

*Белозеров И.П., кандидат технических наук,
Заведующий лабораторией инновационно-технологического центра
арктических нефтегазовых лабораторных исследований,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.*

*Ломоносова,
Россия, г. Архангельск*

Керимов Д.Ш.

Оператор добычи нефти и газа

ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ»

Россия, г. Пермь

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА SARA-АНАЛИЗА ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЙ ВЫПАДЕНИЯ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Аннотация: Одна из основных проблем при добыче, исследовании, транспортировке и переработке нефти — это неконтролируемые условия выпадения асфальтенов и парафинов при изменении термобарических условий (вызывает закупорку пор в нефтеносных пластах, облитерацию трубопроводов - уменьшение их площади поперечного сечения вследствие адсорбции (отложения) полярно активных молекул и других проблем).

SARA-анализ является актуальным методом для мониторинга содержания асфальтосмолопарафиновых веществ при добыче, транспортировке и переработке нефти. Однако традиционные методы анализа нефти трудоемкие и связаны с экстракцией анализируемых компонентов, что негативно сказывается на информационной целостности объекта исследований. Кроме того, они занимают много времени и требуют применения токсичных органических растворителей в больших объемах.

Ключевые слова: SARA-анализ, асфальтосмолопарафиновые отложения, тонкослойная хроматография, нефть, выпадения.

**APPLICATION OF SARA ANALYSIS METHOD FOR STUDIES OF
ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS**

Annotation: *one of the main problems in the extraction, research, transportation and processing of oil is uncontrolled conditions for the loss of asphalt and paraffin when the thermobaric conditions are changed (causes pores in oil strata, pipe blasting - a decrease in their cross section due to adsorption (deposit) of polarly active molecules and other others problems).*

SARA analysis is an relevant method for monitoring the content of asphaltens and paraffins substances in the extraction, transportation and processing of oil. However, the traditional methods of oil analysis are laborious and are associated with the extraction of the analyzed components, which negatively affects the information integrity of the object of research. In addition, they take a lot of time and require the use of toxic organic solvents in large volumes.

Keywords: *SARA-analysis, thin-layer chromatography, oil, loss.*

Классический анализ по определению асфальтосмолопарафиновых отложений в нефти проводится по ОСТ 153-39.2-048-2003 и ГОСТ 11851-85. Одним из главных недостатков данного метода является, то, что анализ занимает около 3-4 дней.

Для проведения анализа навеска нефти 2 грамма разбавляется в 40-кратном объеме нефрасом или петролейным эфиром. Разбавленная навеска отсеивается в течение 16 часов в сухом и темном месте для выпадения асфальтенов. После отстаивания разбавленная навеска с выпавшими асфальтенами фильтруется через бумажный фильтр в чистую колбу. Раствор, отфильтрованный в колбу, называется фильтратом.

Бумажный фильтр с осадком асфальтенов загружают в аппарат Сокслета и экстрагируют нефрасом или петролейным эфиром для отмывки масел. Отмывку, которая продолжается 1 - 3 ч, ведут до бесцветного раствора в сифоне аппарата Сокслета. Затем колбу отсоединяют от аппарата Сокслета, бумажный фильтр с осадком продувают резиновой грушей и аппарат заливают хлороформом для растворения асфальтенов. Нефрас оставшийся после

экстрагирования с растворенными в нем парафинами и смолами называют экстракт.

Экстракцию асфальтенов хлороформом ведут до тех пор, пока раствор не будет бесцветным. Растворитель отгоняют, а асфальтены переносят в тарированный стаканчик, сушат при 80 °С в сушильном шкафу и доводят до постоянного веса в эксикаторе. После этого производят расчет массовой доли асфальтенов (рисунок 1).



Рисунок 1. Асфальтены, выделенные классическим методом

Экстракт, после промывки асфальтенов, смешивается с фильтратом и пропускает через адсорбционную колонку для разделения парафинов и смол. Адсорбционная колонка заполнена силикагелем, просушенным при 150 °С в течение 8 ч.

Для выделения парафинов в адсорбционную колонку подается нефрас (3 раза по 250 мл). Раствор нефраса с парафинами собирается в колбу. После прохождения всего объема поданного нефраса колба с парафинами ставится на отгонку растворителя, а под адсорбционную колонку ставится чистая колба, куда будут собираться смолы. Для выделения смол в колонку подается смесь спирто-толуола в отношении 1:1.

Далее смолы очищаются от растворителя путем отгонки и переносятся в чистый стаканчик. Стаканчик со смолами сушат при 80 °С в сушильном шкафу

и доводят до постоянного веса в эксикаторе. После этого производят расчет массовой доли смол (рисунок 2).



Рисунок 2. Смолы, выделенные классически методом

После отгонки нефраса, парафины отдуваются от остатков растворителя и переносятся в колбу, которую помещают в охлаждающую баню, заполненную тосолом или охлаждающей жидкостью, при минус 20°C на 1 час для «вымораживания» парафинов. Параллельно в бане охлаждается смесь ацетон:толуола в отношении 1:1, которая в дальнейшем будет использоваться для промывки парафинов на фильтре.

После «вымораживания» парафины стеклянной лопаткой переносятся на фильтр Шотта, к которому подсоединена колба, соединенная с вакуумным насосом. Парафины отмываются от масляных следов холодным ацетон толуолом, а затем фильтруются в чистый стаканчик горячим бензолом. После чего повторяется процесс сушки, доведения до постоянной массы и расчета массовой доли парафинов (рисунок 3), как со смолами и асфальтенами.



Рисунок 3. Парафины, выделенные классическим методом

Общая схема проведения анализа приведена на рисунке 4.



Рисунок 4. Общая схема проведения анализа классическим методом

Одним из наиболее перспективных методов SARA-анализа является применение тонкослойной хроматографии. Обоснование применимости метода тонкослойной хроматографии при проведении исследований по определению количественного содержания насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефти и нефтепродуктах является одной из основных задач данной работы.

Помимо очевидной финансовой эффективности от реализации проекта в средне- и долгосрочной перспективе, научные результаты, получаемые при реализации проектов, представляют значительную ценность для современной

Российской науки и могут быть опубликованы в ведущих научных высокорейтинговых журналах, индексируемых в базах данных научного цитирования. Технологические решения, полученные в ходе реализации подобных проектов, могут быть запатентованы.

Важным аспектом реализации проектов по SARA-анализу нефти и нефтепродуктов является импортозамещение технологий и методов тонкослойной хроматографии, активно применяемых в западных странах, на отечественные методики извлечения АСПО.

Для изучения состава АСПО в дегазированной нефти проводятся исследования на хроматографической системе IATROSCAN MK-6s. Система включает в себя тонкослойный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Навеска нефти 0,05-0,07 г растворяется в дихлорметане. Затем на кварцевые стержни наносится раствор нефти в дихлорметана. Стержни с раствором помещаются в гептан, затем в толуол:гептан в пропорции 80:20 и затем в дихлорметан:метанол 95:5. После этого стержни выдерживаются в бане, а затем стержни, с уже разделенными компонентами, помещаются в тонкослойный хроматограф и отжигаются. В результате чего компоненты АСПО улетучиваются и фиксируются детектором. Детектор фиксирует сигналы и передает программному обеспечению для обработки результатов. Строится хроматограмма с четырьмя пиками: это насыщенные, ароматические, полярные 1 и полярные 2 соединения. Результатом исследования являются полученные значения массовых долей асфальтенов, смол, парафинов и ароматических соединений.

Использованные источники:

1. Dolati, S., Zarei, H., & Kharrat, R. (2014). Asphaltene Instability Trends of Light and Heavy Crude Oils. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(7), 970–983. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.823095>

2. Wang, J. X., & Buckley, J. S. (2001). An Experimental Approach to Prediction of Asphaltene Flocculation. All Days. <https://doi.org/10.2118/64994-ms>
3. Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer New York.
4. Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press.
5. Hirschberg, A., de Jong, L. N., Schipper, B. A., & Meijer, J. G. (1984). Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 24(3), 283–293.
6. Гринько, А. А. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции / А. А. Гринько, А. К. Головки // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – Т. 19, № 3. – С. 327-334. – EDN NWYQAV.
7. Современные представления о свойствах асфальтенов и их стабильности в условиях добычи нефти / А. В. Фахреева, Э. Р. Ишмияров, А. И. Волошин, В. А. Докичев // *Практические аспекты нефтепромысловой химии : Тезисы докладов научно-технической конференции, Уфа, 23–25 мая 2023 года*. – Уфа: ООО "РН-БашНИПИнефть", 2023. – С. 174-175. – EDN CLNOWL.
8. Корнеев, Д. С. К вопросу о термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей в условиях воздействия умеренных температур / Д. С. Корнеев, Г. С. Певнева // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – Т. 28, № 3. – С. 337-342. – DOI 10.15372/KhUR2020238. – EDN YUQCPT.