

УДК С10Г75/04

DOI: 10.15372/ChUR2019169

Присадка многофункционального действия для парафинистых и высокопарафинистых нефтей

Е. А. САВРАСОВА, И. В. ПРОЗОРОВА, Н. В. ЮДИНА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: piv@ipc.tsc.ru*

(Поступила 04.04.19; после доработки 22.05.19)

Аннотация

Регулирование транспортных характеристик нефтей зачастую осуществляется с использованием депрессорных и ингибирующих присадок. Характерной особенностью новых разработок в области присадок к нефти является композиционный характер их состава (два или более компонентов активного вещества), что обуславливает многофункциональность их действия. Приведены результаты исследования влияния комплексной присадки на основе полиалкилакрилата (ПАА) и модифицированных путем нитрования нефтеполимерных смол (Н-НПС) на температуру застывания и вязкость парафинистых и высокопарафинистых нефтей Западной Сибири, а также на количество и состав образующихся в нефтях асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Установлено, что по сравнению с присадкой на основе ПАА в присутствии комплексной присадки наблюдается уменьшение количества АСПО (в среднем на 10 %), двукратное увеличение депрессии температуры застывания нефти и снижение ее динамической вязкости. Выявлено, что эффективность действия комплексной присадки зависит от способа получения Н-НПС. Лучшие результаты по всем показателям демонстрируют присадки, для которых Н-НПС синтезированы методами ионной и иницированной полимеризаций. При оценке поверхностной активности смолисто-асфальтеновых компонентов нефти и компонентов разработанных композиций показано, что среди исследованных образцов Н-НПС характеризуются наиболее низкими значениями поверхностного натяжения. Смолы исследуемых сортов нефти по величине поверхностного натяжения различаются незначительно. Среди всех компонентов асфальтены характеризуются наиболее высоким значением поверхностного натяжения. Предложена новая комплексная присадка на основе ПАА и модифицированных НПС, которая может быть использована для снижения температуры застывания и вязкости парафинистых и высокопарафинистых нефтей, а также количества образующихся в них АСПО.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, модификация нефтеполимерных смол, асфальтосмолопарафиновые отложения, полимерные присадки, смолисто-асфальтеновые компоненты

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время в объеме добываемого углеводородного сырья увеличилась доля тяжелых высокопарафинистых нефтей, процесс транспорта которых неразрывно связан с образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в трубопроводе, что приводит к уменьшению его пропускной способности, по-

вышению износа оборудования и росту стоимости транспортировки нефти [1]. В нефтедобывающих районах Западной Сибири данная проблема дополнительно осложняется низкотемпературными климатическими условиями. Это обуславливает необходимость подбора эффективных многофункциональных присадок, обладающих ингибирующим и депрессорным действием.

Создание присадок комплексного действия на основе высокомолекулярных полимеров в сочетании с низкомолекулярными соединениями с кислород- и азотсодержащими функциональными группами имеет актуальное значение [2]. В качестве низкомолекулярного компонента комплексных присадок (КП) особый интерес представляют нефтеполимерные смолы (НПС), синтезированные из жидких продуктов пиролиза. Известно, что такие остаточные продукты нефтепереработки, как гудрон, крекинг-остатки, инденкумаровая смола и др., обладают депрессорными свойствами. В частности, необходимо отметить работы [3, 4], в которых окисленная НПС, синтезированная из тяжелой смолы пиролиза (температура кипения выше 300 °С), положительно проявила себя в качестве присадки, снижающей температуру застывания нефти и нефтепродуктов. Следует добавить, что в условиях прогрессирующего импортозамещения НПС являются экономически выгодным вариантом для создания присадок, поскольку отличаются относительно простым способом синтеза и доступной стабильной отечественной сырьевой базой [5].

Исходя из вышеперечисленных факторов, цель данной работы – исследование влияния модифицированных НПС в составе КП на вязкостно-температурные характеристики парафинистых и высокопарафинистых нефтей и количество образующихся в них АСПО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве парафинистой нефти выбрана нефть Усть-Тегуского месторождения (УТ), а в качестве высокопарафинистых – нефти Фестивального (ФС) и Арчинского (АР) месторождений. Эти нефти отличаются по содержанию парафиновых и смолисто-асфальтеновых компонентов (САК), что заметно сказывается на их температуре застывания (табл. 1).

Температуру застывания T_z и динамическую вязкость η нефти определяли с помощью

измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) “Кристалл” (Россия). Количественную оценку процесса образования АСПО проводили методом “холодного стержня” [6]. Групповой состав образцов нефти определяли холодным способом Гольде и колоночно-адсорбционным способом на силикагеле АСК [7]. Поверхностное натяжение растворов исследуемых образцов в толуоле измеряли с помощью тензиометра Дю Нуи [8].

В качестве основного высокомолекулярного компонента КП был использован полиалкил-акрилат (ПАА, длина цепи $R = C_{16}-C_{20}$; среднечисловая молекулярная масса $M_n = 20\ 600$, среднемассовая молекулярная масса $M_w = 55\ 600$). В качестве низкомолекулярного компонента присадки выбраны НПС ароматической фракции C_9 жидких продуктов пиролиза, синтезированные иницированной, термической или ионной полимеризациями и модифицированные путем нитрования (N-НПС). Нефтеполимерные смолы, синтезированные термической (НПС_{терм}) и иницированной (НПС_{иниц}) полимеризациями, получены в ООО “Ангарская нефтехимическая компания”. Нефтеполимерная смола, синтезированная ионной полимеризацией (НПС_{ион}), получена по методике, описанной в работе [9].

Модификацию НПС осуществляли по стандартной методике, учитывая, что НПС фракции C_9 на 75 % состоит из стирольных звеньев и нитрованию подвергается каждое третье звено полимерной цепи [10]. Для нитрования использовали 50 % (по массе) раствор НПС в хлороформе; в качестве нитрующего агента применяли концентрированную HNO_3 , в концентрации 30 % от массы НПС. Процесс нитрования проводили при 70 °С в течение 3 ч. Растворитель и непрореагировавшие углеводороды выделяли из реакционной массы при пониженном давлении.

Согласно данным элементного анализа, для N-НПС характерно повышенное содержание азота и кислорода по сравнению с исходными образ-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исследуемых нефтей

Месторождение	Содержание, мас. %			Температура застывания, °С
	Масла (парафиновые углеводороды)	Смолы	Асфальтены	
АР	85.3 (7.0)	13.1	1.6	+6.5
ФС	82.0 (20.0)	15.9	2.1	+18.0
УТ	71.1 (4.5)	25.7	3.2	-5.0

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав НПС

Образец	Элементный состав, мас. %				
	С	Н	N	S	O
НПС _{иниц}	83.1	6.9	0.1	0.0	9.9
НПС _{терм}	83.5	7.7	0.1	0.0	8.7
НПС _{ион}	81.9	7.0	0.2	0.0	10.9
N-НПС _{иниц}	68.3	5.1	4.1	0.0	22.5
N-НПС _{терм}	68.1	4.5	3.8	0.0	23.6
N-НПС _{ион}	68.8	5.2	4.0	0.0	22.0

цами НПС. Это свидетельствует о том, что при нитровании также происходят процессы окисления (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Опытным путем определен следующий оптимальный состав КП, наиболее эффективно снижающий температуру застывания нефтяных дисперсных систем (НДС) и количество образующихся в них АСПО, мас. %: полиалкилакрилат (ПАА) 49.80, N-НПС 0.15, толуол 50.05.

При исследовании влияния композиции в концентрации 0.05 мас. % на вязкостно-температурные характеристики исследуемых нефтей показано (табл. 3), что количество осадка, полу-

ченного в присутствии КП, снижается в среднем на 10 % по сравнению с количеством осадка, отобраным из нефтей в присутствии только ПАА. Депрессия T_z образцов нефти Арчинского и Фестивального месторождений в присутствии КП составляет в среднем 8–14 °С, что больше в 2 раза по сравнению с депрессией T_z в присутствии ПАА. Кроме того, наблюдается снижение динамической вязкости нефтей (примерно в 1.3 раза). При использовании КП минимальный депрессорный и ингибирующий эффект отмечен для нефти Усть-Тегусского месторождения, которая характеризуется повышенным содержанием САК. Следует отметить, что лучшие результаты по всем показателям демонстрируют присадки, содержащие N-НПС_{иниц} или N-НПС_{ион}, в составе которых количество азота ≥ 4.0 мас. % (см. табл. 2).

Анализ состава осадков исследуемых нефтей, полученных в присутствии присадок различного состава, показал, что в случае N-НПС возрастает содержание асфальтенов и парафиновых углеводородов в составе осадка (табл. 4).

Вероятнее всего, эффективность влияния КП на вязкостно-температурные характеристики исследуемых парафинистых и высокопарафинистых нефтей обусловлена и свойствами их САК. В этой связи исследованы их поверхностные свойства.

ТАБЛИЦА 3

Значения структурно-реологических характеристик исследуемых нефтей в присутствии присадок различного состава

Нефтяные системы	T_z , °С	Степень ингибирования, %	η при 5 °С, мПа · с
<i>Арчинское (АР) месторождение</i>			
АР	+6.5	–	503
АР + ПАА	+0.3	50.1	210
То же + N-НПС _{иниц}	–7.9	73.7	198
То же + N-НПС _{терм}	–5.6	63.4	201
То же + N-НПС _{ион}	–8.5	76.7	200
<i>Фестивальное (ФС) месторождение</i>			
ФС	+18.0	–	703
ФС+ПАА	+8.3	60.7	356
То же + N-НПС _{иниц}	+0.1	72.4	325
То же + N-НПС _{терм}	+2.4	65.6	340
То же + N-НПС _{ион}	–0.5	78.0	310
<i>Усть-Тегусское (УТ) месторождение</i>			
УТ	–5.0	–	423
УТ + ПАА	–10.8	50.6	159
То же + N-НПС _{иниц}	–13.3	70.5	142
То же + N-НПС _{терм}	–11.4	64.4	154
То же + N-НПС _{ион}	–15.6	72.3	130

ТАБЛИЦА 4

Состав осадков исследуемых нефтей, полученных в присутствии присадок различного состава

Нефтяные системы, в которых получен осадок	Содержание фракции в осадке, мас. %		
	Масла (парафиновые углеводороды)	Смолы	Асфальтены
<i>Арчинского (АР) месторождение</i>			
АР	80.7 (9.2)	13.6	2.7
АР + ПАА	76.4 (11.0)	14.2	3.4
То же + N-НПС _{терм}	76.6 (13.4)	12.6	4.8
То же + N-НПС _{иниц}	76.2 (10.3)	11.6	3.2
То же + N-НПС _{ион}	75.8 (13.9)	11.9	3.3
<i>Фестивальное (ФС) месторождение</i>			
ФС	80.3 (22.9)	16.7	3.0
ФС + ПАА	78.9 (23.6)	17.2	3.9
То же + N-НПС _{иниц}	77.9 (24.0)	17.9	4.2
То же + N-НПС _{терм}	80.0 (23.2)	16.9	3.1
То же + N-НПС _{ион}	77.9 (24.3)	17.8	4.3
<i>Усть-Тегусское (УТ) месторождение</i>			
УТ	70.1 (7.5)	25.9	4.0
УТ + ПАА	70.9 (8.0)	24.8	4.3
То же + N-НПС _{иниц}	74.1 (8.7)	21.4	4.5
То же + N-НПС _{терм}	71.2 (7.8)	24.8	4.0
То же + N-НПС _{ион}	74.1 (9.1)	21.2	4.7

При оценке поверхностной активности САК нефтей и компонентов КП показано, что среди исследуемых образцов N-НПС характеризуются наиболее низкими значениями поверхностного натяжения (~26 мН/м); у смол исследуемых нефтей значения поверхностного натяжения отличаются друг от друга (меньше у смол нефти Арчинского месторождения); асфальтены среди всех компонентов имеют наибольшее значение поверхностного натяжения (40–45 мН/м). Таким образом, поверхностная активность молекул увеличивается в ряду N-НПС → ПАА → нефтяные смолы → асфальтены (табл. 5).

З. И. Сюняев с соавторами определили, что в условиях кристаллизации в НДС образуются сложные структурные единицы (ССЕ), ядра ко-

торых состоят из парафиновых углеводородов [10]. Такие ССЕ обладают избыточной поверхностной энергией, поэтому вокруг них образуются сольватные оболочки из парафиновых углеводородов и компонентов нефти.

Использование ингибирующих присадок, возможно, ослабляет межмолекулярные взаимодействия (ММВ) между компонентами сольватного слоя ССЕ и САК нефтяной системы [11]. В объеме нефтяной системы остаются ассоциативные комплексы, образованные за счет ММВ между сольватным слоем ССЕ и полярными группами полимеров присадки.

Обращает внимание прямая зависимость между значениями степени ингибирования предлагаемых присадок (см. табл. 3) и поверхностной

ТАБЛИЦА 5

Значения поверхностного натяжения САК нефтей Арчинского, Фестивального и Усть-Тегусского месторождений, N-НПС и ПАА

Образец	Поверхностное натяжение, мН/м	Образец	Поверхностное натяжение, мН/м
Смолы АР	30.5	N-НПС _{ион}	26.3
То же ФС	35.1	N-НПС _{иниц}	26.2
То же УТ	32.4	N-НПС _{терм}	27.1
Асфальтены АР	43.6	ПАА	31.2
То же ФС	45.4		
То же УТ	40.8		

активностью компонентов, входящих в состав присадки (см. табл. 5). Чем меньше значения поверхностного натяжения присадки, тем легче могут возникать ММВ с парафиновыми углеводородами НДС, удерживая *n*-алканы в объеме нефтяной системы.

Таким образом, используемые присадки должны характеризоваться меньшими значениями поверхностного натяжения, чем смолистые и асфальтеновые компоненты НДС, что позволит им образовывать более стабильные ассоциаты с сольватным слоем ССЕ нефтяной системы. Если учитывать тот факт, что асфальтены – самые полярные компоненты в нефтяной системе, то их поверхностное натяжение будет всегда больше ингибирующих присадок. Тогда можно предположить, что асфальтены не оказывают заметного влияния на эффективность действия ингибирующих присадок [12]. Значения поверхностного натяжения растворов смолистых компонентов и ингибиторов наиболее близки, поэтому максимальное влияние на эффективность действия ингибирующих присадок будут оказывать смолистые компоненты нефтяной системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно результатам исследования предложена новая комплексная присадка на основе ПАА и модифицированных НПС, которая может быть использована для снижения темпера-

туры застывания и вязкости парафинистых и высокопарафинистых нефтей, а также образующихся в них АСПО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Mohammed Al-Yaari. Paraffin wax deposition: mitigation & removal techniques // SPE 155412, Society of Petroleum Engineers Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium, Dhahran, Saudi Arabia, 14–16 March 2011.
- 2 Hafiz A. A., Khidr T. T. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2007. No. 56. P. 296.
- 3 Бондалетова А. В., Бондалетов В. Г., Сутягин В. М., Бондалетова Л. И., Ионова Е. И. // Ползунов. вестн. 2010. № 3. С. 139–143.
- 4 Копытов М. А., Получение темных нефтеполимерных смол и их использование в качестве депрессорных присадок в нефти: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2006.10 с.
- 5 Думский Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
- 6 Глуценко В. Н., Шипигузов Л. М., Юрпалов И. А. // Нефт. хоз-во. 2007. № 5. С. 84–88.
- 7 Абрютина Н. Н., Абушаева В. В., Арефьев О. А. Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 8 Осовская И. И., Демьянцева Е. Ю. Определение поверхностного натяжения методом отрыва кольца Дю Нуи: учебно-методическое пособие. СПб.: ВШТЭ СПб ГУПТД, 2016. 24 с.
- 9 Травень В. Ф. Органическая химия. Т. 1. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. 727 с.
- 10 Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
- 11 Мухамезьянов И. З. Структурная организация макромолекулярных ассоциатов в нефтяных сферах. М.: Наука, 2003. 156 с.
- 12 Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А., Валиев Д. З. // Нефт. хоз-во. 2013. № 2. С. 2–4.