**Экспресс-метод и аппаратура протонного магнитного резонанса для измерения плотности и молекулярной массы нефтей**

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

*Казанский государственный энергетический университет, Казань, ул. Красносельская, 51*

*Kashaev2007@yandex.ru*

**Аннотация** Проведен анализ расчетных методов определения средней молекулярной массы *ММ*по плотности. Экспериментально определена зависимость плотности ρ от времен протонной спин-решеточной *Т*1Н и спин-спиновой *Т*2Н релаксации нефти. По полученным корреляциям рассчитаны зависимости *ММ* от времен *Т*1,2Н. Проверка на основе сопоставления экспериментальных и теоретических зависимостей *ММ*(*Т*2Н) показали, что времена релаксации позволяют оперативно определять *ММ*.

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

**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* используютрасчетные методы ее определения, основанные на эмпирических зависимостях от плотности по данным справочной литературы. При этом, учитывая сложность состава нефти и широкий диапазон изменения ее свойств, вводят ограничения на пределы изменения параметров.

В работе [1] установлена взаимосвязь (по выборке из 9 нефтей) между плотностью ρ420 и молекулярной массой *ММ* нефти в виде:

*ММ* = 647535 ехр(-6707/ρ420) (1)

Диапазон изменения ρ420 составляет 810-900 кг/м3.

В работе [2] не подвергая сомнению подробное описание обоснования ур.(1), проведен статистический анализ погрешностей уравнения. *ММ* будет тем ближе к истине, чем уже интервал изменения плотности нефти, подаваемой на переработку. Но в справочниках можно также найти нефти и с одинаковыми *ММ*, плотности которых различаются на 0,056-0,072. При этом, для 25,4% вычисленных по ур.(1) относительные погрешности измерения *ММ* более, чем на 30% отличаются от экспериментальных. Увеличение выборки до 300 нефтей в диапазоне ρ420 = 790-970 кг/м3 дает уравнение:

*ММ* = 17648 ехр(- 3,6909/ρ420) (2)

Статистическое распределение ошибок (доля нефтей в общем объеме выборки, %) при расчете по Ур.(7,8) приведено в Таблице 1

Увеличение объема выборки (не только за счет включения нефтей с ρ420 > 910 кг/м3)существенно уменьшает долю грубых ошибок. Увеличивается доля небольших ошибок, находящихся в пределах 3-5% и особенно 11-20%.

Но существует еще одно ограничение – разделение нефтей по плотности на пять типов по ГОСТ Р 51858-2002. Для них были получены следующие уравнения,

0 – особо легкая нефть: *М*СР = 4566⋅ехр(- 4522,5/ρ420) (3)

1 – легкая нефть: *М*СР = 7⋅106⋅ехр(- 8681,5/ρ420) (4)

2 – средняя нефть: *М*СР = 1851⋅ехр(- 1870,4/ρ420) (5)

3 – тяжелая нефть: *М*СР = 108⋅ехр(- 11515/ρ420) (6)

4 – битуминозная нефть: *М*СР = 40191⋅ехр(- 4470,2/ρ420) (7)

Графики, соответствующие уравнениям (1-7) сведены нами на рис.1.

Статистическое распределение ошибок (доля нефтей в общем объеме выборки, %) при расчете по ур.(3-7) приведено в Таблице 2

Более точный расчет *ММ* потребует, вероятно, разработки других математических моделей, в которые кроме или вместо плотности будут включены другие характеристики, например, содержание асфальтенов *А* или серы *S*. Однако, как считают авторы [2] в этом случае видимо проще определить *ММ* экспериментально.

По сходству физико-химических свойств нефтей Поволжья, Урала, Зап. Сибири и обработкой большого числа экспериментальных данных, установлены [3] эмпирические зависимости *MМ* от плотности:

 90/*MМ* = 2040/ρ420 – 1,95 (8)

или  *ММ* = 90/[(2040/ρ420) – 1,95] (9)

Эта видоизмененная нами формула лучше всего подходит для нефтей Поволжья, Урала и Зап.Сибири, поскольку ближе ложится к экспериментально полученным *ММ* (рис.1).

Но описанные методы определения *ММ* хотя и используют эмпирические зависимости, являются лабораторными, аналитическими, требуют реактивов, подготовки образцов и не могут быть использованы для измерений на потоке.

В связи с введением ГОСТ 8.615 -2005, согласно которому требуется непрерывный поточный контроль указанных в ГОСТ параметров, а также действия ГОСТ 3900 и МИ 2153-91, возникает необходимость в разработке поточного экспресс-метода и аппаратуры для контроля нефти на среднюю молекулярную массу.

***Эксперимент***

**Инструментальный ПМР-метод определения средней молекулярной массы нефтей и нефтепродуктов**

Для определения *ММ* экспресс-методом (время анализа < 2 минут) нами использован метод протонной резонансной магнитной релаксометрии (ПМРР). Использовались разработанные нами по ТУ 25-4823764.0031-90 и изготовленные в КБ резонаных комплексов релаксометры: лабораторный ПМР-09 и портативный ПМР-*NP*2 [3,4] (рис.2) на резонансные частоты в диапазоне *ν*о = 9.6-14.3 МГц. По показателю чувствительности *К* = νо2*D*2 [106⋅Гц2м2] = 2285 Мгц2см3 релаксометр ЯМР-*NP*2 близок к зарубежному лабораторному аналогу *Minispec pc*120.

В методе ПМР-релаксометрии зависимости огибающей амплитуд *А*е спин-эхо, являются полиэкспоненциальными и описываются уравнениями:

 *А*е *=* 1 - ∑*А*oi exp(-*t*/*T*1i) (10)

 *А*е *=*  ∑*А*oi exp(-*t*/*T*2i) (11)

где *А*oiв относительных единицах соответствует относительному числу протонов *P*oi протонных фаз разной степени упорядоченности, а *T*1i ,*T*2i *-* временам спин-решеточной и спин-спиновой релаксацииэтих фаз *i* = *А, В, С* с населенностями (концентрациями спинов) *P*Аi, *P*Вi и *P*Сi.

 Определение ПМРР-параметров осуществлялось традиционным путем построения огибающей в полулогарифмическом масштабе от времени и графоаналитического разделения полиэкспоненциальной огибающей на компоненты, в которой населенности *Р*i соответствуют точкам пересечения аппроксимирующих экспоненты прямых с осью ординат [5]. Для каждой компоненты с временем релаксации *Т*2i и амплитудой *А*i после логарифмирования будет выполняться соотношение ln(*A*t/*A*0) = -*t*/*T*2i + ln*A*i. Путем последовательного вычитания из экспериментальных точек теоретических прямых, соответствующих компонентам, начиная с самой длинно временной, последовательно получают *Т*1,2i и *А*i для протонных фаз. За постоянную *Т*1,2i принимается время, в течение которого амплитуда сигнала спин-эхо уменьшается в *е* раз. Мы разлагали огибающие на две и три компоненты при различии времен релаксации более, чем в 4-5 раз.Погрешности обработки огибающей спин-эхо для однократных измерений времен релаксации составляют 3-4 % отн. и 2 % отн. амплитудных и снижалась в (*n*)1/2 раз путем *n* накоплений амплитуд сигналов спин-эхо ЯМР.

Экспериментально полученные нами зависимости (рис.1) значения молекулярной массы *ММ* (а.е.) от плотности ρ (кг/м3) с коэффициентами корреляции *R*2 = 0.98 и среднеквадратическими отклонениями *S* = 6 описываются простыми уравнениями:

для нефти *ММ* (а.е.) = 1.632ρ – 1203, (12)

для нефтяных остатков: *ММ*(а.е.) = 3.673ρ – 3011 (13)

 Но *ММ* зависит, как это отмечается в [2] и от содержания в нефтях и нефтяных остатках высокомолекулярных компонентов – асфальтенов и смол, изменение которых следует учитывать при определении *ММ* через ρ нефти.

 На рис.3 представлена зависимость отношений Смол/Асфальтенам (*С/А*), совмещенная с отношениями *Р*А/*Р*С населенностей протонов фаз дисперсионной среды *Р*А к фазе асфальтенового ядра *Р*С. Она имеет периодический экстремальный характер, и может быть описана уравнением:

 *С/А* = 576.4ехр(-0.006ρ)⋅[1.8 + соs(299 - 0.1ρ)], (14)

Отношения *С/А* и *Р*А/*Р*с на рис.3, указывают на зависимости толщин сольватных оболочек структурных коллоидных единиц в нефтяных дисперсных системах при значениях плотности, вязкости и температур размягчения, совпадающих с аномальными точками. Возможно, это и является причиной сильных отклонения расчетных значений *ММ* при использовании эмпирических соотношений ур.(1-7).

***Результаты эксперимента***

**Зависимость плотности от времен релаксации**

Установленные нами (рис.4) зависимости плотности нефти ρН(*Т*1Н) и ρН(*Т*2Н) от времен спин-решеточной *Т*1Н и спин-спиновой релаксации *Т*2Н можно аппроксимировать полиномами второй степени и экспонентами. При измерениях по временам спин-решеточной релаксации *Т*1Н (сек) экспериментальные зависимости (рис.4) с коэффициентами регрессии *R*2 = 0,9587 и *R*2 = 0,9554 в единицах ρН (кг/м3) аппроксимируются уравнениями:

 ρН = 896,7 – 18,557(*Т*1Н) – 130,8(*Т*1Н)2 для ρН = 700-900 кг/м3  (15)

 ρН = 1038,8 exp[- 2.617(*Т*1Н)] для ρН = 900-1000 кг/м3 (16)

При измерениях по временам спин-спиновой релаксации *Т*2Н (сек) зависимости с *R*2 = 0,9193 и *R*2 = 0,8943 - уравнениями:

ρН = 881,6 - 23,1(*Т*2Н) – 204,9(*Т*2Н)2 для ρН = 700-900 кг/м3  (17)

ρН = 1054exp[– 5.585(*Т*2Н)] для ρН = 900-1000 кг/м3  (18)

Таким образом, измеряя времена спин-решеточной *Т*1Н и спин-спиновой *Т*2Н релаксации можно определить плотность ρН нефти по ур.(15-18), а затем, используя корреляции ур.(12,13) между *ММ* и ρН можно оперативно определять среднюю молекулярную массу нефти.

Более того, по релаксации из ур.(19), полученного после объединения корреляций ур.(12,13) и ур.(17,18) для тяжелых нефтей и нефтяных остатков можно непосредственно оценивать значения *ММ* с *R*2 = 0.99 и СКО *S* = 16.6:

 *ММ*(а.е.) = 3011 + 3871.3ехр(- 5.585*Т*2Н) (19)

для нефти с коэффициентом корреляции *R*2 = 0.87 и СКО *S* = 6.7 из ур.(20):

 *ММ* (а.е.) = 235,8 – 37,7*Т*2Н – 334.4(*Т*2Н)2 (20)

Графическая проверка (рис.5) показала хорошее совпадение с нашими экспериментальными результатами на рис.1. При этом для измерений используются времена спин-спиновой релаксации *Т*2Н, получаемые с использованием последовательности Карра-Парселла-Мейбум-Джилла [5], поскольку измерение *Т*2Н осуществляется с гораздо большей оперативностью (< 2 минут), чем по *Т*1Н.

Немаловажно, при этом, что разработанный метод позволяет проводить анализ в проточном режиме в потоке скважинной жидкости и сырой нефти.

**Заключение и выводы**

 Проведен анализ расчетных методов определения средней молекулярной массы *ММ*из эмпирических зависимостей по данным справочной литературы. Сделан вывод о недостаточной оперативности как расчетных эмпирических методов определения *ММ*, так и лабораторных.

В связи с этим, возникает необходимость в разработке оперативного способа контроля товарной нефти (нефтебитума) на среднюю молекулярную массу.

Получены графические и аналитические зависимости *ММ* от плотности ρ и плотности от времен протонной *Т*1,2Н релаксации. Объединение данных корреляций позволило вывести зависимости для непосредственного измерения *ММ* от времен протонной магнитно-резонансной релаксации. Проверка на основе сопоставления экспериментальных *ММ* и теоретических зависимостей *ММ*(*Т*1,2Н) показали, что последние с СКО *S* = 6.7 позволяют оперативно, по *Т*1,2Н определять среднюю молекулярную массу.

**Литература**

1. Овчаров С.Н., Колесников С.И., Колесников И.М. и др.// ХТТМ. -2006. №4. С.53-54

2 Мытарева А.И., Торховский В.Н. Об эмпирических зависимостях между характеристиками нефти.// ХТТМ. №5.2012. с.46-48.

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

4. Кашаев Р.С., Козелков О.В. Приборы и методы анализа физико-химических свойств нефти. Успехи современного естествознания, ISSN 1681-7494, 2017, №7, с. 12-17. URL: [http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view? id=36470](http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?%20id=36470)

5. R.S.Кashaev. Viscosity correlations with nuclear (proton) magnetic resonance relaxation in oil disperse systems, Applied Magnetic Resonance, 2018, №49, р.309-325. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2>

**Сведения об авторах**

Кашаев Рустем Султанхамитович, профессор кафедры «Приборостроение и мехатроника», ФГБОУ ВПО «КГЭУ», сот.тел. +79047158012, эл. почта kashaev2007@yandex.ru

Сунцов Илья Алексеевич, аспирант кафедры «Приборостроение и мехатроника», ФГБОУ ВПО «КГЭУ», сот.тел. 89869287537, эл. Почта ilya0992@mail.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

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

Усачёв Александр Евгеньевич, профессор кафедры «Электрические станции», ФГБОУ ВПО «КГЭУ», сот.тел. 89503124299, эл. Почта aleksandr-usachev@rambler.ru

Козелков Олег Владимирович, доцент кафедры «Приборостроение и мехатроника», ФГБОУ ВПО «КГЭУ», сот.тел. 89047621007, эл. Почта ok.1972@list.ru