

Научная статья
УДК 543.06;543.63;543.631
DOI: 10.37102/0869-7698_2023_232_06_10
EDN: КВЕQEА

Экспресс-метод определения содержания смол в нефти, нефтепродуктах и асфальтосмолопарафиновых отложениях

Д.А Струк[✉], В.Б. Логвинова, С.В. Суховерхов

Дарья Андреевна Струк
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
struk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3792-0559>

Вера Богдановна Логвинова
кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
logvinova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0009-0002-2162-8326>

Святослав Валерьевич Суховерхов
кандидат химических наук, заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
svs28@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Аннотация. Разработан новый метод гравиметрического определения содержания смол в нефти, нефтепродуктах и асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО). Перед выделением смол из исследуемых образцов предложено на первом этапе удалять парафины и асфальтены сорбцией на окиси алюминия, силикагеле или кремнеземе из рисовой шелухи, а затем проводить выделение смол смесью этилового спирта и толуола. Разработанный метод позволяет проводить анализ с погрешностью 5–10 % в течение 1 дня. Технично-экономические показатели улучшены за счет одновременного определения содержания парафинов и асфальтенов в анализируемом объекте.

Ключевые слова: смолы, парафины, асфальтены, нефть, нефтепродукты, асфальтосмолопарафиновые отложения

Для цитирования: Струк Д.А., Логвинова В.Б., Суховерхов С.В. Экспресс-метод определения содержания смол в нефти, нефтепродуктах и асфальтосмолопарафиновых отложениях // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 6. С.117–123. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_10.

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

© Струк Д.А., Логвинова В.Б., Суховерхов С.В., 2023

Express method for determining resin content in oil, petroleum products and asphalt-resin-paraffin deposits

D.A. Struk, V.B. Logvinova, S.V. Sukhoverkhov

Daria A. Struk

Junior Researcher

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

struk@ich.dvo.ru

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

Vera B. Logvinova

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

logvinova@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0009-0002-2162-8326>

Svyatoslav V. Sukhoverkhov

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

svs28@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Abstract. A new method has been developed for the gravimetric determination of resin content in oil, oil products and asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD). Before the extraction of resins from the samples under study, it was proposed to remove paraffins and asphaltenes at the first stage by sorption on alumina, silica gel or silica from rice husks, and then carry out the extraction of resins with an alcohol-toluene mixture. The developed method allows for analysis within 1 day with an error of 5-10 % and simultaneous determination of paraffin and asphaltene content in the analyzed object.

Keywords: resins, paraffins, asphaltenes, oil, oil products, asphalt-resin-paraffin deposits

For citation: Struk D.A., Logvinova V.B., Sukhoverkhov S.V. Express method for determining resin content in oil, petroleum products and asphalt-resin-paraffin deposits. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(6):117-123. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_10.

Financing. The work was carried out under the program of fundamental scientific research of the Russian State Academies of Sciences for 2021–2023. (Project No. FWFN (0205)-2022-0002).

В нефти наряду с основными углеводородными макрокомпонентами присутствуют различные группы высокомолекулярных гетероатомных соединений, объединяемых общим термином «смолисто-асфальтеновые вещества». Количество их в разных нефтепродуктах варьирует в широких пределах – от 1 до 40 % [1], они в свою очередь содержат металлы (V, Ni, Fe, Co и др.), а также большую часть кислорода, азота и значительную часть серы. По содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов все нефти условно можно разделить на три группы [2]:

малосмолистые (до 5 % смолистых веществ);
смолистые (от 5 до 15 %);
высокосмолистые (свыше 15 %).

Смолистые вещества (смолы) представляют собой вязкие малоподвижные жидкости либо аморфные твердые тела с плотностью 0,99–1,08 г/см³ от темно-коричневого до темного бурого цвета [3, 4]. Их молекулярная масса находится в интервале от 700 до 1000 а.е.м. Они хорошо растворяются в нефтяных маслах, легком бензине, а также в бензоле и хлороформе. Выделенные из нефти смолы нестабильны, могут превращаться в асфальтены и при этом перестают растворяться в n-алканах C₅–C₈. Содержание смол в нефти колеблется от 1 до 25 %, их количество всегда превышает количество асфальтенов.

Для прогнозирования стабильности состояния добываемой тяжелой нефти, безопасности ее транспортировки, разработки новых технологий переработки необходимо знать содержание смолистых веществ. Согласно ГОСТ 15886-70¹ содержание смол в нефтяных маслах определяют путем их адсорбции на силикагеле из толуольного раствора испытуемого продукта с последующей десорбцией их ацетоном, отгоном и выпариванием ацетона из раствора с последующим доведением смол до постоянной массы. Данный способ применим только к нефтяным маслам без присадок. По ГОСТ 11858-66² определение смол, адсорбируемых на силикагеле, заключается в выделении асфальтенов n-гептаном или петролейным эфиром из нефти (нефтепродукта) и последующем отделении их фильтрацией. Смолы, растворенные в фильтрате, адсорбируются на силикагеле и затем десорбируются смесью этиловый спирт-бензол. Данный стандарт распространяется на нефть, масла и жидкие темные нефтепродукты без присадок.

Приведенные способы определения содержания смол являются многооперационными, трудоемкими и длительными, требуют большого расхода дорогостоящих реактивов и не пригодны для анализа обводненной нефти и асфальтосмолопарафиновых отложений (АПСО) с высоким содержанием парафинов и асфальтенов.

Содержание воды в обводненной нефти варьирует от 30,0 до 50,0 %. Содержание парафинов в АСПО составляет (данные по объектам проекта «Сахалин-2»): из нефтепроводов с платформ ПА-А – 18,4 масс.% и ПА-Б – 28,4 масс.%, из нефтяных резервуаров на производственном комплексе «Пригородное» – 5,0–15,6 масс.% в зависимости от места отбора. Содержание асфальтенов – 0,83 масс.% (нефтепровод с платформы ПА-А), 0,33 масс.% (нефтепровод с платформы ПА-Б) и 0,9–1,43 масс.% (нефтяные резервуары на производственном комплексе «Пригородное»). При таком сложном составе образцов в них невозможно определить содержание смол по известным методикам.

В современных экономических условиях необходимо просто, быстро и с надежной воспроизводимостью определять содержания смол в нефти, нефтепродуктах и АСПО. При разработке нового метода определения содержания смол мы использовали сырую нефть с платформ ПА-А и ПА-Б (проект «Сахалин-2»), товарную нефть марки «Витязь», мазут марки М-100 и АСПО из подводных нефтепроводов с морских нефтедобывающих платформ ПА-А и ПА-Б. Выделение парафинов согласно [5, 6] и асфальтенов согласно [7, 8] позволило упростить очистку смол от этих компонентов и разработать новый метод

¹ ГОСТ 15886-70. Масла нефтяные. Метод определения смол.

² ГОСТ 11858-66. Нефть и нефтепродукты. Метод определения асфальтово-смолистых веществ.

определения их содержания в нефти, нефтепродуктах и АСПО по упрощенной схеме, не требующей значительных затрат времени и средств.

Исходную пробу обрабатывали изопропиловым спиртом (ИПС), оставшийся осадок отфильтровали, высушили на воздухе и растворили в смеси нефраса и толуола (объемное соотношение 1 : 1). Не растворившуюся часть осадка отфильтровывали, полученный фильтрат упаривали на роторном испарителе. Далее проводили его сорбционную очистку в статических условиях, выдерживая в течение 30–35 мин в контакте с оксидом алюминия, силикагелем или кремнеземом из рисовой шелухи (КРШ) [9]. Жидкую фазу удаляли декантацией, десорбировали смолистые вещества 3–4-кратным объемом этилового спирта и толуола (объемное соотношение 1 : 1). Полученный раствор упаривали на роторном испарителе и досушивали остаток в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Схема определения содержания смол в нефти, нефтепродуктах и АСПО приведена на рисунке.

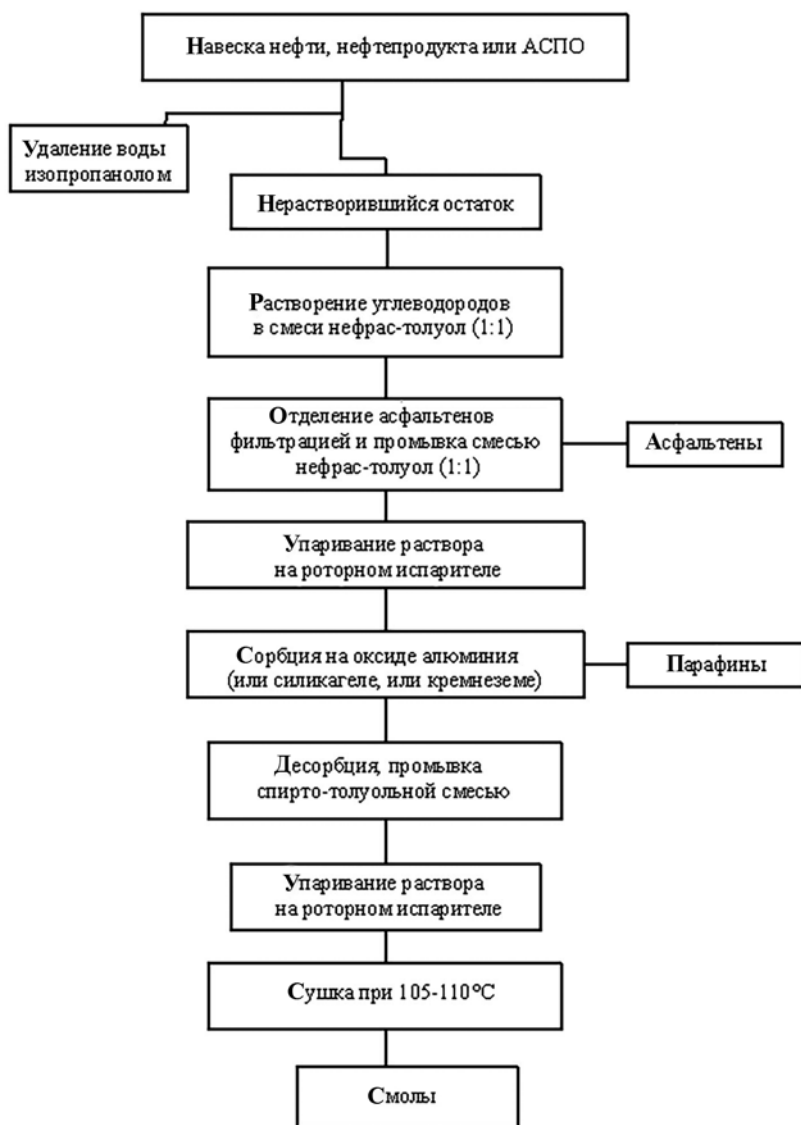


Схема определения содержания смол в нефти, нефтепродуктах и АСПО

Далее содержание смолистых веществ C_m в пробе рассчитывали по формуле:

$$C_m = (m_1/m_2) \cdot 100 \%,$$

где m_1 – масса смолистых веществ, г; m_2 – навеска исходной пробы.

В табл. 1 приведены сравнительные данные по эффективности использования разных сорбентов при определении содержания смол в нефти, нефтепродуктах и АСПО.

Таблица 1

Содержание смол в нефти, нефтепродуктах и АСПО, %

| Проба | Сорбент | | |
|---|------------|-------|--------------------------------|
| | Силикагель | КРШ | Al ₂ O ₃ |
| Обводненная нефть из скважины | | | |
| РВ-303 | 4,26 | 4,66 | 4,06 |
| РВ-305 | 0,88 | 0,95 | – |
| РВ-310 | 2,87 | 3,15 | 2,52 |
| РВ-320 | 5,12 | 5,40 | – |
| РВ-352 | 2,54 | 2,78 | 2,96 |
| Нефть «Витязь» | 5,04 | 5,23 | 5,30 |
| АСПО | | | |
| платформа ПА-А, дегазатор | 0,52 | 0,67 | – |
| отложения из подводного нефтепровода с платформы ПА-А | 5,04 | 5,47 | – |
| линия отгрузки | 0,98 | 1,07 | 0,75 |
| камера приема скребка | 3,99 | 4,22 | 3,50 |
| Мазут–100 | 19,35 | 17,50 | 19,50 |

Результаты анализа данных табл. 1 показывают, что выделение смол практически не зависит от сорбента и находится в пределах погрешности. Кремнезем из отходов рисовой шелухи значительно дешевле и по своим сорбционным свойствам не уступает силикагелю. Основная проблема при определении смол – это сложность полного их отделения от асфальтенов и парафинов, возможные потери при осаждении, сорбции, неправильном выборе сорбента и растворителя. Применение разных сорбентов позволило нам разработать простой метод определения смол с воспроизводимостью 10 % от меньшего результата.

Технико-экономические показатели значительно улучшены за счет одновременного определения содержания асфальтенов и парафинов в анализируемом объекте (табл. 2).

Таблица 2

Влияние сорбентов на выделение асфальтенов (А) и парафинов (П) из нефти, нефтепродуктов и АСПО, %

| Сорбент | Нефть «Витязь» | | Мазут М-100 | | АСПО* | |
|--------------------------------|----------------|------|-------------|------|-------|------|
| | А | П | А | П | А | П |
| Al ₂ O ₃ | 0,26 | 1,86 | 6,67 | 5,20 | 0,30 | 7,5 |
| Силикагель | 0,36 | 1,97 | 7,90 | 4,78 | 0,30 | 6,36 |
| КРШ | 0,32 | 2,07 | 5,43 | 3,93 | 0,32 | 6,54 |

* Камера приема скребка.

В табл. 3 представлены результаты определения норматива контроля определения содержания смол по разработанной схеме.

Погрешность определения содержания смол гравиметрическим методом

| Образец | Содержание смол, % | | Воспроизводимость R | Норматив контроля $ X_1 - X_2 \leq R$ | Погрешность Δ |
|-------------------------------|--------------------|-------|---------------------|--|----------------------|
| | X_1 | X_2 | | | |
| Обводненная нефть из скважины | | | | | |
| РВ-303 | 4,26 | 4,66 | 0,43 | Удовл. | 0,26 |
| РВ-305 | 0,88 | 0,95 | 0,09 | -«- | 0,05 |
| РВ-310 | 2,87 | 3,15 | 0,29 | -«- | 0,17 |
| РВ-320 | 5,12 | 5,40 | 0,50 | -«- | 0,30 |
| РВ-352 | 2,54 | 2,78 | 0,25 | -«- | 0,15 |
| Нефть «Витязь» | 5,02 | 5,44 | 0,50 | -«- | 0,30 |
| Мазут-100 | 16,00 | 17,00 | 1,60 | -«- | 0,95 |
| АСПО* | 4,30 | 4,14 | 0,41 | -«- | 0,24 |

* Камера приема скребка.

Таким образом, разработан новый гравиметрический метод определения смол, он позволяет точно и достоверно определять содержание смол в нефти, нефтепродуктах и отложениях с высоким содержанием парафинов и асфальтенов в течение одного рабочего дня, погрешность 5–10 %. Кроме того, вместо гептана в нем используется дешевый растворитель нефрас, экстракцию смол проводят смесью этилового спирта и толуола, а в качестве сорбента вместо силикагеля можно использовать кремнезем из рисовой шелухи. Данный метод дает возможность одновременно из одной навески определить содержание парафинов и асфальтенов, что значительно улучшает экономические показатели. На разработанный метод получен патент [10].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Юдин Н.В., Поляева Н.В. Кристаллизация нефтяных парафинов // Изв. Том. политехн. ин-та. 1977. Т. 300. С. 129–131.
2. Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.С., Солодова Н.Л. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1990. 106 с.
3. Герасимова Н.Н., Чашкова Т.В., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Огородников В.Д. Состав смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов тяжелых нефтей // Изв. Том. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333, № 9. С. 128–136.
4. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1983. 237 с.
5. Пат. 2691958 РФ. Способ определения содержания парафина в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях / Суховерхов С.В., Логвинова В.Б. Заявл. 14.11.2018, опубл. 19.06.2019; Бюл. № 17. 13 с.
6. Суховерхов С.В., Логвинова В.Б. Экспресс- методы определения содержания парафинов в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях // Химическая технология. 2019. Т. 20, № 13. С. 579–582.
7. Пат. 2777764 РФ. Способ определения содержания асфальтенов в нефти и продуктах ее переработки / Суховерхов С.В., Логвинова В.Б., Струк Д.А. Заявл. 04.08.2021; опубл. 09.08.2022, Бюл. № 22. 9 с.
8. Пат. 2780759 РФ. Способ определения содержания асфальтенов в нефтепродуктах и асфальтосмолопарафиновых отложений / Суховерхов С.В., Логвинова В.Б., Струк Д.А. Заявл. 04.08.2021; опубл. 30.09.2022, Бюл. № 28. 12 с.

9. Пат. 2061656 РФ. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи / Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Каган В.С., Федорищева Г.А. Заявл. 29.08.1994; опубл. 10.06.1996, Бюл. № 16. 9 с.

10. Пат. 2799314 РФ. Способ определения смолистых веществ в нефти, нефтепродуктах и асфальтосмолопарафиновых отложениях / Логвинова В.Б., Суховерхов С.В., Струк Д.А. Заявл. 26.09.2022; опубл. 04.07.2023, Бюл. № 19. 10 с.

REFERENCES

1. Yudin N.V., Polyayeva N.V. Kristallizaciya neftyanyh parafinov. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo instituta*. 1977;300:129-131. (In Russ.).

2. Diyarov I.N., Batueva I.Yu, Sadykov A.S., Solodova N.L. Himiya nefiti. Rukovodstvo k laboratornym zanyatiyam. Leningrad: Himiya; 1990. 106 s. (In Russ.).

3. Gerasimova N.N., Chashkova T.V., Kovalenko E.Yu, Sagachenko T.A., Min R.S, Ogorodnikov V.D. Sostav smolisto-asfal'tenovyh i maslyanyh komponentov tyazhelyh neftej. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov*. 2022;333(9):128-136. (In Russ.).

4. Kam'yanov V.F., Aksenov V.S., Titov V.I. Geteroatomnye komponenty nefiti. Novosibirsk: Nauka; 1983. 237 s. (In Russ.).

5. Suhoverhov S.V., Logvinova V.B. Sposob opredeleniya sodержaniya parafina v nefiti, nefteproduktah i neftesoderzhashchih otlozheniyah: pat. № 2691958 RF. Zayavl. 14.11.2018; opubl. 19.06.2019, Byul. N 17. 13 s. (In Russ.).

6. Suhoverhov S.V., Logvinova V.B. Ekspress- metody opredeleniya sodержaniya parafinov v nefiti, nefteproduktah i neftesoderzhashchih otlozheniyah. *Himicheskaya tekhnologiya*. 2019;20(13):579-582. (In Russ.).

7. Suhoverhov S.V., Logvinova V.B., Struk D.A. Sposob opredeleniya sodержaniya asfal'tenov v nefiti i produktah ee pererabotki: pat. № 2777764 RF. Zayavl. 04.08.2021; opubl. 09.08.2022, Byul. N 22. 9 s. (In Russ.).

8. Suhoverhov S.V., Logvinova V.B., Struk D.A. Sposob opredeleniya sodержaniya asfal'tenov v nefteproduktah i asfal'tosmoloparafिनovyh otlozheniyah: pat. № 2780759 RF. Zayavl. 04.08.2021; opubl. 30.09.2022, Byul. N 28. 12 s. (In Russ.).

9. Zemnuhova L.A., Sergienko V.I., Kagan V.S., Fedorishcheva G.A. Sposob polucheniya amorfного dioksida kremniya iz risovoy sheluhi: pat. № 2061656 RF. Zayavl. 29.08.1994; opubl. 10.06.1996, Byul. N 16. 9 s. (In Russ.).

10. Logvinova V.B., Suhoverhov S.V., Struk D.A. Sposob opredeleniya smolistyh veshchestv v nefiti, nefteproduktah i asfal'tosmoloparafिनovyh otlozheniyah: pat. № 2799314 RF. Zayavl. 26.09.2022; opubl. 04.07.2023, Byul. N 19. 10 s. (In Russ.).

