

Анализ PIONA

Анализатор-дебитомер КОУН-50\КОУН-20.

Анализатор состава нефти на основе метода ЯМР – **КОУН-50\КОУН-20** предназначен для выполнения стандартного анализа состава нефти PIONA (Paraffin's, Isoparaffin's, Olefins, Naphthalene's, and Aromatics). При этом определяется относительное содержание следующих групп соединений – парафины, изопарафины, олефины, нафталены и ароматика.

Данные КОУН-50\КОУН-20 используются также в измерениях плотности, вязкости нефти, относительного содержания воды и объема газового фактора.

Информация, полученная анализатором КОУН-50\КОУН-20 на базовом ядре ^{13}C , используется при расшифровке спектров сложных органических веществ (стереоспецифичных в особенности), совместно с данными, полученными на базовом ядре ^1H .

Табл. 1. Базовые ядра для КОУН-50\КОУН-20 (возможны отклонения и дополнения):

Изотоп	Атомное число	Атомная масса	Символ	Спин	Природное содержание, %	Чувствит. по отношен. к ^1H	Частота ЯМР при индукции поля, МГц	
							1,410 Тл	
Водород	1	1	^1H	1/2	99,985	1,000000	60,00	
Дейтерий	1	2	$\text{D-}^2\text{H}$	1	0,015	1,439E-06	9,21	
Углерод	6	13	^{13}C	1/2	1,108	0,000175	15,09	
Фтор	9	19	F	1/2	100,00	0,829825	56,45	
Натрий	11	23	Na	3/2	100,00	0,092105	15,87	
Фосфор	15	31	P	1/2	100,00	0,066140	24,29	
Сера	16	33	^{33}S	3/2	0,760	0,000017	4,61	
Хлор	17	35	^{35}Cl	3/2	75,530	0,003544	5,88	
Азот	7	14	^{14}N	1	99,63	0,0009982	4,3	
Алюминий	13	27	Al	5/2	100,0	0,2052631	15,6	
Калий	19	39	^{39}K	3/2	93,10	0,0004719	2,8	
Магний	25	55	^{55}Mn	5/2	100,00	0,1743859	17,3	
Кобальт	27	59	^{59}Co	7/2	100,00	0,2754386	14,2	
Мышьяк	33	75	As	3/2	100,00	0,02508771	10,3	
Бром	35	79, 81	$^{79}\text{Br},$ ^{81}Br	3/2	50,54 49,46	0,0396491 0,0485965	15,0 16,2	

Справка: Стереоспецифические органические вещества – группа молекулярных комплексов, близких по структурной формуле и химическому сдвигу, образующая достаточно плотную зону в спектре ЯМР.

Базовые ядра анализатора КОУН-50\КОУН-20 представлены в Табл. 1.

Синим цветом выделена наиболее востребованная комплектация базовыми ядрами, **зеленым** цветом выделены базовые ядра используемые по специальному требованию Заказчика. Включение иных базовых ядер требует существенной доработки прибора.

Параметры, измеряемые анализаторами КОУН-50\КОУН-20:

Характеристики нефти и нефтепродуктов получаемые анализаторами КОУН-50\КОУН-20 основаны на параметрах спектров ядерного магнитного резонанса, указанных в Табл. 3 изотопов.

Для целей, поставленных Заказчиком, достаточно использовать следующие из них:

- 1. Полоса поглощения ЯМР (полоса ЯМР)** – область спектра, в которой имеется детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами. (Обычно спектр состоит из нескольких полос поглощения).
- 2. Ширина** полосы ЯМР W – ширина наблюдаемой полосы ЯМР, измеренная на половине максимальной интенсивности и выраженная в герцах (1 Гц = 1 колебание/с).
- 3. Химический сдвиг, ХС** – взятая с соответствующим знаком разность напряженностей магнитного поля (или частот) наблюдаемого сигнала ЯМР и некоторого условно выбранного эталонного сигнала (химический сдвиг выражается в миллионных долях, м. д.).
- 4. Время продольной релаксации T_1** – время затухания сигнала ЯМР вдоль направления внешнего магнитного поля.
- 5. Время поперечной релаксации T_2** – время затухания сигнала ЯМР в направлении перпендикулярном к направлению внешнего магнитного поля.
- 6. Амплитуда A** – амплитуда линии ЯМР в относительных единицах.
- 7. Интегральная интенсивность, Σ** – площадь фигуры ограниченной сверху линией ЯМР, а снизу условной базовой линией спектра ЯМР.

Типичные измерения методом ЯМР:

Прямые измерения:

Анализ состава нефти PIONA¹ - используются: на ЯМР водорода $ХС$, A , Σ .
Водосодержание, в % или кг/ м³ - используются: на ЯМР водорода $ХС$, A , Σ .

Содержание хлористых солей, в мг/дм³ - используются: на ЯМР хлора: A , Σ .
На ЯМР натрия A , Σ . Избыток хлора (относительно натрия) относится к солям других щелочных металлов.

Определение соединений серы - используются: на ЯМР серы A , Σ .

Косвенные измерения:

¹ Определяется относительное содержание следующих групп соединений:

- парафины,
- изопарафины,
- олефины,
- нафталены
- ароматика.

Плотность, в кг/ м³ или в градусах API. - используются: на ЯМР водорода *ХС, T₁, T₂, А, Σ*.

Вязкость, в сСт. - используются: на ЯМР водорода *ХС, T₁, T₂, А, Σ*.

Температура кипения, в °С. - используются: на ЯМР водорода *ХС, А, Σ*.

Температура вспышки, в °С. - используются: на ЯМР водорода *ХС, Σ*.

Температура помутнения, в °С. - используются: на ЯМР водорода *ХС, Σ*.

Температура потери текучести, в °С. - используются: на ЯМР водорода *ХС, T₁, T₂, А, Σ*.

Температура замерзания, в °С. - используются: на ЯМР водорода *ХС, T₁, T₂, А, Σ*.

Разгонка по ASTM. - используются: на ЯМР водорода *ХС, T₁, T₂, А, Σ*.

Октановое число². - используются: на ЯМР водорода *ХС, А, Σ*.

Цетановое число³. - используются: на ЯМР водорода *ХС, А, Σ*.

Давление паров - используются: на ЯМР водорода *ХС, T₁, T₂, А, Σ*.

Определение соединений серы - используются: на ЯМР водорода *ХС, А, Σ*.

На ЯМР изотопа ¹³С углерода *ХС, А, Σ*, на ЯМР серы *А*,

Соответствующие методики измерения и расчета указанных параметров, известные в мировой практике, должны быть адаптированы к разрабатываемой аппаратуре КОУН-50.

² условная количественная характеристика стойкости к детонации моторных топлив, применяемых в карбюраторных двигателях внутреннего сгорания. Октановое число численно равно процентному (по объему) содержанию изооктана (октановое число которого принято за 100) в его смеси с н-гептаном (октановое число равно 0), эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому топливу при стандартных условиях испытания. Октановое число наиболее распространенных отечественных марок автобензинов 76-89, авиабензинов 91-95.

³ условная количественная характеристика самовоспламеняемости дизельных топлив в цилиндре двигателя. Ц. ч. определяют (как и октановое число) в строго контролируемых условиях; в качестве эталонов применяют цетан (отсюда и название) и α-метилнафталин, Ц. ч. которых приняты равными 100 и 0 соответственно. Устойчивость к самовоспламенению исследуемого топлива характеризуют составом смеси цетана и α-метилнафталина, эквивалентной по этому свойству исследуемому топливу; численно Ц. ч. выражают процентным (по объему) содержанием цетана в такой смеси. Чем выше Ц. ч., тем быстрее воспламеняется топливо в двигателе, равномернее нарастает давление и мягче работает двигатель. Ц. ч. современных дизельных топлив колеблются в пределах 40—55; для повышения Ц. ч. применяют присадки (органические перекиси, алкилнитраты).

<http://encycl.accoona.ru/?id=69818>

В качестве примера приведем данные по использованию ЯМР анализатора фирмы Foxboro в экспериментальных исследованиях в Финляндии – Табл. 2.

В Табл. 2 показаны коэффициенты корреляции⁴ при определении некоторых важных параметров.

Табл. 2. Характеристики сырой нефти, получаемые методом ЯМР

<i>Параметр</i>	R²	Точность	Область значений
Метод ЯМР ¹H			
Масса API	0,942	1,47 °	10-43°
Содержание воды	0,9982	0,11 масс. %	0-11 масс. %
Содержание серы	0,8844	0,29 масс. %	0,5-4,2 масс. %
Метод ЯМР ¹³C			
Содержание ароматики	0,9388	1 атом. %	18-34 атом. %
Средняя длина парафиновой цепи	0,9211	0,26 с	11-16 с
Алкилы ароматических заместителей	0,9116	0,76 атом. %	8-18 атом. %
PNA углероды	0,9234	0,31 атом. %	3,5-7,5 атом. %
Нафтеновые углероды	0,9515	0,91 атом. %	34-48 атом. %
Алифатические углероды	0,9656	0,71 атом. %	66-80 атом. %

PNA углероды – атомы углерода, содержащиеся в молекулах парафинов, нафталенов и ароматики.

Справка:

Разъяснение часто используемых терминов при проведении анализа продуктов реформинга нефти методом ЯМР приведено в Табл. 5.

Табл. 5. Анализ продуктов реформинга на основе экспериментальных данных Foxboro

<i>Параметр</i>	R²	Точность	Область значений
RON(D2699) STANDARD TEST METHOD FOR RESEARCH OCTANE NUMBER OF SPARK-IGNITION ENGINE FUEL	0,9910	0,23о.п.	92.5-99.0
RVP (D5482) STANDARD TEST METHOD FOR VAPOR PRESSURE OF PETROLEUM PRODUCTS (MINI METHOD - ATMOSPHERIC)	0,9979	0,048 psia	0.8-3.4 psia
Вес API (D1298) STANDARD TEST METHOD FOR DENSITY, RELATIVE DENSITY (SPECIFIC GRAVIT), OR API GRAVITY OF CRUDE PETROLEUM AND LIQUID PETROLEUM PRODUCTS BY HYDROMETER METHOD	0,9816	0,29 °	39-45 °

R2- коэффициент корреляции.

⁴ Соотношение между измеренными и полученными аналитическими методами значениями. Следует учитывать, что результаты, полученные методом ЯМР, не подвержены воздействию человеческого фактора.