterizing structural, interfacial and colloidal properties of heavy oils and oil sands. *Advances in Colloid and Interface Science*, 224, pp. 33-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.007>
- Mirotnichnik K., Kantzas A., Starosud A., Aikman M. (2001a). A New

method for group analysis of petroleum fractions in unconsolidated porous media. *J Can Pet Technol.*, 40, pp. 38-44. <https://doi.org/10.2118/01-07-02>

Mirotnik K.D., Allsopp K., Kantzas A., Curwen D., Badry R. (2011b). Low-field NMR method for bitumen sands characterization: a new approach. *SPE Reserv Eval Eng.*, 4, pp. 88-96. <https://doi.org/10.2118/71208-PA>

Mitchell J., Gladden L.F., Chandrasekera T.C., Fordham E.J. (2014). Low-field permanent magnets for industrial process and quality control. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 76, pp. 1-60. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2013.09.001>

Morgan V.G., Barbosa L.L., Lacerda V.Jr., et al. (2014). Evaluation of the Physicochemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, pp. 8881-8889. <https://doi.org/10.1021/ie500761v>

Muhammad Asif, Azeredo Rodrigo Bagueira de Vasconcelos (2014). ¹H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils – A comparative study. *Fuel*, 130, pp. 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.026>

Mullins Oliver C., Sabbah Hassan, Eyssautier Joëlle and et al. (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. *Energy Fuels*, 26(7), pp. 3986-4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>

Mutina A.R., Hürlimann M.D. (2008). Correlation of transverse and rotational diffusion coefficient: A probe of chemical composition in hydrocarbon oils. *J. Phys. Chem. A*, 112, 3291-3301. <https://doi.org/10.1021/jp710254d>

Nikolin I.V., Safonov S.S., Skirda V.D., Shkalikov N.V. (2008). Sposob opredeleniya sodержaniya parafinov i asfal'tenov v nefiti [Method for determining the content of paraffins and asphaltenes in oil]. Patent RF No. 2333476 (In Russ.)

Nikolin I.V., Shkalikov N.V., Skirda V.D. (2010). Sposob opredeleniya sodержaniya zhidkofaznykh i tverdotel'nykh komponentov v smesi uglevodorodov [Method for determining the content of liquid-phase and solid-state components in a mixture of hydrocarbons]. Patent RF No. 2383884 (In Russ.)

NMR analyzer «Chromatek-Proton 20M» <http://www.chromatec.ru/products/main/nmr/proton20m/>

Prunelet Alexandre, Fleury Marc, Cohen-Addad Jean-Pierre (2004). Detection of asphaltene flocculation using NMR relaxometry. *C. R. Chimie*, 7, pp. 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.11.011>

Silva Sandra L., Silva Artur M.S., Ribeiro Jorge C., et al. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*, 707(1-2), 30, pp. 18-37. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.010>

Sakharov B.V., Khasanova N.M., Volkov V.Ya. (2015). Joint measurement and combined processing of SI and echo signals in the CPMG series for the evaluation of the component composition of heavy oils. Sb.tezisev VI Vseros. konf.: «Novyye dostizheniya YAMR v strukturnykh issledovaniyakh» [Proc. VI All-Russian Conf. «New NMR achievements in structural research»]. Kazan, pp. 67-68. (In Russ.)

Shadman Mohammad Mahdi, Dehaghani Amir Hossein Saeedi, Badizad Mohammad Hasan (2017). How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation? *Petroleum*, 3, pp. 287-291. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.011>

Shkalikov N.V., (2010). Issledovaniye tyazhelykh neftey i ikh komponent metodom YAMR [Investigation of heavy oils and their components by NMR]. *Diss. kand. fiz.-mat. nauk.* [Cand. phys. and math. sci. diss.] Kazan. (In Russ.)

Shkalikov N.V., Skirda V.D., Arkhipov R.V. (2006). Solid-like Component in the Spin-Spin NMR-Relaxation of Heavy Oils. *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal*, 8(1), pp. 38-42. <http://mrsej.ksu>

Shkalikov N.V., Ganeeva Yu M., Yusupova T. N., Skirda V.D. (2008). The characterization of asphaltenes by ¹H NMR relaxation method: microsecond range of spin-spin relaxation times. *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal*, 10(1), pp. 38-42. <http://mrsej.ksu>

Stapf Siegfried, Ordikhani-Seyedlar Amin, Ryan Nina, Mattea Carlos, Kausik Ravinath, Freed Denise E., Song Yi-Qiao, and Hürlimann Martin D. (2014). Probing Maltene – Asphaltene Interaction in Crude Oil by Means of NMR Relaxation. *Energy Fuels*, 28, pp. 2395-2401. <https://doi.org/10.1021/ef4024788>

Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, and Masaki Kakiage (2010). Practical NMR Analysis of Morphology and Structure of Polymers. *Annual*

Reports on NMR Spectroscopy, 70, pp. 203-239. [https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(10\)70003-X](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(10)70003-X)

Trezza E., Haiduc A.M., Goudappel G.J. W. and van Duynhoven J. P. M. (2006). Rapid phase-compositional assessment of lipid-based food products by time domain NMR. *Magn. Reson. Chem.*, 44, pp.1023-1030. <https://doi.org/10.1002/mrc.1893>

Volkov V.Ya., Sakharov B.V., Khasanova N.M. (2016a). Investigation of heavy oils by NMR relaxation in low fields. *Sb.tezisev mezhd. simp. «Magnitnyy rezonans: ot fundamental'nykh issledovaniy k prakticheskim prilozheniyam»*. [Proc. International symposium “Magnetic resonance: from fundamental research to practical applications”]. Kazan, pp. 59-60. (In Russ.)

Volkov V.Ya., Sakharov B.V., Khasanova N.M. (2016b). SARA-YAMR method gruppovogo analiza neftey in situ. [SARA-NMR method for group analysis of oils in situ]. Kazan: Ikhlas Publ., v.1, pp. 97-100. (In Russ.)

Volkov V.Ya., Sakharov B.V., Khasanova N.M. (2017). Monitoring the properties of crude heavy oils using magnetic radiospectroscopy. *Mater. nauchno-prakt. konfer. «Gorizontal'nyye skvazhiny i GRP v povyshenii effektivnosti razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy»* [Proc. Sci. and Pract. Conf. “Horizontal wells and fracturing in increasing the efficiency of oil fields development”]. Kazan: SLOVO Publ., pp. 149-152. (In Russ.)

Vorapalawut Nopparat, Nicot Benjamin, Louis-Joseph Alain and Korb Jean-Pierre (2015). Probing dynamics and interaction of maltenes with asphaltene aggregates in crude oils by multiscale NMR. *Energy Fuels*, 29(8), pp. 4911-4920. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01142>

Yang Z., Hirasaki G.J. NMR measurement of bitumen at different temperatures. (2008). *J. Magn. Reson.*, 192(2), pp. 280-293. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.03.007>

Yashchenko I.G. (2012). Tyazhelye vanadiyenosnyye nefi Rossii [Heavy vanadium-bearing oils in Russia]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Tomsk Polytechnic University*, 321(1), pp. 105-111. (In Russ.)

Zielinski L., Saha I., Freed D.E., and Hürlimann M.D. (2010). Probing Asphaltene Aggregation in Native Crude Oils with Low-Field NMR. *Langmuir*, 26(7), pp. 5014-5021. <https://doi.org/10.1021/la904309k>

Zielinski, L.; Hürlimann, M. D. (2011). Nuclear Magnetic Resonance Dispersion of Distributions as a Probe of Aggregation in Crude Oils. *Energy Fuels*, 25(11), pp. 5090-5099. <https://doi.org/10.1021/ef200883r>

About the Authors

Vladimir Ya. Volkov – DSc (Chemistry), Professor
Kazan (Volga region) Federal University
MIREA – Russian Technological University
78, Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russian Federation

Boris V. Sakharov – Researcher
Kazan (Volga region) Federal University
State Research Center for Applied Microbiology and Biotechnology
Obolensk, Serpukhov district, Moscow region, 142279, Russian Federation

Nailia M. Khasanova – PhD (Phys. and math.), Associate Professor, Researcher, Institute of Geology and Petroleum Technologies,
Kazan (Volga region) Federal University
4/5, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Danis K. Nurgaliev – Professor, DSc (Geology and Mineralogy), Vice-Rector for Research
Kazan (Volga region) Federal University
4/5, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Manuscript received 25 April 2018;

Accepted 13 August 2018;

Published 30 November 2018