

**Дарья Андреевна Струк**

В 2015 г. окончила Дальневосточный федеральный университет с присвоением степени магистра по направлению «химия». После окончания университета на протяжении пяти лет работала в аналитической лаборатории судоремонтного завода АО «ЦС «Дальзавод».

С 2020 г. Дарья Андреевна работает младшим научным сотрудником в Институте химии ДВО РАН в лаборатории функциональных и электрохимически активных материалов отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности. В настоящее время совместно с коллегами из лаборатории молекулярного и элементного анализа занимается разработкой новых методов анализа таких компонентов нефти, как смолы и асфальтены.

В соавторстве имеет 2 публикации и 2 патента. Результаты научной работы апробированы на конференции.

Научная статья

УДК 543.06+665.71

DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_12

Гравиметрическое определение содержания асфальтенов в нефти, нефтепродуктах и асфальтосмолопарафиновых отложениях

Д.А. Струк

Дарья Андреевна СТРУК

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

struk@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3792-0559>

Аннотация. Разработан новый гравиметрический метод определения содержания асфальтенов в нефти, асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО), тяжелых нефтепродуктах (мазут, битум) и нефтяных шламах. Для полного выделения асфальтенов и удаления из анализируемых проб парафинов и смолистых веществ предложено использовать изопропиловый спирт, а вместо гептана – нефрас. Анализ проводится за один день и обладает хорошей воспроизводимостью и низкой погрешностью.

Ключевые слова: парафины, асфальтены, смолы, АСПО, нефтяные шламы, углеводороды, битум, мазут

Для цитирования: Струк Д.А. Гравиметрическое определение содержания асфальтенов в нефти, нефтепродуктах и асфальтосмолопарафиновых отложениях // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 135–142. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_12.

Финансирование. Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 годы. № FWFN(0205)-2022-0002.

Original article

Gravimetric determination of asphaltenes content in crude oil, oil products and asphalt-resin-paraffin deposits

D.A. Struk

Daria A. Struk

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

struk@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3792-0559>

Abstract. A new gravimetric method has been developed for determining the content of asphaltenes in oil, asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD), heavy oil products (fuel oil, bitumen) and oil sludge. For the complete isolation of asphaltenes and the removal of paraffinic and resinous substances from the analyzed samples, it is proposed to use isopropyl alcohol, and use nefras instead of heptane. The analysis is carried out in 1 day and has good reproducibility and low error.

Keywords: paraffins, asphaltenes, resins, ARPD, oil sludge, hydrocarbons, bitumen, fuel oil

For citation: Struk D.A. Gravimetric determination of asphaltenes content in crude oil, oil products and asphalt-resin-paraffin deposits. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):135-142. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_12.

Finding. The work was carried out under the program of fundamental scientific research of the state academies of sciences for 2021-2023. No. FWFN(0205)-2022-0002.

Проблема осаждения парафинов и асфальтенов и образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) – общая для многих нефтяных месторождений в мире, а для морских месторождений – очень острая. Высокие расходы и относительная сложность, связанные с эксплуатацией нефтяных месторождений, особенно на шельфе, привели к необходимости изучения этого явления и основных факторов, влияющих на скорость и количество отложений в процессе добычи, транспортировки и хранения нефти.

Процесс образования АСПО определяется преимущественно двумя механизмами, действующими одновременно. Это кристаллизация парафинов в объеме сырья, приводящая к образованию дисперсной фазы, которая, укрупняясь, достигает критических размеров, и образовавшиеся кристаллы уже не могут удерживаться в объеме и оседают на стенках оборудования в зонах, где происходит замедление движения потока. Второй механизм осуществляется на границе раздела фаз «нефть» – «металлическая поверхность». Здесь первенство принадлежит поверхностно-активным соединениям нефти, которые за счет адгезионных сил закрепляются на поверхности оборудования, образуя первый

адсорбционный слой. У молекул, участвующих в этом процессе, гидрофобная часть (алкильные радикалы) направлена в дисперсионную среду и служит основой для совместной кристаллизации слабополярных и неполярных компонентов нефти [1].

Исследованию углеводородного состава, свойств нефти, нефтяных шламов, изучению факторов, способствующих формированию АСПО, подбору оптимальных методов борьбы с ними посвящено много работ. Однако данные исследования не могут быть общепринятыми, так как каждое месторождение и добываемая в нем нефть индивидуальны, различаются условиями добычи, составом нефти, а совокупность всех этих факторов и определяет формирование АСПО.

Соотношение этих компонентов меняется в очень широких пределах в зависимости от типов сырья, схем переработки, реагентов и оборудования. В основном АСПО и нефтяные шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем 10–50 % нефтепродуктов, 30–80 % воды и 10–30 % твердых примесей. Органическая часть представляет собой смесь неокисленных углеводородов (парафины, нафтены, алкилбензолы и др.) и гетероциклических соединений (асфальтенов, смол). Нефтяные шламы и АСПО в процессе хранения образуют водно-масляную эмульсию, состоящую из органического осадка, ржавчины и токсичных элементов (ионов тяжелых металлов), полиароматических и серосодержащих соединений, легких нафтеновых фракций, нафтеновых углеводородов, минеральных и органических солей, ПАВ.

Образование АСПО может происходить не только в добывающих скважинах, но и в любом другом месте нефтепромысловых систем (в пластах, насосно-компрессорных трубах, нефтепроводах, резервуарах и другом технологическом оборудовании), что приводит к снижению их производительности. АСПО представляют собой темно-коричневую или черную, в зависимости от состава, твердую или густую мазеобразную массу с высокой вязкостью. Отложения АСПО в резервуарах за 3–5 лет могут достигнуть 1,5–2,0 м в высоту (Западная Сибирь) [2]. АСПО в реальных нефтепромысловых системах представляют собой смесь парафинов (20–70 %), нефти (до 45 % и более), смолисто-асфальтеновых веществ (20–40 %), силикагелевых смол, масел, воды и механических примесей [3].

Асфальтены, один из основных компонентов АСПО, – это органические молекулы с наибольшей молекулярной массой из всех известных для сырой нефти и нефтепродуктов, в их составе содержится большое количество серы, азота и металлов. Содержание углерода и водорода в асфальтенах изменяется в узких пределах: С – 82 ± 3 %, Н – $8,1 \pm 0,7$ %, атомное отношение Н/С = $1,15 \pm 0,05$ постоянно. Асфальтены представляют собой аморфные твердые вещества темно-бурого или черного цвета с относительной плотностью выше единицы. Они плавятся с разложением в диапазоне температур от 160 до 300 °С с образованием широкого спектра продуктов от низкомолекулярных углеводородов до нерастворимых в CHCl_3 веществ с изменением молекулярной структуры [4]. При дальнейшем повышении температуры асфальтены разлагаются с образованием газообразных и жидких веществ и твердого остатка – кокса. Они растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде, но не растворяются в легком бензине, спирте, этиловом эфире.

Определение содержания асфальтенов в сырой нефти очень важно для предсказания образования и удаления АСПО в нефтепромысловых системах. Результаты лабораторных исследований помогают добывающим компаниям бороться с образованием отложений асфальтенов, проводить восстановительные работы в случае невозможности его предотвращения. Кроме того, знание содержания асфальтенов в сырой нефти является важным фактором при выборе способов ее переработки.

Асфальтены присутствуют не только в составе нефтяных отложений, они являются остаточным продуктом экстракции тяжелых нефтяных остатков гексаном и образуются также при получении битумов в процессе многотоннажного промышленного окисления тяжелых нефтяных остатков. Анализ мазутов, гудронов, крекинг-остатков на содержание асфальтосмолистых веществ имеет большое значение при использовании этих

нефтепродуктов в качестве сырья для дальнейшей переработки с получением моторных топлив, масла и битумов.

Поэтому актуальной задачей является разработка метода определения содержания асфальтенов в нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях с высоким содержанием смолистых веществ и парафинов, обладающего хорошей воспроизводимостью результатов и низкой погрешностью. Все известные в настоящее время методы определения асфальтенов основаны на различном отношении к растворителям разных компонентов нефти и нефтепродуктов. При этом следует отметить, что известные, годами используемые на практике методы определения содержания асфальтенов в нефти и нефтепродуктах являются трудоемкими, продолжительными в осуществлении и требуют значительных затрат, связанных с большим расходом в основном дорогостоящих растворителей, при этом они не всегда обеспечивают необходимую точность результатов, а единственный ГОСТ 11858 [5] в данный момент отменен.

Таким образом, имеется потребность в оперативном определении содержания асфальтенов в ограниченных партиях нефти и/или нефтепродуктов, которая влечет за собой необходимость создания достаточно простых и недорогих в осуществлении, не требующих сложного оборудования способов определения асфальтенов в нефти и нефтепродуктах, обеспечивающих высокую точность и достоверность результатов.

Для разработки методики гравиметрического определения содержания асфальтенов в качестве объектов исследования были использованы сырая нефть марки «Витязь» (проект «Сахалин-2»), асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) из подводных нефтепроводов с морских нефтедобывающих платформ ПА-А и ПА-Б (проект «Сахалин-2»), битум и мазут марки М-100.

Содержание воды устанавливали по методу Дина–Старка в соответствии с ГОСТ 2477 [6], выход фракций определяли по ГОСТ 2177 [7], плотность – по ГОСТ 3900 [8], содержание серы – по ГОСТ Р 51947 [9], содержание парафинов – по патенту [10]. Результаты анализа нефти марки «Витязь» представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели нефти Витязь

Показатель	Норма по ГОСТ Р 51858	Нефть Витязь
Массовая доля воды, %	0,5–1,0 (для 1–3-й групп)	0
Выход фракций, % объемный до 100 °С	Не норм.	6
от 100 до 200 °С	21–30	34
от 200 до 300 °С	42–52	60
кубовый остаток	-	38
Плотность, кг/м ³ , при температуре 20 °С	830,1–850,0	846,3
при температуре 15 °С	833,8–853,6	849,6
Массовая доля серы, %	До 0,6 включительно (для малосернистой нефти)	0,35
Массовая доля парафина, %	6,0	0,46

Как видно из табл. 1, согласно ГОСТ Р 51858, добываемая на о-ве Сахалин нефть легкая, малосернистая и малопарафинистая. Поэтому для определения асфальтенов использовали кубовые остатки, т.е. остаток после отгона легких фракций (после 300 °С).

Основная проблема при определении асфальтенов – сложность их полного отделения от парафинов, смол и масел. Это особенно относится к обводненным, высокопарафинистым пробам. Предварительная обработка проб изопропиловым спиртом (ИПС) до осаждения асфальтенов растворителем позволяет удалить воду, содержащуюся в нефтепродукте, а также часть парафинов, масел и смол, мешающих фильтрации и промывке осадков,

что приводит к увеличению, иногда значительному, времени фильтрации, а в некоторых случаях делает невозможным ее проведение.

Для полного выделения асфальтенов из анализируемых проб навеску первоначально обрабатывали десятикратным количеством ИПС (Т : Ж = 1 : 10), при этом в раствор переходит часть парафинов, смол, масел и вода.

После этого отфильтровывали не растворившийся в ИПС осадок, сушили его на воздухе и обрабатывали смесью растворителей нефрас–толуол (объемное соотношение компонентов 1 : 1), взятой в четырехкратном количестве (Т : Ж = 1 : 4), или петролейный эфир: толуол (объемное соотношение 1 : 6). Фильтрат использовали для определения части парафинов.

Осадок, который не растворился на этом этапе, отделяли также путем фильтрации, непосредственно на фильтре промывали его упомянутой смесью растворителей до прозрачности промывающего раствора (фильтрат вместе с промывочным раствором также может быть использован при определении парафинов).

Промытый осадок смывали с фильтра горячим бензолом в предварительно подготовленную и взвешенную колбу, путем упаривания удаляли бензол, сушили колбу с осадком при 105 °С до постоянной массы и взвешивали. По разнице масс пустой колбы и колбы с высушенным осадком устанавливали массу выделенных асфальтенов и определяли относительное содержание асфальтенов А (в %) в пробе по формуле:

$$A = m_1/m_2 \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где m_1 – масса асфальтенов, г; m_2 – масса навески исходной пробы, г.

Не растворившийся в горячем бензоле осадок, оставшийся на поверхности фильтра, содержит механические примеси.

В случае необходимости определяли содержание механических примесей Х в исходной пробе. Для этого фильтр с осадком высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы. Путем взвешивания фильтра с осадком и без него находили массу высушенного осадка и определяли относительное содержание механических примесей в исходной пробе по формуле:

$$X = m_3/m_2 \cdot 100 \%, \quad (2),$$

где m_3 – масса осадка на фильтре, г; m_2 – навеска исходной пробы, г.

Предлагаемый способ позволяет определить содержание асфальтенов в нефтепродуктах и отложениях с высоким содержанием парафинов и смол, как правило обводненных, в АСПО в течение одного рабочего дня, при этом исключается возможность соосаждения с асфальтенами смол и парафинов, что обеспечивает получение более точных и достоверных результатов.

На рис. 1 представлена схема определения содержания асфальтенов в обводненных АСПО или нефтяных отходах (нефтепродуктах) с высоким содержанием парафинов и смол.

Для нефти был разработан метод выделения асфальтенов без предварительной фильтрации, согласно которому пробу непосредственно перед добавлением растворителя обрабатывали ИПС при соотношении «проба : ИПС = 1 : 2», при этом в качестве растворителя использовали нефрас в количестве, обеспечивающем соотношение между исходной пробой и растворителем, равное 1 : 4 (по объему). Асфальтены осаждаются в течение 1–2 ч, в отличие от осаждения гептаном (16–24 ч). Фильтрат после выделения асфальтенов можно использовать для определения парафинов, а остаток на фильтре, не растворившийся в бензоле, – для количественного определения механических примесей. На рис. 2 представлена схема определения содержания асфальтенов в нефти.

В табл. 2 и 3 приведены воспроизводимость и погрешность определения содержания асфальтенов в нефти Витязь, АСПО подводного трубопровода ПА-А (АСПО ПА-А № 545, 609, 1141), АСПО из подводного трубопровода ПА-Б (АСПО ПА-Б № 1093, 1263, 1277,

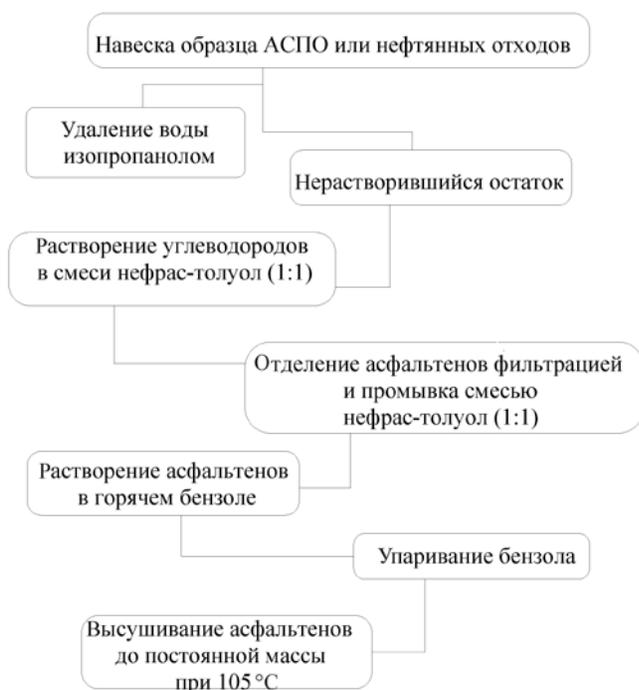


Рис. 1. Схема определения содержания асфальтенов в АСПО или нефтяных отходах

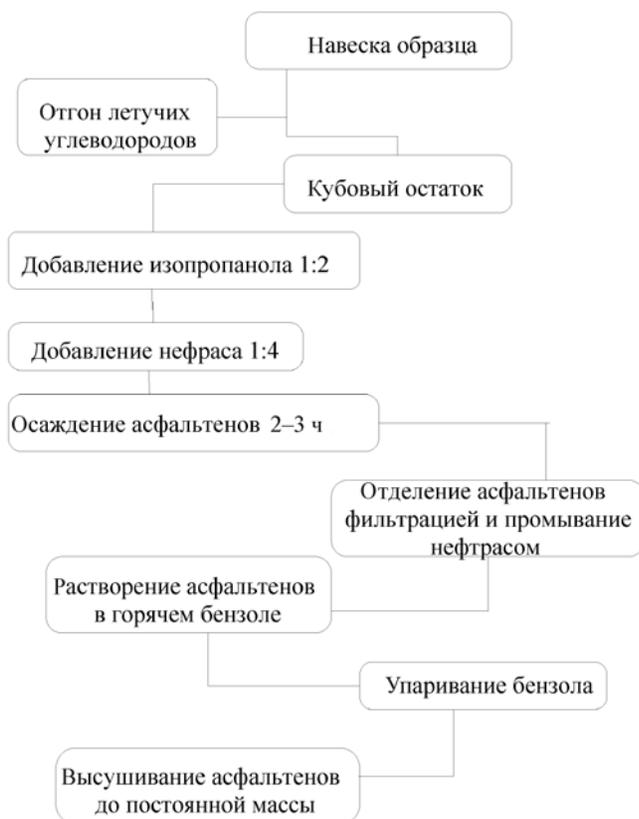


Рис. 2. Схема определения содержания асфальтенов в нефти

Таблица 2

Погрешность определения содержания асфальтенов в нефти Витязь

№ п/п	Содержание асфальтенов в пробе, %				Воспроизводимость, R, %	Погрешность, Δ , %
	X_1	X_2	X_{cp}	$[X_1 - X_2]$		
1	0,40	0,36	0,38	0,04	10,5	0,028
2	0,34	0,40	0,37	0,06	16,2	0,042
3	0,46	0,42	0,44	0,04	9,1	0,028
4	0,38	0,44	0,41	0,06	14,5	0,042
5	0,41	0,45	0,43	0,05	11,6	0,035
6	0,40	0,46	0,43	0,06	14,0	0,043
7	0,41	0,39	0,40	0,02	5,0	0,014
8	0,38	0,46	0,42	0,08	19,0	0,056
9	0,37	0,35	0,36	0,02	5,5	0,014
Среднее значение			0,40	0,05	12,7	0,036
Результат			0,40 \pm 0,036			

1279), нефтяного шлама, мазут марки М-100 и битума с учетом воспроизводимости R, которую дает ГОСТ 11858 [5] для известного способа. Достоверность результатов предлагаемого способа показана на примерах его конкретного осуществления для нескольких повторений, воспроизводимость результатов соответствует нормативному контролю по ГОСТ.

Таблица 3

Погрешность определения содержания асфальтенов в АСПО, нефтяных шламах и нефтепродуктах

Образец	Содержание асфальтенов, %				Погрешность, $\pm \Delta$, %	Воспроизводимость, R, %	Содержание парафинов, %
	X_1	X_2	X_{cp}	$ X_1 - X_2 $			
АСПО ПА-А № 545	15,84	15,02	15,43	0,82	0,58	5,31	46,6
АСПО ПА-А № 609	1,72	1,5	1,61	0,22	0,16	13,66	54,09
АСПО ПА-А № 1141	0,83	0,72	0,78	0,11	0,078	14,19	22,6
АСПО ПА-Б № 1093	1,78	1,67	1,73	0,11	0,080	6,38	10,8
АСПО ПА-Б № 1263	0,30	0,26	0,28	0,04	0,026	14,29	8,39
АСПО ПА-Б № 1277	0,95	0,91	0,93	0,04	0,029	4,30	6,2
АСПО ПА-Б № 1279	0,54	0,50	0,52	0,04	0,028	7,69	9,9
Нефтяной шлам	0,3	0,32	0,32	0,02	0,015	6,45	6,90
Мазут М-100	6,67	6,35	6,39	0,32	0,22	4,92	5,01
Битум	12	11,6	11,83	0,4	0,28	3,39	3,58

Таким образом, разработан новый простой и эффективный гравиметрический метод определения асфальтенов в нефти, АСПО, нефтешламах и тяжелых нефтепродуктах. При проведении анализа вместо дорогого гептана используются такие дешевые растворители как изопропиловый спирт и нефрас, анализ проводится за 1 день. Разработанный метод определения содержания асфальтенов обладает хорошей воспроизводимостью и низкой погрешностью. На предложенный метод определения асфальтенов получен патент РФ № 2777764 [11].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hammami A., Raines M.A. Paraffin deposition from crude oils: comparison of laboratory results with field data // SPE Journ. 1999. Vol. 4, N 1. P. 9–18.
2. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. С. 288.

3. Юдин Н.В., Поляева Н.В. Кристаллизация нефтяных парафинов // Изв. Томского политехн. ин-та. 1977. Т. 300. С. 129–131.
4. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of asphaltenes at a temperature of 120 °C // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2019. Vol. 12, N 1. P. 101–117. DOI: 10.17516/1998-2836-0110.
5. ГОСТ 11858. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ.
6. ГОСТ 2477. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.
7. ГОСТ 2177. Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава.
8. ГОСТ 3900. Нефтепродукты. Методы определения плотности.
9. ГОСТ Р 51947. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
10. Суховерхов С.В., Логвинова В.Б. Способ определения содержания парафина в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях: пат. № 2691958 РФ. Заявл. 14.11.2018; опубл. 19.06.2019, Бюл. № 17. 13 с.
11. Суховерхов С.В., Логвинова В.Б., Струк Д.А. Способ определения содержания асфальтенов в нефти и продуктах ее переработки: пат. № 2777764 РФ. Заявл. 04.08.2021; опубл. 09.08.2022, Бюл. № 22. 9 с.

REFERENCES

1. Hammami A., Raines M.A. Paraffin deposition from crude oils: comparison of laboratory results with field data. *SPE Journ.* 1999;4(1):9-18.
2. Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. Production Chemistry: guidance manua. Vladivostok: Dalnauka; 2011. 288 p. (In Russ.).
3. Yudin N.V., Polyayeva N.V. Kristallizatsiya neftyanykh parafinov. *Izv. Tomskogo politekhn. in-ta.* 1977;300:129-131. (In Russ.).
4. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of asphaltenes at a temperature of 120 °C. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019;12(1):101-117. DOI: 10.17516/1998-2836-0110.
5. GOST 11858. Petroleum and its products. Method for the determination of asphaltic resinous substance content. (In Russ.).
6. GOST 2477. Petroleum and petroleum products. Method for determination of water content. (In Russ.).
7. GOST 2177. Petroleum products. Methods for determination of distillation characteristics. (In Russ.).
8. GOST 3900. Petroleum and petroleum products. Methods for determination of density. (In Russ.).
9. GOST R 51947. Petroleum and petroleum products. Determination of sulphur by method of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. (In Russ.).
10. Sukhoverkhov S.V., Logvinova V.B. Method of determining content of paraffin oil, oil products and oil containing sediments: pat. № 2691958 РФ; dec. 14.11.2018; publ. 19.06.2019, Bull. N 17. 13 p. (In Russ.).
11. Sukhoverkhov S.V., Logvinova V.B., Struk D.A. Method of determining content of asphaltenes in oil and products of its processing: pat. № 2777764 RF; dec. 04.08.2021; publ. 09.08.2022, Bull. N 22. 9 p. (In Russ.).