

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. Губкина**

**ФАКУЛЬТЕТ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯННЫХ И ГАЗОВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Кафедра физики

Направление 553600 – «Нефтегазовое дело»

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

На тему: «Исследование структурных переходов
в асфальтеносодержащих углеводородных растворах
методом ядерного магнитного резонанса»

Выполнил: Федоров А.К. Гр. НД-99-01

Руководитель: проф. Евдокимов И.Н.

Работа допущена к защите

Зав. кафедрой: проф. Нагаев В.Б.

Дата защиты

Оценка ГАК

Москва 2003

Содержание:

Введение	3
Глава 1. Смолисто-асфальтеновые вещества	5
1.1. Физические свойства смолисто-асфальтеновых веществ.	5
1.2. Строение смол и асфальтенов	15
1.3. Общий тип структурной единицы смол и асфальтенов	22
1.4. Макромолекулярная структура асфальтенов	26
Глава 2. Метод ядерного магнитного резонанса	34
2.1. Сущность и физические основы метода	34
2.2. Прибор. Принципы работы	40
Глава 3. Экспериментальные исследования	47
3.1 Методика подготовки растворов для измерений	52
3.2 Результаты измерений	53
Заключение	
Литература	

Введение

Нефтяная промышленность является одной из самых ресурсоемких и сложных отраслей в мировом производстве энергетического сырья. Дорогостоящее оборудование и огромные затраты на технологические процессы очень сильно влияют на уровень цен добываемой нефти, а соответственно и на нефтепродукты. Стремление снизить издержки производства ведут к постановке перед учеными целого ряда задач по усовершенствованию используемого оборудования и технологий для того, чтобы увеличить продуктивность пластов, упростить бурение, оптимизировать добычу и повысить тем самым экономическую эффективность всего технологического процесса. Важнейшими показателями эффективности использования различного оборудования в нефтяной промышленности являются долговечность и безаварийность работы в течение всего периода его эксплуатации. Эти показатели в значительной степени зависят не только от технических характеристик используемого оборудования, но и от выбранных режимов его работы, правильного обслуживания и своевременной ликвидации негативных факторов, которые ведут к авариям и осложнениям.

Многие процессы бурения скважин, добычи и транспорта нефти и нефтепродуктов связаны с трудностями, возникающими в результате неожиданного проявления физико-химических свойств нефтей и нефтяных систем в разных условиях. Одним из таких негативных факторов при эксплуатации трубопроводов и другого оборудования является отложение на поверхностях твердых отложений: смолисто-парафинистых компонент и асфальтенов. Нетрудно угадать все последствия накопления толстого слоя этих веществ на находящемся в эксплуатации трубопроводе. Это может привести к увеличению нагрузки на насосы и даже к полной

закупорке элементов трубопровода. То же самое относится и к контактирующим с нефтью узлам бурильного и добывающего оборудования. При добычи высокопарафинистых нефтей наиболее заметно влияние интенсивности смолисто-асфальтеновых отложений на количество сбоев и аварий, начиная от закупорки отдельных клапанов, потерь времени на удаление отложений и заканчивая нарушениями в режиме работы скважин и трубопроводов. Естественно, все это ведет к простоям оборудования, порче материалов и к увеличению издержек – т.е. к их нерациональному использованию из-за проявления негативных свойств нефтяных систем. Правильным шагом в решении этой проблемы является изучение причин и характера этого явления для того, чтобы научиться его заранее прогнозировать и своевременно принимать меры если не к полной его ликвидации, то хотя бы к замедлению или к предотвращению сбоев.

Возможность прогнозирования накопления смолисто-асфальтеновых отложений позволит заранее осуществлять мероприятия по их удалению и резко сократить расходы, связанные с ликвидацией аварий. Возможность каким-либо образом замедлить процесс накопления позволила бы сократить количество таких профилактических мероприятий. Решение, позволяющее полностью устранить процесс отложения тяжелых фракций на стенках оборудования, стало бы огромным достижением в отрасли. Однако, все такие задачи очень непросты и требуют тщательного изучения физико-химических свойств нефтей, в частности асфальтенов и смол. Ввиду того, что эти компоненты имеют довольно сложную структуру, никто не может точно сказать о них что-то наверняка. Существует множество гипотез, множество различных методов изучения и огромное количество вопросов, на которые хотелось бы иметь ответы. Практическая ценность знаний об асфальтенах неизмерима, так как именно эти компоненты во многом определяют поведение нефтяных систем.

Глава 1. Смолисто-асфальтеновые вещества.

1.1. Физические свойства смолисто-асфальтеновых веществ.

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) представляют собой неуглеводородные высокомолекулярные соединения нефти, которые содержат до 88 % углерода, до 10 % водорода и до 14 % гетероатомов. В САВ в количестве 1—2% сконцентрированы полностью все металлы, присутствующие в нефтях. Независимо от разнообразия месторождений нефти, условий их залегания при соблюдении одинакового метода их выделения содержание углерода и водорода в асфальтенах колеблется в узких пределах: 82 ± 3 и $8,1 \pm 0,7\%$. Этим значениям соответствует отношение $H : C = 1,15 \pm 0,05$ (табл. 1). Постоянство атомного отношения $H : C$ — факт сам по себе удивительный, если учесть возможность большого числа перестановок фрагментов в молекулах, включающих гетероатомы. Это является наиболее веским доказательством того, что асфальтены имеют определенный состав и осаждаются в соответствии с ним, а не в зависимости от растворимости.

Качественный состав и суммарное содержание гетероатомов в смолах и асфальтенах колеблется в значительных пределах от 0,3 до 4,9, а атомное отношение $O : C$ от 0,003 до 0,45. Содержание серы меняется от 0,3 до 10,3 % и соответственно $S : C$ изменяется от 0,0001 до 0,049. Содержание азота в асфальтенах относительно постоянно и изменяется от 0,6 до 3,3 $N : C$, обычно составляет $0,015 \pm 0,008$. Содержание кислорода может существенно меняться при контакте с кислородом воздуха, а контакт с элементарной серой и серосодержащими минералами может привести к увеличению ее содержания. В связи с этим можно говорить лишь об общих тенденциях в изменении гетероатомов. Как правило, у

асфальтенов заметно уменьшается отношение Н : С, что указывает на их большую ароматичность. В асфальтенах значительно увеличивается количество гетероатомов, однако в содержании серы имеются исключения.

ТАБЛИЦА 1. Элементный массовый состав асфальтенов различных месторождений (осаждение пентаном)

Страна	Состав, %					Атомное отношение			
	С	Н	N	O	S	H : C	N : C	O : C	S : C
Канада	79,0	8,0	1,0	3,9	8,1	1,21	0,011	0,037	0,038
	79,5	8,0	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	88,5	8,2	1,6	1,4	0,3	1,11	0,015	0,012	0,001
	86,8	10,2	1,3	1,1	0,6	1,41	0,013	0,010	0,003
	85,1	11,1	0,7	2,5	0,6	1,56	0,007	0,022	0,003
	81,9	8,1	1,2	1,0	7,8	1,19	0,012	0,009	0,036
	82,2	8,2	1,6	0,4	7,6	1,19	0,017	0,004	0,035
	80,4	7,3	2,6	2,0	7,2	1,17	0,028	0,019	0,034
	82,7	7,3	2,8	1,0	5,8	1,12	0,029	0,009	0,026
	88,7	8,5	0,7	0,5	1,7	1,15	0,007	0,004	0,007
	82,8	7,5	2,1	1,6	6,0	1,09	0,022	0,015	0,025
	83,3	7,8	1,5	1,9	5,6	1,12	0,015	0,017	0,026
	82,3	7,7	2,3	1,3	6,4	1,13	0,024	0,012	0,029
	82,5	8,2	1,4	1,6	6,2	1,19	0,014	0,014	0,028
	82,9	8,2	1,5	0,5	6,8	1,19	0,015	0,005	0,031
	84,4	7,9	1,6	1,1	5,0	1,12	0,017	0,009	0,022
	84,8	6,9	1,8	0,9	5,5	0,98	0,018	0,008	0,024
	85,3	7,4	1,9	0,8	4,6	1,05	0,019	0,007	0,020
	87,1	9,5	1,0	1,7	0,8	1,30	0,010	0,015	0,003
	84,9	8,7	1,4	3,7	1,3	1,23	0,014	0,033	0,006
85,7	7,8	1,4	1,3	5,8	1,09	0,014	0,011	0,025	
84,5	7,5	2,4	1,2	4,5	1,06	0,024	0,011	0,020	
87,9	7,6	2,2	1,8	0,5	1,04	0,022	0,015	0,002	
86,5	7,7	1,3	3,1	1,4	1,07	0,013	0,026	0,006	

	86,4	9,0	1,7	2,1	0,8	1,25	0,016	0,018	0,003
Иран	83,7	7,8	1,7	1,0	5,8	1,19	0,017	0,009	0,026
	83,8	7,5	1,4	2,3	5,0	1,07	0,014	0,021	0,022
Ирак	80,6	7,7	0,8	0,3	9,7	1,15	0,009	0,003	0,045
	80,9	7,5	2,6	2,6	9,0	1,11	--	--	0,042
	78,3	7,9	0,7	4,5	8,6	1,21	0,008	0,043	0,041
	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,010	0,039
Кувейт	82,2	8,0	1,7	0,6	7,6	1,17	0,017	0,005	0,035
	81,8	8,1	0,9	1,7	7,5	1,18	0,009	0,016	0,034
	81,6	8,0	0,8	1,8	7,8	1,18	0,008	0,017	0,036
	82,1	8,1	0,6	1,3	8,0	1,18	0,006	0,012	0,037
	81,6	8,1	1,0	1,5	7,8	1,19	0,011	0,014	0,036
	82,1	8,0	1,7	0,6	7,6	1,17	0,017	0,005	0,035
	82,4	7,8	0,9	1,5	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
Мексика	81,4	8,0	0,6	1,7	8,3	1,18	0,006	0,016	0,038
Сицилия	81,7	8,8	1,5	1,8	6,3	1,29	0,016	0,017	0,029
	81,3	8,5	Следы	4,9	5,2	1,25	—	0,045	0,024
	78,0	8,8	Следы	3,0	10,2	1,35	—	0,033	0,049
	78,9	7,8	Следы	3,1	10,3	1,19	—	0,029	0,049
США	84,5	7,4	0,8	1,7	5,6	1,05	0,008	0,015	0,025
	88,2	8,1	1,7	1,3	0,6	1,10	0,017	0,011	0,003
	82,9	8,9	2,3	—	6,5	1,29	0,024	—	0,029
	88,6	7,4	0,8	2,7	0,6	1,00	0,008	0,023	0,002
	84,2	7,6	0,8	1,6	6,8	1,08	0,008	0,014	0,026

Как видно из таблицы 1, содержания асфальтенов в нефтях меньше, чем смол. Отношение смолы : асфальтены в различных нефтях колеблется от 9 : 1 до 7 : 3. Суммарное содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефтях снижается с погружением залежи, причем тем более резко, чем древнее вмещающие отложения (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Массовое содержание смол и асфальтенов в зависимости от содержания серы и плотности в нефтях Западной Сибири

Месторождение	Содержание, %		
	серы	асфальтено в	смол
Малобалыкское	1,04	5,08	9,96
Западно-сургутское	1,60	2,45	12,10
Усть-балыкское	1,73	2,37	14,89
Мамонтовское	1,60	2,41	9,76
Очимкинское	2,22	1,26	4,12
Федоровское	0,92	0,82	9,74
Советско-соснинское	0,75	0,80	6,79
Самотлорское	0,76—0,83	0,76—1,50	6,86—9,42
Мегионское	0,89	0,69	8,49
Аганское	0,50	0,50	5,86
Северо-варьеганское	0,17	0,40	6,32
Трехозерное	0,24	0,60	5,14
Верхнесалатное	0,10	0,69	1,92
Вать-еганское	—	0,90	—

Связь содержания САВ в нефти наиболее четко проявляется в палеозойских отложениях, содержащих на малых глубинах самые смолистые (возможно, вторично окисленные или осерненные) нефти, характеризующиеся максимальным содержанием асфальтенов. Это в большей степени относится к нефтям из карбонатных коллекторов. Катагенетические изменения приводят к тому, что на глубинах, превышающих 1000 м, среднее содержание асфальтенов уменьшается быстрее, чем содержание смол, и, в отличие от мезокайнозойских нефтей,

отношение смолы : асфальтены заметно растет с погружением. В среднем наименьшее содержание САВ и наивысшие значения рассматриваемого отношения оказались характерными для самых древних (кембрийских) нефтей.

ТАБЛИЦА 3. Среднее содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефтях в зависимости от возраста и глубины залегания вмещающих отложений

Возраст	Глубина залегания	Массовое содержание, %			Смолы : асфальтены
		смол	асфальтенов	всего	
Кайнозой	< 1000	10,1	0,96	11,1	12,0
	1000—2000	10.4	0.74	11.1	14.8
	2000—3000	8.9	1.17	10.1	7.6
	3000—4000	8,8	1,31	10,1	6,7
Мезозой	< 1000	12.7	1.96	14.7	6.5
	1000—2000	7.6	1.14	8.7	6.7
	2000—3000	10.0	1.67	11.7	6.0
	3000—4000	3.1	0.74	3.8	4.2
Палеозой * (терригенные и смешанные отложения)	< 1000	29.4	3.68	33.1	- 8.2
	1000—2000	10.5	3.08	13.6	3.4
	2000—2500	9.6	1.89	11.5	5.1
	2500—3000	8.1	1.32	9.4	6.1
	3000—3500	6.1	0.86	7.0	7.1
	3500—4000	4.8	0.63	6.4	7.6
Палеозой * (карбонатные отложения)	>4000	4.2	0.47	4.7	8.9
	< 1000	16,7	6,94	23,6	2,4
	1000—1500	14.9	5.92	20.8	2.5
	1500—2000	10.7	2.63	13.3	4.1
	2000—2500	8.3	1.99	10.3	4.2
Кембрий	2500—3000	8.2	1.20	9.4	6.8
	1500—2000	4,5	0,73	5,2	6,2
	2000—2500	3.3	0.19	3.6	17.4
	>2500	0,4	следы	0,4	∞

* Без Кембрия.

Показаны возможности определения и прогнозирования содержания САВ по основным физико-химическим характеристикам нефтей: плотности, молекулярной массе, коксуемости, вязкости, температуре застывания, содержанию серы, выходу фракций 200— 300 °С. Однако

нефти отличаются большим разнообразием химического состава и физических свойств, поэтому разработать единые математические зависимости, охватывающие различные характеристики нефтей, практически невозможно.

Существует устоявшееся мнение о том, что асфальтены являются продуктами конденсации смол. Найдено, что смоляные и частично масляные фракции могут взаимно алкилироваться по реакции Фриделя — Крафтса. Так, было осуществлено превращение смол в асфальтены с использованием различных каталитических систем, включая ионы металла, первоначально находящихся в смолах и асфальтенах, при небольшом нагревании (300—350 °С), но при условии, что содержание смол в смеси не ниже определенного критического (около 20—25 %). Поэтому смолы называют протоасфальтенами.

Смолы и асфальтены, выделенные из одной и той же нефти, содержат одинаковые структурные элементы, различие носит количественный характер. При переходе от смол к асфальтенам возрастает ароматичность, снижается доля циклоалканового и алифатического углерода, увеличивается доля метильных групп.

При термическом разложении содержание метана у асфальтенов значительно превышает таковое для смол, что является мерой разветвленности и длины алифатических цепей. Например, в мальтенах асфальтов туймазинской нефти содержится 52—56 % метиленовых групп, в асфальтенах их 38—40 %. Ареновые структуры соответственно составляют 33—34 против 44—48 %.

Термический анализ смол и асфальтенов показал, что после 310—320°С деструкция смол и асфальтенов протекает идентично. Однако значения тепловых эффектов и выход летучих веществ при пиролизе смол значительно выше, чем у асфальтенов, так как последние обладают большей ароматичностью. Масс-спектры смол и асфальтенов качественно почти не отличаются, хотя возрастание полного ионного тока для смол

имеет более выраженный характер, а его начало смещено в область меньших температур.

Первичными продуктами термического разложения смол являются асфальтены и дальнейшее образование кокса начинается только после достижения определенной концентрации. Качественный состав тяжелых продуктов пиролиза смол и асфальтенов идентичен. Асфальтены при пиролизе образуют большее количество оксида углерода (II), чем смолы, что связано с наличием более устойчивого гетероциклического кислорода.

Асфальтены, содержащиеся в тяжелых и сернистых нефтях, при разложении дают больше кокса (в среднем 34,4 %) и газообразных продуктов (22,5%) по сравнению с асфальтенами из более легких и малосернистых нефтей—26,5% кокса и 18% газообразных продуктов.

Существенное отличие смол от асфальтенов заключается в их растворимости и молекулярно-массовом распределении. Первые растворимы в углеводородах нефти, сами являются растворителями асфальтенов и той средой, которая обеспечивает переход полярной части нефти к неполярной.

Известно, что асфальтены, выделенные из одной нефти, не растворяются в масляных фракциях других нефтей до тех пор, пока не будет добавлено смоляных фракций в отношении, близком к существовавшему в той нефти, из которой первоначально они выделялись (не менее 75 % от природного).

Смолы облегчают растворение асфальтенов в углеводородах. Например, пентан осаждает 17 % асфальтенов из атабасского асфальта, из них только 10 % можно растворить в гептане. При добавлении смолы в количестве, равном природному, удается растворить 33 % асфальтенов. При отгонке из нефти и нефтепродуктов легкоперемешивающихся углеводородов повышается растворимость асфальтенов в смолисто-масляной дисперсионной среде, и возрастает стабильность таких коллоидных систем.

Смолы более полидисперсны, чем асфальтены. Смолы и асфальтены представляют собой непрерывный ряд разнообразных трудноразделимых высокомолекулярных соединений гибридного строения. Поэтому вводятся термины, обосновывающие некоторый переходный размер молекулы, например «легкие» асфальтены, «тяжелые» и «легкие» смолы. Провести четкую границу между смолами и асфальтенами трудно, как и между олигомерными и полимерными соединениями, встречающимися в практике макромолекулярной химии синтетических полимеров. Однако последние полидисперсны только по массе, а смолисто-асфальтеновые вещества полидисперсны и по массе и по составу элементарного звена.

Вопрос о принадлежности высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти к смолам или асфальтенам поднимался многими исследователями, которые использовали различные критерии. Например, Готлиб пишет, что понятие асфальтены имеет столько же определений, сколько есть методов их выделения. Бестужев указывает, что асфальтены не нашли своего места в общей классификации органических соединений. Однако предложение автора о том, что асфальтены следует рассматривать как поликонденсированные молекулы, занимающие промежуточное место, между микро- и макромолекулами, нельзя признать удовлетворительным.

Впервые понятие «асфальтены» было введено Бусенгольтом в 1837 г. Асфальтенами он назвал вещества, сконцентрированные после перегонки асфальтового битума.

Общеизвестна схема разделения смолисто-асфальтеновых веществ на четыре группы: 1) карбоиды—вещества, нерастворимые в сероуглероде; 2) карбены—вещества, растворимые в сероуглероде, но не растворимые в четыреххлористом углероде; 3) асфальтены—вещества, растворимые в двух вышеназванных растворителях, но не растворяющиеся в низкокипящих алканах; 4) мальтены—вещества, растворимые в низкокипящих алканах. Карбены и карбоиды практически отсутствуют в нефтях и битумах, в природных асфальтитах они содержатся.

Наиболее распространенным критерием принадлежности к асфальтенам является их нерастворимость в низкокипящих алканах. В качестве критерия использовалось отношение С : Н и молекулярная масса, что не является определяющим. По элементному составу также наблюдаются большие отклонения. В настоящее время, когда значительно расширились наши знания о смолисто-асфальтеновых веществах, появилась необходимость в таких критериях, которые позволили бы дать удовлетворительно четкое определение смол и асфальтенов (с привлечением ранее существовавших критериев). Вначале необходимо выделить те основные признаки, которые характеризуют гетероатомные высокомолекулярные соединения нефти и которые принято относить к нативным смолам и асфальтенам:

	Смолы	Асфальтены
Растворимость в низкомолекулярных алканах	Имеется	Не имеется
Возможность разделения на узкие фракции однородных веществ	Имеется	Не имеется
Полидисперсность	Значительная	Незначительная
Отношение С : Н *	7—9	9—11
Степень ароматичности	0,2—0,4	0,45—0,58
Молекулярная масса	400—1800	1800—2500
Структурные характеристики	Бесструктурные вещества	Вещества с кристаллоподобной структурой

* Приведены усредненные значения.

Из приведенного сравнения видно, что отличительные признаки смол заключаются в растворимости в алканах (а также в углеводородах нефти), возможности разделения на узкие фракции однотипных групп

веществ (например, моноциклические, бициклические и др.), малая степень ароматичности, полидисперсность и отсутствие структуры. Смолы представляют собой вещества, занимающие область между углеводородными маслами и асфальтенами. Именно благодаря полидисперсности, широкому интервалу молекулярных масс, отсутствию относительно сформированной молекулы, небольшому размеру и малой степени ароматичности, межмолекулярные взаимодействия у них не приобретают решающего значения. Поэтому их можно разделить на фракции однотипных веществ. Вследствие этого были предложены критерии, позволяющие более четко определить понятие асфальтены и смолы. К смолам можно отнести растворимые в углеводородах нефти высокомолекулярные гетероатомные полидисперсные бесструктурные соединения нефти, которые можно разделить на узкие фракции однотипных соединений. Начиная с определенного размера и степени ароматичности относительно сформированных полициклических молекул, решающим фактором становится межмолекулярное взаимодействие, приводящее к формированию структуры (в известной степени сравнимой с процессом кристаллизации у полимеров), степень упорядоченности которой зависит от их химической природы.

К асфальтенам относят нерастворимые в алканах, относительно сформированные гетероатомные соединения нефти, имеющие такие значения молекулярной массы и степень ароматичности, которые приводят к значительному межмолекулярному взаимодействию, способствующему образованию надмолекулярных структур, выявляемых рентгеноструктурным анализом.

1.2. Строение смол и асфальтенов.

Около половины всех атомов водорода в асфальтенах находится в метиленовых и метиновых группах, содержание водорода в ароматических структурах в основном не превышает 8—10%. По данным многих авторов, вероятное содержание ароматической части в асфальтенах 30—50%, чаще всего 40—50, редко 60%. Ароматичность смол составляет 20—40%. При близких молекулярных массах наиболее ароматичными оказались наименее полярные фракции.

Показано, что с увеличением возраста отложений и глубины катагенеза нефти повышается доля ароматического углерода и количество *пери*-конденсированных структур, но снижается количество углерода в конденсированных положениях ароматических блоков. Таким образом рост ароматичности идет не за счет увеличения степени конденсированности ароматических систем, а за счет появления новых ароматических блоков. При переходе от смол к асфальтенам увеличивается ароматичности и доля метильного углерода, что указывает на возрастание числа алкильных заместителей при сокращении их длины. В асфальтенах различных месторождений и в их фракциях ароматичность, длина алкановых цепей изменяется незначительно, что указывает на постоянство структурной единицы:

Месторождение	Степень конденсации	Степень замещения
Бакстревиль (США)	0,34	0,62
Лагунильяс (Венесуэла)	0,43	0,71
Бурган (Кувейт)	0,52	0,51
Роудхатейн (Кувейт)	0,48	0,70
Мара (Венесуэла)	0,38	0.48

Вафра А I (нейтральная зона)	0,42	0,61
Вафра I 7 (нейтральная зона)	0,53	0,60
Рагуса (Сицилия, Италия)	0,40	0,70

Аналогичная картина наблюдается при переходе от смол к асфальтенам, а также при увеличении молекулярной массы фракций смол и асфальтенов:

<i>Арланская нефть</i>		Степень ароматичности
Фракции смол		(по ИКС)
	1	0,21
	2	0,29
	3	0,42
	4	0,40
 <i>Радаевская нефть</i>		
Фракции смол		
	1	0,34
	2	0,37
	3	0,41
	4	0,45

При исследовании асфальтенов различных месторождений примерно одинакового возраста установлено, что число конденсированных ароматических колец у асфальтенов не изменяется:

Месторождение	Степень ароматичности*	Число конденсированных ароматических колец
Правдинское	0,58	11,8
Усть-балыкское	0,56	11,8
Ромашкинское	0,55	10,8
Арланское	0,55	10,8
Покровское	0,55	10,4
Радаевское	0,52	9,9
Тарханское	0,56	11,0

* Метод ИК-спектроскопии, авторы рассчитывали число конденсированных ароматических колец только по методу Ван-Кревелена.

Наиболее часто встречающееся число конденсированных ароматических фрагментов у смол составляет 1—4. С увеличением молекулярной массы и при переходе к асфальтенам повышается до 7,5.

Ароматические фрагменты в молекулах смол и асфальтенов сильно замещены. Для асфальтенов степень замещения находится в пределах 0,5—0,8 для смол 0,4—0,6. Эти данные позволяют заключить, что ароматические фрагменты включены в общую полициклическую структуру посредством метиленовых цепочек и конденсации с полициклоалкановыми системами.

Относительное содержание водорода в ареновых структурах невелико, что также свидетельствует об их высокой степени замещения. Количество углерода в циклоалкановых кольцах, согласно Эрдману, составляет 14—19 %, по Спейту 8,1—16,1 % от общего числа насыщенных углеродных атомов, равного 16,9—30,9 %. Однако Спейт указывает, что приведенные значения циклоалканового углерода могут быть заниженными примерно вдвое. Приводятся и более высокие значения циклоалканового углерода—20—34%, рассчитанные по эмпирической формуле Вильямсона.

Найденные значения отношения $N_{ц} : C_{ц} = 0,82—1,25$ свидетельствуют о том, что атомы углерода, входящие в циклоалкановые кольца, являются в основном третичными. Это позволяет предположить, что эти кольца образуют общую полициклическую *периконденсированную* систему, а не представляют собой изолированные фрагменты. Это подтверждается и работой, согласно которой около 6—26 % атомов углерода образуют циклоалкановые структуры, а отношение $N_{ц} : C_{ц}$ также имеет значение, близкое к единице.

Средняя длина алифатической цепи заместителей в смоляных молекулах или больше, чем в асфальтеновых, или имеет то же значение (табл. 4). Одинаковое количество углерода, приходящееся на алкильные заместители, у асфальтенов различных месторождений еще раз подтверждает, что их структурная единица в большей степени сформирована по сравнению со смоляными молекулами.

ТАБЛИЦА 4. Распределение углерода в алифатических заместителях асфальтенов и смол

Месторождение	Содержание углерода, %	
	в алифатических заместителях	в метильных группах
	А с ф а л ь т е н ы	
Правдинское	30	15
Усть-балыкское	32	15
Ромашкинское	38	18
Арланское	35	17
Радаевское	38	15
Тарханское	33	14

Покровское

фракция 1	56	10
2	38	15
3	38	16
4	37	18

СМОЛЫ

Арланское

фракция 1	71	14
2	57	24
3	43	40
4	43	39

Радаевское

фракция 1	49	12
2	39	12
3	37	21

Содержание гетероатомов в смолах и асфальтенах различной природы колеблется в широких пределах. В асфальтенах (за небольшим исключением) содержание гетероатомов можно расположить в ряд $S > O > N$, в смолах — $O < S < N$. Между содержанием серы и азота имеется определенная корреляционная зависимость: чем выше содержание серы, тем больше азота.

Смолисто-асфальтеновые вещества с высоким содержанием серы обычно имеют отношение ванадия к никелю больше единицы, а с низким — меньше единицы.

Большое разнообразие нефтей, условий их контакта с минералами дают основание предположить, что сера в САВ присутствует в виде сульфидов (алифатических, ареновых, циклоалкановых) тетрагидротиофеновых, тиациклогексановых, тиациклопептановых и тиофеновых колец.

Содержание серы в смолисто-асфальтеновых соединениях, выделенных из нефтей различных месторождений, колеблется от сотых долей до 9. Содержание серы в смолах составляет 42—46 % от общего ее содержания в нефти, а в асфальтенах 15—20 %. Известно, что наибольшее содержание азота, находящегося в нефти, концентрируется в смолах и асфальтенах. В нефтях российских месторождений содержание азота колеблется от 0,015 до 0,37%. В смолах относительное содержание азота составляет 52—63%, в асфальтенах—37—42%. Число соединений азота значительно меньше, чем серы; полагают, что азота в нефтях содержится в 10 раз меньше, чем серы. Особенно велико содержание азота в сернистых и высокосернистых нефтях.

В смолах и асфальтенах азот в основном присутствует в виде ароматических (содержащих ядро пиридина или хинолина), гидроароматических (ядро пиперидина) и нейтральных (ядро индола, карбазола и пиррола) соединений, которые включены в общую полициклическую систему. При пиролизе смол и асфальтенов большая часть соединений азота переходит в кокс, т. е. входит в состав термически стойких циклических соединений.

Методом тонкослойной хроматографии установлено, что кислые компоненты асфальтенов содержат пиррольные фрагменты, а основные — пиридиновые и ариламиновые. В смолисто-асфальтеновых соединениях кислород (1—5%) преимущественно входит в состав функциональных групп: карбоксильной, фенольной, спиртовой, сложноэфирной и карбонильной.

Как правило, кислорода в смолисто-асфальтовых веществах содержится больше, чем серы, или их содержание одинаково, лишь в редких случаях содержание кислорода меньше. Например, смолы, выделенные из сернистых нефтей, содержат 16—40 % серу и 40—60 % кислородсодержащих соединений, а из малосернистых—соответственно менее 20 и около 80 %.

При фракционировании смол наиболее богатые кислородом фракции извлекаются спиртово-бензольной смесью и четыреххлористым углеродом. При фракционировании асфальтенов полярными растворителями (диоксан, ацетон, этанол и их смеси) извлекаются фракции с наиболее высоким содержанием кислорода.

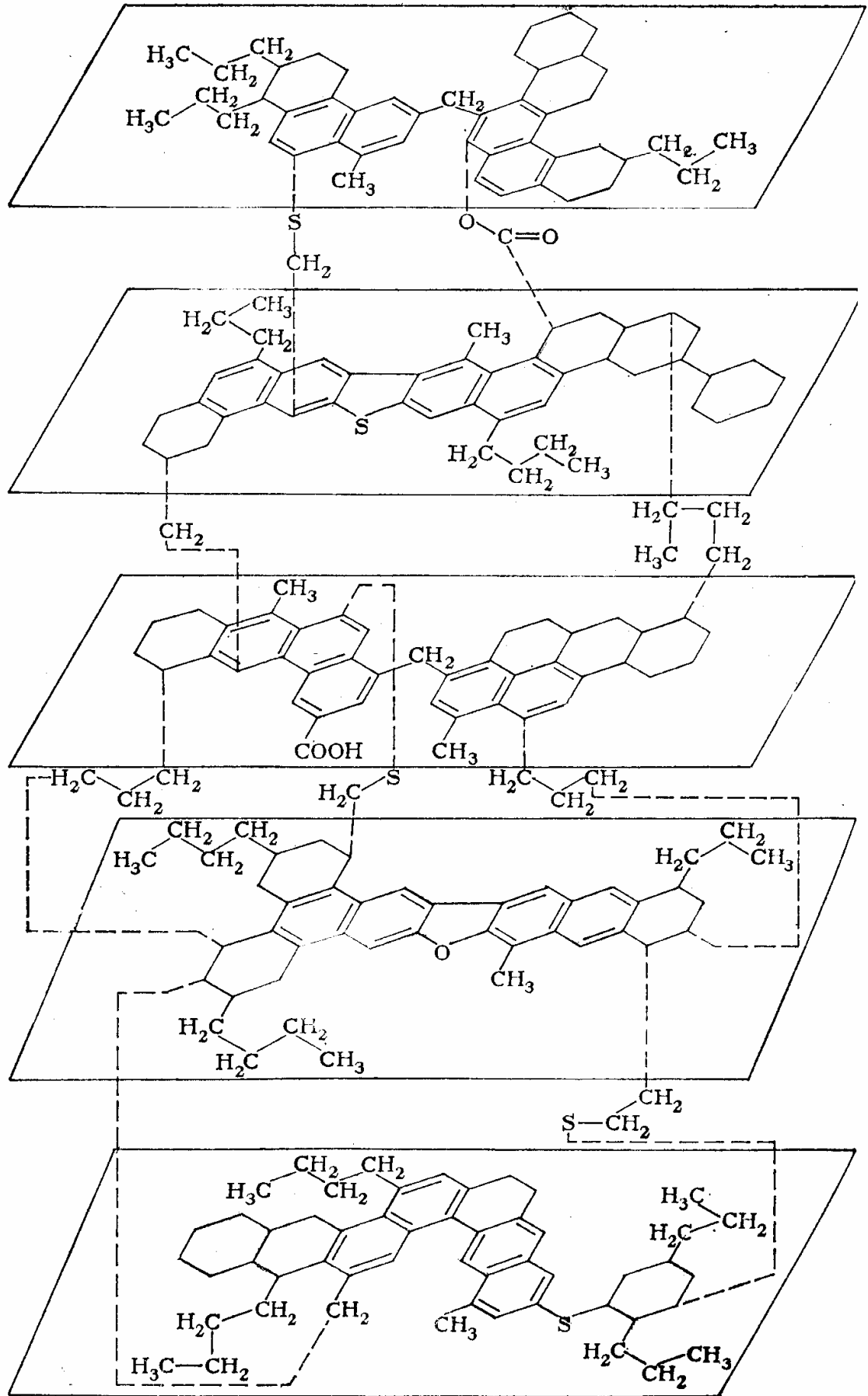
Их содержится 1—2 %, и для различных месторождений содержание может существенно различаться. Существуют определенные зависимости между содержанием гетероатомов и металлов в смолисто-асфальтовых веществах. Установлена связь между содержанием серы и ванадия, ванадия и азота нейтрального характера. С содержанием серы коррелируется железо, сурьма, хром.

В смолисто-асфальтовых веществах найдены железо-, кобальт-, хром-, и марганецпорфирины, а также соединения золота и серебра в виде комплексов с тетрадентатными лигандами.

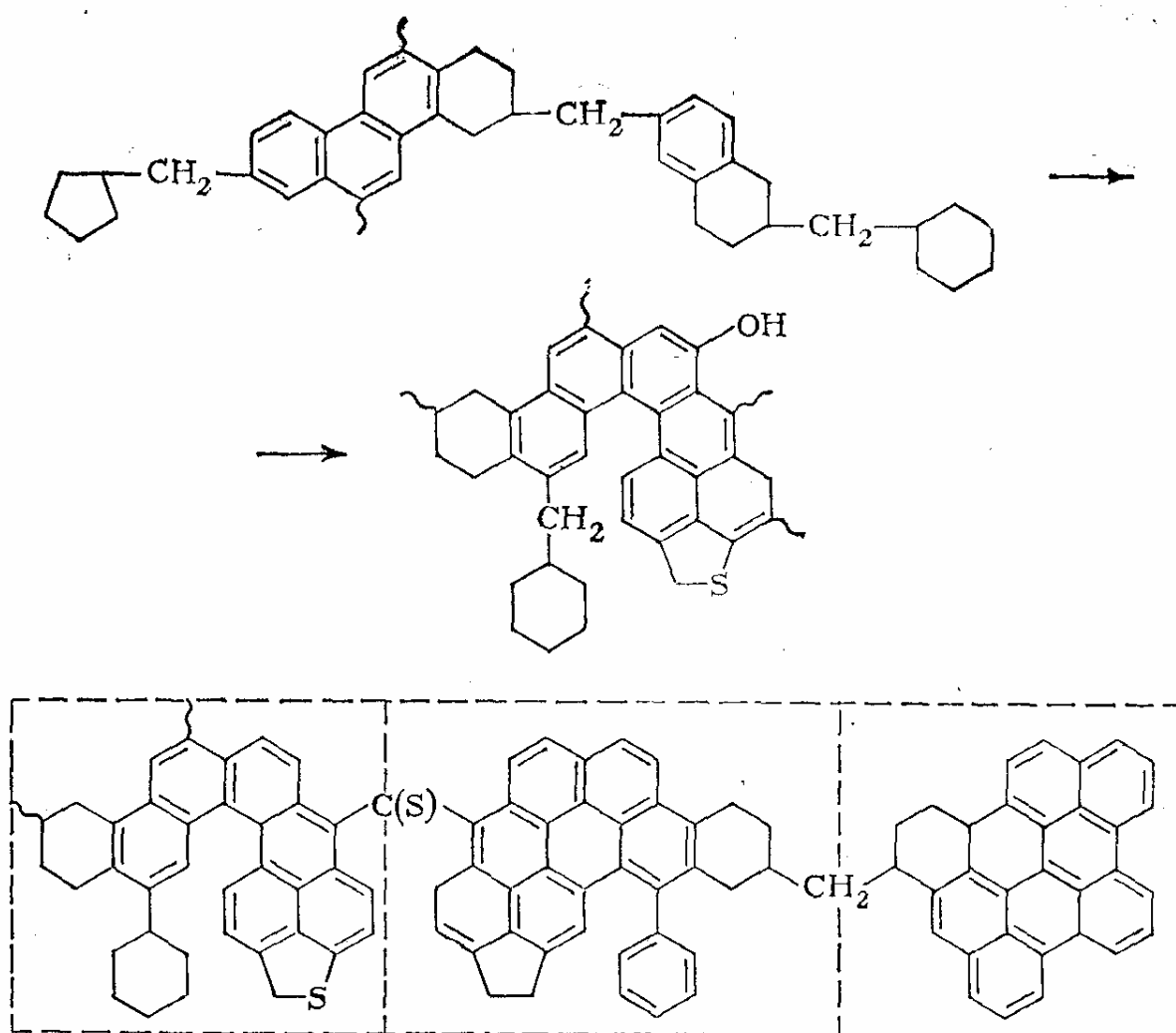
1.3. Общий тип структурной единицы смол и асфальтенов.

Сложность и разнообразие химического строения САВ, а также отсутствие единой методологии не только анализа, но и интерпретации экспериментальных данных, усложнили возникновение единых взглядов на многие структурные характеристики. Современный уровень знаний о САВ, применение интегрального структурного анализа дает возможность определить структурно-групповые параметры, дающие некоторое представление о структурной организации САВ, иногда имеющих отдаленное отношение к реально существующей картине. Можно с определенной долей вероятности установить количество структурных единиц, найти число всех атомов, их относительное расположение в молекуле, содержащейся в усредненном продукте, выделенном из нефти определенного месторождения. Все применяемые для анализа структуры методы основываются на предположениях, базирующихся на данных, полученных при исследовании более летучих фракций нефти и они вряд ли применимы для САВ. Однако наглядность в представлений экспериментальных данных и необходимость упорядочения логических выводов приводила многих исследователей к мысли о построении гипотетических моделей молекул смол, а особенно асфальтенов, которые по существу являются научной абстракцией.

Среди первых попыток представить структуру асфальтенов нужно назвать работы Хиллмена и Барнета, которые, основываясь на молекулярной массе, элементном анализе и структурно-групповых характеристиках, предложили модели молекул асфальтенов.



Гипотетические модели асфальтеновых молекул по Залке.



Гипотетические модели асфальтеновых молекул по Сергиенко.

Венгерские исследователи использовали эти модели для асфальтенов и расположили их слоями, образуя кристалло-подобные пачечные структуры. Поскольку эти структурные звенья связаны между собой метиленовыми цепочками, то отдельные кристаллические структуры асфальтенов целиком сформированы из одной молекулы асфальтенов. Недостатком этих структур является то, что средние размеры структурных элементов и их ката-конденсированный тип строения не соответствуют средним размерам ароматических пластин, рассчитанных по рентгеноструктурным данным (1,4—1,7 нм).

Широкое применение инструментальных физико-химических методов исследования позволило значительно углубить, и расширить

представления о строении смолисто-асфальтовых веществ. Однако, несмотря на это, вопрос о соотношении и взаимном расположении циклоалкановых, ареновых и гетероциклических колец остается открытым.

Существует огромное разнообразие представлений различных исследователей о «средней» молекуле асфальтов. Однако исследователь, потративший на изучение САВ практически всю жизнь, пришел к выводу о том, что «интенсивные исследования так называемой усредненной структуры вряд ли заслуживают внимания». Вначале добросовестный исследователь предполагает наличие какой-то средней молекулярной структуры, а затем постоянно стремится доказать, что такая структура действительно существует. На самом деле это еще больше запутывает и так весьма сложную проблему. Чтобы получить среднюю структурную формулу, необходимо сделать много предположений и допущений, поэтому более правильно описывать такие вещества, как асфальтены, несколькими структурными типами, а не одной молекулярной структурой. Представления о «средней» молекуле вряд ли имеют технологическую ценность.

1.4. Макромолекулярная структура асфальтенов

Нефтяные остатки в зависимости от содержания асфальтенов и природы среды могут приобретать свойства дисперсных систем. При избыточном содержании асфальтенов и малой растворимости дисперсионной среды асфальтены и смолы будут составлять дисперсную фазу. Ассоциация смол и асфальтенов и их выделение в отдельную фазу оказывает существенное влияние на процессы переработки нефти и качество получаемых нефтепродуктов, что в последние годы вызывает большой практический интерес исследователей. Особую роль процессы структурирования смол и асфальтенов играют в производственных процессах деасфальтизации, производства битумов, коксования, сажеобразования, а также при химических превращениях.

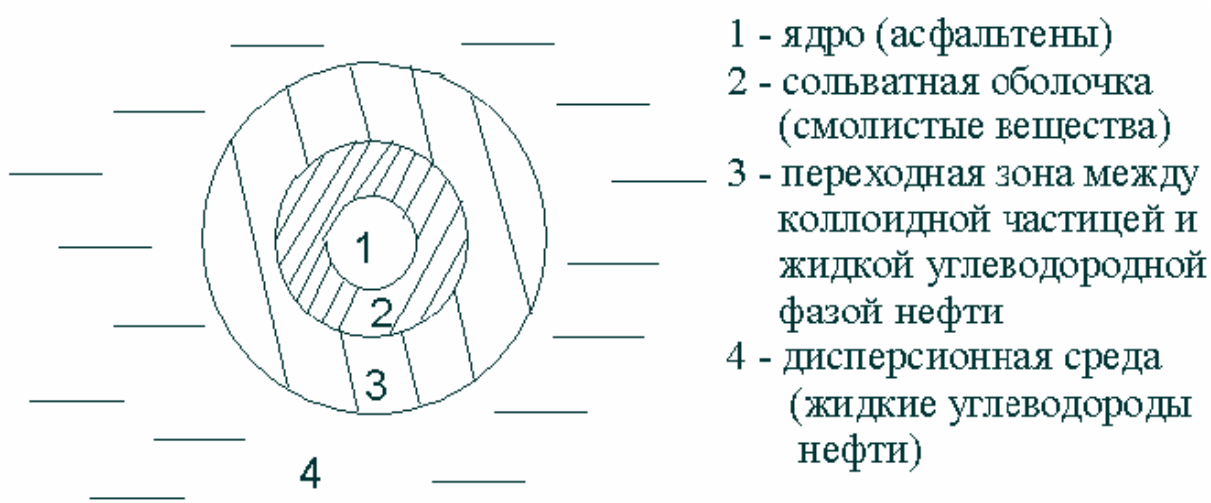
Исходя из исследования поверхностей активности асфальтенов в интервале 20—150°C была найдена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) в групповых компонентах соответствующих нефтяных остатков. Показано, что истинные растворы получаются при массовом содержании асфальтенов 0,005—0,6%. Более концентрированные растворы образуют гетерогенные дисперсные системы. При дальнейшем концентрировании образуются первичные надмолекулярные образования и затем асфальтены выделяются в отдельную фазу. Частицы асфальтенов в коллоидных системах имеют размеры 2—30 нм и образуют коацерваты размером до 2 мк. Размеры асфальтеновых частиц проявляют тенденцию к уменьшению по мере старения нефти.

Устойчивость этих коллоидных систем против расслоения определяется толщиной сольватной оболочки, образованной из адсорбированных молекул смол, представляющих собой структурно-механический барьер, препятствующий ассоциации.

Доказано, что при температурах ниже 100°C нефтяные остатки при центрифугировании даже с частотой вращения 1600 мин^{-1} в течение 600 мин не расслаиваются. Неструктурированные асфальтены образуют насыщенный раствор. Например, соотношение растворенных и диспергированных асфальтенов зависит от химической природы среды, определяется количественным соотношением и химическим строением углеводородов и смол, а также природой взаимодействия в асфальтенах.

Рентгеноструктурные и электроннографические исследования, сделанные многими авторами, позволили установить, что асфальтены имеют кристаллоподобную структуру с несовершенной гексагонально-плоскостной упаковкой атомов углерода.

Широкий диапазон межплоскостных расстояний, полученных расчетом электронограмм, свидетельствует о множестве возможных модификаций слоевой надмолекулярной организации асфальтенов. Значительные нарушения периодичности расположения углеродных атомов в кристаллоподобных структурах асфальтенов обусловлены тем, что атомы углерода, формирующие плоскости (002), находятся не только в sp^2 , но и в sp^3 - гибридном состоянии.



Структура смолисто-асфальтеновой частицы

Результаты расчетов рентгенограмм показали, что асфальтены различных нефтей имеют сходные характеристики. Количество слоев в пачках во всех исследованных асфальтенах в среднем равно пяти. Асфальтены имеют близкие значения степени компактности.

Устойчивые свободные радикалы, которые концентрируются в САВ способствуют стабилизации надмолекулярных образований. Наибольшее количество свободных радикалов находится в асфальтенах. Они делокализованы по конденсированным ареновым структурам, что и обуславливает явления парамагнетизма. Между степенью ароматичности и числом парамагнитных центров наблюдается прямолинейная зависимость.

Концентрация парамагнитных центров у асфальтенов равна 10^{18} — 10^{19} г⁻¹. При средней молекулярной массе асфальтенов около 2000 это может составлять 1 свободный радикал на 50-100 молекул. В смолах содержится не более 2% от общего числа свободных радикалов. Концентрация парамагнитных частиц в значительной степени зависит от значения молекулярной массы асфальтенов, степени ароматичности, способа выделения, а также от содержания гетероатомных соединений, особенно кислородсодержащих. Концентрация парамагнитных центров прямолинейно зависит от отношения С : Н. Выявлена обратная зависимость между парамагнитностью и растворимостью асфальтенов. По данным ЭПР для всех асфальтенов наблюдается большое время спин-решетчатой релаксации, что подтверждает вывод о значительной делокализации неспаренного электрона, имеющего малую константу спин-орбитального взаимодействия.

Хотя стабильность свободных радикалов в асфальтенах, безусловно, зависит от их ассоциации с делокализованными системами π -электронов, однако вряд ли правомерно считать, что такими структурами могут являться только конденсированные ароматические системы, так как при сильном замещении ароматических колец, например, при их включении в

полициклические нафтено-ароматические структуры, возможно также образование стабильных радикалов, не обнаруживающих СТС.

Исследование парамагнитных характеристик асфальтенов важно не только с теоретической точки зрения, но и с практической. Необходимо напомнить, что химия синтетических полимеров с системой сопряжения развилась в самостоятельную и весьма специфическую область полимерной науки, которая объединила интересы химиков и физиков, работающих в области исследования полупроводников.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, показывающий возможность применения полисопряженных полимеров в качестве ингибиторов в процессах термической, термоокислительной, фото- и радиационной деструкции мономеров и полимеров. Известны каталитические и фотосенсибилизирующие свойства таких полимеров, их применение в качестве органических полупроводников, электронообменников и др. Полисопряженные системы играют большую роль в формировании и эволюции белков и нуклеиновых кислот, а также являются основой структуры коферментов, витаминов, гормонов.

Исследованию свойств асфальтенов в качестве ингибиторов уже посвящен ряд работ. Ведутся работы по накоплению и систематизации данных, устанавливающие зависимости между природой ингибирующих центров в асфальтенах и генетико-эволюционными преобразованиями нефти в условиях недр. Эти работы важны для решения проблем эволюции органических веществ в природе. Полезными также будут работы по определению окислительно-восстановительных и каталитических свойств асфальтенов. Правда, практическое использование в качестве катализаторов осложнено их бесконечным разнообразием, благодаря чему не будут соблюдаться воспроизводимые условия. Однако эти данные также будут способствовать оценке метаморфности нефтей.

Вопрос о природе межмолекулярных сил, способствующих образованию ассоциатов асфальтенов в растворах, а также формирующих

их надмолекулярную структуру, являлся предметом внимания многих авторов и объяснялся с позиций преимущественно ароматического строения асфальтеновой пластины.

Асфальтены — вещества, имеющие различные фрагменты, отличающиеся друг от друга электронной неоднородностью. По-видимому, каждый участок характеризуется средними значениями потенциала ионизации и сродства к электрону. Поэтому в такой системе создаются благоприятные условия для образования комплексов с переносом заряда, в которых один участок или одна молекула является донором, другая — акцептором. Увеличение участка полисопряжения приводит к уменьшению потенциала ионизации, в результате возникает возможность образования комплексов с электроноакцепторными веществами, например с галогенанилами, у которых имеются электронные вакансии.

Так возникают комплексы с переносом заряда, характеризующиеся полным или частичным переносом электрона от донора к акцептору. Возникающее полярное состояние имеет ионрадикальную природу и является парамагнитным.

К электростатическим взаимодействиям, обнаруженным в асфальтеновом ассоциате, относятся 1) ориентационное—между фрагментами, содержащими диполи (гетероатомы); 2) деформационное,— между полярными фрагментами и неполярными, но поляризующимися в поле диполя (наведенный диполь); 3) комплексы с переносом заряда, возникновение которых энергетически выгодно в том случае, если разность потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора меньше энергии кулоновского взаимодействия. Электростатические взаимодействия также относятся к близкодействующим силам, энергия которых обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами.

Все перечисленные виды взаимодействий могут проявляться только при наличии дальнедействующих сил, заставляющих сближаться асфальтеновые пластины. К их числу относятся 1) π -взаимодействие ареновых фрагментов асфальтенов и смоляных молекул, совместно формирующих блочную структуру; 2) радикальное взаимодействие между двумя неспаренными электронами, а также за счет радикала и системы π -электронов соседних молекул асфальтенов и, в меньшей степени, смол. Неспаренные электроны ассоциированы с делокализованными π -электронами конденсированной ароматической системы; 3) взаимодействие за счет водородных связей между гетероатомами и водородами соседних атомов.

Препятствуют сближению асфальтеновых молекул алкильные заместители, неплоская конфигурация циклоалкановых фрагментов, а также имеющиеся пустоты в структуре. Однако наличие ароматической плоской площадки одной молекулы будет способствовать адсорбции плоского ароматического фрагмента асфальтеновой или смоляной молекулы, при этом они будут располагаться параллельно с контактами по всей площадке. Гетероатомы также ориентируют молекулы смол соответствующим образом в результате электростатического взаимодействия. Возможно, что размер площадки при сорбции нескольких молекул может быть увеличен.

Таким образом, асфальтеновый ассоциат можно рассматривать как сэндвичевую структуру, состоящую из асфальтеновых и смоляных молекул, пронизанную непрерывной цепью межмолекулярных взаимодействий дальнего порядка по схеме:

π -электроны (радикалы) асфальтеновой пластины \rightarrow π -электроны (радикалы) смол \rightarrow диполи смол \rightarrow диполи асфальтенов и т.д.

Эта цепь взаимодействий усиливается силами ближнего порядка. В локальных областях создаются благоприятные условия для возникновения комплексов с переносом заряда. Суммарная энергия всех взаимодействий

должна привести к тому, что циклоалкановые структуры будут располагаться параллельно друг другу. Кроме того, молекулы смол, по всей вероятности, могут нивелировать изогнутость рельефа асфальтовой пластины.

На основе исследования люминесценции растворов асфальтенов установлено, что асфальтеновые ассоциаты имеют плоское строение. Об этом же свидетельствуют хорошо сформированные пластины со средним поперечным размером до $1 \div 3$ мкм, обнаруженные методом электронной микроскопии. Плотная упаковка надмолекулярных структур асфальтенов проявляется в том, что растворы асфальтенов ведут себя аналогично компактным ассоциированным полимерам, причем они имеют меньший молекулярный объём, чем молекулы полимера с той же молекулярной массой.

Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены проявляют свойства высокоэластичности. Зависимость деформации от температуры указывает на наличие фазовых переходов, характерных для полимерных систем.

В заключение необходимо отметить, что исследование смолисто-асфальтеновых веществ является интересной областью, где до сих пор находят что-то новое. До сих пор ни один исследователь не может точно описать механизмы всех процессов и явлений, связанных со свойствами САВ. Их структура, молекулярное взаимодействие и влияние на поведение нефтяных систем еще не до конца раскрыли свои тайны ученым-исследователям. Поэтому есть смысл применять в их изучении все новые и новые методы. Наиболее эффективными на сегодняшний день являются оптические методы: фотокolorиметрия, рефрактометрия, люминесцентный анализ, ИК и УФ- спектрометрия и т.д. Эти методы позволяют изучать объекты практически не внося изменений в их природные свойства. Таким образом, они позволяют увидеть наиболее точную картину, позволяющую обнаружить те детали, которые можно

пропустить другими методами. К числу наиболее перспективных методов относится метод фотонной корреляционной спектроскопии. Он позволяет определять размер субмикронных частиц и их форму. Как и все бесконтактные оптические методы он получает все большее распространение в изучении нефтяных дисперсных частиц.

Глава 2. Метод ядерного магнитного резонанса.

2.1. Сущность и физические основы метода.

Сущность явления ЯМР можно проиллюстрировать следующим образом. Если ядро, обладающее магнитным моментом, помещено в однородное поле H_0 , направленное по оси z , то его энергия (по отношению к энергии при отсутствии поля) равна $-\mu_z H_0$, где μ_z - проекция ядерного магнитного момента на направление поля.

Ядро может находиться в $2I + 1$ состояниях. При отсутствии внешнего поля H_0 все эти состояния имеют одинаковую энергию. Если обозначить наибольшее измеримое значение компоненты магнитного момента через μ , то все измеримые значения компоненты магнитного момента (в данном случае μ_z) выражаются в виде $m\mu$, где m - квантовое число, которое может принимать, как известно, значения $m = I, I-1, I-2, \dots, -(I-1), -I$.

Так как расстояние между уровнями энергии, соответствующими каждому из $2I + 1$ состояний, равно mH_0/I , то ядро со спином I имеет дискретные уровни энергии $-\mu H_0, -[(I-1)/I]\mu H_0, \dots, [(I-1)/I]\mu H_0, \mu H_0$

Расщепление уровней энергии в магнитном поле можно назвать ядерным зеемановским расщеплением, так как оно аналогично расщеплению электронных уровней в магнитном поле (эффект Зеемана). Зеемановское расщепление проиллюстрировано на рис. 1 для системы с $I = 1$ (с тремя уровнями энергии).

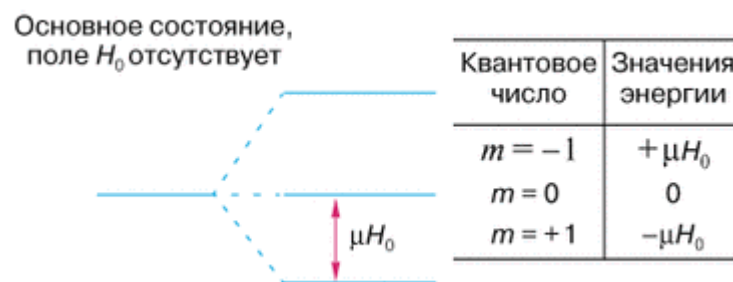


Рис. 1. Зеемановское расщепление уровней энергии ядра в магнитном поле.

Явление ЯМР состоит в резонансном поглощении электромагнитной энергии, обусловленном магнетизмом ядер. Отсюда вытекает очевидное название явления: *ядерный* - речь идет о системе ядер, *магнитный* - имеются в виду только их магнитные свойства, *резонанс* - само явление носит резонансный характер. Действительно, из правил частот Бора следует, что частота ν электромагнитного поля, вызывающего переходы между соседними уровнями, определяется формулой

$$h\nu = \mu H_0 / I \text{ или } \nu = \mu H_0 / hI \quad (1)$$

Так как векторы момента количества движения (углового момента) и магнитного момента параллельны, то часто удобно характеризовать магнитные свойства ядер величиной μ , определяемой соотношением

$$\mu = \gamma(I\hbar) \quad (2)$$

где γ - гиромагнитное отношение, имеющее размерность радиан*эрстед⁻¹*секунда⁻¹ (рад*Э⁻¹*с⁻¹) или радиан/(эрстед*секунда) (рад/(Э*с)). С учетом этого найдем

$$\nu = \gamma H_0 / 2\pi \quad (3)$$

Таким образом, частота пропорциональна приложенному полю.

Если в качестве типичного примера взять значение γ для протона, равное $2,6753 \cdot 10^4$ рад/(Э*с), и $H_0 = 10000$ Э, то резонансная частота $\nu = 42,577$ МГц. Такая частота может быть генерирована обычными радиотехническими методами.

Спектроскопия ЯМР характеризуется рядом особенностей, выделяющих ее среди других аналитических методов. Около половины (~150) ядер известных изотопов имеют магнитные моменты, однако только меньшая часть их систематически используется.

До появления спектрометров, работающих в импульсном режиме, большинство исследований выполнялось с использованием явления ЯМР на ядрах водорода (протонах) ^1H (протонный магнитный резонанс - ПМР)

и фтора ^{19}F . Эти ядра обладают идеальными для спектроскопии ЯМР свойствами:

- высокое естественное содержание "магнитного" изотопа (^1H - 99,98%, ^{19}F - 100%); для сравнения можно упомянуть, что естественное содержание "магнитного" изотопа углерода ^{13}C составляет 1,1%;
- большой магнитный момент;
- спин $I = 1/2$.

Это обуславливает прежде всего высокую чувствительность метода при детектировании сигналов от указанных выше ядер. Кроме того, существует теоретически строго обоснованное правило, согласно которому только ядра со спином, равным или большим единицы, обладают электрическим квадрупольным моментом. Следовательно, эксперименты по ЯМР ^1H и ^{19}F не осложняются взаимодействием ядерного квадрупольного момента ядра с электрическим окружением.

Большое количество работ было посвящено резонансу на других (помимо ^1H и ^{19}F) ядрах, таких, как ^{13}C , ^{31}P , ^{11}B , ^{17}O в жидкой фазе (так же, как и на ядрах ^1H и ^{19}F).

Внедрение импульсных спектрометров ЯМР в повседневную практику существенно расширило экспериментальные возможности этого вида спектроскопии. В частности, запись спектров ЯМР ^{13}C растворов - важнейшего для химии изотопа - теперь является фактически привычной процедурой. Обычным явлением стало также детектирование сигналов от ядер, интенсивность сигналов ЯМР которых во много раз меньше интенсивности для сигналов от ^1H , в том числе и в твердой фазе.

Спектры ЯМР высокого разрешения обычно состоят из узких, хорошо разрешенных линий (сигналов), соответствующих магнитным ядрам в различном химическом окружении. Интенсивности (площади) сигналов при записи спектров пропорциональны числу магнитных ядер в

каждой группировке, что дает возможность проводить количественный анализ по спектрам ЯМР без предварительной калибровки.

Еще одна особенность ЯМР - влияние обменных процессов, в которых участвуют резонирующие ядра, на положение и ширину резонансных сигналов. Таким образом, по спектрам ЯМР можно изучать природу таких процессов. Линии ЯМР в спектрах жидкостей обычно имеют ширину 0,1 - 1 Гц (ЯМР высокого разрешения), в то время как те же самые ядра, исследуемые в твердой фазе, будут обуславливать появление линий шириной порядка $1 \cdot 10^4$ Гц (отсюда понятие ЯМР широких линий).

Атомное ядро можно заставить двигаться, воздействуя радиоволнами, и оно будет двигаться в течение некоторого времени после того, как радиопередатчик будет выключен, но это не его нормальное состояние.

Ядро найдет способ замедлиться, чтобы вернуться в состояние равновесия, и будет направлено в соответствии с полем постоянного магнита прибора ЯМР.

У ядра существует множество способов израсходовать энергию и вернуться в состояние равновесия. Один из них, при условии, что ядро принадлежит молекуле жидкости (например, воды), заключается в ударе о твердую поверхность. При каждом ударе молекулы о твердую поверхность ядро получает возможность вернуться в спокойное состояние вдоль действия сильного магнитного поля. Этот процесс получил название релаксация.

1.3 Практическое применение методов ЯМР.

В настоящее время трудно указать такую область естественных наук, где бы в той или иной степени не использовался ЯМР. Методы ЯМР спектроскопии и релаксометрии широко применяются в химии, молекулярной физике, биологии, агрономии, медицине, при изучении природных образований (слюд, янтаря, полудрагоценных камней, горючих минералов и другого минерального сырья), мониторинге состояния

окружающей среды (так, учеными Дальневосточного Государственного Университета была исследована проблема влияния нефтяных загрязнений на на скорость кислородообмена на границе раздела вода – воздух [1]), то есть в таких научных направлениях, в которых исследуются строение вещества, его молекулярная структура, характер химических связей, межмолекулярные взаимодействия и различные формы внутреннего движения.

ЯМР спектроскопия и релаксометрия широко применяется при добыче (контролирование различных параметров) и исследовании углеводородов (нефти, газа и т.д.), описании свойств коллекторов нефти и газа, измерении расхода, вязкости и многих других параметров. Например, группой ученых Казанского Государственного Университета проводились исследования в области нефте- водонасыщения продуктивных горизонтов месторождения, что и было отражено в статье [2].

Актуальность использования данных методов обусловлена тем, что сильный сигнал ЯМР наблюдается в присутствии ядер изотопа углерод-13, что и предопределило применение ЯМР и его разновидности – ядерного квадрупольного резонанса - в химии и физике углеродов, особенно природных (нефть).

2.2. Прибор. Принципы работы.

Измерительный комплекс на базе релаксометра ЯМР – 08/РС.

Назначение релаксометра.

Релаксометр предназначен для анализа состава и исследования органических и неорганических протон-содержащих жидкостей, полимеров и твердых тел по амплитудам спин-эхо, временам спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации и населенностям протонов фаз образца.

При отдельной поставке методик измерения и программного обеспечения может быть использован как анализатор:

- влажности различных твердых тел и пищевых продуктов,
- влажности, вязкости и фазового состава масел, нефтепродуктов и эмульсий,
- загрязненности производственных и сточных вод ионами парамагнитных металлов,
- загрязненности почв маслами и нефтепродуктами.

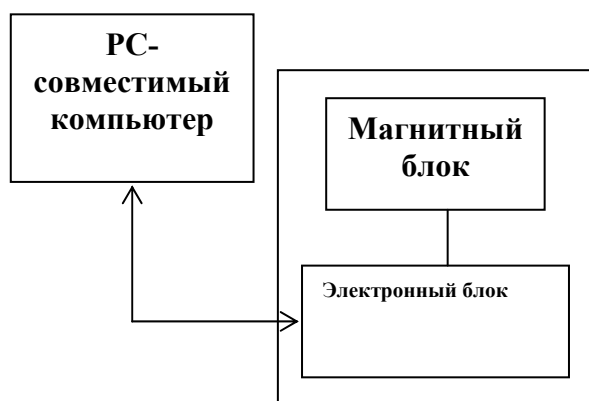
Технические характеристики релаксометра.

1. Резонансная частота – 4,6 МГц
2. Область возможного измерения резонансной частоты ± 2.2 кГц
3. Длительность 90° -импульса – не менее 9 мксек
4. Чувствительность приемника 1 мкВ при $S/\Pi = 2$
5. Ширина полосы приемника – 300 кГц
6. Диапазон линейности детектора приемника – 200
7. Рабочий объем образца – 15 см^3 при диаметре катушки датчика 26 мм
8. Применяемые импульсные последовательности: Хан (90° - τ - 90°), Карр-Парселл-Мейбум-Джилл (90° - τ - 180° - 2τ - 180° - 2τ -...) для измерений T_2 , (90° - τ - 90° - τ - 180°) и (180° - τ - 90° - τ_0 - 180°) для измерения T_1
9. Диапазон измерений времен релаксации T_1 – 0.0005-100 сек, T_2 – 0.0001-10 сек
10. Возможность работы с любым РС-совместимым компьютером
11. Широкий выбор методик измерения
12. Напряжение питания 220 В $^{+22В}_{-33В}$, промышленная частота 50 ± 5 Гц

13. Температура окружающей среды 5-50°C, влажность не более 80%
14. Габариты: электронного блока – не более 140x230x400 мм, магнита – не более 150x350x350 мм.
15. Масса релаксометра - не более 25 кг.

Устройство и принцип действия релаксометра

Релаксометр – полуавтоматический прибор, обеспечивающий измерение сигналов спин-эхо, времен релаксации и населенностей протонов фаз в жидких, полимерных и твердых протон-содержащих веществах путем использования ЯМР (импульсный вариант).



Релаксометр – устройство, состоящее из блоков: формирования импульсов и АЦП, приемопередатчика и источника питания, размещенных в электронном блоке; параллельного контроллера связи, расположенного

в слоте расширения РС-совместимого компьютера и магнита с датчиком ЯМР, расположенном в зазоре между магнитными полюсами.

Блок формирования импульсов состоит из радиочастотного генератора, аналого-цифрового преобразователя и генератора импульсов меток времени, расположенных на одной плате.

Блок приемопередатчика состоит из усилителя мощности радиочастотных импульсов (передатчика) и приемника – усилителя отклика сигнала спин-эхо, расположенных на одной плате.

Параллельный контроллер обеспечивает связь компьютера с релаксометром через слот расширения, а также временные задержки.

Магнитный блок обеспечивает облучение радиочастотными импульсами исследуемый образец и генерацию полезного сигнала в

катушке датчика, размещенной в зазоре постоянного магнита и содержит устройство для настройки на резонанс.

Источник питания вырабатывает стабилизированные постоянные напряжения: +5В (2А), ±15В (0.5А), +55В (0.2А).

Порядок работы с релаксометром ЯМР – 08/РС.

Подготовка к работе:

В комплект поставки релаксометра ЯМР 08/РС входят:

1. Электронный блок релаксометра
2. Магнитный блок релаксометра
3. Плата контроллера связи с персональным компьютером
4. Стандартный образец для настройки и пробирку
5. Дискета с программой
6. Соединительные кабели, комплект электрических схем и руководство по эксплуатации

Поэтому перед началом работы должны быть проведены следующие действия:

1. Вставить плату контроллера в слот расширения компьютера,
2. Соединить кабелем связи электронный блок релаксометра с контроллером и электронный блок с магнитом,

Включение релаксометра и загрузка программы:

1. Включить компьютер,
2. Вставить дискету с программой ANTRES и выполнить следующие операции: в Norton Commander выбрать QBASIC или qbasic.exe или gwbasic.exe ↵, ESC, ALT↵, OPEN↵, =↓ (два раза)↵, = ANTRES↵, SHIFT+F5.
3. После запуска программы включить релаксометр, при этом в окне параметров должен появиться мигающий курсор *.

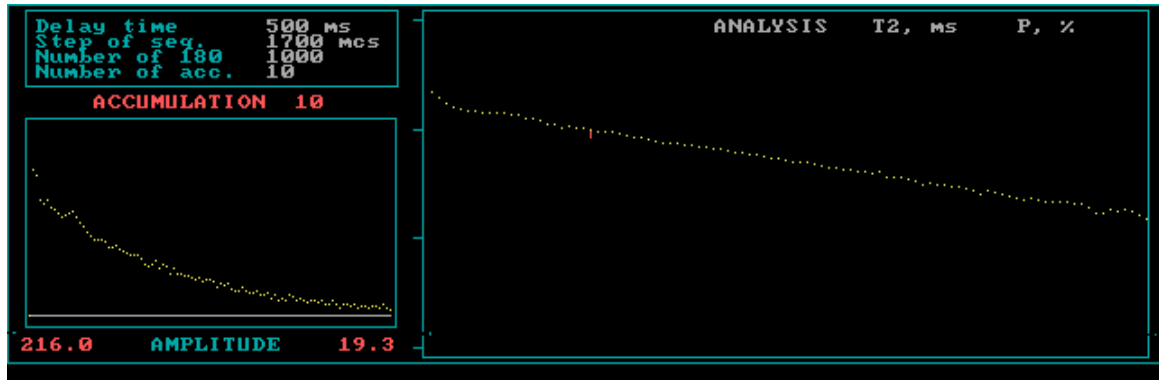
Настройка релаксометра:

1. При загрузке программы выбрать импульсную последовательность Хана или КПМГ,
2. Вставить стандартный образец в катушку датчика магнита,
3. Установить параметры измерения: период запуска $T=500$ мс, интервал между 90° и 180° импульсами $\tau=400$ мс, число импульсов $N=2$, число накоплений $n=1$
4. Ручкой усиления установить значение амплитуды A на уровень примерно 230-240 (ее значение высвечиваются в левом нижнем углу левого окна),
5. Ручкой ω и H_1 установить максимум амплитуды A и ручкой усиления установить ее на значение не более 250,
6. В окне параметров измерений установить значение $N=30$, $n=10$ и нажмите два раза на клавишу пробел – в окне параметров результатов должно высветиться значение времени релаксации $T_2=7,35 \pm 0,03$ мс

Порядок измерения:

1. В окне параметров выбрать параметры ЯМР-измерений: период запуска T от 500 мсек до 4000 мсек, интервал между 90° и 180° импульсами τ от 100 мкс до 4000 мс, число импульсов от 1 до 10000, число накоплений n от 1 до 100
2. Установить измеряемый образец,
3. Ручкой усиления установить максимальную амплитуду сигнала на величину не более 250,
4. Нажатием на клавиши пробела запустить процесс измерения и накопления сигнала,
5. После появления в левом окне накопленного сигнала огибающей спада амплитуд спин-эхо A_i , нажатием клавиши пробела запустить процесс логарифмирования – в правом окошке должна появиться кривая логарифмов амплитуд $\lg A_i$ в зависимости от времени, которая в

зависимости от свойств образца может выглядеть как прямая линия (однофазный образец с одним временем релаксации) или многоэкспоненциальная кривая (многофазная гетерогенная система, например, полимер с несколькими временами релаксации).



6. При одном времени релаксации нажать клавишу пробела – в таблице результатов измерений должны появиться значения времени релаксации и амплитуда экстраполяции прямой, проходящей через точки к моменту времени $t=0$.
7. В случае с нескольких времен релаксации клавишей \rightarrow переместить красный курсор на кривой в точку, с которой начинается линейная часть кривой логарифмов амплитуд $\lg A_i$,
8. Нажать клавишу пробела – появится прямая линия, проходящая через линейную часть кривой и одновременно – значение самого длинного времени релаксации,
9. Нажать клавишу пробела – из значений $\lg A_i$ кривой производится вычитание значений прямой линии,
10. При двухкомпонентности образца нажать клавишу пробела два раза, а при трехкомпонентности образца клавишей \rightarrow вновь переместить курсор на кривой $\lg A_i$ до линейной части и нажать клавишу пробела – должна появиться вторая прямая линия и одновременно второе значение времени релаксации,

11. Нажать клавишу пробела два раза – должна появиться третья линия, проходящая через третью компоненту кривой IgA_i и значение третьего времени релаксации,
12. Если по каким-либо причинам произведенное разложение не удовлетворяет, можно путем нажатия клавиши Delete вернуться к началу анализа,
13. Нажатием клавиши пробела можно вернуться к выбору параметров и началу процесса измерения,
14. Выход из программы осуществляется нажатием клавиши End.

Глава 3. Экспериментальные исследования

Первоначальной задачей исследователя при подготовке научного эксперимента является приведение прибора и исследуемого образца в надлежащий вид. Ввиду того, что релаксометр ЯМР 08/РС не требует калибровки, достаточно лишь следить за состоянием отдельных компонент. Что же касается исследуемого образца, то здесь нужно подойти к вопросу о его состоянии более серьезным образом.

В градуированную стеклянную пробирку наливаем 37 мл толуола. Для того, чтобы максимально точно задать параметры температуры приготовленный образец в пробирке некоторое время выдерживается в уже поддерживающем стационарную температуру 25 градусов термостате ТW-2.02.

Нами были использованы цилиндрические стеклянные кюветы высотой 114 мм и внешним диаметром около 23 мм. Чтобы исключить имеющее место испарение, кювета закрывается сверху плотной крышкой.

Для определения температуры образца на крышке, закрывающей кювету, монтирована термопара, соединенная с работающим в режиме снятия температурных данных мультиметром TES 2730. Мультиметр

снабжен интерфейсом для записи данных в файл через последовательный порт.

Объектом изучения являются растворы нефти Ромашкинского месторождения. В качестве растворителя использовался толуол.

Заключение

Литература

1. Химия нефти // Под ред. З. И. Сюняева. Л.: Химия, 1984 – 360 стр.
2. Тетеревятникова Н.Б. Регулирование коллоидных и физико-химических свойств гудронсодержащих вяжущих материалов. Канд. Дисс. М.: 1998 – 132 стр.
3. Ж. Макс Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях: в двух томах. Пер. с франц. – М.: Мир, 1983 – Т.1 312 стр., – Т.2 256 с.
4. Федоров А.К. изучение надмолекулярных структур в нефтяных средах методом ЯМР-релаксометрии.// 56 Межвузовская научная студенческая конференция «Нефть и Газ 2002»: Тез. Докл. – Москва 2002
5. М.А. Анисимов, И.А. Дмитриева, А.А. Крупина, А.С. Курляндский, И.К. Юдин. Ассоциация и фазообразование в растворах асфальтенов. Химия и технология топлив и масел, №8, с. 34-36, 1988
6. З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева. Нефтяные дисперсные системы – М.: Химия, 1990 – 226 стр.
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984, – 368 с.

8. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: ЛГУ, 1980, -- 172 с.
9. Шахрапонов М.И. Введение в современную теорию растворов. Межмолекулярные взаимодействия. Строение. Простые жидкости: Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1976 – 296 с.
10. Зимон А.Д. Мир частиц. М.: Наука, 1988 – 192 с.
11. Сандер Л.М. Фрактальный рост // В мире науки. – 1987, №3, С. 60-64
12. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Изменение структуры нефтяных дисперсных систем в различных условиях. – Томск: Томский филиал СО АН СССР, 1987 – 40 с.
13. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти (смолы и асфальтены). – М.: Наука, 1979. – 270 с.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – 3-е изд. доп. – М.: Наука, 1976, – 314 с.