

УДК 622.32+539.1

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАФИНА И ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ ТОПЛИВА МЕТОДОМ ЯМР

Кашаев Р.С.

ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», Казань,
e-mail: kashaev2007@yandex.ru

Проведен анализ существующих методов определения температур застывания и концентрации парафина в нефтях и нефтепродуктах. Сделан вывод о преимуществах метода ядерной магнитной резонансной (ЯМР) релаксации по сравнению с другими. Описана аппаратура и методика реализации экспресс-метода ЯМР с облучением образца для определения концентрации парафина в углеводородных смесях. Описаны полученные зависимости времен спин-спиновой релаксации в дизельном топливе от температур застывания и концентрации парафина.

Ключевые слова: температура застывания, концентрация парафина, нефти, нефтепродукты, экспресс-метод, ЯМР, облучение

EXPRESS ANALYSIS OF CONCENTRATION PARAFFIN AND POUR POINT BY NMR FUEL

Kashaev R.S.

FGBOU VPO «Kazan State Power Engineering University», Kazan, e-mail: kashaev2007@yandex.ru

Made an analysis of contemporary methods of determination of temperatures of hardening and paraffin's concentration in oils and oil products. Conclusion made that method of nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation have an advantage over others. Described apparatus and realization of NMR express-method with sample irradiation for determination of paraffin's concentration in hydrocarbon mixtures. Described obtained dependences of spin-spin relaxation times in diesel fuel from temperatures of hardening and paraffin's concentration.

Keywords: temperature of hardening, paraffin's concentration, oils, oil products, express-method, NMR, irradiation

В последнее десятилетие резко повысились требования к качеству дизельных (ДТ) и арктических топлив, в частности, к температуре застывания T_z . Поскольку T_z непосредственно зависит от концентрации высших алифатических предельных углеводородов (УВ) – парафинов (П), возросли требования к качеству депарафинизации (ДП) нефти и нефтепродуктов, в частности, ДТ и соответственно требования к экспресс-контролю параметров нефти и ДТ при процессах ДП. Кроме того, возникает необходимость принятия специальных мер по предупреждению накопления асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) в скважинах и трубопроводах, что требует знание состава АСПО.

Современные методы определения параметров парафинов, асфальтенов и смол

Температура застывания T_z является одним из трудно определяемых параметров [1], поскольку процесс застывания в нефти и нефтепродуктах проходит в значительном временном и концентрационном интервале с выделением мелких кристалликов наиболее высокоплавкого и малого по содержанию парафина. На приборах регистрируется не начало фазового перехода, а промежуточный момент процесса, зави-

сящий от чувствительности прибора, когда кристаллики П приобретают значительные размеры.

Известен ряд методов определения T_z : визуальный, ультразвуковой, вискозиметрический, фотометрический, объемный и калориметрический. Недостаток визуального – малый наблюдаемый объем и соответственно низкая представительность образца. При достаточно точном ультразвуковом методе при облучении изменяется сам процесс кристаллизации из-за формирования ультразвуком новых центров кристаллизации. Вискозиметрический метод недостаточно точный, поскольку требует значительного количества выделившегося П. Фотометрический метод позволяет определять T_z только прозрачных растворов. Авторы [1] предложили диэлькометрический метод, но не привели метрологические параметры метода.

В практике нефтехимических лабораторий используются методы определения параметров парафинов и асфальтенов в нефтях, стандартизованные по ГОСТ 11851 и ГОСТ 11858 соответственно. Первый метод заключается в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ (АСВ) из нефти, их экстракции и адсорбции и последующем выделении парафина смесью ацетона и толуола при $T = -20^\circ\text{C}$. Второй метод заклю-

чается в предварительном удалении АСВ вакуумной перегонкой с отбором фракций 250–550 °С и выделении парафина смесью спирта и эфира при $T = -20$ °С.

Разработана также методика определения массовых концентраций А, С и П в нефти в соответствии с ГОСТ 8.563-96, аттестованная Госстандартом РФ (М 01-12-81). В соответствии с ней определение А, С и П основано на применении стадий: осаждение А растворителем; выделение из деасфальтизированного остатка смолистых соединений методом комплексообразования с тетрахлоридом титана с последующим разложением комплекса и выделением смол; вымораживание парафина из деасфальтизированного и обессмоленного остатка нефти. Диапазон измерений: А – 0,3–15 %, С – 2,0–30 %, П – 2,0–15 %. Погрешность измерений: асфальтенов $\pm 0,60$ %, смол $\pm 0,10$ %, парафина $\pm 0,30$ %.

Известен также способ [2] определения содержания парафинов и асфальтенов в нефти, заключающийся в отборе трех образцов сырой нефти, растворении двух в растворителе, удалении растворителя вместе с легкими фракциями. Для всех трех образцов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) измеряют кривые спада свободной индукции и определяют отношение твердотельных фракций (ТФ) к водородсодержащим жидким фракциям. О концентрации П судят по содержанию ТФ в обработанном образце, из которого удалены А. О концентрации А судят по содержанию ТФ в другом образце с учетом установленной концентрации П.

Для определения содержания П также используется анализатор PRFC-A по ГОСТ 17789 – IP 459-1 – EN 12 606-1 (бывший DIN 52 015). Он включает дистилляционное и фильтрующее устройства, в состав которого входят: охлаждающая баня; специальные испытательные пробирки (NS 29/32) с предохранительными дистилляционными насадками; вакуумная колба; водоструйный насос; U-образный манометр.

В работе [3] делается вывод, что на настоящий момент ощущается потребность в экспресс-анализаторе, способном контролировать концентрацию парафина и температуры застывания и помутнения, не разделяя сырье на фазы и не используя движущихся деталей [3]. Особенно это актуально для нефтедобычи и переработки.

Наши исследования [4, 5] показывают, что из всех известных методов ЯМР способен одновременно контролировать T_z и T_M концентраций П, А и С в твердой и жидкой фазах, а также такие важные характеристики водоорганических смесей, как концен-

трацию воды, 0 дисперсность (распределение размеров капель воды), вязкость η^{20} и плотность ρ^2 фаз и конечного продукта. ЯМР в портативном автономном и проточном варианте обладает возможностью экспресс-контроля в широком диапазоне, малой чувствительностью к примесям, достаточной точностью, возможностью управления и актуален для совершенствования процессов ДП.

Аппаратура ЯМР экспресс-анализа

Анализ рынка показывает, что таких ЯМР-анализаторов нет, и не только в РФ. Существующие анализаторы имеют высокие ошибки измерения и рассчитаны на однофазные, однородные среды. Требуется универсальный способ и устройство контроля в неконтактном и автоматическом экспресс-режиме. Этим условиям удовлетворяет метод ядерного (протонного) магнитного резонанса (ЯМР). Для реализации экспресс-анализа нами был разработан проточный ЯМР-анализатор [6] и проведены его испытания. Предложены методики экспресс-анализа параметров нефти, мазута и битумов [7–11].

Для реализации в автономном ручном режиме нами разработан (рис. 1) и изготавливается портативный переносной, с питанием от аккумулятора «Релаксометр ЯМР NP-1,2».

Анализатор защищен патентом [12], получил золотую медаль на Московском салоне инноваций и инвестиций 2007 г. и Национальный сертификат качества РАЕ. По автономности, минимуму потребляемой мощности и малогабаритности прибор не имеет аналогов и обладает преимуществами по сравнению с лучшими зарубежными аналогами – Minispec Pc120 (Bruker, ФРГ) и MQA 6005 (Oxford, Англия). Отметим, что последние – лабораторные, а не портативные анализаторы.

Опишем один из разработанных нами методов [9].

Определение А, С и П методом ЯМР с одновременным облучением образцов

Каждый УВ имеет определенную полосу поглощения электромагнитного излучения, которое приводит к возбуждению деформационных и валентных колебаний молекул. А это, в свою очередь, ведет к увеличению времен спин-спиновой ядерной магнитной (ЯМР) релаксации протонных фаз T_{2A} и T_{2B} , поскольку они пропорциональны частоте и интенсивности молекулярного движения молекул. Селективно возбуждая облучением на требуемой длине волны (нагревая определенные колебательные «моды»), мы можем активиро-

вать определенные (парафиновые) молекулы. В результате их времена релаксации T_{2i} принимают завышенные значения по сравнению с обычными, поскольку T_{2i} зависит от τ_B , времени корреляции вращательного движения и межпротонного расстояния r_{ij} по формуле:

$$T_{2i}^{-1} = 3\gamma^4 \hbar^2 \tau_B / 4\pi^2 r_{ij}^6 \quad (1)$$

где $\gamma = 2,675 \times 10^4$ рад./сек $\times$ э – гиромагнитное отношение протонов. Каждой i -й протонной фазе должно соответствовать свое время релаксации T_{2i} . Любое изменение τ_B и r_{ij} , вызванное облучением, ведет к увеличению интенсивности молекулярного движения – время корреляции τ_B падает, а межпротонное расстояние r_{ij} из-за увеличения амплитуды колебаний растет. И то и другое ведет к росту T_{2i} возбужденной i -й молекулы.

Запатентованный нами [5] способ оперативного контроля *асфальтенов, смол* и *парафинов* включает возбуждение в образце, помещенном в постоянное магнитное поле, сигналов спин-эхо ядерного магнитного резонанса (ЯМР) сериями радиочастотных импульсов, регистрацию амплитуд спин-эхо в измеряемом образце, измерение времен релаксации T_{2i} без облучения и T_{2i}^* при непрерывном облучении образца светом в видимом и БИК диапазоне спектра,

вычисляя относительные изменения T_{2i} по формуле

$$\Delta T_{2i} = (T_{2i}^* - T_{2i}) / T_{2i} \quad (2)$$

и определяют концентрации C_i i -й компоненты или соединения по формуле:

$$C_i = kI_{i+} + k2_i (\Delta T_{2i})^{k3i} \quad (3)$$

Значения коэффициентов kI_{i+} , $k3_i$ зависят от вида определяемой i -й компоненты или соединения. Устройство для реализации способа состоит из разработанного нами релаксометра ЯМР и источника излучения по патенту [12].

В парафинах при использовании источника с $\lambda = 1,85$ мкм произойдет закачка энергии ΔE облучения и парафиновая молекула получит энергию $\Delta E = 1,2 \times 10^5 / 1850 = 64,86$ кДж/моль = 0,67 эВ, достаточную для возбуждения вращательных и колебательных движений. Так, измеряя изменение времен ΔT_{2B} (именно в протонную фазу В дают вклад колебания молекул парафинов) можно оценить их количество в образце.

Изменение концентрации парафина ведет к крутому росту ΔT_{2B} (рис. 2), который можно оценить с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,988$ из уравнения

$$\Pi = 0,02 (\Delta T_{2B})^3 \quad (4)$$

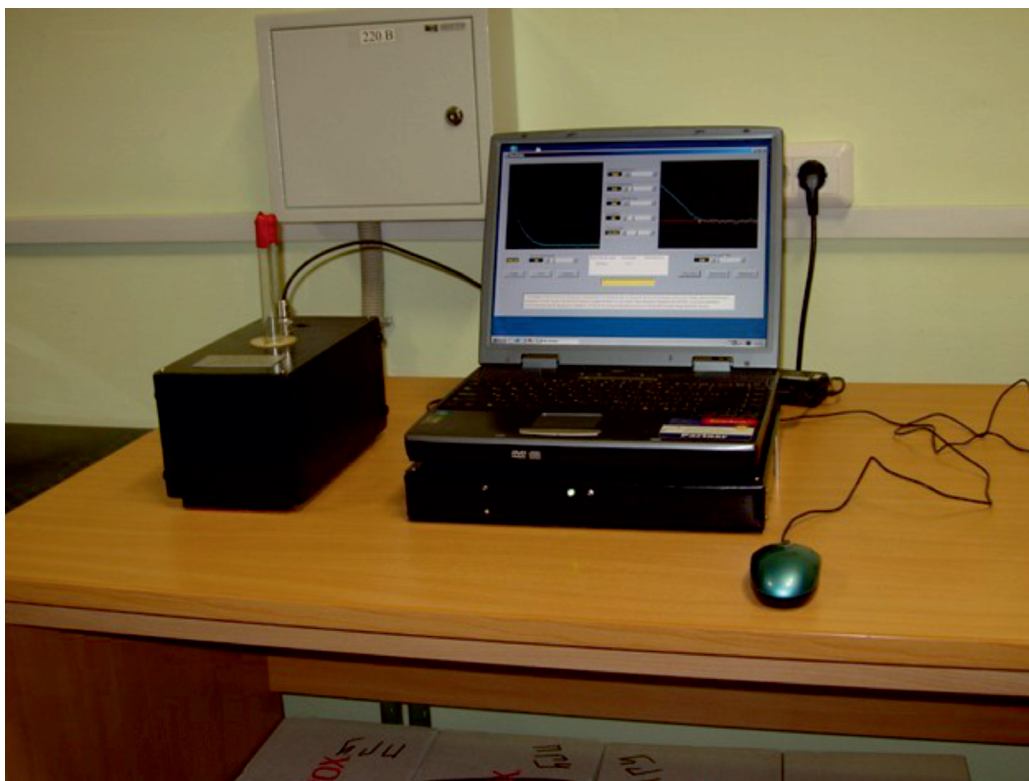


Рис. 1. Портативный переносной, с питанием от аккумулятора «Релаксометр ЯМР NP-1,2»

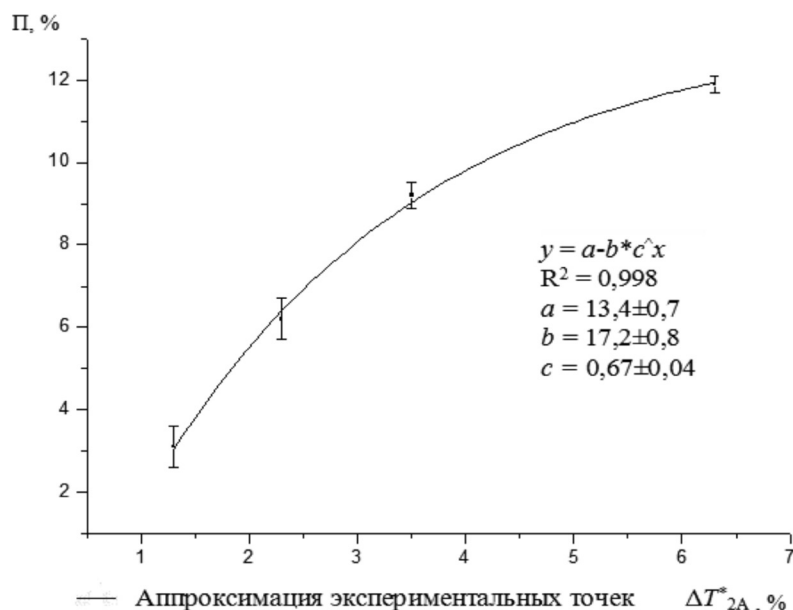


Рис. 2. Корреляция между концентрацией парафинов (П) и увеличением времен релаксации ΔT_{2B} фазы В в результате облучения на длине волны $\lambda = 1,825$ мкм

Абсолютные погрешности по ГОСТу и методу ЯМР с облучением

Компоненты	Парафины	Асфальтены	Смоли	Время измерения (мин)
Абс. погрешность по ГОСТ 8.563-96	$\pm 0,3 \%$	$\pm 0,6 \%$	$\pm 0,1 \%$	480
Абс. погрешность по ЯМР с облучением	$\pm 0,2 \%$	$\pm 0,37 \%$	$\pm 0,47 \%$	2–3

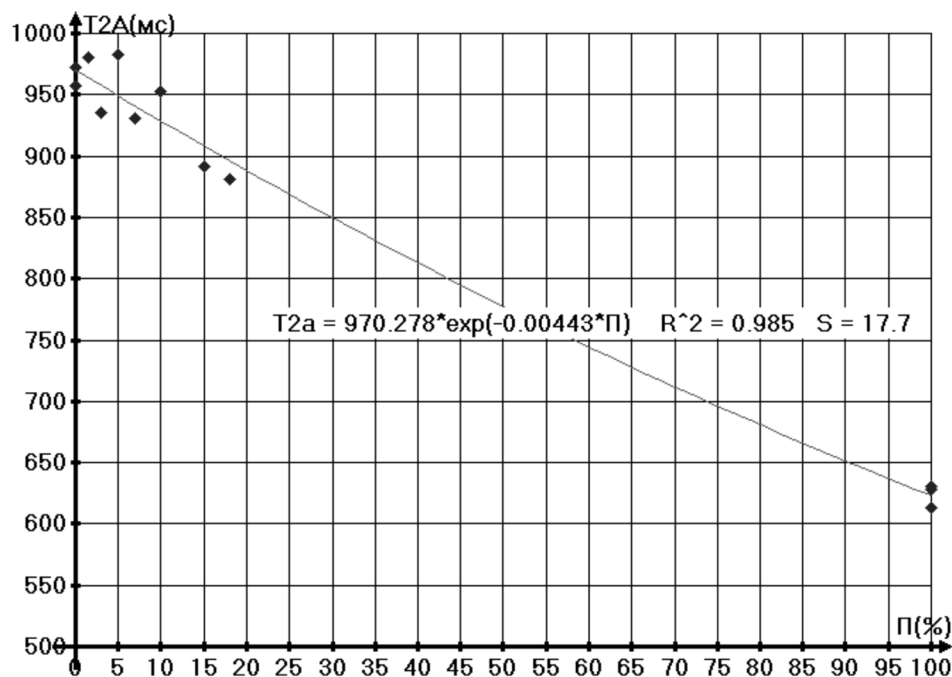


Рис. 3. Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2A} от концентрации парафина П

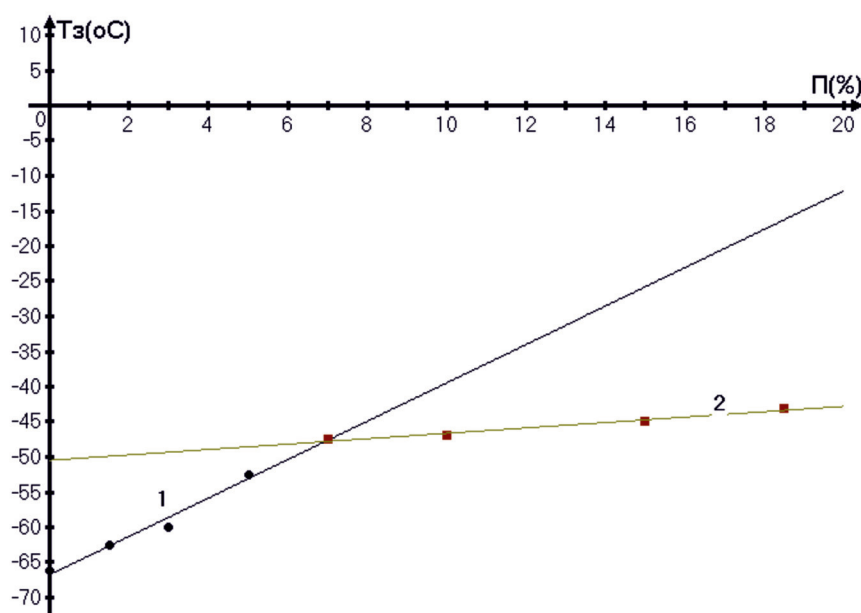


Рис. 4. Зависимость температуры застывания T_z дизельного топлива от концентрации парафина P и времени спин-спиновой релаксации T_{2A} . Точки o – $T_z(P)$, $\bullet$ – $T_z(T_{2A})$

Для реализации способа использовалась нефть Ромашкинского месторождения скв. 109, плотностью $\rho = 867,5 \text{ кг/м}^3$, в которой исходно содержались парафины в количестве 3,1 %, которые дали прирост значений ΔT_{2B} на величину в 1,3 %. Добавка в нефть парафина в количестве 0,5; 1 и 2 г н-декана $C_{10}H_{22}$ дало содержание парафина в образцах – 6,2; 9,2 и 11,9 % вес. в объеме 15 мл. Анализ парафиновых соединений осуществляли устройством, состоящим из релаксометра ЯМР на частоту 9 МГц и некогерентного перестраиваемого излучателя с лампой ТРШ 1500-2300 (ТУ 16.535.847-74). Использован светофильтр на $\lambda = 1,85 \text{ мкм}$. Время измерения составило 2 минуты. Основные погрешности измерений концентраций P , A и C характеризуются значениями, представленными в таблице.

Кроме того, были исследованы зависимости времен T_{2A} и T_{2B} протонных фаз A и B и населенностей протонов P_B фазы B от концентрации парафина в дизельном топливе, измеренные соответственно при температурах 50 и 16 °C и представленные на рис. 3, 4.

Определение концентрации парафинов P и температуры застывания T_z , например, в дизельном топливе, осуществляется по зависимости времен спин-спиновой релаксации T_{2A} протонной фазы A от концентрации парафина (рис. 3).

Можно предполагать, что по мере увеличения концентрации парафинов P должна возрастать их степень ассоциации и, следовательно, наблюдаться укорочение времен релаксации T_{2B} протонной фазы B и рост на-

селенностей протонов P_B (точки $\bullet$ и $\bullet$), относящихся к парафинам на рис. 3. В то же время должно наблюдаться обеднение парафинами нефтенной фазы ДТ, т.е. должен быть рост T_{2A} . Именно это мы и наблюдаем на экспериментальных зависимостях, за исключением того, что рост T_{2A} имеет место только до 6–8 % P . Видимо далее высокая концентрация P ограничивает молекулярные движения углеводородных цепей и укорачивает оба времени релаксации. В соответствии с предложенной моделью наблюдаются и зависимости $T_z(P)$, $T_z(T_{2A})$ (точки o и $\bullet$) температуры застывания от концентрации парафина и T_{2A} с изломом $T_z(P)$ при 7 % P .

Список литературы

1. Кашаев Р.С. Аппаратура и методики ЯМР-анализа нефтяных дисперсных систем. Lambert Academic Publishing. Saarbruchen. 2012. – 91 с.
2. Патент РФ № 2333476, 28.12.2006.
3. Патент РФ на изобретение № 2411508, 19.10.2009.
4. Патент РФ № 2135986, 2.06.1998.
5. Патент РФ № 2359260, 12.07.2008.
6. Патент РФ № 2411508 19.10.2009.
7. Патент РФ № 2519496 C1 24.12.2012.
8. Патент РФ № 2544360 C1 20.03.2015.
9. Патент РФ № 67719, 22.08.2007.
10. Фатыхов М.А., Багаутдинов Н.Я. Воздействие электромагнитного поля на процесс кристаллизации парафина // Нефтегазовое дело. – 2007; URL: <http://www.ogbus.ru>.
11. Kashaev R.S., Gazizov E.G. Structure Dynamical Phase Transitions Studied by Nuclear (Proton) Magnetic Resonance under Visible and Infrared Irradiation // Chemical and Materials Engineering. 2. – 2014. – № 7. – P. 160–165, DOI 10.13189/cme.2014.020703.
12. Toski E., Hansen B.V., Smith D. Schlumberger, Three Phase Measurements, Bergen, Norge, 2007; Teuveny B., Schlumberger, Cambridge, Great Britain. Evolution of measurements of multiphase flows and their influence on exploitation control. Informationsnyi resurs. Oil capital.ru. 2003. www.oil-capital.ru/edition/technik/archives/