

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ СИСТЕМЫ

УДК 622.32+539.1

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАФИНА В НЕФТИ

Р.С. Кашаев¹, О.В. Козелков¹, З.Ш. Идиятуллин², А.Н. Темников¹,
Е.Н. Ожерельева³, Е.В. Перелевский³

¹Казанский государственный энергетический университет

²Казанский национальный исследовательский технологический университет

³ООО «Нефтемодульстрой», г. Омск

kashaev2007@yandex.ru, zamilid@mail.ru, info@neftemodul.ru

Резюме: Дан обзор существующих лабораторных приборов и методов контроля и анализа концентрации парафина в нефтях и нефтепродуктах. Получены спектры ЯМР стандартных и натуральных образцов нефтей. Сделан анализ параметров линий спектров. Установлены корреляции между концентрациями парафинов, плотностями и временами релаксации. Предложено для целей экспресс-контроля использовать метод ядерной магнитной резонансной релаксометрии (ЯМРР) и портативный релаксометр ПМР –NP1.

Ключевые слова: парафин, нефти, экспресс-метод, ЯМР, релаксометр.

INSTRUMENTS AND METHODS OF CONTROL OF THE CONCENTRATION OF PARAFIN IN OIL

R.S. Kashayev¹, O.V. Kozelkov¹, Z.Sh. Iidiatullin², Temnikov A. N,¹
E.N. Ozherelyeva³, E. V. Perelevsky³

Kazan State Power Engineering University

Kazan National Research Technological University

ООО "Neftemodulstroy" Omsk

kashaev2007@yandex.ru, zamilid@mail.ru, info@neftemodul.ru

Abstract: Made an analysis of contemporary laboratory devices and methods of control and analysis of paraffin's concentration in oils and oil products. Obtained NMR-spectra of standard and natural oil samples. Made an analysis of spectra line parameters. Established correlations between paraffin's concentrations, densities and relaxation times. Suggested for aim of of express-analysis to use method of nuclear magnetic resonance relaxometry (NMRR) and Portable relaxometer NMR-NP1.

Key words: *paraffin's concentration, oils, express-method, NMR, relaxometer.*

Введение

В последнее десятилетие резко повысились требования к характеристикам качества нефтей и нефтепродуктов. Поскольку одним из важнейших параметров, определяющих реактивные топлива является концентрация парафина (П), потребовалась разработка экспресс-анализаторов для контроля парафинов в нефтях и топливах [1].

В практике нефтехимических лабораторий используются методы определения концентраций парафинов в нефтях, стандартизованные по ГОСТ 11851. Метод заключается в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ (АСВ) из нефти, их экстракции, адсорбции и последующем выделении парафина смесью ацетона и толуола при $T = -20^{\circ}\text{C}$. Разработана также методика определения массовых концентраций П в нефти по ГОСТ 8.563-96, аттестованная Госстандартом РФ (М 01-12- 81). В соответствии с ней определение П основано на применении стадий: осаждение АСВ растворителем; вымораживание парафина из деасфальтизованного и обессмоленного остатка нефти. Диапазон измерений: П – 2,0–15%. Погрешность измерений парафина $\pm 0,30\%$. Для определения содержания П также используется анализатор *PRFC-A* по ГОСТ 17789 - *IP 459-1 - EN 12 606-1*. Он включает дистилляционное и фильтрующее устройство, в состав которого входят: охлаждающая баня; специальные испытательные пробирки (*NS 29/32*) с предохранительными дистилляционными насадками; вакуумная колба; водоструйный насос; *U*-образный манометр. Известен также способ определения содержания парафинов в нефти по методу ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2], заключающийся в отборе трех образцов сырой нефти, растворении двух в растворителе, удалении растворителя вместе с легкими фракциями. Для всех трех измеряют кривые спада свободной индукции и определяют отношение твердотельных фракций (ТФ) к водородсодержащим жидким фракциям. О концентрации парафина судят по содержанию ТФ в обработанном образце, из которого удалены асфальтены.

Суммируя, в работе [3] делается вывод, что на настоящий момент ощущается потребность в экспресс-анализаторе, способном контролировать концентрацию парафина, не разделяя сырье на фазы и не используя движущихся деталей. Особенно это актуально для экспресс-контроля авиационных топлив, при нефтедобыче и переработке.

Наши исследования [4, 5] показывают, что метод ЯМР способен контролировать концентрацию парафина, асфальтенов и смол в твердой и жидкой фазах 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 технологических процессов.

Однако метод ЯМР-анализа П, асфальтенов и смол по методу [4, 5] сопряжен с облучением образцов лазером в области спектров, соответствующих поглощению излучения этими компонентами нефти. Это ведет к определенным неудобствам, поскольку метод требует использования перестраиваемого лазера или набора источников.

Целью настоящей работы является упрощение метода контроля П по параметрам ЯМР-релаксации на базе детального ЯМР-анализа.

Методика исследования и аппаратура

Исследованы стандартные образцы нефти с известными количествами парафина в нефти (1,2; 3,6; 3,7; и 7 %), полученные от ООО «Нефтемодульстрой», а также образцы натуральной нефти с известными плотностями.

Для спектрального анализа образцов использован ЯМР-спектрометр высокого разрешения *Tesla-BS 100* на резонансную частоту 100 МГц на ядрах протонов $^1\text{H}_1$.

Для реализации экспресс-анализа по методу ЯМР-релаксометрии (ЯМРР в автономном режиме нами разработан и изготавливается (kashaev2007@yandex.ru) портативный переносной, с питанием от аккумулятора «Релаксометр ЯМР NP-1,2» (рис.1). Анализатор защищен патентами [6, 7], получил золотую медаль на Московском салоне инноваций и инвестиций и Национальный сертификат качества Российской академии естественных наук. По автономности и минимуму потребляемой мощности прибор не имеет аналогов и обладает преимуществами по сравнению с лучшими зарубежными аналогами – лабораторными *MinispecPc 120 (Bruker, ФРГ)* и *MQA 6005(Oxford, Англия)*.

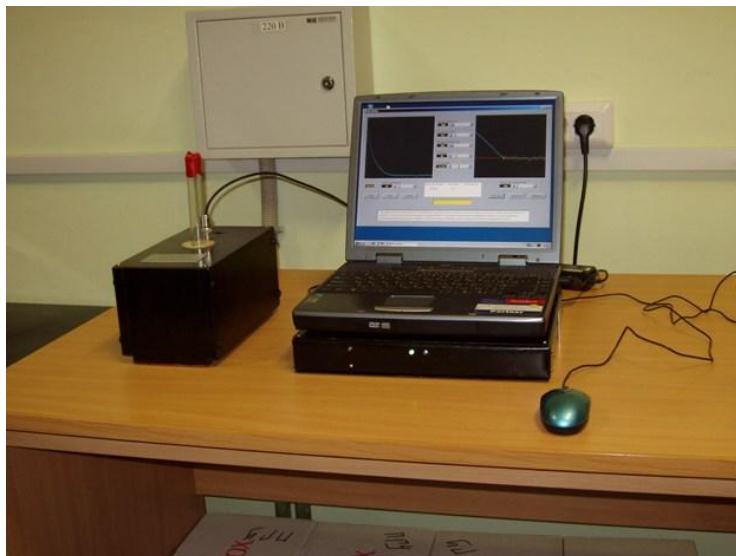


Рис.1. Портативный переносной, с питанием от аккумулятора «Релаксометр ЯМР NP-1,2»

Основные результаты и обсуждение

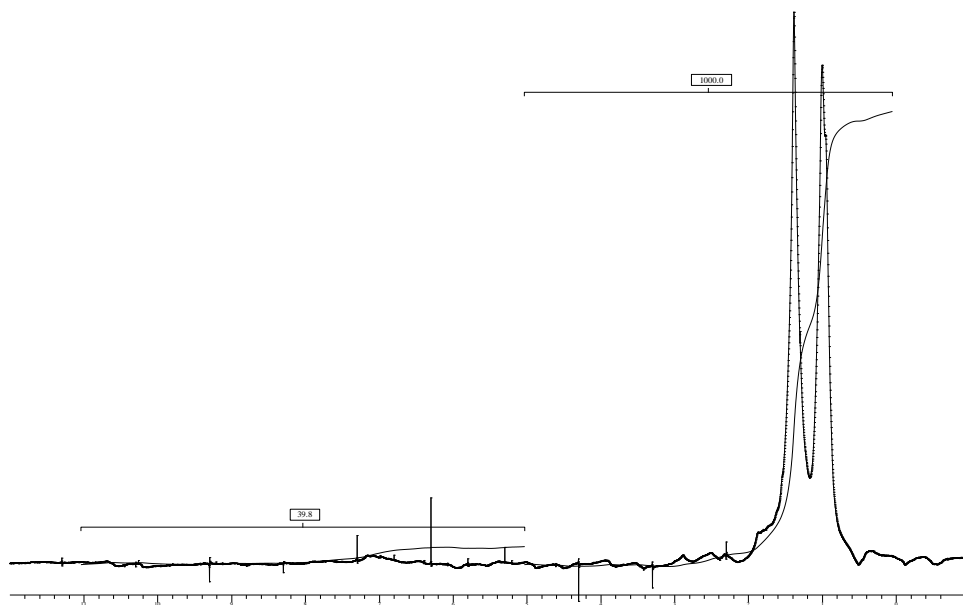
Два из снятых за одно прохождение на *Tesla-BS 100* спектра ЯМР 1H_1 в образцах с $\Pi = 1,2$ и 7% показаны на рис. 2 и 3. Спектры снимались без дейтеродобавок, чтобы не изменять концентрации составов. Химические сдвиги привязывались к пику $CH_3=1,000$ м.д. Из спектров видно, что из наиболее выраженных линий при химических сдвигах $\sigma = 1$ и $1,4$ м.д. наблюдаются две довольно узкие линии, соответствующие CH_2 - и CH_3 -группам протонов, а также широкая линия при $\sigma = 7$ м.д., соответствующая ароматике.

Спектры стандартных и натуральных образцов с концентрациями парафинов Π и плотностями ρ , имеют доли Δ_{CH_n} и полуширины линий спектров $\Delta\nu_{1,2}$ CH_2 и CH_3 -групп, времена спин-спиновой релаксации для CH_3 - и CH_2 -групп, обозначенные $T_2'/_{CH_2}$ и $T_2'/_{CH_3}$ и вычисленные по формуле $T_2' = 1/\pi\Delta\nu_{1,2}$, которые сведены в табл. 1.

Таблица 1

| Параметры спектров | Стандартные образцы | | | | Натуральные образцы | | |
|---------------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
| | 1.2 | 3.6 | 3.7 | 7 | 1x | 2x | 3x |
| Парафин (Π), % | 1.2 | 3.6 | 3.7 | 7 | 1x | 2x | 3x |
| Плотность ρ , кг/м ³ | 783 | 840 | 838 | 814 | 861,7 | 863 | 869.3 |
| Δ_{CH_2} CH_2 -групп | 0.398 | 0.420 | 0.417 | 0.372 | 0.497 | 0.480 | 0.470 |
| Δ_{CH_3} CH_3 -групп | 0.381 | 0.245 | 0.320 | 0.384 | 0.2875 | 0.240 | 0.300 |
| CH_2 -групп, (кГц) | 11.2 | 11.3 | 11.8 | 21.1 | 17.0 | 14.7 | 17.6 |
| $\Delta\nu_{1,2}$ CH_3 -групп (кГц) | 16.5 | 17.65 | 18.8 | 28.2 | 22.5 | 22.9 | 22.9 |
| T_2' (мс) CH_2 -групп | 28.4 | 28.0 | 26.9 | 15.1 | 18.6 | 21.6 | 18.0 |
| T_2' (мс) CH_3 -групп | 19.3 | 18.0 | 16.9 | 11.3 | 14.2 | 13.9 | 13.9 |

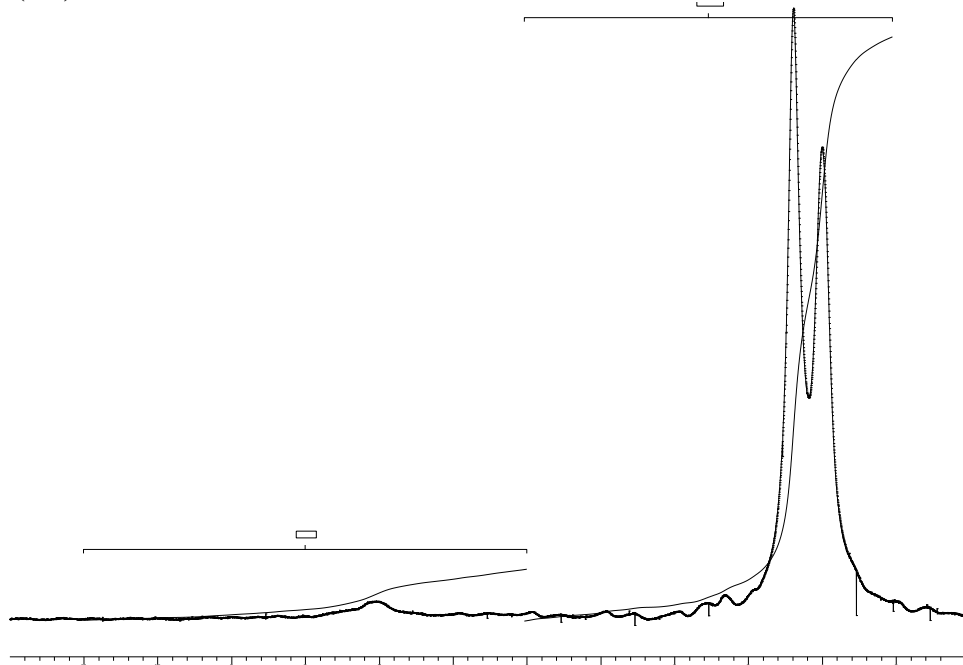
I(о.е.)



σ(м.д.)

Рис. 2. Спектр ЯМР $^1\text{H}_1$ в стандартном образце с 1,2 % парафина, $\rho = 783 \text{ кг/м}^3$

I(о.е.)



σ(м.д.)

Рис. 3. Спектр ЯМР $^1\text{H}_1$ в стандартном образце с 7 % парафина, $\rho = 814 \text{ кг/м}^3$

Зависимость долей CH_3 -групп и CH_2 -групп от плотности нефтей показана на рис. 4. Видно, что рост CH_3 -групп (кривая 1) и снижение CH_2 -групп (кривая 2) совпадает с увеличением плотности нефти, что вполне объяснимо ростом доли более тяжелого атома С в молекуле парафина.

Δ_{CH_n} (о.е.)

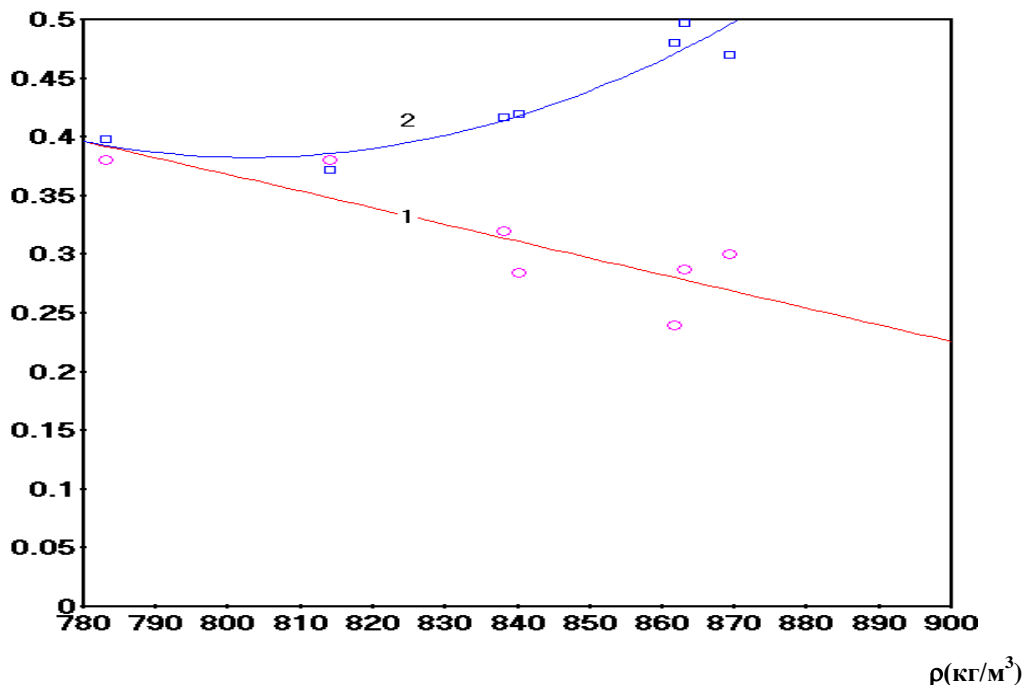


Рис. 4. Зависимость долей Δ_{CH_3} CH_3 -групп (кривая 1) и Δ_{CH_2} CH_2 -групп (кривая 2) от интенсивностей линий в спектрах ЯМР от плотности ρ нефтей

По данным спектров и таблицы их параметров можно сделать вывод:

1. Должно наблюдаться два времени спин-спиновой релаксации протонов в нефти, соответствующих CH_3 - и CH_2 -группам, поскольку парафиновые цепи состоят из этих групп протонов. Ароматика в парафинах отсутствует и поэтому не учитывается.

2. С увеличением плотности ρ полуширины линий спектров $\Delta\nu_{1,2}$ имеют тенденцию к росту. Это соответствует снижению рассчитанных времен спин-спиновой релаксации T_2' .

3. Стандартные образцы, видимо, изготавливались путем добавления бензина в образец натуральной нефти. Поэтому они могут считаться стандартными только для легких нефтей плотностей $\rho = 800 - 815 \text{ кг/м}^3$, и для исследованных образцов натуральных нефтей (средней плотности $\rho = 860 - 870 \text{ кг/м}^3$) не могут служить стандартами.

Наблюдаемая скорость релаксации определяется по формуле [8]

$$(T_2)_{\text{набл}}^{-1} = (T_2^*)^{-1} + \pi\Delta\nu_{1,2}, \quad (1)$$

где $(T_2^*)^{-1}$ - скорость релаксации от неоднородности поля магнита. Учитывая, что по паспортным данным у ЯМР-спектрометра *Tesla-BS 100* величина $(T_2^*)^{-1} \approx \pi\Delta\delta^* \sim 10^{-8}$, значения времен спин-спиновой релаксации должны лежать в диапазоне $T_2 = 300 - 1000 \text{ мс}$. Но расчеты времен релаксации по спектрам приближительны, поскольку невозможно с высокой точностью определить ширину линии спектра и рассчитать $T_2'_{\text{CH}_2}$ по формуле (1).

Из анализа спектров можно предположить, что при увеличении концентрации парафинов Π должна возрастать их степень ассоциации и, следовательно, наблюдаться

укорочение времен релаксации $T_{2\text{CH}_2}$ CH_2 -групп и рост их населенностей протонов P_{CH_2} .

Более точными в определении этих параметров являются релаксационные измерения методом ЯМРР, которые были осуществлены на портативном релаксометре ПМР-*NP1* по методике Карра-Парселла-Мейбум-Джилла [9] в режиме: период запуска $T=3$ сек., интервал между 180° -ми импульсами $\tau=300$ мкс, число импульсов $N=3000$. Действительно, снижение времен спин-спиновой релаксации и рост населенностей протонов для стандартных образцов наблюдается на графике на рис. 5 и 6.

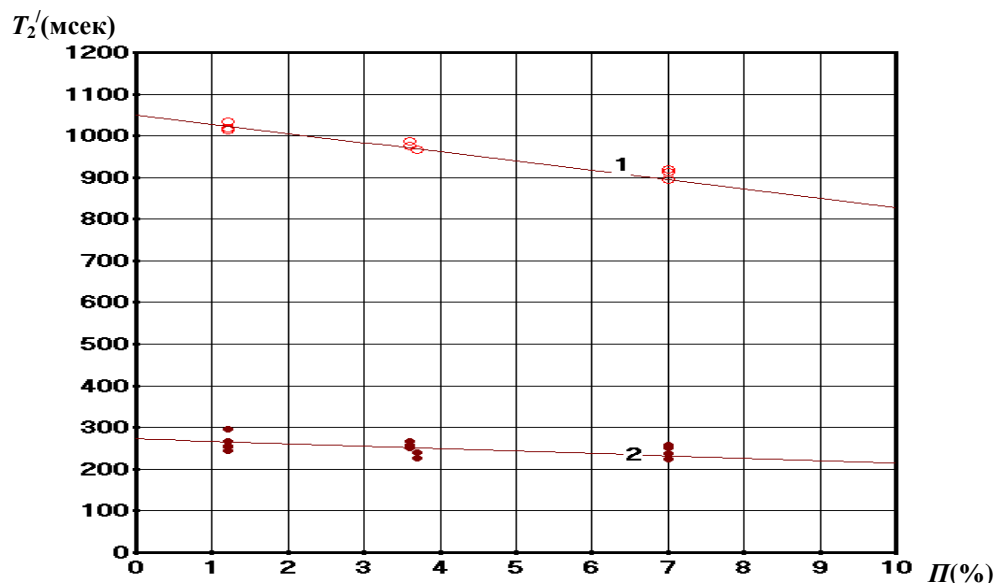


Рис. 5. Зависимости времен спин-спиновой релаксации CH_2 - и CH_3 -групп, представленные на кривых: 1 — $T_{2\text{CH}_3}'$; 2 — $T_{2\text{CH}_2}'$ от концентрации парафина

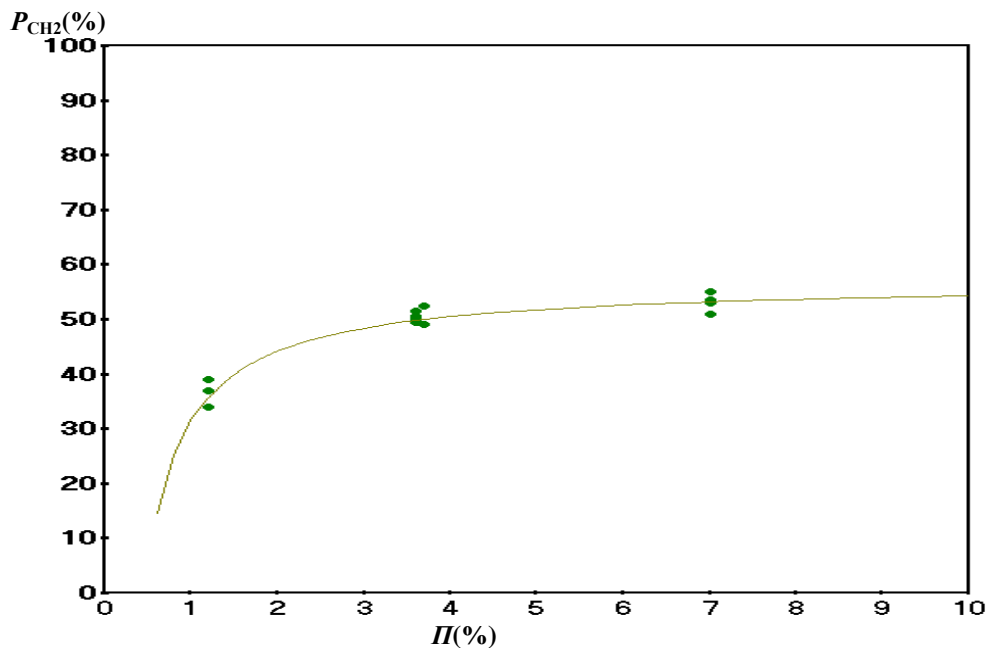


Рис. 6. Зависимость населенности протонов CH_2 -групп от концентрации парафина

С коэффициентами корреляции $R^2 = 0,96$ они описываются уравнениями:

$$T_{2\text{CH}_3}' = 1045 - 19,5 \cdot \Pi \quad (2)$$

$$T_{2\text{CH}_2}' = 266 - 3,6 \cdot \Pi \quad (3)$$

$$P_{\text{CH}_2} = 56,8 - 25,3/\Pi \quad (4)$$

что соответствует зависимости для парафина:

$$\Pi = -25,3/(P_{\text{CH}_2} - 56,8) \quad (5)$$

Однако, концентрация парафинов в нефти сложным образом коррелирует и с ее плотностью. Полученные нами и литературные данные показывают, что эта зависимость с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,78$ может быть описана полиномом:

$$\Pi = 994,3 - 2,27\rho + 0,0013\rho^2 \quad (6)$$

То есть, для более точных зависимостей между временами релаксации и концентрациями парафинов в нефти необходимо ввести зависимости времен релаксации от плотности. Используя полученные нами ранее [10] зависимости времен релаксации $T_{2\text{CH}_2}'$ от плотности с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,99$ в виде:

$$T_{2\text{CH}_2}' = 8994 - 10,5\rho, \quad (7)$$

получаем корреляцию между временем релаксации и содержанием парафина в нефти, представленную на рис. 7.

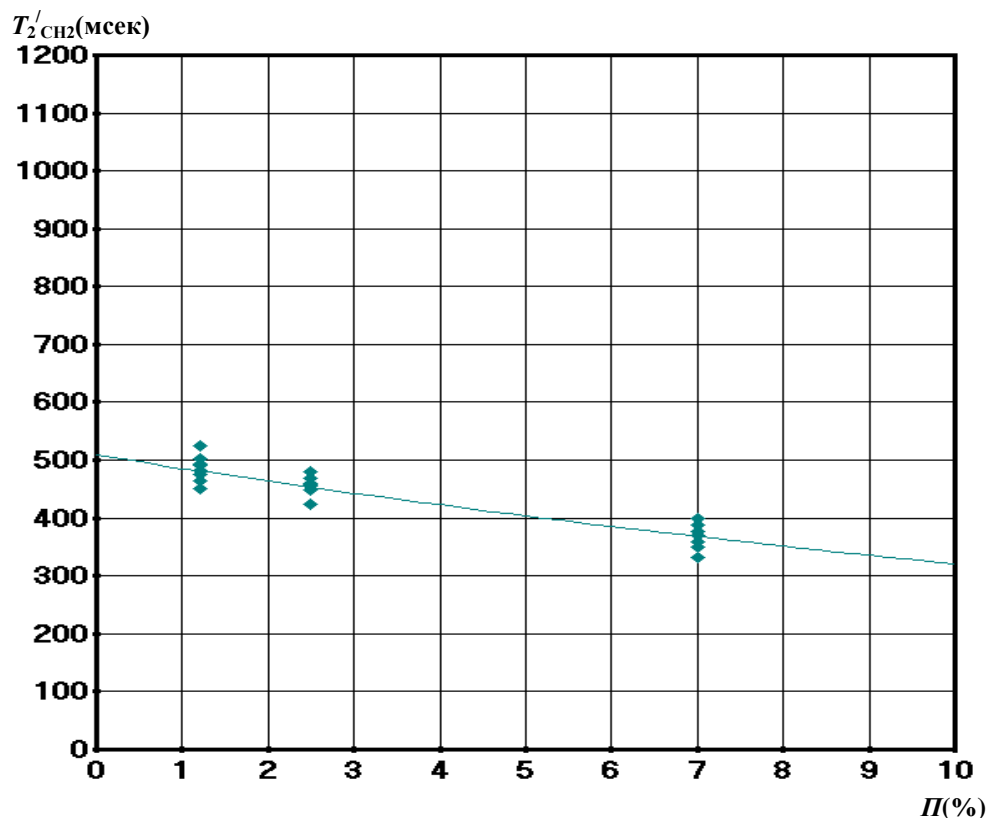


Рис. 7. Зависимость времен спин-спиновой релаксации CH_2 -групп от концентрации парафина с учетом зависимости Π от плотности

Для измерений на разных релаксометрах с резонансными частотами в диапазоне $\nu=6-14,25$ МГц с коэффициентом корреляции $R^2=0,85$ зависимость можно описать уравнением

$$T_{2\text{CH}_2}' = 508 \exp(-0,046 \cdot \Pi), \quad (8)$$

что позволяет по измерениям $T_{2\text{CH}_2}'$ определять концентрацию парафина П по формуле

$$П = 21,74(6,23 - T_{2\text{CH}_2}'). \quad (9)$$

Точность измерения близка к точности по ГОСТ 8.563-96, ГОСТ Р 51858-2202, ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88), ГОСТ 11851-85, составляет относительных $\pm 4\%$, но занимает в ≈ 200 раз меньше времени, что делает ЯМРР-метод эспресс-методом контроля.

Литература

1. Кашаев Р.С., Козелков О.В. Приборостроение и мехатроника в нефтяной промышленности и энергетике (монография). Изд. Palmarium academic publishing, Saarbruken, Germany. 2017. 110 с.
2. Toski E., Hansen B.V., Smith D. Schlumberger, Three Phase Measurements, Bergen, Norge, 2007.
3. Teuveny B., Schlumberger, Cambridge, Great Britain. Evolution of measurements of manypase flows and their influence on exploitation control. Informationsnyiresurs.Oil capital.ru. 2003. www.oilcapital.ru/edition/technik/archives/
4. 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.
5. Пат. 2411508 РФ. Способ и устройство оперативного контроля компонентов и органических соединений в их смесях. // Кашаев Р.С., Темников А.Н., Идиятуллин З.Ш, Газизов Э. 19.10.2009. Оpubл. 20.05.2011, бюл. 4. 2 с.
6. Пат. 67719 РФ. Портативный релаксометр ядерного магнитного резонанса / Идиятуллин З. Ш. Темников А.Н., Кашаев Р.С./ Оpubл. 10.12.2006, бюл. № 30. 7 с.
7. Пат. 2319138 РФ Устройство термостатирования образца в датчике магнитного резонанса. Кашаев Р.С., Идиятуллин З. Ш, Темников А.Н. Оpubл. 10.03.2008, бюл. №7. 6 с.
8. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979.–235 с.
9. Meiboom S., Gill D. Rev. Sci. Instr., 29, 688 (1958); Carr H.Y., Purcell E.M., Phys. Rev., 94, 630 (1954).
10. Кашаев Р.С. Аппаратура и методики ЯМР-анализа нефтяных дисперсных систем. Lambert Academic Publishing. Saarbruchen. 2012. 91 с.

Авторы публикации

Кашаев Рустем Султанхамитович – профессор, д.т.н., профессор кафедры «Приборостроение и мехатроника» (ПМ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: kashaev2007@yandex.ru.

Козелков Олег Владимирович – к.т.н., заведующий кафедрой «Приборостроение и мехатроника» (ПМ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: ok.1972@list.ru.

Идиятуллин Зямил Шаукатович – заведующий лабораторией кафедры «Физики» Казанского национально-исследовательского технологического университета (КНИТУ), E-mail: zamilid@mail.ru.

Ожерельева Елена Николаевна – старший инженер ООО «Нефтемодульстрой» г. Омск E-mail: info@neftemodul.ru.

Перелевский Евгений Владимирович – генеральный директор ООО «Нефтемодульстрой», E-mail: info@neftemodul.ru.

Темников Алексей Николаевич – доцент кафедры «Физики» Казанского национально-

References

1. Kashaev R.S., Kozelkov O.V. Device construction and mechatronics in oil industry and power engineering (monography). Palmarium academic publishing, Saarbrücken, Germany. 2017, 110 p.
2. Patent of RF № 2573710 C2 30.08.2011. Device of nuclear magnetic resonance of low field. Virtanen S., Virtanen V.P. / Bull. № 3, 2016, 11 p.
3. Teuveny B., Schlumberger, Cambridge, Great Britain. Evolution of measurements of many phase flows and their influence on exploitation control. Informationsnyiresurs.Oil capital.ru. 2013. www.oilcapital.ru/edition/technik/archives/
4. 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.
5. Patent of RF № 2519496 C1 Method of operative control of oil and oil-products quality. Kashaev R.S., Темников А.Н., Идиятуллин З.Ш./10.06.2014. Bull. №16, 7 p.
6. Patent of RF № 67719 . Portable relaxometer of nuclear magnetic resonance. Идиятуллин З.Ш., Темников А.Н., Kashaev R.S./ 10.12.2006, Bull. № 30, 7 c
7. Kashaev R.S. Express analysis of paraffin and temperature of hardening of fuel by NMR-method.// Contemporary science capacious technologies. №8. 2015. p.31-35.
8. Blumich B. Basis on NMR. Technosfera publishing. M.: 2012. – 160 p.
9. Michell J., Hurlimann M.D., Fordham E.J. A rapid measurement of T_1/T_2 : The DECPMG sequence // J. Magn. Reson. 2009, 154: 261-268.
10. Kashaev R.S. Apparatus and methods of NMR-analysis of oil disperse systems. Lambert Academic Publishing. Saarbruchen. 2012. -91 p.

Authors of the publication

Kashayev Rustem Sultanhamitovich - Professor, Doctor of Engineering Science, Professor of the Department of Instrument Making and Mechatronics (PM), Kazan State Energy University (KSPU). E-mail: kashaev2007@yandex.ru

Kozelkov Oleg Vladimirovich - Ph.D., Head of the Department Instrument Making and Mechatronics (PM), Kazan State Energy University (KSEU). E-mail: ok.1972@list.ru

Idiyatullin Zyamil Shaukatovich - Head of the Laboratory of the Department of Physics of the Kazan National Research University of Technology (KNITU), E-mail: zamilid@mail.ru

Ozherelyeva Elena Nikolaevna - senior engineer of Neftemodulstroy LLC, Omsk E-mail: info@neftemodul.ru

Perelevsky Evgeny Vladimirovich - General Director of Neftemodulstroy LLC, E-mail: info@neftemodul.ru

Temnikov Alexey Nikolayevich - Associate Professor of the Department of Physics of the Kazan National Research University of Technology (CNITU) E-mail: atemnik@mail.ru.