

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ В ТОМСКИХ НЕФТЯХ И ИХ ФРАКЦИЯХ РАДИОАКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, Р. П. МЕЩЕРЯКОВ, Г. Г. ГЛУХОВ,
В. В. ЧЕРНОВ, В. Г. ОЗЕРЕДЕНКО

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр)

Ванадий, содержащийся в нефти и нефтепродуктах, оказывает отрицательное влияние на процессы нефтепереработки и эксплуатационные свойства топлив.

Присутствие ванадия в нефтях вызывает коррозию оборудования, что значительно сокращает срок его службы и удорожает стоимость нефтепродуктов. Содержание ванадия в сырье в количестве $10^{-4}\%$ повышает степень коррозии на 30% [1—2].

Общеизвестно, что тяжелые металлы, содержащиеся в сырье крекинга, такие как ванадий, никель, медь, железо и др. в процессе каталитического крекинга откладываются на поверхности катализатора и отравляют его, уменьшая селективность [1].

Ванадий всегда присутствует в нефти, его содержание составляет до 40% на золу [3].

Накопление ванадия в нефтях связано как с характером исходного материнского вещества, так и с условиями его накопления и превращения [4—7].

Таким образом, интерес к ванадию основан на возможной роли его в генезисе нефти, на влиянии его на процесс нефтепереработки и нефтехимии и использование нефтепродуктов [8].

Из сказанного ясно, что определение и изучение ванадия в нефтях имеет большое практическое и теоретическое значение.

Существуют самые различные способы определения ванадия в нефтях и нефтепродуктах — ЭПР [9], спектральные [10], рентгеновской

Характеристика

Месторождение нефти	Нефтеносный горизонт	№ скважины	Глубина скважины	Удельный вес, d_{4}^{20}	Молекулярный вес	Кинематическая вязкость, сст.	Температура, °С		
							вспышки в закрыт. тигле	застывания	
								с термообработкой	без термообработки
Самоглорское	А-1	14	1694	0,8525	213	4,48	—14	—43	— 9
Советское	А-1	47	1658	0,8629	228	7,87	—15	—36	— 6
Оленьс	Ю-1	121	2544	0,8350	174	5,14	—	—	—28
Типовая нефть (смесь нефтей Нижневартовского района)	—	—	—	0,8605	190	8,66	—	—	—14

спектроскопии [11], колориметрический [12], нейтронно-активационный [13] и др.

Большая часть этих методов основана на предварительной термической обработке образца, при этом допускается, что соединения ванадия нелетучи и термически стабильны.

Исследования, проведенные нами по определению ванадия радиационным методом с использованием ядерного реактора, позволили определить присутствие ванадия в легких фракциях томских нефтей. Отсюда следует, что представления о практической нелетучести соединений ванадия могут быть принципиально ошибочны. Таким образом, возникает необходимость проведения детальных исследований в этом направлении.

В настоящей работе приведены данные по содержанию ванадия в нефтях, их фракциях, нефтяных смолах и асфальтенах ряда новых месторождений Западной Сибири радиационным методом. Методика и характеристика данного метода описана нами ранее [14].

Исследованию подверглись пробы нефтей Советского, Самотлорского и Оленьего месторождений и типовой нефти, а также 3%-ные фракции Самотлорской и типовой нефтей. Характеристики указанных объектов приведены в табл. 1.

Данные по определению содержания ванадия в нефтях представлены в табл. 2, во фракциях ИТК — в табл. 3. Для Оленьего месторож-

Таблица 2
Содержание ванадия в нефтях Западной Сибири

Месторождение	Содержание ванадия, % вес
Самотлорское	0,00144
Оленье	0,00106
Советское	0,00137
Типовая нефть	0,00133

дения нефти было определено содержание ванадия в смолах и асфальтенах. Анализы показали, что в нефтяных смолах и асфальтенах содержится соответственно 0,00138 и 0,01715% вес. ванадия.

В результате проведенных исследований подтверждено присутствие ванадия в низкокипящих фракциях.

В какой форме ванадий присутствует в этих фракциях, сказать пока нельзя, в связи с отсутствием работ в данном направлении. Так,

Таблица 1

исходных нефтей

Содержание парафина, %	Температура плавления парафина, °С	Зольность, %	Коксуемость, %	Содержание, %					
				асфальтенов	смола-селлика-гелевых	механических примесей	ванадия	серы	солей NaCl 1 литр нефти
5,64	54	0,017	3,155	1,09	8,85	0,09	0,0014	0,95	20
4,39	48	0,012	1,900	0,79	9,88	0,046	0,00028	0,75	25
1,30	—	0,004	3,200	2,15	6,08	—	0,0005	0,58	—
3,37	—	0,026	1,930	1,47	9,66	отс.	0,0013	1,33	—

Содержание ванадия во фракциях ИТК нефтей Западной Сибири, % вес

Таблица 3

Оленья нефть		Самотлорская нефть		Типовая нефть	
пределы кипения фракций °С	содержание ванадия $\cdot 10^{-3}$ % вес	пределы кипения фракций °С	содержание ванадия 10^{-3} % вес	пределы кипения фракций °С	содержание ванадия 10^{-3} % вес
Газ до С ₄	—	Газ до С ₄	—	Газ до С ₄	—
21—53	—	28—56	—	32—62	—
53—72	—	56—76	—	62—75	0,030
72—90	0,025	76—92	0,013	75—86	0,044
90—101	0,020	92—112	0,017	86—120	0,018
101—116	0,025	112—129	0,017	120—137	0,009
116—131	0,016	129—146	0,027	137—152	0,015
131—145	0,025	146—167	—	152—171	0,033
145—161	0,013	167—183	0,015	171—187	0,015
161—176	0,033	183—199	0,013	187—203	0,007
176—193	0,048	199—217	0,019	203—212	0,011
193—208	0,051	217—240	0,027	212—228	0,005
208—216	0,056	240—251	0,019	228—250	0,011
216—230	0,014	251—274	0,017	250—264	0,014
230—254	0,018	274—291	0,023	264—280	0,005
254—273	0,043	291—310	0,026	280—304	0,010
273—290	0,017	310—322	0,028	304—314	0,012
290—310	0,032	322—335	0,030	314—324	0,024
310—330	0,019	335—362	0,078	324—340	0,028
330—348	0,036	362—382	0,115	340—362	0,026
348—362	0,043	382—392	0,070	362—382	0,029
362—382	0,017	392—411	0,030	382—402	0,037
382—400	0,081	411—433	0,084	402—414	0,049
400—410	0,042	433—450	0,220	414—433	0,044
410—440	0,172	Остаток	15,600	433—445	0,061
Остаток	7,150			Остаток	8,000

Ростокер У. [15] указывает, что к легколетучим соединениям могут относиться такие, как VOCl_3 ($t_{\text{кип}} = 127^\circ \text{C}$), VCl_4 ($t_{\text{кип}} = 152^\circ \text{C}$), VOBr_3 ($t_{\text{кип}} = 130^\circ \text{C}$), присутствие которых в нефтях можно предположить.

Результаты распределения ванадия по фракциям ИТК нефтей показывают, что ванадий распределяется по ним неравномерно.

При рассмотрении данных анализа фракций ИТК можно заметить, что с увеличением молекулярного веса углеводородов содержание ванадия увеличивается. Для легких фракций всех нефтей характерно в общем равномерное распределение ванадия.

Выводы

1. Проведено определение ванадия в ряде нефтей и их фракциях месторождений Западной Сибири радиоактивным методом.

2. Радиоактивный метод обладает весьма существенными преимуществами перед титрованным колориметрическим методом: наибольшей чувствительностью из всех известных в настоящее время методов ($10^{-9}\%$ против $10^{-4}\%$), быстротой определения (0,5 против 4—5 час.), малой навеской образца (до долей грамма) и, самое главное, отсутствием потерь летучих соединений, которые могут быть значительны.

3. Содержание ванадия в нефтях, определенное радиоактивным методом, дало результат в несколько раз больший, чем полученный стандартным методом, что позволяет поставить вопрос о необходимости пересмотра последнего.

4. При определении ванадия во фракциях было найдено, что ванадий распределяется в них неравномерно.

5. Определение содержания ванадия в смолах и асфальтенах показало, что в них скапливается до 45% вес. ванадия.

6. Ванадий сосредотачивается в основном в асфальтенах.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Х. Эммет. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. М., Гостоптехиздат, 1963.
2. В. А. Грузе, Д. Р. Стивенс. Технология переработки нефти. М., «Химия», 1964.
3. В. Н. Холодов. Ванадий. М., «Наука», 1968.
4. С. М. Манская, Т. В. Дроздова. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
5. С. М. Катчетков. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. М., «Наука», 1959.
6. Х. К. Касымов. Микрокомпоненты нефтей Западного и Южного Узбекистана. ФАН, Ташкент, 1967.
7. Д. И. Зульфугарлы. Азерб. хим. журнал. № 5, 7—10, 1959.
8. Б. В. Лосиков. «Химия и технолог. топлив и масел». № 4, 25—29, 1958.
9. А. В. Ильясов. «Химия и технология топлив и масел». № 9, 10—14, 1962.
10. Л. Г. Маширева, К. И. Зимина. «Химия и технология топлив и масел». № 2, 13—15, 1961.
11. С. D. Dvengs, X. H. Dapping. Anal. Chem., т. 32, 1137—1141, 1960.
12. Е. Сендел. Колориметрические методы определения металлов. М., «Мир», 1964.
13. Г. Боуэн, Д. Гиббонс. Радиактивационный анализ. М., Атомиздат, 1968.
14. С. И. Смольянинов, Р. П. Мещеряков, Г. Н. Юрова, Г. Г. Глухов, Н. М. Смольянинова. Сб. «Вопросы геол. и качества нефтей, газов и газовых конденсатов месторождений Западной Сибири». Изд-во Томского ун-та (в печати).
15. У. Ростокер. Металлургия ванадия. М., Ил., 1959.