
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ТЕХНОЛОГИИ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР*

Г.А. Калабин¹, Б.Р. Садыков¹, В.П. Стариков²

¹Экологический факультет
Российский университет дружбы народов
Подольское шоссе, 8/5, Москва, Россия, 113093

²Научно-производственное предприятие
«Высокие инженерные технологии»
ул. Архитектора Власова, 21/3, Москва, Россия, 117335

Проведен анализ возможностей количественной спектроскопии ЯМР ¹H в определении показателей качества товарной нефти.

Наиболее актуальной методологией развития химии в XXI веке становится так называемая «зеленая химия», подразумевающая использование таких схем, методов и технологий синтеза и анализа веществ, которые, с одной стороны, наносят минимальный ущерб здоровью людей и состоянию окружающей среды и, с другой, максимально используют потенциальные возможности всех видов возобновляемого органического сырья. В аналитическом аспекте это выражается в предпочтительном использовании для целей качественного и количественного анализа биологических объектов, веществ и материалов инструментальных методов и инновационных технологий, к которым предъявляются жесткие, в некоторых отношениях даже противоречивые, требования: экологическая безопасность и высокая экономическая эффективность, низкая энергоемкость, безреагентность и безотходность, высокий уровень роботизации и автоматизации выполнения процедуры анализа, обработки его результатов и использования последних не только для мониторинга процессов, но и управления ими.

Одной из самых обширных областей массового анализа является контроль качества нефти и нефтепродуктов, в первую очередь, топлив различных видов. Поскольку основу таких объектов составляют углеводороды, большинство показателей качества прямо или косвенно связаны с их элементным, структурно-групповым, фрагментным и компонентным составом, которые в количественном виде «зашифрованы» в спектрах ЯМР водорода и углерода нефтяных объектов. Ранее нами были разработаны некоторые направления использования возможностей этого, строго количественного по физической природе сигналов ЯМР, метода для описания состава нефтей и газовых конденсатов, предсказания технических характеристик нефтепродуктов, мониторинга и оптимизации процессов переработки нефти, изучения строения асфальтенов и сероорганических компонентов нефтей [1].

* Исследовательская работа выполнена в рамках Инновационной образовательной программы (ИОП) РУДН.

Наиболее сложным и многокомпонентным объектом в нефтедобыче и нефтепереработке, несомненно, является сырая нефть, которая до прохождения сепарации содержит, помимо углеводородов и сероорганических соединений ароматического, нафтенового и парафинового ряда, значительные количества воды, растворенного газа, минеральных солей и механических примесей.

Нецелесообразность, а часто и невозможность анализа такого вида объектов в стационарной лабораторной аппаратуре ЯМР, т.е. коммерческих спектрометрах ЯМР высокого разрешения, побудила нас на создание для таких задач экономичного, относительно легкого и компактного спектрометра ЯМР с магнитом, обеспечивающим регистрацию спектров ЯМР ^1H на частотах до 60 МГц в потоке с диаметром струи до 40 мм. Естественно, это оборудование с успехом можно использовать для анализа нефтяных объектов с меньшей гетерогенностью и гетерофазностью, т.е. очищенных нефтей, нефтепродуктов и индивидуальных соединений в продуктопроводах любого типа.

В настоящем сообщении представлены некоторые новые концептуальные результаты, касающиеся принципиальных возможностей использования спектроскопии ЯМР ^1H для определения показателей качества (физико-химических свойств и состава) товарной нефти.

В соответствии с ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» товарной нефтью называется нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке [2]. Классификация нефти включает классы, типы, группы и виды, принадлежность к которым, т.е. их стоимость, устанавливается по результатам измерений в них ряда следующих технических, технологических, ресурсных и экологических характеристик: плотности, кг/м^3 (1), массовой доли серы, % (2), массовой доли сероводорода, млн^{-1} (3), массовой доли метил- и этилмеркаптанов, млн^{-1} (4), массовой доли воды, % (5), концентрации хлористых солей, мг/дм^3 (6), массовой доли механических примесей, % (7), массовой доли парафина, % (8), объемного выхода фракций до 200, 300 и 350 °С, % (9), давления насыщенных паров, мм рт. ст. (10), содержания хлорорганических соединений, млн^{-1} (11), вязкости, $\text{см}^2/\text{с}$ (12). Все они определяются с той или иной точностью по стандартным лабораторным методикам, соответствующим ГОСТ Р [3]. Только несколько показателей качества (1; 2; 7; 10; 12, см. выше) можно определять безреагентно и бесконтактно. Для всех остальных определений существующие методики предусматривают различные химические воздействия.

Для прогноза возможностей использования спектроскопии ЯМР ^1H в потоке проведено исследование серии товарных нефтей различных классификационных групп на современном лабораторном спектрометре высокого разрешения JNM-ECA 600 с криомагнитом и рабочей частотой для ядер ^1H 600,1 МГц.

Поскольку содержание сероводорода, меркаптанов и хлороорганических соединений в товарной нефти не должно превосходить 100, 100 и 10 млн^{-1} соответственно, их проявления в спектре ЯМР ^1H увидеть невозможно без предвари-

тельного концентрирования, что не предусматривается анализом в потоке. Определение массового содержания воды в диапазоне 0,1—1% на высокочувствительном спектрометре нами реализовано, но насколько это возможно при понижении разрешающей способности и чувствительности (на два порядка в случае резонансной частоты ≈ 60 МГц), ответ может дать только прямой эксперимент. Концентрацию хлористых солей, как показали проведенные эксперименты, в принципе, можно определить из спектра ЯМР ^{35}Cl . Однако это требует специального канала наблюдения этих ядер на анализаторе ЯМР в потоке, что неэффективно. Поэтому для этой задачи создана проточная электрохимическая методика, обеспечивающая измерения с требуемым уровнем погрешностей, не только хлора, но и сероводорода, и меркаптанов.

Для определения массовой доли парафинов в нефти (т.е. линейных парафинов с длиной цепи C16 и выше) нами разработана релаксационная методика, основанная на измерении эффективного времени протонной спин-спиновой релаксации нефти при пониженных температурах (до -10 °C), имеющая единственное неудобство, состоящее в необходимости проводить серию измерений при разных температурах, что требует времени порядка одного часа. Однако если учесть, что трудоемкость существующей методики по ГОСТ 11851-85 очень велика (48 часов), а главное — она многооперационная и требует различных, в том числе токсичных, реактивов и растворителей, то предложенное нами решение (оно находится в стадии патентования), основанное на методе ЯМР ^1H , представляется оптимальным после создания соответствующей корреляционной модели на референтных образцах товарной нефти.

Еще одна «зеленая» технология на основе спектроскопии ЯМР ^1H разработана нами для определения фракционного состава товарной нефти. Суть ее состоит в трансформации на основе полилинейной корреляции данных по фрагментному составу товарных нефтей в их фракционный состав, определенный по ГОСТ 2177-99. Методика также требует предварительной градуировки на ограниченной серии референтных нефтей для построения математической модели, но ее легко реализовать на любом спектрометре ЯМР ^1H с проточной системой пробоотбора и достаточно мягкими требованиями к чувствительности и разрешающей способности. Такой способ анализа фракционного состава занимает несколько минут. Он весьма привлекателен для мониторинга как состава товарной нефти, так и любых нефтепродуктов. Метод находится в стадии патентования и будет подробно представлен в последующих выпусках журнала.

Общее заключение, которое следует из детального знакомства с нормативной базой ГОСТ Р 51858-2002 и выполнения настоящей работы (на новом спектрометре ЯМР, вступившем в действие в РУДН несколько месяцев назад), состоит в том, что все характеристики товарной нефти могут быть определены в непрерывном и безреагентном режиме сочетанием спектроскопии ЯМР ^1H и других методов. В случае для светлых нефтепродуктов реализовать это наиболее просто, привлекая к анализам дополнительно методы хроматографии и инфракрасной спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Калабин Г.А., Каницкая Л.В.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. — М.: Химия, 2000.
- [2] *Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина.* — М.: Химия, КолосС, 2005.
- [3] *ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия* — М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

THE ECOLOGICALLY PURE NMR ¹H TECHNOLOGIES FOR ANALYSIS OF PETROLEUM AND ITS PRODUCTS

G.A. Kalabin¹, B.R. Sadykov¹, V.P. Starikov²

¹Ecological Faculty
Russian Peoples' Friendship University
Podolskoye shosse, 8/5, Moscow, Russia, 113093

²NPP «VIT»
Vlasov street, 21/3, Moscow, Russia, 117335

Quantitative ¹H NMR spectroscopy possibilities for determination stock oil quality are analyzed.