**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ ВЬЕТСОВПЕТРО И ИХ ВЯЗКОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

**Кашаев Р.С., Киен Н.Т., Тунг Ч.В., Козелков О.В.**

*Казанский государственный энергетический университет,*

*420066, Казань, ул. Красносельская, 55, каф. ПМ, kashaev2007@yandex.ru*

Методом протонной магнитной резонансной релаксометрии (ПМРР) исследованы зависимости времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации *Т*1,2 от температуры и установлены их зависимости от физико-химических свойств нефтей месторождения Bach Ho (Вьетнам) – вязкости η, концентраций парафина *П* и асфальтенов *Асф*. Результаты обсуждены в предположении формирования в нефтях структурных единиц (СЕ). Уточнена корреляция η*Т*1,2 = соnst/*Т* для характеристики вязких и парафинистых нефтей. Сделан вывод, что вязкость ν = η/ρ в данных нефтях определяется концентрацией *Асф*.

Ключевые слова: времена релаксации, вязкость, температура, парафин, асфальтены, структурные единицы, корреляция η*Т*1,2 = соnst/*Т.*

**Введение**

 Добыча, подготовка и транспортировка сырой нефти с высоким содержанием парафина, особенно с морских месторождений, сложна и затратна. В процессе добычи и транспортировки нефти происходит осаждение парафина в скважинных трубах, в резервуарах, фильтрах и трубопроводах. Поэтому анализ ее физико-химических свойств (ФХС) важна для оценки проблем, связанных с добычей и транспортировкой. Кыулонгский бассейн (Вьетнам), разрабатываемый совместным предприятием ВьетСовПетро, включает месторождения, крупнейшее из которых Bach Ho (Белый тигр). По данным сейсморазведочных работ [1] все нефти данных месторождений содержат большое количество парафина *П* > 20% с высокими температурами замерзания, и при комнатных температурах представляют собой ваксоподобное вещество. Они должны быть обработаны, поскольку транспортировка ее с морских платформ на суда невозможно.

 Целью работы является изучение протонных магнитно-резонансных (ПМР) параметров нефтей Bach Ho, причин их высокой вязкости и выявление корреляций с ФХС. Поскольку нефти претерпевают СД фазовые переходы (СДФП), другой целью работы является исследование их влияние на корреляции с ПМР-параметрами.

**1. Образцы, аппаратура и методики измерения**

В зависимости от месторождений нефтей Вьетсовпетро наблюдается их разница в ФХС (Табл.1). Нами исследованы три образца самого большого месторождения Bach Ho, обозначенные как №4, №3 ВК-8 и №2 MSP-10.

ФХС сырой нефти на месторождениях Вьетсовпетро Таблица 1.

|  |  |
| --- | --- |
| Свойства | Месторождение |
| №4 | №3 ВК-8 | №2 MSP-10  |  Gau trang | Tho trang |
| Плотность 20 oC, ρ(г/см3) | 0,8519 | 0,8678 | 0,879 | 0,8735 | 0,8315 |
| Температура конденсации нефти, *Т*конд (оС) | 35,5 | 34,5 | 38,5 | 34,4 | 28,7 |
| Вязкость кинематическая, ν (мм2/ с): |
| - при 50 0C | 12,83 | 14,67 | 27,57 | 21,72 | 5,67 |
| - при 70 0C | 6,60 | 7,66 | 16,62 | 11,19 | 3,44 |
| Вязкость динамическая, η = νρ (мПа⋅с): |
| - при 50 0C | 10,92 | 12,73 | 24,23 | 18.97 | 4,71 |
| - при 70 0C | 5,60 | 6,65 | 14,61 | 9,77 | 2,86 |
| Содерж. парафина, *П*(%)  | 26,00 | 21,2 | 28,3 | 23,75 | 20,68 |
| Темп.плав парафина, оС | 58,7 | 58,9 | 60,5 | 59,5 | 58,7 |
| Содерж. Асф.,%  | 7,21 | 9,06 | 14,04 | 11,53 | 4,04 |
| Содержание серы, %  | 0.039-0.084 | 0.1 | 0.1 | Нет данных | Нет данных |
| Молекулярный вес, а.е.м. | 257.7 – 295.7 | 285.9 | 362.1 | Нет данных | Нет данных |

ФХС нефтей, представленные в Таблице 1 показывают, что нефти месторождений Вьетсовпетро относятся к высокопарафинистым, высокоасфальтеновым, с повышенной вязкостью. Это ведет к риску образования асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО), а также к сложностям в трубопроводном транспорте. Требуется изучение причин высокой вязкости и методов ее снижения для сбора и транспорта нефти.

Как известно, в зависимости от своей структуры парафины *П* делятся на три типа: *н*-парафины, изо-парафины и цикло-парафины. Содержание *П* определяется по стандарту *RD*39 09 80 (по точке кристаллизации при -21°С). Вязкость зависит от *П* при температурах ниже *Т*З ее замерзания, которая лежит в пределах *Т*З = 20 ÷ 39 ° С (Таблица 1).

Для решения поставленной цели работы использовались разработанные нами по ТУ 25-4823764.0031-90 и изготовленные в Конструкторском бюро резонансных комплексов релаксометры: лабораторный ПМР-09 [3] и портативный ПМР-*NP*1 [4,5] на резонансные частоты в диапазоне *ν*о = 9.6-14.32 МГц. По показателю чувствительности *К* = νо2*D*2 [106⋅Гц2м2] = 2285 Мгц2см3 релаксометр ПМР-*NP*1 близок к зарубежному аналогу *Minispecpc*120. Термостатирование образца осуществлялось в датчике ПМР [5], отличающемся малым температурным градиентом и низким уровнем электромагнитных шумов. В датчике термоэлементы на эффекте Пельтье, в зависимости от направления тока охлаждали или нагревали образец в диапазоне -15o ÷ +100oC с точностью ± 0.5оС.

В методе ПМР-релаксометрии зависимости огибающей амплитуд *А*е спин-эхо, как правило, являются много экспоненциальными и описываются уравнениями:

 *А*е *=* 1 - *А*o∑[*P*1iexp(-*t*/*T*1i)] (1)

 *А*е *=*  *А*o∑[*P*2iexp(-*t*/*T*2i)] (2)

где *А*oсоответствует суммарной амплитуде сигнала, *P*1i и *P*1i - относительному числу протонов с разной степенью молекулярной подвижности, соответствующим *T*1i ,*T*2i *-* временам спин-решеточной и спин-спиновой релаксациипротонных фаз *i* = *А, В, С* с населенностями (концентрациями спинов в долях от единицы) *P*Аi, *P*Вi и *P*Сi.

Определение *T*1i осуществлялось из ур.(1) с использованием последовательности 900-τ-900-τо-1800 Хана, где τ = 30-70 мс, τо = 300 мкс; для определения *T*2i использовалась многоимпульсная последовательность 900-τ1-1800-2τ1-1800-2τ1-1800 . . . Карра- Парселла-Мейбум-Гилла (см.[3]), где τ1 = 300-500 мкс, устраняющую влияние диффузии и неточности установки длительностей импульсов. Погрешность амплитуды ПМР-сигнала при 8-разрядном АЦП γВ = ± 0,2%. Линейность детектора > 40Дб. Погрешности однократных измерений времен релаксации составляли ± 3-4 %, амплитудных ± 2 % и могли быть снижены в (*n*)1/2 раз путем *n* накоплений амплитуд сигналов спин-эхо ПМР.

Определение ПМР-параметров осуществлялось традиционным методом - путем построения огибающей в полулогарифмическом масштабе от времени и графоаналитического разделения полиэкспоненциальной огибающей на три компоненты (см. напр.[6]). После логарифмирования значений амплитуд спин-эхо через длинно временные точки проводится прямая, в полулогарифмическом масштабе, описываемая ln(*A*t/*A*0) = -*t*/*T*2i + ln*A*i. Путем последовательного вычитания из экспериментальных точек данной и последующих прямых, соответствующих компонентам, , последовательно получают *Т*1,2i и *А*o*P*1,2i для протонных фаз. За постоянную *Т*1,2i принимается время, в течение которого амплитуда сигнала спин-эхо уменьшается в *е* раз. Огибающие разлагались на три компоненты *i* = *А, В, С* при различии времен релаксации в 4-10 раз.

**Исследования нефтей Вьетсовпетро в свете существующих представлений**

Для обозначения элемента дисперсной фазы нефтей в научной литературе принят термин «структурные единицы» (СЕ) - дисперсная фаза [7] в виде коллоидных частиц, седиментированных в дисперсионной среде из легких углеводородов. СЕ состоят из ядра, включающего асфальтены и набора сольватных оболочек из смол и алканов. Под влиянием внешних условий и состава (температуры, концентрации асфальтенов, смол, парафинов, серы и др.) происходит изменение размеров ядра и толщины сольватных слоев СЕ. Так, в нефтях и нефтяных остатках отношение смолы/асфальтены (С/А) варьируется в пределах от 9:1 ÷ 7:3. Причины этих переходов и вариаций до сих вызывает споры.

 При формировании СЕ согласно «пачечной» модели СЕ [8], ее ядро формируется из упорядоченных 4-5 полиароматических слоев асфальтенов (*Асф*) диаметром 0.9-1.7 нм, отстоящих друг от друга на расстоянии ~ 0.35 нм. Ядро имеет оболочку из смол (*См*), имеющих межслоевые расстояния ~ 0.36 нм и обладающих менее плотной упаковкой слоев. Ядро может формироваться также из упорядоченных линейных парафинов.

По предоставленным нам результатам анализа углеводородного (УВ) состава нефти, например, образца №4 месторождения Bach Ho методом *D*2892/D5236 [8] в нефти содержится в масс. %: н-парафинов – 36.7; изо-парафинов - 29.6; нафтенов 12.9, ароматики 15.8. Населенности протонов *P*2А, *P*2В и *P*2С, соответствующие фазам с растущей вязкостью,для данного образца №4 имеют значения *P*2А = 50%; *P*2В = 38% и *P*2С = 12%. То есть в первом приближении фазу *А* можно идентифицировать с н- и частично с изопарафинами дисперсной среды, фазу *В* - с циклическими парафинами, содержащими гетероатомы и нафтенами, входящими в состав сольватных оболочек СЕ, а фазу *С* – с полиароматикой с гетероатомами (радикалами) – асфальтенами и смолами, формирующими ядро СЕ.

Анализ данных табл.1 [2] вязкостей нефтей Вьетсовпетро от содержания парафина *П*, показывает, что рост *П* оказывает разное влияние на вязкость, даже снижая ее при 50оС.

По обобщениям литературных и наших данных построены зависимости η(ρ) (рис.1) динамической вязкости η(мПа⋅с) от плотности ρ(кг/м3) при 20оС и 50оС. Это позволяет перейти от η(мПа⋅с) к кинематическим вязкостям ν(мм2/с) используя соотношение ν = η/ρ.

Графики на рис.1 для нефтей Вьетсовпетро и исследованных нефтей имеют коэффициент корреляции *R*2 = 0.836 и стандартную ошибку *S* = 14. Из графиков видно, что с ростом плотности ρ вязкость всех нефтей растет, причем данные по исследованным нами нефтям вписываются в массив нефтей Вьетсовпетро при *T* = 50оС.



Рис.1. Зависимости η(мПа⋅с) от ρ(кг/м3). Кривые: 1,2 - η(ρ) при 20оС для нефтей Поволжья и Зап. Сибири, 3,4 - η(ρ) при 50оС; 5 точки (•) – исследованные нами нефти Bach Ho.

 

Рис.2. Зависимости вязкости исследованные нами нефтей Вьетсовпетро при 50 оС (кривая 1 зеленые •) и 70оС (кривая 2, красные •) от содержания *Асф,* времена релаксации *Т*1,2А (кривые 3,4) и корреляции η*Т*1,2А/*T*K (кривые 5,6, будут обсуждены ниже).

На рис.2. представлены зависимости кинематических вязкостей ν(мм2/с) нефтей №4, 3 и 2 при 50 оС и 70оС от концентрации *Асф* (вместе с параметрами ПМР-релаксации, которые будут обсуждены позже). Они описываются с *R*2 = 0.98 и *S* = 0.5 уравнениями:

ν(мм2/с) = 5.41ехр(0.115*Асф*) при 50оС (3)

ν(мм2/с) = 2.31ехр(0.1394*Асф*) при 70оС (4)

Из рис.2 и ур.(3,4) видно, что ν экспоненциально пропорциональна концентрации *Асф.*

**Анализ нефтей методом ПМР-релаксометрии**

Метод ПМР-релаксометрии (ПМРР) находит все большее применение как для научных исследований, так и в технологии добычи для характеристики нефти [9]. С его помощью решаются ключевые проблемы при инжиниринге месторождений Shikhof [10]. Уникальность квантомеханического протонного магнитно-резонансного подхода обусловлена возможностями метода характеризовать ФХС на разных структурных уровнях. Методом ПМРР может быть исследована динамика молекул, фазовый состав, обменные и диффузионные процессы, формирование ассоциатов [11].

Известно, что вязкость растет в ряду алканы→арены→нафтены→полиароматика. Населенности протонов *P*2А, *P*2В и *P*2С, соответствующие фазам дисперсионной среды, сольватных оболочек и ядрам СЕ с растущей вязкостью,для данного образца №4 имеют значения *P*2А = 50%; *P*2В = 38% и *P*2С = 12%.

Возможности ПМРР относительно изучения ПМР-параметров были продемонстрированы в ряде работ [12-15], где показано, что ПМРР имеет уникальные возможности, особенно при изучении медленных молекулярных движений в ассоциатах.

В последнее время были разработаны методы ПМРР единовременного определения ФХС нефтей, таких как вязкость, плотность в градусах API и водородный RHI-показатель. Их сравнение со стандартными методами показали великолепные результаты с коэффициентом корреляции *R*2 > 0.96 Barbosa et.al. [16].

Как это отмечено в [10], по результатам исследования индивидуальных н-парафинов, из которых был удален кислород, в работе [17] с точностью ± 2 % при температуре 295oС впервые была получена корреляция между вязкостью η и *T*1 в виде:

 *T*1 = (2.712/η)(*Т*/298) (5)

 Или после преобразований ее можно представить в виде η*T*1/*Т*= соnst. Действительно, вследствие Аррениусова характера зависимости времен корреляции τс от температуры *Т,*

 τC = τoexp(*E*A/*k*B*T*), (6)

где *E*A – средняя энергия активации молекулярного движения, *k*B – константа Больцмана, τo = 1/νо – предэкспоненциальный множитель, νо = τo-1 соответствует вибрационной частоте колебаний атомов в потенциальной яме между скачками, η*Т*1 должна зависеть от температуры. Shikhof [10] также отметил, что внешнее давление существенно изменяет времена релаксации, например для н-пентана, которое составляет *T*1 = 3.8 с при норме.

В работе Zega et al. [18] также показано, что η*T*1 является константой для н-парафинов, из которых удален кислород, а ФХС демонстрирует монотонную зависимость от числа атомов углерода *C*n. Roberts [19] доказал, что каждая CH2 группа практически линейно добавляет значения к температурам кипения *T*кип, плавления *T*пл, плотности ρ.

Для характеристик нефтей также могут быть использованы подобные ур.(5) тестовые корреляции между вязкостью и ПМР-параметрами. С точки зрения перспектив в нефтяной индустрии данные корреляции представляют большую ценность для связи вязкости и числа атомов углерода *C*n в молекулах с *T*1 и *T*2. Использование ПМРР для определения вязкости представляет особый интерес, поскольку это фундаментальная характеристика, определяющая стабильность, реологию и функциональность нефтей. При промышленных применениях важной целью является применение недеструктивного ПМР-анализа для контроля процессов подготовки и транспортировки нефтей. В последнее время лабораторные «bench top» ПМР-релаксометры на постоянных магнитах становятся общедоступными и в работе Morgan et.al [20] ПМР-анализ был использован для идентификации нефтей по их происхождению. Эти исследования дали основание получения «химической подписи» сырой нефти различных месторождений.

Но ощущается недостаток в фундаментальном понимании механизмов, управляющих молекулярной организацией в НДС при вязкостях, отличающихся от таковых для н-алканов, и для которых установлен т.н. «standard alkali-line**» -** стандартная η*T*1,2/*Т*–корреляция. Промышленность нуждаются в η*T*1,2/*Т* - корреляциях в расширенном диапазоне ФХС для тяжелых, асфальтеновых и парафинистых нефтей.

Morris [21] по анализу 66 образцов нефти установили корреляцию в виде:

*T*1,2 = 1.2/η0.9 или η0.9*T*1,2 = 1.2 (7)

которая была модифицирована Vinegar [22] включением параметра температуры *T* (в K):

*T*1,2 = (1.2/η)(*T/*298) или η0.9*T*1,2 = 1.2(*T/*298) (8)

Zhang [23] отметили влияние на корреляцию вязкость-релаксация (ВР) растворенного в нефти воздуха через введение степени 0.9 не только в η0.9, но и (*T/*298)0.9. Lo [24] определил ВР для дегазированных живых нефтей в виде:

*T*1,2 = (2.848/η) (*T/*298) (9)

По результатам наших исследований, описанных в [25] и отраженных в рис.3 (кривые 5,6) для нефтей в диапазоне динамических вязкостей η = ρν = 0.9÷60 мПа⋅с (ν = 1.17-65.65 мм2/с) корреляции η/*Т*1A могут быть описаны уравнениями:

 *T*1A = (1.07/h0.3)(*T*/298) для η = 0.7÷6 мПа⋅с (10)

 *T*1A = (2.78/h0.85)(*T*/298) для η = 6÷60 мПа⋅с (11)

Как видно ур.(10,11) отличаются от ур.(9) Lo [24] для живых нефтей и уравнения *T*1,2 = (1.15/η0.5)(*T/*298)0.5для насыщенных воздухом парафинов и находятся в районе нормализованных вязкостей η/*T* = 0.001÷0.01 (η = 2.98÷29.8 cPa для *T =* 298) [10].

Таким образом, установлено [25], что ВР корреляции *Т*1Aи*Т*2A с η для нефтей отличаются от алканов и не могут быть интерпретированы в рамках «вязкостного стандарта» при котором предполагается равенство *T*1 = *T*2. Отношения *T*1A/*T*2A для η = 0.9÷6 мПа⋅с и η = 6÷60 мПа⋅с также отличаются и описываются уравнениями:

*T*1A/*T*2A = 1.5h0.12 (12)

 *T*1A/*T*2A = 2.44h 0.05 (13)

Рост *T*1A/*T*2A с η можно объяснить неусреднением диполь-дипольных взаимодействий при образовании упорядоченной структуры СЕ в нефти, хотя при высокотемпературном приближении ω0τc << 1 по «вязкостному стандарту» должно наблюдаться *T*1A/*T*2A = 1.

По результатам [25] можно сделать следующие выводы:

- Времена релаксации нефтей падают с ростом вязкости с переломом при h = 6 сPa, предполагающим переход от легких нефтей к нефтям, содержащим СЕ.

- Отношения *T*1A/*T*2A растут с ростом η, что можно интерпретировать как увеличение числа СЕ. Это может быть вызвано неусреднением диполь-дипольных взаимодействий при образовании упорядоченных структур в нефти и позволяет объяснить *T*1A/*T*2A > 1 при высокотемпературном приближении ω0τc << 1.

Асфальтены – наиболее тяжелые и полярные компоненты нефтей, формирующие ядро СЕ, вокруг которого группируются сольватные нафтено-алифатические оболочки. Эти структуры могут быть ответственными за мицелляроподобные свойства нефтей.

На рис.2 вместе с зависимостями вязкости от асфальтенов в исследованных образцах (кривые 1,2) нами приведены зависимости спин-решеточной (кривая 3), спин-спиновой (кривая 4) релаксации и η*Т*1,2А/*T*K (кривые 5,6).

Параметры *Т*1,2A и η*Т*1,2А/*T*K на рис.2 с *R*2 = 0.721-0.915 описываются уравнениями:

 *Т*1А = 700ехр(- 0.22*Асф*) (14)

 *Т*2А = 608ехр(- 0.44*Асф*) (15)

η*Т*1А/*T*K = 2.12*Асф* + 4.6 (16)

η*Т*2А/*Т*K = 2.12*Асф* + 5.9 (17)

 Видно, что вязкость экспоненциально пропорциональна *Асф,* полярным компонентам нефти. Для снижения вязкости ν = η/ρ необходимо принять меры по их удалению, а учитывая, что *Асф* вместе со смоламиформируют ядро и ближнее окружение СЕ, в которое могут входить нафтены с гетероатомами, удаление *Асф* может поспособствовать и снижению парафина в нефтях. Это требует более детального изучения в широком температурном интервале квантомеханическим методом ПМР-релаксометрии.

Результаты измерений температурных зависимостей времен спин-решеточной *Т*1А, *Т*1В и спин-спиновой релаксации *Т*2А, *Т*2В, *Т*2С и соответствующих им населенностей протонов *Р*2А, *Р*2В, *Р*2С от обратной температуры 103/*ТК* для самого легкого №4 и самого вязкого и парафинистого №2 из образцов нефти Вьетсовпетро представлены на рис.3-4.

***Т*1А,В, *Т*2А,В,С (мс), *Р*2А,В,С(%)**

**103/*ТК***

Рис.3. Зависимости времен спин-решеточной *Т*1А, *Т*1В (кривые 7,8) и спин-спиновой релаксации *Т*2А, *Т*2В, *Т*2С (кривые 1-3) и соответствующих им населенностей протонов *Р*2А, *Р*2В, *Р*2С (кривые 4-6) от обратной температуры 103/*ТК* для образца нефти №4 с плотностью ρ = 851.9 кг/м3 и содержанием парафина *П =* 26%.

Из рис.3 видно, что в нефти №4 с плотностью ρ = 0.852 кг/дм3 и *П =* 26% времена релаксации *Т*1А и *Т*2А растут с температурой (снижением 103/*Т*), что свидетельствует о росте молекулярного движения и при 103/*Т* < 3.3 (*Т*оС > 30оС) становятся близки. В то же время, они существенно отличаются при низких температурах, достигая *Т*1А/*Т*2А = 479/288 = 1.66 при 103/*Т* = 3.6 (*Т*оС = 5оС), что связано с заторможенностью движения, видимо в связи с переходом в воскоподобное структурно-динамическое упорядоченное состояние. Изменения населенностей *Р*2А,В,С протонных фаз *А*, *В* и *С*, со снижением температуры с *Т*оС ≈ 80 до 3 оС изменяются: *Р*2А падает с 73 до 47 %; *Р*2В растет с 27 до 40 %; *Р*2С также растет с 7 до 22%. Можно предполагать, что парафины фазы *А*частично переходят в сольватную оболочку, а учитывая способность линейных парафинов к упорядочению, даже формирует ядра новых СЕ, и это ведет к росту *Р*2В и особенно *Р*2С.

Результаты измерений *Т*2А,В,С (кривые 1-3), *Р*2А,В,С (кривые 4-6)и *Т*1А,В (кривые 7,8) от 103/*ТК* для самого вязкого и парафинистого №2 из образцов представлены на рис.4.

***Т*1А,В, *Т*2А,В,С (мс), *Р*2А,В,С(%)**

**103/*ТК***

Рис.4. Зависимости *Т*2А, *Т*2В, *Т*2С (кривые 1-3), *Р*2А, *Р*2В, *Р*2С (кривые 4-6)и *Т*1А, *Т*1В (кривые 7,8) от 103/*ТК* для вязкого и парафинистого образца №2 с плотностью ρ = 879 кг/м3 и содержанием парафина *П =* 28.3%.

Здесь наблюдается картина, аналогичная образцу №4, отличия отражены в таблице 2.

 ПМР-параметры, рассчитанные из температурных 103/*ТК* зависимостей *Т*1А,В (мс), *Т*2А,В,С (мс) и *Р*2А,В,С(%) Таблица 2.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | *Т*1Амах/*Т*1Амин | *Т*1Вмах/*Т*1Вмин | *Т*2Амах/*Т*2Амин | *Т*2Амах/*Т*2Амин | *Р*Амах→*Р*Амин(%) | *Р*Вмах→*Р*Вмин (%) |
| №4 | 1995/500 | 630/100 | 1995/316 | 500/400 | 73→47 | 27→40 |
| *Е*А из *Т*1А | *Е*А из *Т*1В | *Е*А из *Т*2А | *Е*А из *Т*2В |  |  |
| 1.941 | 2.063 | 2.467 | 2.513 |  |  |
| №2 | *Т*1Амах/*Т*1Амин | *Т*1Вмах/*Т*1Вмин | *Т*2Амах/*Т*2Амин | *Т*2Амах/*Т*2Амин | *Р*Амах→*Р*Амин | *Р*Вмах→*Р*Вмин |
| 1260/400 | 450/140 | 1250/250 | 316/71 | 89→45 | 20→40 |
| *Е*А из *Т*1А | *Е*А из *Т*1В | *Е*А из *Т*2А | *Е*А из *Т*2В |  |  |
| 1.566 | 1.553 | 1.751 | 2.036 |  |  |

По результатам температурных измерений можно сделать следующие выводы:

- отношения *Т*1А,В /*Т*2А,В для разных температур разные и значительно различаются;

- диапазоны изменений населенностей *Р*2А,В увеличиваются для более вязкого образца;

- при снижении температуры на зависимостях *Т*1А,В и *Т*2А,В явственно проявляются скачки значений времен релаксации, характерные для процессов экзотермического упорядочения как в парафинах, так и в неорганических жидкостях (см. напр. [14]). Видимо, это связано со ступенчатым структурно-динамическим упорядочением парафинов и перехода их в ваксоподобное состояние с минимальными временами релаксации при низких температурах уже при 103/*ТК* > 3.1;

- значения энергий активации *Е*А(ккал/моль) молекулярного движения по мере близости фаз к ядру СЕ растут, свидетельствуя о все большей заторможенности движения;

- в общей зависимости *Т*1А,В не имеют четко выраженного минимума – следовательно, тут имеет место широкое распределение времен корреляции парафинов с разным числом *С*.

**Выводы**

1. Методами протонной магнитной резонансной релаксометрии исследованы образцы №4 и №2 MSP-10 месторождения Bach Ho, существенно отличающиеся по вязкости, плотности, концентрациями парафинов и асфальтенов.

2. Установлено, что вязкость слабо зависит от концентрации парафинов, но на нее существенно влияет концентрация асфальтенов в нефти.

3. Установлено, что корреляции «вязкость-релаксация» для нефтей не могут быть интерпретированы в рамках «вязкостного стандарта» ввиду неусреднения диполь-дипольных взаимодействий при образовании упорядоченных структурных единиц.

4. При снижении температуры на зависимостях времен релаксации проявляются скачки их значений, характерные для процессов экзотермического упорядочения, что связано со ступенчатым структурно-динамическим упорядочением парафинов.

5. Значения энергий активации молекулярного движения по мере близости протонных фаз к ядру структурной единицы растут, свидетельствуя о росте заторможенности движения.

**Литература**

1. Е.Ю.Горюнов, М.Х.Нгуен. Закономерности строения месторождений нефти и газа в фундаменте Кыулонгского бассейна (Вьетнам). Нефть Газ. Москва, 4(64), 18 (2018).

2. Quang Ngai. Crude Oil Assays Report # 02/2016. Bach Ho Crude Oil. Viet Nam National Oil and Gas Group "Binh Son Refining& Petrochemical Co., Ltd” (2016).

3. Р.С. Кашаев, Аппаратура и методики ЯМР-анализа нефтяных дисперсных систем, Lambert Academic publishing, Saarbruken, Germany. 2012. – 92 с.

4. Р.С. Кашаев, З.Ш.Идиятуллин, А.Н.Темников, Патент РФ № 67719. Бюлл. №30 (2007); 5. З.Ш.Идиятуллин, Р.С. Кашаев, А.Н.Темников , Патент РФ № 2319138. Бюлл. №7 (2008).

6. В.И. Чижик Квантовая радиофизика. Изд. С.Пб университета, 2004.- 689 с.

7. Р.З. Сафиева Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. Под ред. Кошелева В.Н. Химия. Москва 1998. - 448 с.

8. D. Espinat, Revue de L’Institut Francais du Petrole. V.46. 775 (1991).

9. S.-W.Lo, G.J.Hirasaki, R.Kabayashi, Soc. Petrol. Eng. Journ. 7, 24 (2002).

10. I.Shikhof , C.H. Arns, Appl. Magn. Res 47: 1391 (2016). Doi:10.1007/s00723-016-0830-4.

11. S.S.Zalesskiy, E.Danieli, B.Blumich, V.P. Ananikov, Chem. Reviews, 114, 5641 (2014).

12. R.S.-H.Каshaev, N.R. Faskchiev, Applied Magnetic Resonancе. 41(i1),31(2011) .

13. R.S.Каshaev, E.G. Gazizov, Journal of Applied Spectroscopy, 77(3), 321(2010).

14. R.S.Каshaev, A.N. Masiab, **Chemical and Materials Engineering.** Horizon Research **Publishing Corporation. N.Y, USA.1(3),78(2013)**.**DOI:10.13189/cme.2013.010303.**

15 R.S.Каshaev, I.R. Chairullina, Petrochemistry (Rus), 49(6), 507(2009).

16. L.L.Barbosa, C.M.S.Sad, V.G.Morgan, M.F.P.Santos, E.V.R Castro. Energy Fuels, 27: 6560(2013).

17. S.-H.G.Kashaev, B.Le, M.Z.Zinyatov, Translation from Doklady Akademii Nauk SSSR 157(6), 1438(1964).

18. J.A.Zega, W.V.House, R.Kobayashi, Phys. A 156(1), 277 (1989).

19. .D.Roberts, M.C.Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry* W.A.Benjamin Inc., Menlo Park. (1977).

20. V.G.Morgan, L.L.Barbosa, V.Jr.Lacerda, E.V.R. Ind. Eng. Chem. Res., 53, 8881(2014) DOI: 10.1021/ie500761v.

21. C.Morris, R.Freedman, C.Straley, M.Johnson, H.Vinegar, P.Tutunjian, in *SPWLA 35-th Annual Logging Symposium*, 1(1994).

22. H.Vinegar, in *Nuclear Magnetic Resonance Logging Short Course Notes,* ed. By D.T.Georgi. 36-th *Annual Logging Symposium* (1995).

23. Q.Zhang, S.-W.Lo, C.C.Huang, G.J.Hirasaki, R.Kabayashi, W.V.House, in *39-th Annual Logging Symposium*, 1(1998).

24. S.-W.Lo, Dissertation, Rice University (2002).

25. R.S. Каshaev Appl. Magnet. Resonance, №49, 309 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2>

**Подписи к рисункам**

Рис.1. Зависимости η(мПа⋅с) от ρ(кг/м3). Кривые: 1,2 - η(ρ) при 20оС для нефтей Поволжья и Зап. Сибири, 3,4 - η(ρ) при 50оС; 5 точки (•) – исследованные нами нефти Bach Ho.

Рис.2. Зависимости вязкости исследованные нами нефтей Вьетсовпетро при 50 оС (кривая 1 зеленые •) и 70оС (кривая 2, красные •) от содержания *Асф,* времена релаксации *Т*1,2А (кривые 3,4) и корреляции η*Т*1,2А/*T*K (кривые 5,6, будут обсуждены ниже).

 Рис.3. Зависимости времен спин-решеточной *Т*1А, *Т*1В (кривые 7,8) и спин-спиновой релаксации *Т*2А, *Т*2В, *Т*2С (кривые 1-3) и соответствующих им населенностей протонов *Р*2А, *Р*2В, *Р*2С (кривые 4-6) от обратной температуры 103/*ТК* для образца нефти №4 с плотностью ρ = 851.9 кг/м3 и содержанием парафина *П =* 26%.

Рис.4. Зависимости *Т*2А, *Т*2В, *Т*2С (кривые 1-3), *Р*2А, *Р*2В, *Р*2С (кривые 4-6)и *Т*1А, *Т*1В (кривые 7,8) от 103/*ТК* для вязкого и парафинистого образца №2 с плотностью ρ = 879 кг/м3 и содержанием парафина *П =* 28.3%.

**Сведения об авторах**

Кашаев Рустем Султанхамитович, д.т.н., профессор кафедры «Приборостроение и мехатроника», Казанского государственного энергетического университета, 420066, Казань, ул. Красносельская, 51, сот.тел. +79047158012, эл. почта kashaev2007@yandex.ru

Киен Нгуен Тиен, аспирант проф.Кашаева Р.С., каф. Приборостроение и мехатроника, Казанского государственного энергетического университета, 420066, Казань, ул. Красносельская, 51, с.т. 8-904-7158012, kashaev2007@yandex.ru

Тунг Чан Ван, аспирант проф.Кашаева Р.С., каф. Приборостроение и мехатроника Казанского государственного энергетического университета, 420066, Казань, ул. Красносельская, 51, с.т. 8-904-7158012, kashaev2007@yandex.ru

Козелков Олег Владимирович, доцент кафедры «Приборостроение и мехатроника», Казанского государственного энергетического университета, 420066, Казань, ул. Красносельская, 51, сот.тел. 89047621007, эл. Почта ok.1972@list.ru