

ЭКСПРЕСС-МЕТОД И АППАРАТУРА ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НЕФТЕЙ

Р. С. Кашаев*, И. А. Сунцов, Ч. В. Тунг, Н. Т. Киен, А. Е. Усачёв, О. В. Козелков

УДК 543.422.25:665.6

Казанский государственный энергетический университет,
420034, Казань, ул. Красносельская, 51, Россия; e-mail: Kashaev2007@yandex.ru

(Поступила 24 сентября 2018)

Проведен анализ расчетных методов определения средней молекулярной массы (ММ) по плотности. Экспериментально определена зависимость плотности ρ от времен протонной спин-решеточной (T_{1H}) и спин-спиновой (T_{2H}) релаксации для нефти. По полученным корреляциям рассчитаны зависимости ММ от времен $T_{1,2H}$. Сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей ММ(T_{2H}) показало, что времена релаксации позволяют оперативно определять ММ.

Ключевые слова: средняя молекулярная масса, плотность, времена протонной релаксации.

Performed the analysis of the calculation methods of mean molecular mass MM determination using density values. Experimentally determined the dependence of density ρ from proton spin-lattice T_{1H} and spin-spin T_{2H} relaxation times of oil. Using obtained correlations calculated dependences of MM from relaxation times $T_{1,2H}$. Examination by compare experimental and theoretical dependences MM(T_{2H}) showed, that relaxation times allows expressly determine MM.

Keywords: mean molecular mass, density, proton relaxation times.

Введение. К одному из важнейших интегральных параметров нефтей и нефтепродуктов относится средняя молекулярная масса (ММ), от точности определения которой зависит надежность прогнозирования потенциальных возможностей для нефтепереработки. Чаще всего для определения ММ используют расчетные методы, основанные на эмпирических зависимостях от плотности по данным справочной литературы. При этом с учетом сложности состава нефти и широкого диапазона изменения ее свойств вводятся ограничения на пределы изменения параметров. В [1] установлена взаимосвязь (по выборке из девяти нефтей) между плотностью ρ_4^{20} и молекулярной массой ММ нефти:

$$MM = 647535 \exp(-6707/\rho_4^{20}). \quad (1)$$

Диапазон изменения $\rho_4^{20} = 810\text{—}900$ кг/м³.

Авторы [2], не подвергая сомнению подробное обоснование уравнения (1), провели статистический анализ погрешностей уравнения. ММ тем ближе к истине, чем уже интервал изменения плотности нефти, подаваемой на переработку. Однако в справочниках можно найти нефти с одинаковыми ММ, плотности которых различаются на 0.056—0.072. При этом для 25.4 % ММ, вычисленных по (1), относительные погрешности измерения более чем на 30 % отличаются от экспериментальных. Увеличение выборки до 300 нефтей в диапазоне $\rho_4^{20} = 790\text{—}970$ кг/м³ приводит к уравнению:

$$MM = 17648 \exp(-3.6909/\rho_4^{20}). \quad (2)$$

Увеличение объема выборки (не только за счет включения нефтей с $\rho_4^{20} > 910$ кг/м³) существенно уменьшает долю грубых ошибок. Возрастает доля небольших ошибок в пределах 3—5 % и особенно 11—20 %.

EXPRESS-METHOD AND APPARATUS OF PROTON MAGNETIC RESONANCE RELAXOMETRY FOR MEASUREMENT OF DENSITY AND MOLECULAR MASS OF OILS

R. S. Kashaev*, I. A. Suntsov, Ch. V. Tung, N. T. Kien, A. E. Usachev, O. V. Kozelkov (Kazan State Power Engineering University, 51 Krasnoselskaya Str., Kazan, 420034, Russia; e-mail: Kashaev2007@yandex.ru)

Существует еще одно ограничение — разделение нефтей по плотности на пять типов по ГОСТ Р 51858-2002. Для них получены следующие уравнения:

$$0 \text{ — особо легкая нефть: } M_{\text{CP}} = 4566 \exp(-4522.5/\rho_4^{20}), \quad (3)$$

$$1 \text{ — легкая нефть: } M_{\text{CP}} = 7 \cdot 10^6 \exp(-8681.5/\rho_4^{20}), \quad (4)$$

$$2 \text{ — средняя нефть: } M_{\text{CP}} = 1851 \exp(-1870.4/\rho_4^{20}), \quad (5)$$

$$3 \text{ — тяжелая нефть: } M_{\text{CP}} = 10^8 \exp(-11515/\rho_4^{20}), \quad (6)$$

$$4 \text{ — битуминозная нефть: } M_{\text{CP}} = 40191 \exp(-4470.2/\rho_4^{20}). \quad (7)$$

Статистическое распределение ошибок при расчете по формулам (1)—(7) представлено в табл. 1. Более точный расчет MM потребует, вероятно, разработки других математических моделей, в которые кроме или вместо плотности будут включены другие характеристики, например содержание асфальтенов или серы. Однако, как считают авторы [2], в этом случае проще определить MM экспериментально.

Т а б л и ц а 1. Статистическое распределение ошибок при расчете по (1)—(7) (доля нефтей в общем объеме выборки, %)

Расчет по уравнению	Количество нефтей в выборке	Относительная погрешность определения MM , %						
		<3	3—5	6—10	11—20	21—30	31—50	>50
(1)	9	12.7	10.8	17.6	25.4	8.8	13.8	11.9
(2)	297	9.7	16.1	18.0	35.9	14.1	5.2	1.0
(3)	10	50.0	10.0	20.0	10	10	0	0
(4)	20	10.0	20.0	35.0	25	10	0	0
(5)	29	3.5	3.5	31.0	37.9	17.2	6.9 (до 45%)	0
(6)	30	3.3	0	6.7	26.6	36.6	26.8 (до 45%)	0
(7)	13	7.7	0	30.1	38.5	15.4	7.7 (до 35%)	0
Сумма	102	9.8	6.0	23.5	29.4	20.5	10.8 (до 40%)	0

По сходству физико-химических свойств нефтей Поволжья, Урала, Западной Сибири в результате обработки большого числа экспериментальных данных установлены эмпирические зависимости MM от плотности [3]:

$$90/MM = 2040/\rho_4^{20} - 1.95, \quad (8)$$

или

$$MM = 90/(2040/\rho_4^{20} - 1.95). \quad (9)$$

Видоизмененная формула (9) лучше всего подходит для нефтей Поволжья, Урала и Западной Сибири, поскольку рассчитанные результаты близки к экспериментальным MM .

Описанные методы определения MM , хотя и используют эмпирические зависимости, являются лабораторными, аналитическими, требуют реактивов, подготовки образцов и не могут применяться для измерений на потоке. В связи с введением ГОСТ 8.615-2005, который требует непрерывного поточного контроля указанных в ГОСТ параметров, а также действия ГОСТ 3900 и МИ 2153-91 возникает необходимость разработки поточного экспресс-метода и аппаратуры для контроля нефти на среднюю MM .

Инструментальный метод определения средней молекулярной массы нефтей и нефтепродуктов. Определение MM экспресс-методом (время анализа <2 мин) проведено на основании метода протонной магнитной резонансной релаксометрии (ПМРР). Использованы разработанные нами по ТУ 25-4823764.0031-90 и изготовленные в КБ резонансных комплексов релаксометры: лабораторный ПМР-09 и портативный ПМР-NP2 [3, 4] (рис. 1) на резонансные частоты в диапазоне $\nu_o = 9.6\text{—}14.3$ МГц. По показателю чувствительности $K = \nu_o^2 D^2 = 2285$ МГц² · см³ релаксометр ЯМР-NP2 близок к зарубежному лабораторному аналогу Minispec ps120.



Рис. 1. Портативный релаксометр ПМР NP-1

В методе ПМРР зависимости огибающей амплитуд A_e спин-эха являются полиэкспоненциальными и описываются уравнениями:

$$A_e = 1 - \sum A_{oi} \exp(-t/T_{1i}), \quad (10)$$

$$A_e = \sum A_{oi} \exp(-t/T_{2i}), \quad (11)$$

где A_{oi} — относительное число протонов P_{oi} протонных фаз разной степени упорядоченности; T_{1i} , T_{2i} — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации этих фаз ($i = A, B, C$) с населенностями (концентрациями спинов) P_{Ai} , P_{Bi} и P_{Ci} .

Определение ПМРР-параметров осуществлялось традиционным путем построения огибающей в полулогарифмическом масштабе от времени и графоаналитического разделения полиэкспоненциальной огибающей на компоненты, в которой населенности P_i соответствуют точкам пересечения аппроксимирующих экспоненты прямых с осью ординат [5]. Для каждой компоненты с временем релаксации T_{2i} и амплитудой A_i после логарифмирования выполняется соотношение

$$\ln(A_i/A_0) = -t/T_{2i} + \ln A_i.$$

Путем последовательного вычитания из экспериментальных точек теоретических прямых, соответствующих компонентам, начиная с самой длинновременной, последовательно получают $T_{1,2i}$ и A_i для протонных фаз. За постоянную $T_{1,2i}$ принимается время, в течение которого амплитуда сигнала спин-эха уменьшается в e раз. Огибающие разложены на две и три компоненты при различии времен релаксации более чем в 4—5 раз. Погрешности обработки огибающей спин-эха для однократных измерений времен релаксации составляют 3—4 %, для измерений амплитуды сигнала — 2 % и снижаются в $(n)^{1/2}$ раз путем n накоплений амплитуд сигналов спин-эха ЯМР.

Экспериментально полученные зависимости MM от плотности ρ с коэффициентами корреляции $R^2 = 0.98$ и среднеквадратическим отклонением $S = 6$ описываются простыми уравнениями:

$$\text{для нефти:} \quad MM = 1.632\rho - 1203, \quad (12)$$

$$\text{для нефтяных остатков:} \quad MM = 3.673\rho - 3011. \quad (13)$$

Как отмечено в [2], MM зависит также от содержания в нефтях и нефтяных остатках высокомолекулярных компонентов — асфальтенов и смол, изменение которых следует учитывать при определении MM через ρ нефти. На рис. 2 представлена зависимость отношения содержания смол и асфальтенов ($C_{см}/C_{асф}$), совмещенная с отношениями населенностей протонов фаз дисперсионной среды P_A и асфальтенового ядра P_C . Она имеет периодический экстремальный характер и описывается уравнением:

$$C_{см}/C_{асф} = 576.4 \exp(-0.006\rho) [1.8 + \cos(299 - 0.1\rho)]. \quad (14)$$

Как видно из рис. 2, от ρ зависит толщина сольватных оболочек структурных коллоидных единиц в нефтяных дисперсных системах при плотности, вязкости и температуре размягчения, совпадающих с аномальными точками. Возможно, это и является причиной отклонения расчетных значений MM при использовании эмпирических соотношений (1)—(7).

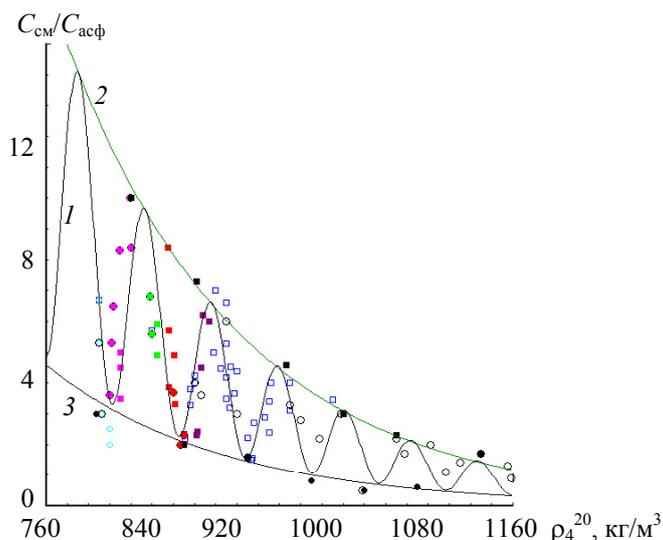


Рис. 2. Зависимости $C_{cm}/C_{acф}(\rho)$ (○) и $P_d/P_c(\rho)$ (●, ■), полученные из T_{1H} и T_{2H} ,
 1 — расчет по (14), 2 и 3 — зависимости максимумов и минимумов от ρ

Зависимость плотности от времен релаксации. Зависимости плотности нефти ρ_H от времен спин-решеточной T_{1H} и спин-спиновой релаксации T_{2H} (рис. 3) можно аппроксимировать полиномами второй степени и экспонентами: при измерениях по временам спин-решеточной релаксации T_{1H} экспериментальные зависимости с коэффициентами регрессии $R^2 = 0.9587$ и $R^2 = 0.9554$ аппроксимируются уравнениями:

$$\rho_H = 896.7 - 18.557(T_{1H}) - 130.8(T_{1H})^2 \text{ для } \rho_H = 700\text{—}900 \text{ кг/м}^3, \quad (15)$$

$$\rho_H = 1038.8 \exp[-2.617(T_{1H})] \text{ для } \rho_H = 900\text{—}1000 \text{ кг/м}^3, \quad (16)$$

при измерениях по временам спин-спиновой релаксации T_{2H} с $R^2 = 0.9193$ и $R^2 = 0.8943$:

$$\rho_H = 881.6 - 23.1(T_{2H}) - 204.9(T_{2H})^2 \text{ для } \rho_H = 700\text{—}900 \text{ кг/м}^3, \quad (17)$$

$$\rho_H = 1054 \exp[-5.585(T_{2H})] \text{ для } \rho_H = 900\text{—}1000 \text{ кг/м}^3. \quad (18)$$

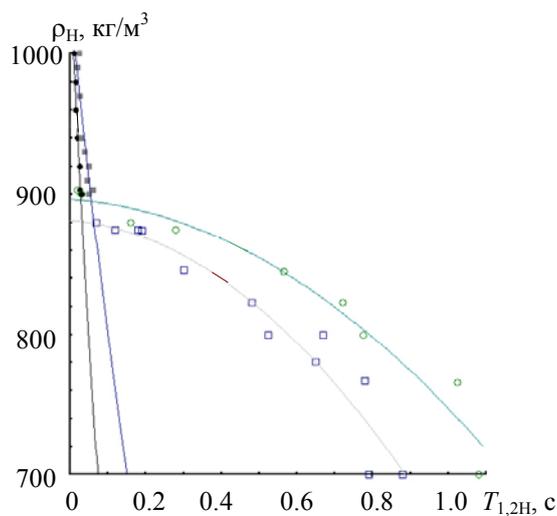


Рис. 3. Корреляции между плотностью ρ_H нефти и временами спин-решеточной T_{1H} (○, ●) и спин-спиновой T_{2H} (□, ■) релаксации, точки — эксперимент, линии — аппроксимация

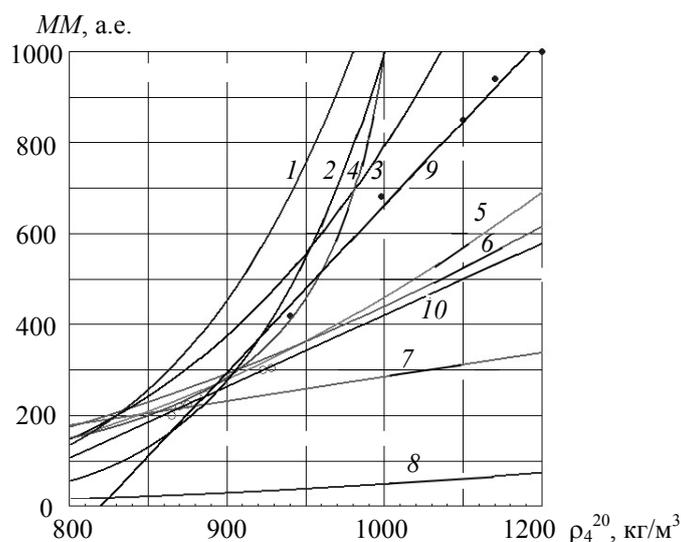


Рис. 4. Зависимости MM от плотности ρ , рассчитанные по (1)—(7) и соответствующие разным нефтям [1, 2]; 1 — легкая, 2 — тяжелая, 3 — $\rho = 810\text{—}900 \text{ кг/м}^3$, 4 — нефти Поволжья, Урала, Западной Сибири по (15), 5 — битуминозная, 6 — $\rho = 790\text{—}970 \text{ кг/м}^3$, 7 — средняя, 8 — особо легкая, 9 и 10 — расчет по (12) и (13), точки — эксперимент

Таким образом, измеряя времена спин-решеточной (T_{1H}) и спин-спиновой (T_{2H}) релаксации, можно определить плотность ρ_H нефти по формулам (15)—(18), а затем, используя корреляции (12), (13), найти среднюю MM нефти. Зависимости, рассчитанные по уравнениям (1)—(7), (12), (13) и (15), представлены на рис. 4.

Из полученного после объединения корреляций (12), (13) и (17), (18) уравнения можно непосредственно оценивать MM для тяжелых нефтей и нефтяных остатков с $R^2 = 0.99$ и $S = 16.6$:

$$MM = 3011 + 3871.3 \exp(-5.585 T_{2H}), \quad (19)$$

для нефти с $R^2 = 0.87$ и $S = 6.7$:

$$MM = 235.8 - 37.7 T_{2H} - 334.4 (T_{2H})^2. \quad (20)$$

Графическая проверка (рис. 5) показывает хорошее совпадение с экспериментальными результатами на рис. 4. При этом для измерений использованы времена T_{2H} , полученные с помощью последовательности Карра—Парселла—Мейбум—Джилла [5], поскольку измерение T_{2H} осуществляется с гораздо большей оперативностью (<2 мин), чем T_{1H} . Немаловажно, что разработанный метод позволяет проводить анализ в проточном режиме в потоке скважинной жидкости и сырой нефти.

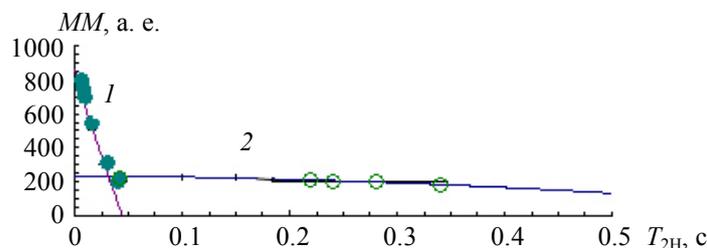


Рис. 5. Корреляции между средней молекулярной массой и временами спин-спиновой релаксации нефти: 1 — расчет по (19), 2 — расчет по (20), точки — эксперимент для тяжелых нефтей и нефтяных остатков (●), для средних и легких нефтей (○)

Заключение. Проведенный анализ расчетных методов определения средней молекулярной массы из эмпирических зависимостей по справочным данным показал недостаточную оперативность как расчетных эмпирических методов определения молекулярной массы, так и лабораторных. В связи с этим необходима разработка оперативного способа контроля средней молекулярной массы товарной нефти (нефтебитума). Получены графические и аналитические зависимости молекулярной массы от плотности ρ и плотности от времен протонной релаксации. Объединение данных корреляций позволило вывести зависимость для измерения молекулярной массы от времен протонной магнитно-резонансной релаксации. Сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей $MM(T_{1,2H})$ показало, что последние со среднеквадратичным отклонением $S = 6.7$ позволяют оперативно по $T_{1,2H}$ определять среднюю молекулярную массу.

- [1] С. Н. Овчаров, С. И. Колесников, И. М. Колесников, А. А. Ануфриев. Химия и технология топлив и масел, № 4 (2006) 53—54
- [2] А. И. Мытарева, В. Н. Торховский. Химия и технология топлив и масел, № 5 (2012) 46—48
- [3] Р. С. Кашаев. Аппаратура и методики ЯМР-анализа нефтяных дисперсных систем, Lambert Academic publishing, Saarbruken, Germany (2012)
- [4] Р. С. Кашаев, О. В. Козелков. Успехи соврем. естествознания, № 7 (2017) 12—17; <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36470>
- [5] R. S. Kashaev. Appl. Magn. Resonance, N 49 (2018) 309—325; <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2>