

На правах рукописи

Бешагина Евгения Владимировна

**СОСТАВ И СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ И
ХИМИЧЕСКОГО ТИПА НЕФТИ**

02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2009

Работа выполнена
в Учреждении Российской академии наук Институте химии нефти
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: кандидат технических наук,
Юдина Наталья Васильевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Агаев Вячеслав Гамидович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Певнева Галина Сергеевна

Ведущая организация: Институт органической и физической химии
КНЦ РАН им. А.Е. Арбузова

Защита состоится 17 июня 2009 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 в Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, проспект Академический, 3, конференц-зал

E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

Fax: 8(3822)491457

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии нефти СО РАН

Автореферат разослан «__» _____ мая _____ 2009г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В мировой практике добычи нефти проблема борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО) возникла более 120 лет назад. В настоящее время в переработку поступает все большее количество тяжелых нефтей, обогащенных высокоплавкими парафиновыми углеводородами и смолисто-асфальтовыми веществами (САВ). Кроме того, с каждым годом увеличивается число вводимых в эксплуатацию нефтяных месторождений северных районов, нефти которых характеризуется повышенными значениями температуры застывания и вязкости. При транспорте и хранении таких нефтей, особенно в холодных климатических условиях, могут возникать серьезные проблемы из-за накоплений АСПО на стенках и днищах нефтепромыслового оборудования, уменьшающих пропускную способность трубопроводов и полезную емкость резервуаров.

Для предотвращения и удаления АСПО используется большое количество способов. Одним из наиболее эффективных считается химический способ с использованием ингибиторов парафиноотложений. Однако при отсутствии систематических исследований по влиянию природных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и синтетических присадок на механизм осадкообразования подбор ингибиторов, как правило, осуществляется эмпирически без учета состава нефти и температурных факторов. Поэтому в последнее время актуальными являются исследования состава и свойств АСПО в зависимости от условий их образования с целью разработки эффективных способов предотвращения нефтяных отложений и удаления, образовавшихся осадков.

Цель работы: изучить влияние парафиновых углеводородов (ПУ), смолистоасфальтоновых веществ и синтетических присадок на процесс формирования асфальтосмолопарафиновых отложений для предотвращения образования и накопления нефтяных осадков при добыче и транспорте высокопарафинистых нефтей с различным содержанием смол и асфальтенов.

Задачи работы:

- исследовать влияние временного и температурных факторов на процесс формирования нефтяных отложений из модельной нефтяной системы с различным содержанием парафиновых углеводородов, смол и асфальтенов;
- изучить состав, физико-химические и структурно-механические свойства осадков, образованных в модельных нефтяных системах;
- исследовать влияние температуры на процесс осадкообразования в нефтях с различным содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтоновых веществ;
- изучить групповой состав, физико-химические и структурно-механические свойства нефтяных осадков;
- исследовать действие синтетических присадок на процесс образования АСПО, провести сравнительный анализ их эффективности.

Научная новизна:

- Впервые показано, что смолы и асфальтены являются ингибиторами АСПО модифицирующего действия в нефтяных системах в концентрации не выше 2 % мас.
- Впервые установлено, что присадка НХТ-И, основу которой составляют талловое масло и экстракт фенольной очистки, предотвращает выделение смол и асфальтенов в осадок.
- Установлено, что эффективное ингибирующее действие комплексной присадки НХТ-И, разработанной в ИХН СО РАН, заключается в блокировании роста кристаллов парафина не только в объеме нефтяной дисперсной системы, но и на поверхности раздела “нефтяная система – металлическая поверхность”.

Практическая значимость. Полученные результаты исследования могут быть использованы для прогнозирования и предотвращения образования и накопления АСПО при добыче, транспорте и хранении высокопарафинистых нефтей с различным содержанием смол и асфальтенов.

Предложено в качестве растворителя для присадки комплексного действия НХТ-И использовать нефть, при этом увеличивается ингибирующее действие и повышается срок эффективной работы ингибитора АСПО.

Положения, выносимые на защиту:

- Комплекс новых данных о влиянии температуры, концентрации асфальтенов, смол и их композиций на процесс осадкообразования;
- Влияние компонентов нефтяной системы на состав, физико-химические и структурно-механические свойства АСПО;
- Принцип действия синтетических присадок и композиций, состоящих из асфальтенов и смол, как ингибиторов АСПО.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на III Всероссийской конференции молодых ученых “Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии”, г. Томск, 2006г.; VI Международной конференции “Химия нефти и газа”, г. Томск, 2006г.; IV Всероссийской научно-практической конференции “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”, г. Томск, 2007г.; IX Всероссийской научно-практической конференции аспирантов и студентов “Химия и химическая технология в XXI веке”, Томск, 2008г.; V Международной конференции студентов и молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук”, г. Томск, 2008г.

По материалам диссертации опубликовано 7 работ, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, материалы 3 докладов и тезисы 2 докладов в трудах международных и российских конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка литературы из 146 наименований и приложения. Работа изложена на 133 страницах, содержит 34 таблицы и 46 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе работы приведены общие представления о природе нефтяных дисперсных систем; обзор литературы по составу и физико-химическим свойствам АСПО, рассмотрены основные факторы, определяющие процесс образования нефтяных отложений, способы борьбы с АСПО, в частности, с использованием депрессорных присадок и ингибиторов, их механизмы действия.

Во втором разделе охарактеризованы объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования выбраны модельные системы (МС), состоящие из нефтяного парафина (ГОСТ 23683 89 марки В₂), растворенного в керосине (ТУ 38.401–58–10–90) с добавлением смол и асфальтенов, а также высокопарафинистые нефти Верхне-Салатского, Арчинского и Фестивального месторождений Томской области.

Исследования состава нефтей и осадков проводили с использованием ряда физико-химических методов. Содержание смол определяли хроматографическим колоночно-адсорбционным методом. Асфальтены выделяли “холодным” способом Гольде. Состав и содержание n-алканов в нефтях и полученных из них осадков анализировали с использованием методов жидкостно-адсорбционной (ЖАХ) и высокотемпературной газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Температуры помутнения ($T_{п}$), плавления ($T_{пл}$), застывания (T_z) определяли по ГОСТ 5066-91, ГОСТ 4255-75, ГОСТ 20287-81. Реологические параметры: динамическая вязкость, напряжение сдвига анализировали методом ротационной вискозиметрии (Реотест 2.1)

В третьем разделе приведены результаты исследования влияния концентрации САВ, времени и температуры процесса осадкообразования в модельных системах на количество, физико-химические, структурно-механические свойства АСПО и индивидуальный состав n-алканов нефтяных осадков.

Кристаллизация парафиновых углеводородов начинается в момент контакта нефти с поверхностью труб, имеющих температуру, близкую к

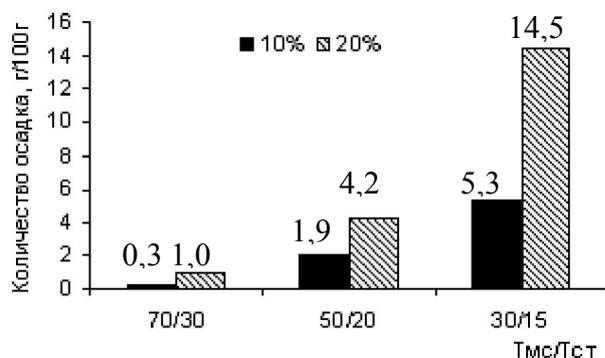


Рисунок 1 – Изменение количества осадка при различных температурах модельной системы и “холодного” стержня

осадка увеличивается: из 10%-ной системы выделяется половина растворенного

температуре начала кристаллизации парафина (30-70 °С). Поэтому выбран следующий температурный режим: температура МС ($T_{МС}$) – от 30 до 70 °С, температура “холодного” стержня ($T_{СТ}$) – от 30 до 15 °С.

В исследуемом температурном режиме, как показано на рис. 1, при температурах нефти / “холодного” стержня 70/30 °С выделяется незначительное количество парафина. По мере снижения $T_{МС}$ до 30 °С и $T_{СТ}$ до 15 °С количество образовавшегося

парафина, а из 20%-ной модельной системы – 70 %. Такая зависимость объясняется тем, что при понижении температур в осадок попадают не только высокомолекулярные ПУ, но и низкомолекулярные алканы, характеризующиеся меньшими температурами начала кристаллизации.

Для определения роли смол и асфальтенов в процессе кристаллизации парафинов в модельной системе использовали фракции бензольных (БС), спиртобензольных (СБС) смол и асфальтенов (АСФ), выделенных из ароматической (н-алканы - 2,4 %, насыщенные углеводороды и изо-алканы - 19,6 %, ароматические - 52 %, САВ - 26 % мас.) и метаново-нафтенной (н-алканы - 29,3 %, циклические насыщенные углеводороды и изо-алканы – 41,5%, ароматические - 18,2 %, САВ – 11 % мас.) нефти.

Для фракций, выделенных из ароматической нефти (АР), максимальное количество азота и серы концентрируется в асфальтенах (табл. 1), а для фракций из метаново-нафтенной (МН) нефти отмечено высокое содержание атомов кислорода в спиртобензольных смолах.

Таблица 1 – Содержание гетероатомов в смолах и асфальтенах

Объект исследования	САВ, % мас.	Содержание, % мас.		
		N	S	O
<i>Ароматическая нефть (АР)</i>				
АСФ	5,8	1,9	6,2	2,2
БС	8,6	0,7	4,0	5,7
СБС	19,4	0,5	4,6	8,2
<i>Метаново-нафтенная нефть (МН)</i>				
АСФ	5,3	0,6	2,5	3,2
БС	13,9	0,6	3,5	5,9
СБС	8,5	0,2	1,7	13,2

По результатам расчета ИК - спектров смол и асфальтенов установлено, что в САВ, выделенных из ароматической нефти, содержание ароматических структур D_{1610}/D_{1465} в 5 раз выше у бензольных смол. Также, в 1,6 раз больше содержание

моноциклических аренов и дизамещенных производных бензола (D_{818}/D_{750}).

Таблица 2 – Спектральные коэффициенты смол и асфальтенов

Спектральные коэффициенты	Содержание, %					
	АР нефти			МН нефти		
	БС	СБС	АСФ	БС	СБС	АСФ
Отношение содержания полизамещенных ароматических структур D_{818}/D_{1610}	1,38	0,43	0,49	1,05	0,23	0,49
Содержание ароматических структур D_{1610}/D_{1465}	1,05	0,35	0,55	0,19	0,28	0,51
Содержание конденсированной ароматики D_{750}/D_{720}	3,44	1,36	Отс.	0,19	0,92	Отс.

Таким образом, показано, что САВ, выделенные из нефти ароматического типа, характеризуются большей ароматичностью и содержанием гетероатомов, чем САВ из МН. Однако, САВ метаново-нафтенной нефти отличаются высоким содержанием атомов кислорода в спиртобензольных смолах- 13,2 %мас..

Для изучения влияния САВ на кристаллизацию ПУ в модельной системе смолы и асфальтены добавляли в концентрациях 0,5 – 2,5 % мас., т.к. дальней-

шее увеличение содержания высокомолекулярных гетероатомных компонентов приводит к росту количества АСПО. Количество осадка, выделившегося в МС при добавлении отдельных компонентов САВ из нефти АР, снижается на 15-20 % во всем диапазоне исследованных концентраций. При увеличении содержания до 1 и 2 % мас. их ингибирующая способность практически не изменяется (табл.3). Количество осадка при добавках компонентов САВ в концентрации 2,5 % превышает его значения для исходного раствора парафина. Для образцов с добавкой САВ, выделенных из нефти МН, ингибирующая эффективность САВ проявляется в 20 % растворе парафина при добавках 0,5 - 2 % мас. САВ. При этом максимальное снижение количества осадка (40 %) отмечено при содержании 0,5 %мас. смол и 0,5 %мас. асфальтенов в модельной системе (табл.3).

Таблица 3 - Изменение количества осадка, выделенного из МС с содержанием 20 % парафина при 30/15°С с добавками САВ из нефти АР и МН

Концентрация САВ в МС, мас. %	Количество АСПО, г/100 г	I*, мас. %	Количество АСПО, г/100 г	I*, мас. %	
МС	<i>САВ АР нефти</i>		<i>САВ МН нефти</i>		
	14,5	-	14,5	-	
МС+БС	0,5	12,3	15	8,7	40
	1	12,4	15	8,8	39
	1,5	11,7	19	9,8	32
	2	11,7	19	13,5	7
	2,5	16,5	-14	15,4	-6
МС+СБС	0,5	13,7	5	9,5	38
	1	12,0	13	9,5	38
	1,5	11,8	18	9,8	32
	2	12,3	15	12,0	17
	2,5	16,0	-11	15,8	-8
МС+АСФ	0,5	12,4	14	9,1	37
	1	12,3	14	9,5	38
	1,5	11,5	20	10,2	30
	2	12,1	12	12,3	18
	2,5	17,1	-17	15,8	-8

* I - степень ингибирования, % мас.

С увеличением концентрации САВ из нефти МН ингибирующее действие бензольных смол и асфальтенов ухудшается, что объясняется образованием более крупных ассоциатов, увеличением их молекулярной массы и осаждение с парафиновыми углеводородами.

При добавлении композиций САВ из нефти АР в модельных системах 2, 3, 4 отмечено снижение количества осадка (рис.2а). Максимальной ингибирующей способностью обладает композиция 0,5 % БС + 0,5 % АСФ, обеспечивающая снижение количества осадка более чем в 2 раза. Увеличение до 1 % БС приводит к ухудшению результата. Ингибирующая способность композиций из спиртобензольных смол и асфальтенов ниже, чем с бензольными смолами. По-

казано, что выделенные из МН нефти смолы и асфальтены проявляют высокую ингибирующую способность только в композициях (рис. 2 б). При их добавках в раствор парафина, количество образующегося осадка снижается в 1,5 – 7 раз. Увеличение в составе композиции как бензольных, так и спиртобензольных смол до 1 % мас. способствует значительному повышению их эффективности.

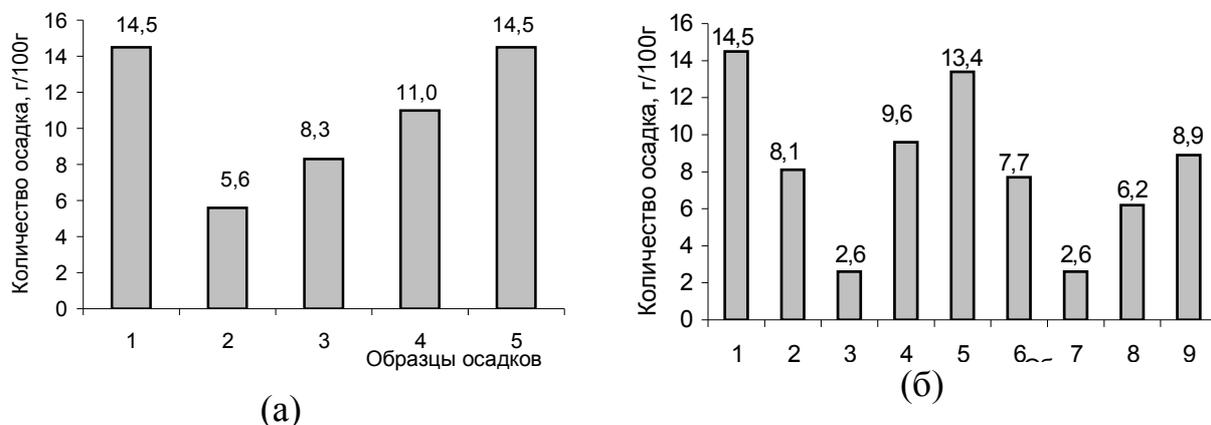


Рисунок 2 – Изменение количества осадков, выделенных из МС с 20 % парафина при 30/15°С с добавками композиций САВ из нефти (а) АР и (б) МН: 1 - исходный осадок, 2 - 0,5 % БС + 0,5 % АСФ, 3 - 1 % БС + 0,5 % АСФ, 4 - 1,5 % БС + 0,5 % АСФ; 5 - 2 % БС + 0,5 % АСФ; 6 - 0,5 % СБС + 0,5 % АСФ, 7 - 1 % СБС + 0,5 % АСФ; 8 - 1,5 % СБС + 0,5 % АСФ; 9 - 2 % СБС + 0,5 % АСФ.

Так как в качестве дисперсионной среды МС в работе использовали керосин, методом ГЖХ был исследован его углеводородный состав (рис.3). Керосин представлен алканами нормального строения с числом атомов углерода $C_8 - C_{18}$ и изо-алканами, а также ароматическими углеводородами (АУВ). В нефтяном парафине присутствуют высокомолекулярные углеводороды гомологического ряда $C_{20} - C_{40}$ и $C_{60} - C_{70}$. Максимальное содержание ПУ приходится на область $C_{20} - C_{40}$ (рис. 3).

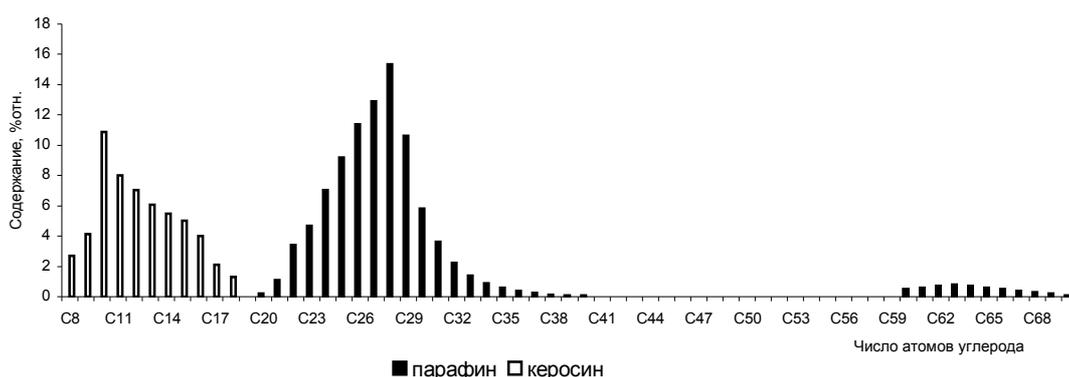


Рисунок 3 - Молекулярно-массовое распределение n-алканов в керосине и в нефтяном парафине

При введении в модельную систему композиций САВ при $T_{MC}/T_{CT} - 30/15^\circ C$ образуются осадки, отличающиеся индивидуальным составом n-алканов. Если в исходном осадке содержится максимальное количество n-алканов ряда $C_{17} - C_{40}$, то в образце, выделенном из модельной системы с

1% АСФ, суммарное содержание низкомолекулярных ПУ C₈-C₁₆ превышает их сумму в исходном осадке в 6 раз (табл. 4).

Таблица 4 – Состав n-алканов в осадках, образованных из МС с добавками САВ нефти АР

Образцы осадков	Содержание, % мас.			
	n-алканы			изо-алканы
	ΣC ₈ -C ₁₆	ΣC ₁₇ -C ₄₀	ΣC ₄₁ -C ₇₀	Σ iC ₁₃ - iC ₂₂
Исх. осадок	10,1	68,1	0,01	2,4
МС+1%БС	3,6	67,2	0,2	0,2
МС+1%СБС	9,8	69,5	0,1	0,9
МС+1%АСФ	60,1	30,0	0,1	0,1
МС+0,5%БС+0,5%АСФ	12,8	54,2	0,2	0,1
МС+1%БС+0,5%АСФ	9,8	65,8	0,3	0,6
МС+0,5%СБС+0,5%АСФ	10,5	66,3	0,1	0,1
МС+1%СБС+0,5%АСФ	11,5	67,3	0,2	0,3

Появление в осадке изо-алканов состава C₁₃-C₁₈ также связано с им- мобилизацией из керосина. В зависимости от введенного компонента или композиции САВ в осадке происходит измене-

ние содержание углеводородов (УВ).

Отмечено, что при введении в МС смолистых компонентов и композиций САВ метоново-нафтенной нефти содержание n-алканов ряда C₈-C₁₆ в осадке ниже, чем в осадках из МС, содержащей гетерокомпоненты нефти АР (табл. 5)

Таблица 5 – Состав n-алканов в осадках, образованных из МС с добавками САВ нефти МН

Образцы осадков	Содержание, % мас.			
	n-алканы			изо-алканы
	ΣC ₈ -C ₁₆	ΣC ₁₇ -C ₄₀	ΣC ₄₁ -C ₇₀	Σ iC ₁₃ - iC ₂₂
Исх. осадок	10,1	68,1	0,01	2,4
МС+1%БС	10,7	68,1	0,17	1,0
МС+1%СБС	2,7	75,7	0,81	1,1
МС+1%АСФ	39,9	32,9	0,06	1,3
МС+0,5%БС+0,5%АСФ	4,3	75,4	0,30	1,2
МС+1%БС+0,5%АСФ	4,7	75,1	0,15	1,5
МС+0,5%СБС+0,5%АСФ	6,5	66,9	0,1	2,6
МС+1%СБС+0,5%АСФ	4,2	75,5	0,3	1,4

Наибольшее количество C₈-C₁₆ – 40 % мас. содержится в осадке, выделенном из МС с 1 %мас. АСФ, что обусловлено их способностью удерживать в своей структуре ПУ.

Групповой состав осадков модель-

ных систем с добавлением отдельных компонентов и композиций САВ, выде-

ленных из нефти МН, в основном представлен жидкими и твердыми УВ. Основная масса САВ при этом остается в растворенном состоянии в системе.

Таблица 6 – Групповой состав осадков, выделенных из МС с добавками САВ нефти МН

Образцы осадков	Содержание в осадке, %мас.			
	УВ	БС	СБС	АСФ
МС+1%БС	99,7	0,25	-	-
МС+1%СБС	99,9	-	0,1	-
МС+1%АСФ	99,2	-	-	0,80
МС+0,5%БС+0,5%АСФ	99,8	0,15	-	0,04
МС+1%БС+0,5%АСФ	99,8	0,10	-	0,10
МС+0,5%СБС+0,5%АСФ	99,8	-	0,14	0,10
МС+1%СБС+0,5%АСФ	99,7	-	0,16	0,16

Из раствора МС в большей степени выделяются и адсорбируются на поверхности “холодного” стержня асфальтены. В составе осадков, выделенных из МС с добавками композиций САВ – 0,5%БС+0,5%АСФ и 0,5%СБС+0,5%АСФ преобладают бензолные и спиртобензолные смолы. При увеличении концентрации в МС БС и СБС до 1 % мас. в осадках наблюдается увеличение в 1,6 - 2,5 раза содержания асфальтенов и снижение бензолных смол. Полученные результаты согласуются с литературными данными о высокой способности асфальтенов к ассоциатообразованию.

Изменения группового состава сказываются на структуре осадков, характеризующейся реологическими свойствами (табл. 7). Для осадка, выделенного из раствора парафина, отмечены наиболее высокие значения эффективной вязкости и предельного напряжения сдвига. Это связано с образованием из мелких кристаллов парафинов, сольватированных дисперсионной средой, достаточно прочной кристаллической решетки.

Таблица 7 – Структурно-реологические свойства осадков

Образцы осадков	Эффективная вязкость, мПа·с		Предельное напряжение сдвига, 10^{-1} Па	
	АР	МН	АР	МН
Исходный осадок	145,8	145,8	422	422
МС+1%БС	108,9	100,6	275	356
МС+1%СБС	95,1	76,0	345	242
МС+1%АСФ	83,5	55,2	401	171
МС+0,5%БС+0,5%АСФ	50,9	33,9	171	171
МС+1%БС+0,5%АСФ	52,3	62,9	157	247
МС+0,5%СБС+0,5%АСФ	76,6	95,4	249	406
МС+1%СБС+0,5%АСФ	98,7	115,0	321	208

При добавках САВ в модельной системе формируется осадок с меньшими значениями вязкости и предельного напряжения сдвига. При введении компонентов САВ в концентрации 0,5 и 1 % мас. наибольший эффект снижения

вязкости в режиме течения был отмечен для осадков с добавками асфальтенов. В их присутствии формируется более объемная дендритная структура, включающая значительное количество дисперсионной среды. Увеличение содержания отдельных компонентов САВ в модельных системах до 2 % мас., приводит к ухудшению реологических свойств осадков из-за повышения в них доли высокомолекулярных компонентов. При добавлении в МС композиций на основе фракций БС и АСФ из нефтей различной природы для всех образцов осадков наблюдается уменьшение в 2 - 4 раза эффективной вязкости и предельного напряжения сдвига – в 2-3 раза. Наиболее эффективными являются составы САВ – 0,5%БС+0,5%АСФ и 1%БС+0,5%АСФ.

Полученные структурно-реологические данные свидетельствуют о том, что содержащиеся в нефтяных системах смолы и асфальтены в концентрации 0,5 - 1,5 % мас. являются естественными ингибиторами, модифицирующими кристаллизацию твердых углеводородов. Последнее обстоятельство вызывает снижение прочности парафиновой структуры. Увеличение концентрации смол и асфальтенов приводит к росту размера ассоциатов и повышению вязкости системы.

Для определения роли САВ в процессе кристаллизации парафина были определены температуры помутнения и застывания МС (табл.8). О модифицирующем действии САВ на кристаллизацию парафина в МС свидетельствует снижение температур помутнения растворов на 10 - 24 °С. Смолы и асфальтены практически не обладают депрессорными свойствами и снижают температуру застывания МС всего на 2 - 4 °С.

Таблица 8 - Температуры помутнения, застывания МС и температура плавления осадков с добавками смол и асфальтенов нефти МН

Образцы	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$T_{з}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
МС	50,0	21,0	-
Исходный осадок	-	-	45
МС+БС	0,5	40	18
	1	35	19
	2	32	17
МС+СБС	0,5	48	18
	1	44	19
	2	40	17
МС+АСФ	0,5	40	20
	1	27	19
	2	26	18

Введение в МС композиций САВ также приводит к снижению температуры помутнения на 14 - 17,5 °С и оказывает незначительное влияние на температуру застывания, снижая ее на 0,5 - 4 °С относительно МС (табл. 9). Так как в осадки попадают низкомолекулярные УВ из керосиновой фракции, при добавлении в МС композиций САВ температура плавления осадков снижается

на 14 - 18 °С относительно нефтяного парафина.

Эксперименты по изучению кристаллизации парафина в модельных системах показали, что в основном ингибирующим действием обладают компоненты и композиции САВ метанонафтенного типа, которые модифицируют рост кристаллов на стадии их образования.

Таблица 9 – Температуры помутнения, застывания МС и температура плавления осадков с добавками композиций САВ из нефти МН

Образцы	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$T_{з}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
МС	50,0	21,0	-
Исходный осадок	-	-	45
МС+0,5%БС+0,5%АСФ	35,5	17,0	30
МС+1%БС+0,5%АСФ	32,5	18,0	28
МС+0,5%СБС+0,5%АСФ	36,0	19,0	25
МС+1%СБС+0,5%АСФ	33,0	20,5	29

Такое действие объясняется адсорбционной блокировкой зародышей новой фазы, то есть замедлением или полным предотвращением начальной стадии развития этих зародышей. Новая дисперсная фаза возникает лишь при пересыщениях раствора парафином, что

значительному повышению температуры начала кристаллизации.

Таким образом, на модельных системах показано, что количество парафиновых отложений и индивидуальный состав н-алканов осадков зависят от концентрации исходного парафина в модельной системе керосин–парафин-САВ, времени и температуры процесса осадкообразования. Установлено, что САВ являются ингибиторами модифицирующего действия, влияют на содержание н-алканов, снижают температуру начала кристаллизации парафиновых углеводородов, вязкость, предельное напряжение сдвига парафинового осадка, а также показано, что добавление САВ в МС приводит к иммобилизации жидкой фазы в осадок.

Четвертый раздел посвящен исследованиям по влиянию компонентного состава нефтяной дисперсной системы на формирования АСПО. В качестве объектов выбраны высокопарафинистые нефти трех месторождений, различающиеся содержанием смолистоасфальтеновых веществ.

Групповой состав нефтей Верхне-Салатского и Арчинского месторождений при близком содержании ПУ существенно различается по количеству остальных компонентов (табл.10). Верхне-салатская нефть отличается низким содержанием смол, а также отсутствием асфальтенов. Арчинская нефть содержит максимальное количество ароматических углеводородов и значительное количество смол; фестивальная нефть является не только высокопарафинистой, но и высокосмолистой.

Таблица 10 – Физико-химические характеристики нефтей

Месторождение	$T_{з}, ^\circ\text{C}$	Содержание в нефти, % мас.				
		ПУ	НУ*	АУВ	Смолы	АСФ
Верхне-салатское	+12,0	10,5	79,9	8,2	1,4	отс.
Арчинское	+11,5	11,0	65,3	17,3	7,7	2,0
Фестивальное	+17,2	20,0	50,0	0,75	27	2,1

*НУ-нафтенные углеводороды

Поскольку, как показано в разделе 3, основную часть осадка составляют ПУ, методом высокотемпературной хроматографии в нефтях исследован состав н-алканов. Для образца нефти Верхне-салатского месторождения характерно полимодальное распределение ПУ с тремя ярко выраженными максимумами,

приходящимися на C_{17} , C_{29} и C_{50} (рис. 4). Молекулярно-массовые распределения нефтей Арчинского и Фестивального месторождений имеют мономодальный характер с максимумами в области C_{11} - C_{13} . Нефть характеризуется высоким содержанием углеводородов C_{16} - C_{40} – 58,5 % отн. и C_{41} - C_{62} . – 22,3 % отн.



Рисунок 4 – ММР н-алканов нефтей

В нефти Верхне-салатского месторождения суммарное содержание низкомолекулярных н-алканов C_8 - C_{16} в 2 раза ниже, а высокомолекулярных ПУ C_{41} - C_{70} в 8 раз выше, чем в нефтях Арчинского и Фестивального месторождений (табл. 11). По результатам ГЖХ и группового анализа, установлено, что исследуемые нефти отличаются содержанием низко- и

высокомолекулярных парафиновых углеводородов, смолистоасфальтеновых веществ, которые принимают непосредственное участие в процессе осадкообразования: чем больше в нефти парафина и САВ, тем прочнее будет образовавшийся нефтяной осадок.

Таблица 11 – Состав парафиновых углеводородов нефтей

Нефть	Содержание н-алканов, % мас.			$\Sigma C_8-C_{16}/$ $\Sigma C_{17}-C_{70}$	$\Sigma C_{17}-C_{69}/$ $\Sigma C_{18}-C_{70}$
	ΣC_8-C_{16}	$\Sigma C_{17}-C_{40}$	$\Sigma C_{41}-C_{70}$		
Верхне-салатская	20,1	57,3	22,3	0,4	0,9
Арчинская	45,3	52,2	2,8	0,9	1,0
Фестивальная	41,4	57,1	1,9	0,7	0,9

С целью выяснения влияния парафиновых углеводородов и смолистоасфальтеновых веществ на особенности образования нефтяных отложений и их структурно реологические свойства исследования проводили при различных температурах нефти и “холодного” стержня.

Формирование отложений из высокопарафинистых нефтей начинается при температуре нефти $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при температуре “холодного” стержня $40 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и составляет десятые доли процента (рис.5). При $T_n/T_{ст} 30/15^{\circ}\text{C}$ происходит максимальное образование АСПО в нефти Верхне-Салатского месторождения в количестве 6,5 % мас.. При аналогичных условиях ($30/15^{\circ}\text{C}$) в нефти Арчинско-

го месторождения содержание осадка выше в 3 раза (19,6 % мас., рис.5), а в нефти Фестивального месторождения - в 5 раз (31 % мас.). Такое различие в количестве АСПО связано не только с содержанием парафиновых УВ, но и с количеством САВ. В верхне-салатской нефти в отличие от двух других нефтей смолы, присутствующие в небольшой концентрации 1,4 % мас., выполняют ингибирующую функцию.

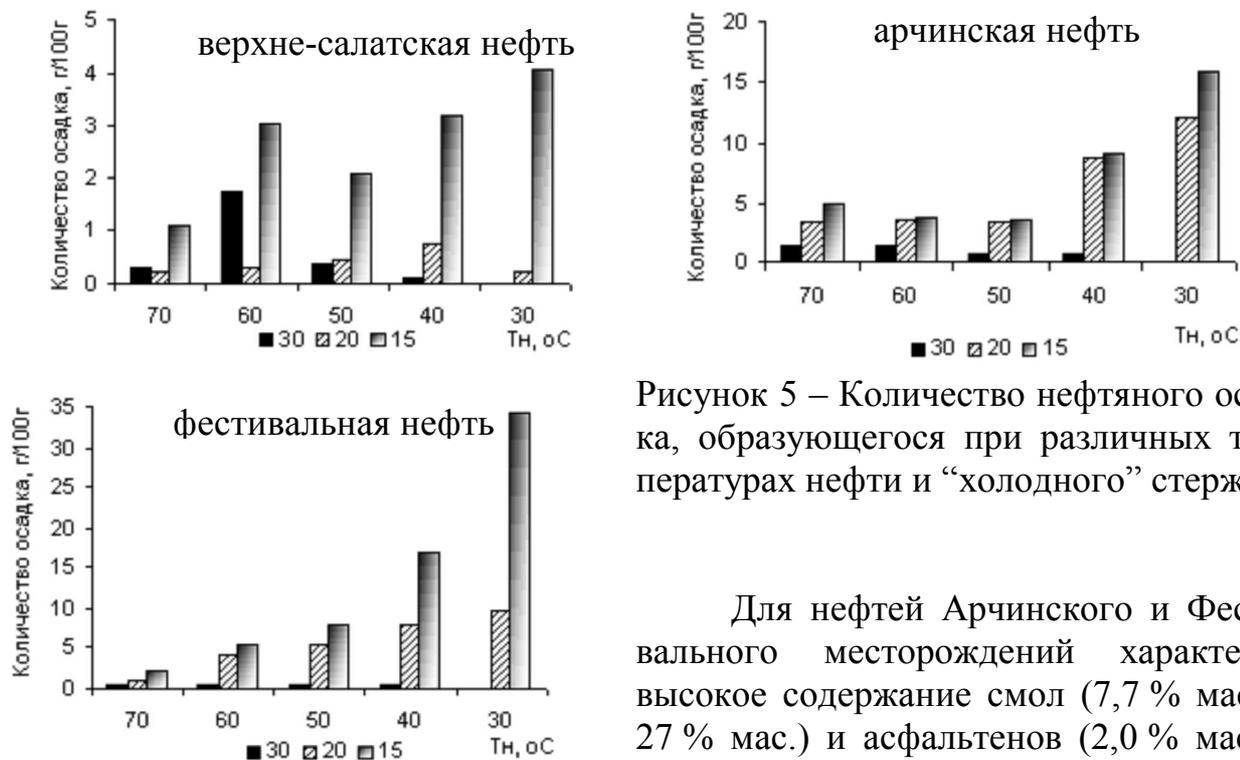
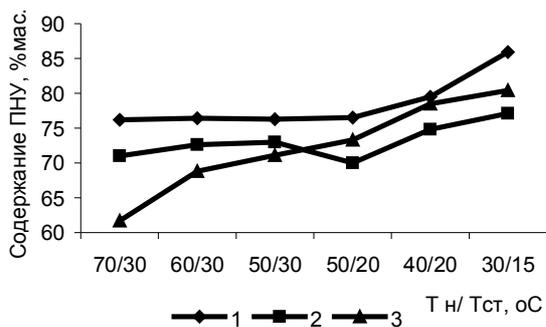


Рисунок 5 – Количество нефтяного осадка, образующегося при различных температурах нефти и “холодного” стержня

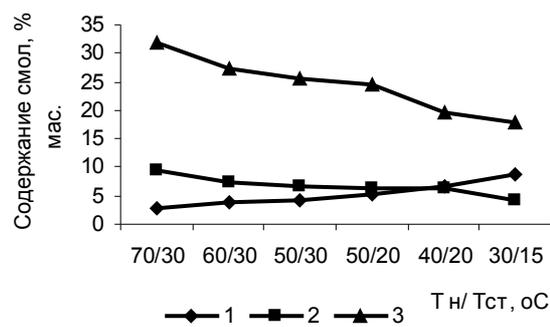
Для нефтей Арчинского и Фестивального месторождений характерно высокое содержание смол (7,7 % мас. и 27 % мас.) и асфальтенов (2,0 % мас. и 2,1 % мас.), которые, образуя крупные

ассоциаты, отделяются от нефтяной системы и переходят в новую фазу, то есть в нефтяной осадок. Интенсивное образование нефтяных отложений во всех нефтях зафиксировано при температурах фазовых переходов парафина (40-30 °C). Такое различие в формировании осадков из нефтей с одинаковым содержанием ПУ и из нефти (фестивальной), содержащей в 2 раза больше ПУ, связано, очевидно, с индивидуальным составом n-алканов и содержанием смол и асфальтенов.

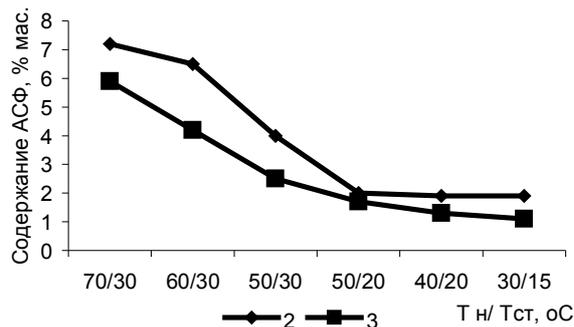
О роли САВ в образовании АСПО можно судить по групповому составу осадков (рис.6). Анализ группового состава осадков из трех нефтей показал, что все они на 60 - 85 % мас. представлены парафино-нафтеновыми углеводородами (ПНУ). С понижением температуры нефти и “холодного” стержня в составе полученных осадков отмечено постепенное увеличение содержания ПНУ. По мере уменьшения температуры верхне-салатской нефти с 70 °C до 50 °C в составе АСПО происходит постепенное увеличение количества смол с 2,7 до 4,2 % мас. (рис. 6 б). В осадках, выделенных при температуре “холодного” стержня 20 и 15 °C и температурах нефти 50-30 °C, так же наблюдается тенденция увеличения содержания смол. Такая закономерность объясняется тем, что в отсутствии асфальтенов смолы легко адсорбируются на образующихся кристаллах парафинов и попадают в осадок.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 6 – Содержание в осадках нефтей: 1 - верхне-салатской, 2 - арчинской и 3 - фестивальной (а) ПНУ, (б) смол и (в) асфальтенов при различных T_n и $T_{ст}$

Изменения количества смол и асфальтенов в осадках из арчинской и фестивальной нефтей с понижением температуры имеют одинаковый характер: содержание смол в АСПО из арчинской нефти, содержащей 7,7 % смол и 2,0 % асфальтенов, снижается на 40 %, в фестивальной - 27 % смол и 2,1 % асфальтенов снижается на 30 % (рис. 6 б, в). Содержание асфальтенов в АСПО, образованных в температурной области 70 - 30° С, резко снижается от 7,2 до 1,9 % мас. в арчинской нефти и от 5,9 до 1,1 % мас. в фестивальной нефти.

Приведенные результаты свидетельствуют, что молекулярные процессы фазовых превращений в температурном интервале осадкообразования связаны с асфальтенами и смолами. Для образования ассоциатов необходим стабилизирующий агент, роль которого выполняют смолы, создающие оболочку вокруг асфальтенового ядра. Понижение температуры нефти приводит к образованию ассоциатов меньших размеров, обеспечивая им большую устойчивость. При отсутствии в нефти асфальтенов, как в примере с верхне-салатской, наблюдалась обратная картина – увеличение количества смол в осадках при понижении температуры нефти и “холодного” стержня. В отсутствии асфальтенов смолы в концентрации 1,4 % мас. выполняют роль ингибиторов осадкообразования. С понижением температуры частицы дисперсной фазы из парафиновых углеводородов и смол из-за увеличения их размера теряют устойчивость и попадают в осадок.

Методом высокотемпературной ГЖХ установлено, что в составе нефтяных осадков присутствуют низкомолекулярные n-алканы C_8-C_{16} , максимальное их количество выделяется с твердой фазой при температурах 30/15°С (табл. 12). С повышением T_n и $T_{ст}$ в составе АСПО увеличивается содержание твердых па-

рафинов ряда C_{17} - C_{70} , а также доля в них высокомолекулярных n-алканов с числом атомов углерода C_{41} - C_{70} .

Таблица 12 – Содержание n-алканов в осадках

Осадки при T_H/T_{CT}	Содержание n-алканов, % мас.		
	ΣC_8-C_{16}	$\Sigma C_{17}-C_{40}$	$\Sigma C_{41}-C_{70}$
верхне-салатская нефть			
30/15	7,3	30,4	0,2
50/20	1,5	41,3	3,0
70/30	3,1	34,2	16,4
арчинская нефть			
30/15	10,0	11,5	0,2
50/20	9,0	12,5	0,5
70/30	2,9	14,3	0,7
фестивальная нефть			
30/15	2,0	37,9	0,3
50/20	1,1	39,3	0,9
70/30	0,4	78,5	4,6

Из результатов анализа реологических свойств АСПО следует, что при снижении температуры нефти и температуры “холодного” стержня и уменьшении разницы между ними в нефтяных осадках формируются менее прочные структуры (табл.13).

Таблица 13 – Влияние T_H и T_{CT} на структурно-реологические свойства осадков

Образцы осадков	Эффективная вязкость, мПа·с	Предельное напряжение сдвига, 10^{-1} Па
верхне-салатская нефть		
30/15	28,0	20,0
50/20	39,6	21,3
70/30	54,6	25,6
фестивальная нефть		
30/15	106,6	37,6
50/20	118,3	40,0
70/30	476,6	140,0

Таким образом, было показано, что при понижении температуры нефти и “холодного” стержня до температур близких к температурам застывания нефтей, изменяется состав и ММР n-алканов в нефтяных осадках за счет выделения низкомолекулярных парафиновых углеводородов, так же увеличивается общее содержание парафинов в осадках и снижается доля смолисто-асфальтовых веществ. Реологические свойства осадков определяются содержанием в них низко- и высокомолекулярных парафиновых углеводородов, типа их кристаллизации и САВ. Максимальной вязкостью характеризуются осадки, выделенные при градиенте температур 70/30 °С с повышенным содержанием высокомолекулярных парафиновых углеводородов C_{41} - C_{70} , смол и асфальтенов.

В пятом разделе изучено влияние присадок различного действия на образование асфальтосмолопарафиновых отложений из нефтяных систем.

Выбранные нами высокоэффективные присадки содержат активные функциональные группы и фрагменты (сложноэфирные, азотсодержащие, оксиалкилированные), вводили в нефтяные системы в концентрациях 0,03-0,075 % мас. В работе осуществлена модификация присадки НХТ-И, разработанной в Институте химии нефти СО РАН совместно с ООО НПКФ «Нефте-

химтехнологии» г. Кемерово. Первоначально основными компонентами присадки являлись экстракт фенольной очистки, триэтаноламин, едкий калий, вода и талловое маслом растворенные в керосине. Обладая высокой ингибирующей способностью, НХТ-И имела существенный недостаток, заключающийся в низкой ее стабильности. Нами предложено использовать в качестве растворителя нефть, в которую вводится присадка. При этом ингибирующие свойства НХТ-И сохраняются в течение 12 месяцев. Возможно, за счет высокомолекулярных ПАВ, присутствующих в нефтях, которые оказывают на вводимую присадку стабилизирующее действие.

Для того, чтобы исключить влияние САВ на эффективность присадок, ингибирующую способность присадок оценивали на модельной системе (раздел 3). Все присадки уже при минимальной концентрации (0,03 % мас.) в разной степени проявляют ингибирующий эффект (табл. 14). Максимальное снижение количества осадка (на 90 %) отмечено при добавлении 0,03 % мас. присадки НХТ-И. Реагенты СНПХ-2005 и Flexoil при данной концентрации малоэффективны, при увеличении до 0,05 % мас. их ингибирующая способность возрастает до 70-80 %.

Таблица 14 – Изменение количества осадка с добавлением в модельную систему синтетических присадок

Концентрация присадки, %мас.	Количество АСПО, г/100 г	I, мас. %
Исходная нефть	14,5	-
НХТ-И	0,03	92
	0,05	57
	0,075	41
ТюмИИ	0,03	41
	0,05	82
	0,075	92
СНПХ-200	0,03	24
	0,05	77
	0,075	48
Flexoil	0,03	22
	0,05	78
	0,075	41

Эффективность присадки НХТ-И объясняется её двойным действием: 1-е – как ингибитор она работает в объеме МС, блокируя рост кристаллов ПУ, 2-е – как моющая присадка – на поверхности раздела фаз МС – металлическая поверхность. При этом присадка образует на стержне монослой защитной пленки, препятствующей адсорбции парафина.

ММР н-алканов в осадках для всех образцов является бимодальным

(рис.7). Максимум ММР н-алканов в исходном осадке приходится на УВ с числом атомов углерода 28. При добавлении в МС присадок на кривых ММР наблюдается смещение максимумов в область меньших молекулярных масс C₈-C₁₆ и C₁₇-C₄₀.

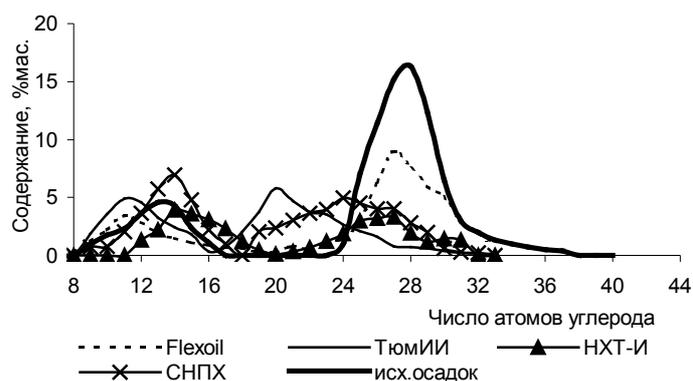


Рисунок 7 – ММР н-алканов в осадках, при $T_{мс}/T_{ст}$ 30/15 °С с присадками 0,03 % мас.

максимальное снижение происходит в осадке, полученном из МС с присадкой НХТ-И 0,03 % мас..

Таблица 15 – Содержание н-алканов в осадках, выделенных из МС с добавлением 0,03 % мас. присадок

Образцы осадков	Содержание н-алканов, % мас.	
	ΣC_8-C_{16}	$\Sigma C_{17}-C_{40}$
Исходный осадок	10,1	68,1
МС + СНПХ-2005	26,8	39,2
МС + ТюмИИ	22,8	33,4
МС + НХТ-И	14,1	23,5
МС + Flexoil	15,3	48,4

Для оценки действия ингибиторов, был проведен ряд исследований на высокопарафинистых нефтях с различным содержанием смол и асфальтенов. Ингибирующая способность присадки НХТ-И высока как в модельной системе, так и в нефтях: количество осадка в нефтях Верхне-

салатского и Фестивального месторождений уменьшается в 2 раза.

При добавлении НХТ-И в нефть Арчинского месторождения, характеризующуюся средним содержанием САВ (9,7 % мас.), наблюдается наибольшее снижение количества осадка (в 20 раз) (табл. 16).

Таблица 16 – Изменение количества осадка нефти Арчинского месторождения при добавлении присадок

Концентрация присадки, % мас.	Количество АСПО, г/100 г	I, мас. %
Исходная нефть	19,6	-
Нефть + НХТ-И 0,03	0,7	96
	2,2	88
Нефть + СНПХ-2005 0,03	12,3	37
	14,0	29
Нефть + Flexoil 0,03	2,9	85
	5,0	75

На примере нефти Фестивального месторождения показано, что ММР ПУ осадка исходной нефти имеет мономодальное распределение с максимумом, приходя-

щимся на C_{23} (рис. 8). При добавлении в нефть присадки НХТ-И в составе осадка происходит сдвиг максимума в ММР на 6 единиц в сторону более низких молекулярных масс.

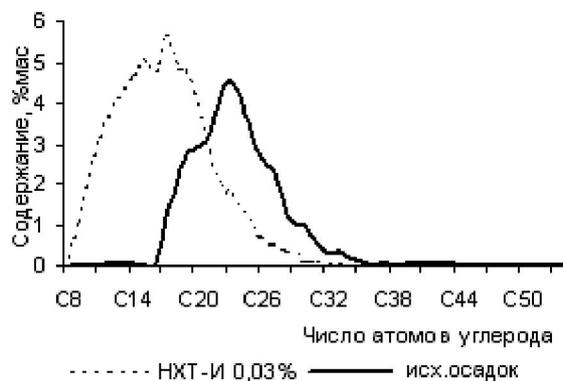


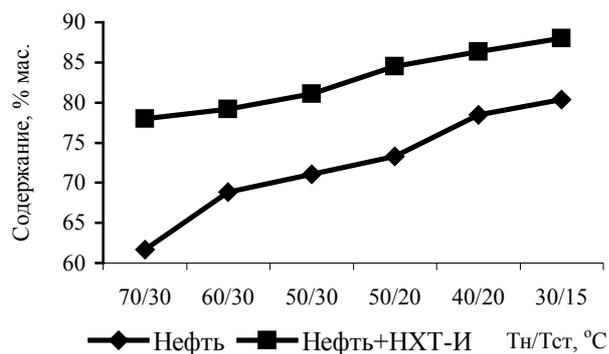
Рисунок 8 – ММР n-алканов в исходном осадке фестивальной нефти и с добавлением присадки НХТ-И

Таблица 17 – Влияние присадки НХТ-И на состав ПУ осадка нефти Фестивального месторождения

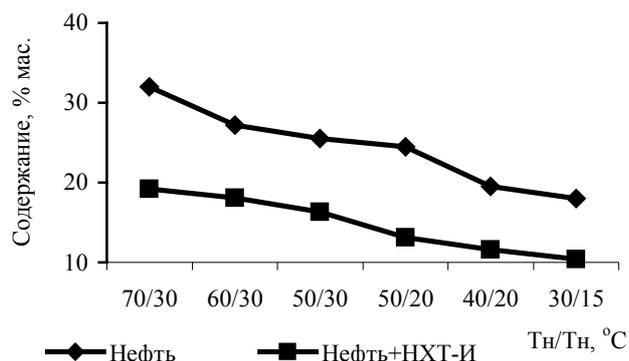
Образец	Суммарное содержание, % мас.		
	C_8-C_{16}	$C_{17}-C_{40}$	$C_{41}-C_{70}$
Исх. осадок	2,0	37,9	0,3
Нефть+НХТ-И	29,6	30,2	0,03

Установлено, что в составе нефтяного осадка фестивальной нефти с присадкой снижается содержание n-алканов $C_{17}-C_{40}$, и $C_{41}-C_{70}$ и возрастает в 15 раз доля низкомолекулярных ПУ C_8-C_{16} .

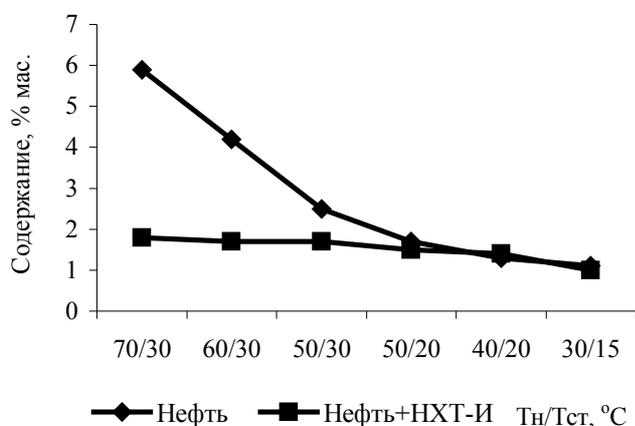
Изучено влияние присадки НХТ-И на содержание смол и асфальтенов в нефтяных осадках, полученных при различных температурах нефти (от 70 до 30 °С) и “холодного” стержня (от 30 до 15 °С) (рис.9).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 9 – Изменение содержания (а) ПУ, (б) смол и (в) асфальтенов в осадках нефти Фестивального месторождения при добавлении НХТ-И 0,03 % мас.

При понижением T_n и $T_{ст}$ в групповом составе осадков с добавление присадки НХТ-И увеличивается содержание парафинафтоновых углеводородов, снижается содержание смол и асфальтенов.

Такая зависимость объясняется тем, что помимо ПУ, в образовании АСПО непосредственное участие принимают именно асфальтены, которые

проявляют высокую склонность к ассоциации, то есть к слиянию отдельных частиц в более крупные, вплоть до их отделения от среды в новую фазу. Смолы попадают в АСПО в виде ассоциатов с асфальтенами. Под действием присадки НХТ-И в нефти происходит не только блокировка роста кристаллов парафина, но и замедляется ассоциация асфальтенов, то есть не образуются крупные ассоциаты и часть асфальтенов не попадает в осадок, а остается в нефтяной системе. Кроме того, происходит замедление процесса образования ассоциативных комплексов между смолами и асфальтенами, поэтому в осадке наблюдается снижение содержания САВ. Увеличение содержания ПУ происходит в результате понижения T_n и $T_{ст}$, но при этом в осадок попадают низкомолекулярные УВ, так как присадка НХТ-И препятствует образованию больших молекул.

Для исследования реологического поведения нефтяных осадков, были выбраны присадки, обладающие максимальными ингибирующими свойствами. Показано, что при добавлении в нефти 0,05 % мас. НХТ-И и Flexoil, можно значительно снизить вязкость на 50 - 80 % в интервале скоростей сдвига от 60 до 180 c^{-1} АСПО (рис. 13).

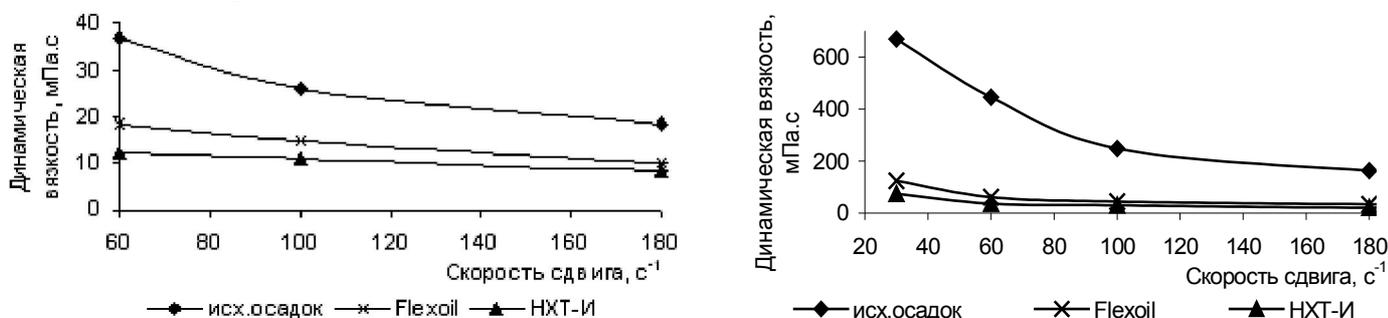


Рисунок 10 – Изменение динамической вязкости и напряжения сдвига нефтяных осадков с добавлением присадок 0,05 % мас.

Анализ микрофотографий АСПО показал, что наиболее видимые изменения структуры осадков с добавками присадок происходят в образцах, полученных из нефти Фестивального месторождения (рис. 11). Исходный осадок имеет “бугристую” структуру с отдельными сферическими образованиями, что свидетельствует о неравномерности процесса роста кристаллитов. При добавлении в нефть присадок происходят изменения в структуре осадков, например, образуются отдельные объемные структуры (Flexoil) или структура осадка становится аморфной (НХТ-И).



Рисунок 11 – Микрофотографии осадков с добавлением присадок (*480 раз)

Таким образом, было показано, что изменение температуры нефти / “холодного” стержня и присадок различного действия оказывают влияние на образование нефтяных осадков из высокопарафинистых нефтей с различным содержанием смол и асфальтенов, а так же на их групповой состав, содержание парафиновых углеводородов в осадках и структурно – реологические свойства. Установлено, что присадка НХТ-И является эффективным ингибитором АСПО при малых концентрациях её в нефтях. Кроме снижения количества нефтяных осадков, также при её добавлении в нефти, происходят значительные изменения в составе и свойствах самих осадков.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что понижение температуры нефтяной системы и металлической поверхности (“холодного” стержня) приводит к изменению содержания и молекулярно-массового распределения н-алканов в осадках, значительному уменьшению количества смол и асфальтенов. При увеличении в нефтяной системе содержания асфальтенов наблюдается повышение в осадке в 3-6 раз доли иммобилизованной дисперсионной среды.
2. Асфальтены и смолы из нефтей метаново-нафтенного типа в концентрации не выше 2 % мас. и их композиции являются ингибиторами парафиноотложений, обладающими модифицирующим действием. Добавки САВ в нефтяную систему снижают количество осадка на 30-70 % и температуру начала кристаллизации на 7-24 °С. Степень ингибирования парафиноотложений зависит от состава САВ: добавки гетерокомпонентов из метаново-нафтенной нефти в большей степени снижают количество осадка, чем САВ из нефти ароматического типа.
3. Добавки в нефтяную систему синтетических и композиционных присадок в концентрации 0,03-0,075 % мас. способствуют уменьшению в АСПО доли смол, асфальтенов, парафиновых углеводородов C_{17} - C_{40} и увеличению в 15 раз н-алканов C_8 - C_{16} . Изменения в составе нефтяных осадков оказывают влияние на характер кристаллизации парафиновых углеводородов, образующих аморфные структуры.
4. Введение в нефтяную систему как композиций из смол и асфальтенов, так и синтетических и композиционных присадок оказывают влияние на реологические свойства образующихся нефтяных осадков. Увеличение в их составе доли низкомолекулярных УВ и снижение количества САВ приводят к уменьшению в 3-7 раз значений вязкости и напряжения сдвига АСПО.
5. Установлено, что механизм действия присадки НХТ-И как ингибитора асфальтосмолопарафиновых отложений, заключается в блокировании роста кристаллов парафина не только в объеме нефтяной дисперсной системы, но и на поверхности раздела фаз нефтяная система – металлическая поверхность.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. Бешагина Е.В., Прозорова И.В., Лоскутова Ю.В. Влияние полимерных присадок на температуру застывания нефти // Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии: Материалы 3-й Всероссийской конференции молодых ученых. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. С. 274 - 277.
2. Бешагина Е.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Савиных Ю.В. Особенности состава и структуры нефтяных осадков // Химия нефти и газа: Материалы VI Международной конференции. Т.1. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. С. 294 - 297.
3. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В. Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно-активных веществ // Нефтегазовое дело. 2007. http://www.ogbus.ru/authors/Beshagina/Beshagina_1.pdf
4. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Прозорова И.В., Савиных Ю.В. Состав и свойства нефтяных осадков // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т.15. №6. С.653 - 658.
5. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Савиных Ю.В. Влияние смолисто-асфальтовых веществ на кристаллизацию нефтяных парафинов // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции. Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2007. С. 111 - 114.
6. Бешагина Е.В., Юдина Н.В. Влияние поверхностно-активных веществ на процесс кристаллизации парафина // Перспективы развития фундаментальных наук: труды V международной конференции студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. С.126 - 128.
7. Бешагина Е.В. Влияние смолистоасфальтовых веществ на осадкообразование // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. С.240 - 241.