

**ЗАВИСИМОСТЬ КРИВОЙ ИТК НЕФТИ
ОТ СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА**

Нигаметзянов Ильнар Ринатович

*аспирант Института нефти и газа,
ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»,
Инженер лаборатории исследования свойств пластовых флюидов
АУ ХМАО – Югры «Научно-аналитический центр
рационального недропользования им. В. И. Шпилемана»
Ханты-Мансийск, Россия
E-mail: NigametzyanovIR@nacrn.hmao.ru*

Вторушина Элла Александровна

*кандидат химических наук,
доцент Института нефти и газа
ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»,
Заместитель директора по научной работе
АУ ХМАО – Югры «Научно-аналитический центр
рационального недропользования им. В. И. Шпилемана»
Ханты-Мансийск, Россия
E-mail: VtorushinaEA@nacrn.hmao.ru*

Муратова Валерия Михайловна

*Заведующий лабораторией исследования свойств пластовых флюидов
АУ ХМАО – Югры «Научно-аналитический центр
рационального недропользования им. В. И. Шпилемана»;
преподаватель Высшей нефтяной школы
Института нефти и газа,
ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»
Ханты-Мансийск, Россия
E-mail: v_muratova@ugrasu.ru*

Предметом данного исследования является изучение методов определения фракционного состава нефти.

Целью данной работы является оценка влияния метода определения фракционного состава на ИТК нефти на примере Салымского месторождения.

В данной статье описаны сравнительные результаты определения фракционного состава нефти Салымского месторождения, полученные тремя разными способами: атмосферно-вакуумной дистилляцией, методом Энглера, имитированной дистилляцией в газохроматографической колонке.

Полученные результаты показывают, какой в настоящее время (в зависимости от поставленных целей и задач) наиболее эффективный метод для исследования тяжелых нефтей, нефтяных остатков и нефтепродуктов.

Ключевые слова: фракционный состав нефти, ИТК нефти, газовая хроматография.

**DEPENDENCE OF TBP (TRUE BOILING POINT) CURVE FOR OIL
ON THE METHOD FOR DETERMINING THE FRACTIONAL COMPOSITION**

Ilmar R. Nigametzyanov

*Post-graduate Student of the Institute of Oil and Gas,
Yugra State University
Engineer of the Laboratory for Reservoir Fluids Properties Study,
Autonomous Institution "V.I. Shpilman Research
and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil"
Khanty-Mansiysk, Russia
E-mail: NigametzyanovIR@nacrn.hmao.ru*

Ella A. Vtorushina

*Candidate of Chemical Sciences,
Assistant Professor of the Institute of Oil and Gas,
Yugra State University
Deputy Director for Science,
Autonomous Institution "V.I. Shpilman Research
and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil"
Khanty-Mansiysk, Russia
E-mail: VtorushinaEA@nacrn.hmao.ru*

Valeriya M. Muratova

*Head of the Laboratory for Trace Element Analysis,
Autonomous Institution "V.I. Shpilman Research
and Analytical Centre for the Rational Use of the Subsoil";
Lecturer of the Higher Oil School,
Institute of Oil and Gas,
Yugra State University
Khanty-Mansiysk, Russia
E-mail: v_muratova@ugrasu.ru*

The subject of this study is the study of methods for determining the fractional composition of oil.

The purpose of this work is to assess the influence of the method of determining the fractional composition on the oil TIC on the example of the Salymskoye field.

This article describes the comparative results of determining the fractional composition of the oil of the Salym field, obtained by three different methods: atmospheric vacuum distillation, the Engler method, simulated distillation in a gas chromatographic column.

The results obtained show which currently depends on the goals and objectives is a more effective method for the study of heavy oils, oil residues and petroleum products.

Keywords: fractional composition of oil, true boiling point curve for oil, gas chromatography.

Введение

Кривая ИТК (истинных температур кипения) нефти – это график, отражающий кумулятивный выход различных фракций в заданном диапазоне температур, который позволяет определить фракционный состав сырья, дать характеристику его качества и возможных направлений переработки.

Существуют базовые методы определения фракционного состава нефти:

1. Метод Энглера представляет собой дистилляцию с однократным испарением. Недостатком данного метода является то, что часть низкокипящих фракций может остаться в дистилляте и, наоборот, высококипящие фракции могут перейти в дистиллят.

2. Атмосферно-вакуумная дистилляция – метод, позволяющий проводить более точное разделение по фракциям благодаря наличию в установке теоретических тарелок, с увеличением количества которых повышается качество разделения.

3. Имитация дистилляции в газохроматографической колонке появилась благодаря развитию хроматографических методов исследований, позволяет получать данные фракционного состава в кратчайшие сроки с использованием минимального количества образца [1].

Определение фракционного состава нефти играет важную роль при выборе способа переработки нефти и позволяет оценить потенциальный выход светлых фракций. Несмотря на то, что в каждой нефтехимической лаборатории есть оборудование для получения результатов по температурам выкипаний определенных фракций нефти, необходимо учитывать границы применимости каждого из методов, их недостатки и преимущества.

Определение фракционного состава по Энглеру можно назвать малозатратным и экспрессным методом построения ИТК нефти. Суть данного метода заключается в однократном испарении пробы нефти до температуры 335 °С по ГОСТ 2177 (метод Б). При этом объем расходуемой нефти составляет от 100 до 125 мл при временных затратах от 30 до 60 минут в зависимости от природы исследуемой нефти. Самое простое оборудование для реализации этого метода включает: колбу, термометр, колбонагреватель, холодильник и каплеприемник. Получение данных по температурам выкипаний методом Энглера и построения ИТК нефти не требует высокой квалификации специалистов. Современные установки для определения фракционного состава по Энглеру автоматизированы, что позволяет с точностью до сотых определить температуры кипения и объем отгоняемых фракций. В дальнейшем полученные данные используются для построения ИТК нефти. Основным недостатком данного метода является однократное испарение пробы, что не позволяет части высококипящих фракций остаться в жидкой фазе, а части низкокипящих – перейти в дистиллят. Это происходит из-за высокой скорости нагрева, которую не всегда можно контролировать. Несмотря на это, данный метод является одним из самых распространенных способов определения фракционного состава [2].

Главной особенностью атмосферно-вакуумной дистилляции является возможность разделения нефти на более узкие фракции в зависимости от заданной температурной программы. Качество разделения будет зависеть от количества теоретических тарелок: чем больше их в установке, тем более качественное разделение можно будет наблюдать. В настоящее время большая часть атмосферно-вакуумных установок автоматизированы, начиная от процесса дебутанизации при атмосферном давлении и заканчивая стадией охлаждения. Полученные фракции принимаются в специальные бутылки и взвешиваются на весах для построения ИТК нефти. Рабочий температурный диапазон для построения ИТК составляет от 40 до 390 °С. Однако атмосферно-вакуумная дистилляция не подходит для экспрессного анализа ввиду длительности процесса (от 24 до 36 часов рабочего времени) и требований большого объема пробы (3–7 литров) [3].

Благодаря развитию хроматографических методов исследования появилась возможность построить ИТК нефти методом имитированной дистилляции. Данный метод имеет ряд преимуществ перед остальными. Он является простым, экспрессным, позволяет получить данные выкипаний фракций при температурах выше 390 °С. Суть данного метода состоит в газохроматографическом разделении компонентов нефти, что позволяет в короткие сроки определить температуры выкипаний фракций и получить информацию о химическом составе исследуемых нефтепродуктов, затрачивая от 1 до 2 граммов образца [4]. В ходе анализа углеводороды элюируются из газохроматографической колонки в порядке увеличения их температур кипения и на выходе регистрируются пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Как оказалось, зависимости времени элюирования углеводородов от их температур кипения имеют линейный характер, что позволяет использовать полученные данные для определения фракционного состава и построения ИТК нефти. Одним важным условием для реализации дан-

ного метода является минимизация содержания воды в пробе нефти. Присутствие воды в образце может вывести из строя капиллярную колонку и привести к недостоверным результатам [5].

Цель данной работы – оценка влияния метода определения фракционного состава на ИТК нефти на примере Салымского месторождения.

Результаты и обсуждение

Экспериментальная часть

Для сравнительного анализа методов определения фракционного состава была использована проба нефти Салымского месторождения со следующими физико-химическими показателями: плотность – $0,87012 \text{ г/см}^3$; кинематическая вязкость – $22,808 \text{ мм}^2/\text{с}$; молекулярная масса – $228,840 \text{ г/моль}$.

Разрешенное количество воды в пробе при использовании метода Энглера и атмосферно-вакуумной разгонки составляет не более 2 % масс., а для имитированной дистилляции – не более 1 % масс. Большее содержание воды делает недостоверным определение выхода (% масс.) фракций при температуре паров от 80 до 200 °С, так как все фракции данного диапазона будут содержать воду при ректификационной дистилляции. При имитированной дистилляции повышенное количество воды также оказывает негативное влияние на неполярную подвижную фазу хроматографической колонки.

Перед началом анализа было проведено обезвоживание пробы нефти путем добавления в нее деэмульгатора и отстаивания в течение 24 часов. Деэмульгатор с течением времени расслаивает нефть на водную и нефтяную фазу, через 24 часа происходит четкое разделение водной и нефтяной фазы. Для контроля обезвоживания анализировали содержание воды в пробе методом Карла-Фишера с использованием автоматического титратора.

Определение фракционного состава проводили тремя способами:

1. По методу Энглера – в соответствии с ГОСТ 2177 (метод Б) на автоматическом анализаторе фракционного состава Diana 700 (Anton Paar ProveTec GmbH, Германия). Сущность метода заключается в перегонке $100\text{--}125 \text{ см}^3$ испытуемого образца и проведении постоянных наблюдений за показаниями термометра и объемами конденсата при условиях, соответствующих природе продукта, поскольку тяжелые нефти содержат большое количество высококипящих фракций их анализ является более трудоемким, в отличие от легкой нефти.

2. Дистилляцией на автоматической атмосферно-вакуумной дистилляционной установке для определения фракционного состава сырой нефти «EURodist TBP 10L» (Rofa, Австрия) согласно ASTM D 2892-05 и ГОСТ 11011-85. Отбор фракций проводили с шагом 10 °С от 40 до 390 °С.

3. Имитированной дистилляцией согласно ASTM 7169 с использованием газохроматографического комплекса на базе «Кристалл 5000,2» (Хроматек, Россия) с ПИД детектором, кварцевой капиллярной колонкой DB-1 («Agilent Technologies») на основе 100% диметилполисилоксана. Построение ИТК проводили с шагом 10 °С от 10 до 660 °С.

Результаты эксперимента

Результаты определения фракционного состава нефти, полученные путем атмосферно-вакуумной ректификации и имитированной дистилляции с использованием газохроматографического анализа, представлены в таблице 1. Сравнительный анализ полученных данных показывает, что они незначительно отличаются друг от друга.

Таблица 1 – Результаты определения фракционного состава методами атмосферно-вакуумной ректификации и имитированной дистилляции.

| Температура выкипания, °С | Выход, %масс. | | Температура выкипания, °С | Выход, %об. | |
|---------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|
| | Атмосферно- вакуумная рек- тификация | Имитированная дистилляция | | Атмосферно- вакуумная рек- тификация | Имитированная дистилляция |
| до 40 | 4,0±0,4 | 2,94±0,29 | 220 | 27,0±2,7 | 25,2±2,5 |
| 50 | 4,5±0,5 | 3,08±0,31 | 230 | 28,7±2,9 | 26,8±2,7 |
| 60 | 5,3±0,5 | 3,11±0,31 | 240 | 30,4±3,0 | 28,5±2,9 |
| 70 | 6,6±0,7 | 4,9±0,5 | 250 | 32,2±3,2 | 30,0±3,0 |

| | | | | | |
|-----|----------|----------|-----|----------|----------|
| 80 | 7,3±0,7 | 5,4±0,5 | 260 | 34,0±3,4 | 31,8±3,2 |
| 90 | 8,4±0,8 | 5,9±0,6 | 270 | 35,7±3,5 | 33,4±3,3 |
| 100 | 9,9±1,0 | 8,1±0,8 | 280 | 37,4±3,7 | 35,2±3,5 |
| 110 | 10,9±1,1 | 8,8±0,9 | 290 | 39,0±3,9 | 37,0±3,7 |
| 120 | 12,3±1,2 | 10,3±1,0 | 300 | 41±4 | 38,6±3,9 |
| 130 | 13,7±1,4 | 11,6±1,2 | 310 | 43±4 | 41±4 |
| 140 | 14,9±1,5 | 12,7±1,3 | 320 | 45±5 | 43±4 |
| 150 | 16,5±1,7 | 13,9±1,4 | 330 | 47±5 | 44±4 |
| 160 | 17,9±1,8 | 16,3±1,6 | 340 | 48±5 | 46±5 |
| 170 | 19,4±1,9 | 17,5±1,8 | 350 | 50±5 | 48±5 |
| 180 | 20,9±2,1 | 19,2±1,9 | 360 | 52±5 | 49±5 |
| 190 | 22,3±2,2 | 20,5±2,1 | 370 | 53±5 | 51±5 |
| 200 | 23,7±2,4 | 22,1±2,2 | 380 | 55±5 | 53±5 |
| 210 | 25,3±2,5 | 23,5±2,4 | 390 | 57±6 | 54±5 |

Сопоставление кривых ИТК нефти, полученных путем атмосферно-вакуумной ректификации и имитированной дистилляции (рис. 1), демонстрирует отсутствие статистически значимых различий.

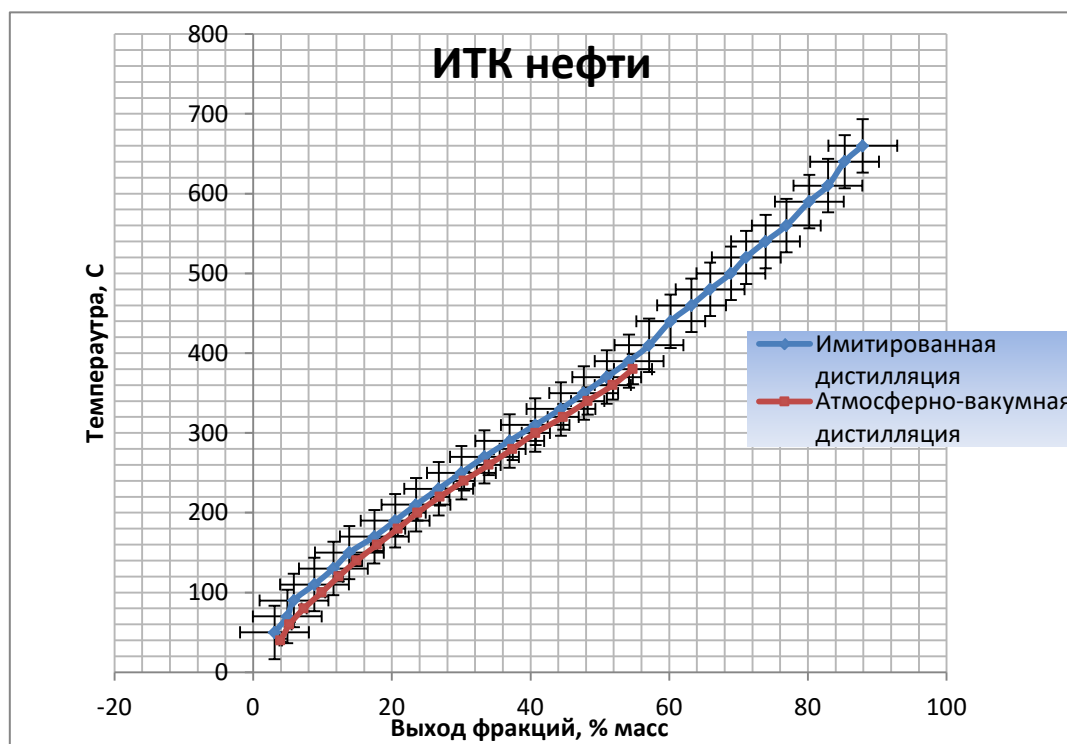


Рисунок 1 – ИТК нефти, полученные с применением атмосферно-вакуумной дистилляции и имитированной дистилляции

Однако метод имитированной дистилляции позволяет определить фракционный состав в более широком диапазоне температур (до 660 °С). В хроматографическом комплексе определяемый образец находится при пониженном давлении. При заданной температурной программе при максимальной температуре нагрева хроматографической колонки (400 °С), возможно зафиксировать компоненты, выходящие из нее, и просчитать температуры выкипаний вплоть до 660 °С. Именно поэтому данный метод называется имитированной дистилляцией. Такой широкий температурный диапазон возможен в связи с тем, что в хроматографической колонке находится сорбент, который способен адсорбировать на себе индивидуальные компоненты нефти. В составе колонки присутствует порядка 10 тысяч теоретических тарелок, благодаря которым происходит быстрое и качественное разделение всех индивидуальных компонентов, по сравнению с атмосферно-вакуумной дистилляцией, где количество теоретических тарелок не превышает 10, что дает возможность разделять только группы компо-

нентов. Имитированная дистилляция дает информацию о составе индивидуальных компонентов: исследование проб при таких высоких температурах позволяет определить количественное и качественное содержание н-алканов, изо-алканов и их производных.

К преимуществу атмосферно-вакуумной ректификации перед имитированной дистилляцией можно отнести возможность дальнейшего использования полученных после разделения фракций, что является большим «плюсом», когда необходимо получить данные по физико-химическим характеристикам узких фракций. К достоинствам имитированной дистилляции по сравнению с атмосферно-вакуумной ректификацией можно отнести: экспрессность анализа, получение данных ИТК нефти в более высоких температурных диапазонах и минимальное количество образца, необходимого для анализа.

Данные атмосферно-вакуумной ректификации, определения фракционного состава по Энглеру и имитированной дистилляции (табл. 2, рис. 2) хорошо согласуются между собой. Определение фракционного состава по Энглеру не позволяет построить и исследовать ИТК нефти свыше 335 °С, так как дистилляция этих фракций без крекинга неосуществима.

Таблица 2 – Результаты определения фракционного состава методами разгонки по Энглеру, атмосферно-вакуумной ректификации и имитированной дистилляции

| Выход, % об. | Температура выкипания, °С | | |
|--------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | Разгонка по Энглеру* | Атмосферно-вакуумная ректификация | Имитированная дистилляция |
| 0,1 | 44 ± 5 (н.к.) | | |
| 10,0 | 129 ± 4 | 120 ± 4 | 120 ± 14 |
| 20,0 | 182 ± 4 | 170 ± 7 | 180 ± 10 |
| 30,0 | 244 ± 4 | 230 ± 14 | 240 ± 10 |
| 40,0 | 302 ± 4 | 280 ± 17 | 300 ± 9 |
| 50,0 | 333 ± 2 | 340 ± 14 | 350 ± 9 |
| 60,0 | 335 ± 2 (к.к.) | 390 ± 16 | 390 ± 9 |

*температуры в пересчете в ИТК
н.к. и к.к. – начало и конец кипения, соответственно

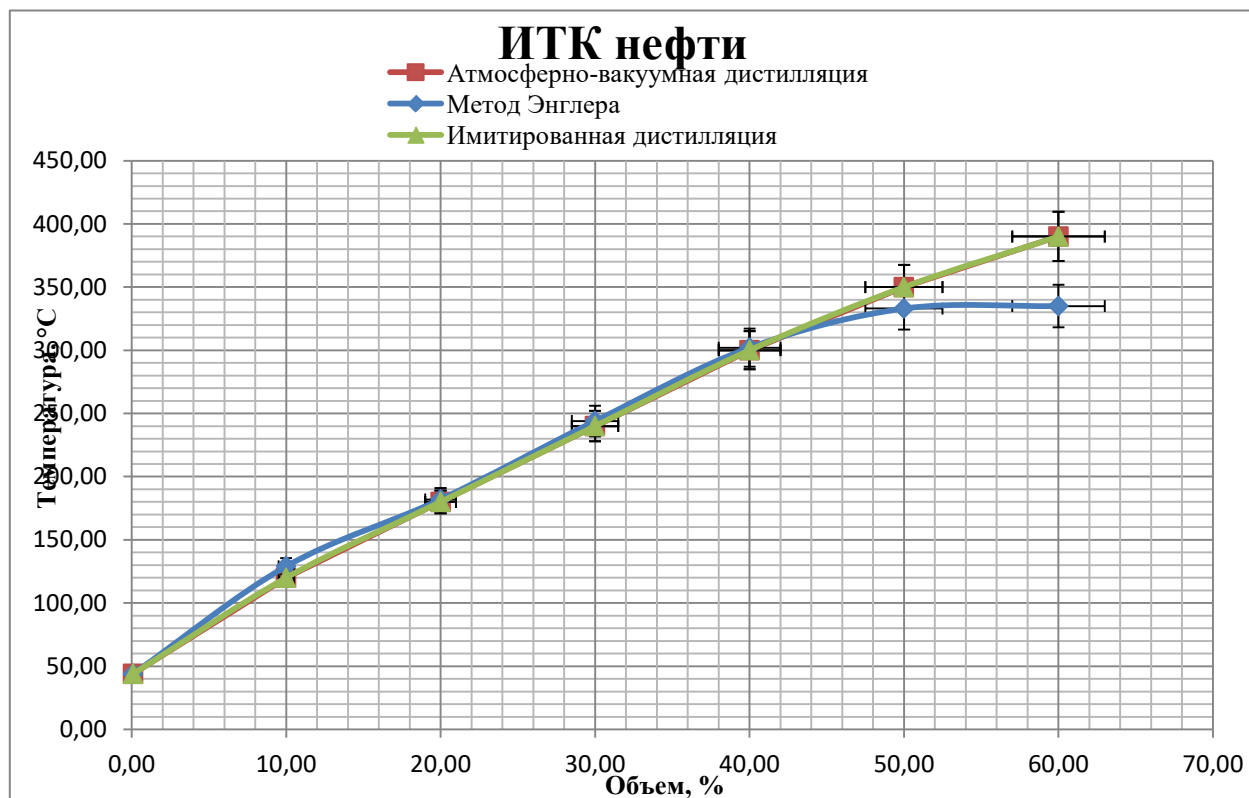


Рисунок 2 – Зависимость ИТК нефти от объема выходящих фракций

Заключение и выводы

Полученные результаты позволяют в зависимости от поставленных целей и задач, а также отталкиваясь от финансовых и временных затрат, выбрать способ определения фракционного состава. Разгонку по Энглеру рекомендуется использовать для потокового анализа легких и средних нефтей, а также для демонстрационных и образовательных целей, так как этот метод является самым простым и распространенным из всех перечисленных. При необходимости собрать объем определенных узких фракций для дальнейших исследований и отсутствии жестких временных рамок, лучше использовать атмосферно-вакуумную ректификацию. При малом количестве исследуемого образца и необходимости выполнения анализа быстро и в температурных диапазонах свыше 390 °С рекомендуется использовать имитированную дистилляцию.

Таким образом, метод Энглера рекомендуется, если не требуется детальное исследование фракционного состава нефти при высоких температурах. Для более тщательного исследования проб нефти рекомендуются два метода (атмосферно-вакуумная дистилляция и имитированная дистилляция), которые в настоящее время становятся все более востребованы для исследования фракционного состава тяжелых нефтей, нефтяных остатков и нефтепродуктов с температурами кипения выше 300 °С.

Литература

1. Рудин, М. Г. Карманный справочник нефтепереработчика / М. Г. Рудин, В. Е. Сомов, А. С. Фомин. – Москва : ЦНИТТЭнефтехим, 2004. – 336 с. – Текст : непосредственный.
2. Ильин, А. В. Химическая технология нефти и ее переработки : учебное пособие / А. В. Ильин, Р. Р. Давлетшин, А. И. Курамшин. – Казань : Казанский университет, 2018. – 80 с. – Текст : непосредственный.
3. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учебное пособие / В. Д. Рябов. – Москва : ФОРУМ, 2009. – 336 с. – Текст : непосредственный.
4. Гордадзе, Г. Н. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии : учебное пособие / Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц, В. Н. Кошелев. – Москва : МАКС Пресс, 2010. – 240 с. – Текст : непосредственный.
5. Яшин, Я. И. Газовая хроматография / Я. И. Яшин, Е. Я. Яшин, А. Я. Яшин. – Москва : Транслит, 2009. – 528 с. – Текст : непосредственный.