

УДК 622.276.72

Влияние ингибирующей присадки на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений в высокопарафинистой нефти

И. В. ПРОЗОРОВА, Г. И. ВОЛКОВА, Е. В. КИРБИЖЕКОВА, Н. В. ЮДИНА, Т. В. ПЕТРЕНКО, Т. Л. НИКОЛАЕВА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021(Россия)**E-mail: piv@ipc.tsc.ru*

(Поступила 24.11.11; после доработки 11.04.12)

Аннотация

Изучено влияние ингибирующей присадки на кинетику осадкообразования высокопарафинистой нефти. Показано, что максимальная скорость осадкообразования приходится на первые минуты процесса. Ингибирующая присадка способствует значительному снижению скорости осадкообразования в нефти за счет удерживания в объеме твердых парафиновых углеводородов. Исследовано влияние ингибирующей присадки на групповой состав осадков и состав парафиновых углеводородов.

Ключевые слова: нефть, асфальтосмолопарафиновые отложения, парафиновые углеводороды, ингибирующая присадка

ВВЕДЕНИЕ

Нефти многих месторождений, вступающих в разработку на территории России, характеризуются повышенным содержанием парафиновых и смолисто-асфальтеновых компонентов. Добыча и транспортировка парафинистых и высокопарафинистых нефтей обычно сопровождается выпадением асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), что создает определенные проблемы (снижение дебита скважин и эффективности работы насосных установок, уменьшение пропускной способности трубопроводов и т. п.) [1, 2].

Вследствие локального уменьшения температуры нефти в пристенном слое происходит снижение ее растворяющей способности по отношению к парафинам и адгезия их на поверхности труб. Механизм образования и накопления АСПО на поверхности оборудования состоит в возникновении и росте кристаллов парафиновых углеводородов (ПУ) не-

посредственно при механическом сцеплении с трещинами, неровностями поверхности и последующем зарождении и росте кристаллов на уже образовавшейся смолопарафиновой пленке [3].

Один из наиболее эффективных способов борьбы с парафиноотложением – введение химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих АСПО при добыче и транспортировке нефти [4]. В качестве таких реагентов используют ингибирующие присадки, которые при понижении температуры в момент формирования новой фазы сокристаллизуются с ПУ, придавая своими полярными группами гидрофильность кристаллам парафина и тем самым снижая адгезию твердой фазы на металлических поверхностях. Ингибирующие присадки поддерживают твердую фазу в мелкодисперсном состоянии [5, 6]. Установление механизма действия присадок – достаточно сложная задача, включающая в себя исследование механизма формирования

кристаллов *n*-алканов в многокомпонентной среде, кинетики и термодинамики кристаллизации ПУ, изменения диэлектрических и других физических свойств, межмолекулярных взаимодействий присадки с *n*-алканами и другими компонентами нефти и т. д.

Цель данной работы – исследование влияния ингибирующей присадки на кинетику процесса осадкообразования в высокопарафинистой нефти и состав АСПО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние ингибирующей присадки на основе поли(мет)акрилатов на кинетику осадкообразования изучена на примере нефти с температурой застывания 5 °С и содержанием ПУ и смолисто-асфальтеновых компонентов (САК), равным 6.6 и 8 % соответственно. Месторождение исследуемой нефти относится к васюганской свите Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции, средняя глубина залегания 3170 м; пластовая температура и температура на устье скважины составляют 85 и 20 °С соответственно.

Процесс образования АСПО моделировали на установке (рис. 1), основанной на методе “холодного стержня” [7]. Температуры нефти составляли 20–50 °С, осадкообразующей поверхности – 12 °С. Отбор АСПО осуществлялся через 5, 10, 20, 40 и 60 мин.

Массовую долю асфальтенов в нефтяном осадке определяли путем выделения асфальтенов “холодным” способом Гольде, смолис-

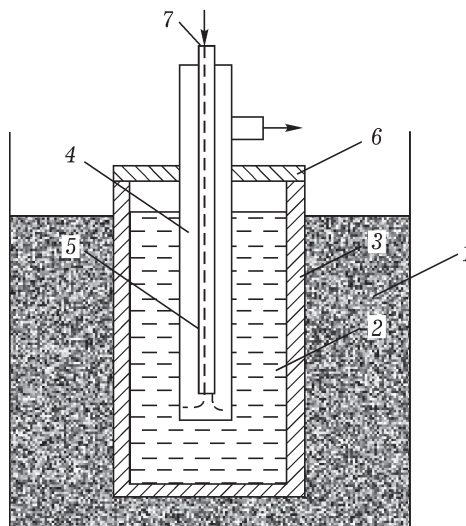


Рис. 1. Схема установки по определению количества нефтяного осадка в нефти методом “холодного стержня”: 1 – теплоноситель (H₂O), 2 – нефть, 3 – стакан металлический, 4 – стержень металлический, 5 – трубка металлическая, 6 – пробка корковая, 7 – хладагент (H₂O).

тых веществ – с помощью хроматографического (колоночно-адсорбционного) метода [8, 9].

Определение молекулярно-массового распределения *n*-алканов в АСПО проводили на газожидкостном хроматографе Perkin-Elmer SIGMA 2B. Электронные спектры исследуемых образцов получали с помощью ультрафиолетового спектрофотометра UVIKON 943.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по осадкообразованию исходной

ТАБЛИЦА 1

Осадкообразование нефти при различных температурах

Образцы	Температура образца, °С	Накопление осадка, мас. %, во времени, мин				
		5	10	20	40	60
Нефть	20	15.3	17.9	22.0	24.5	26.4
Нефть + присадка		7.6	8.6	9.4	9.6	9.6
Нефть	30	10.7	11.3	13.4	15.4	17.5
Нефть + присадка		8.2	8.8	9.6	10.6	10.8
Нефть	40	10.0	10.9	11.8	12.7	13.2
Нефть + присадка		9.8	10.3	10.8	11.2	11.8
Нефть	50	3.8	3.9	3.7	5.3	5.5
Нефть + присадка		3.0	3.5	3.3	4.0	5.1

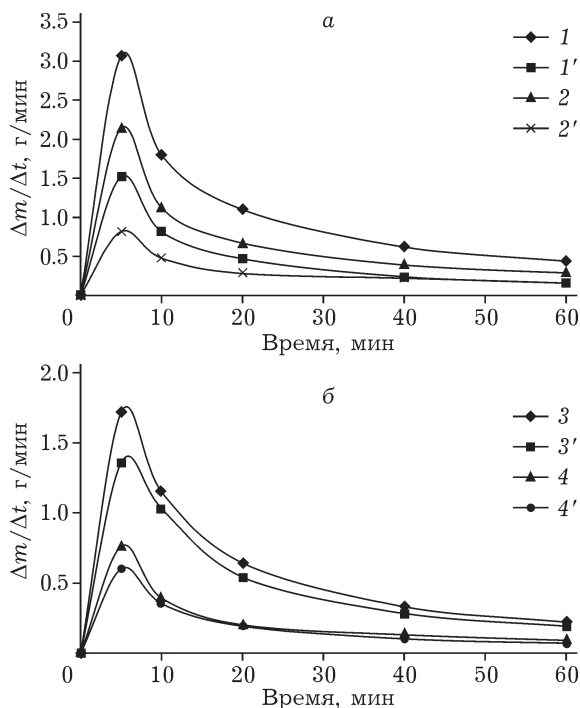


Рис. 2. Скорость образования АСПО в образцах исходной нефти (1–4) и нефти с присадкой (1'–4') при различных температурах, °С: 20 (1, 1'), 30 (2, 2'), 40 (3, 3'), 50 (4, 4').

нефти и нефти с ингибирующей присадкой при различных температурах. Осадкообразование исследуемой нефти начинается с 50 °С, максимальное количество АСПО образуется

при температуре 20 °С и составляет 26 мас. %. При введении 0.07 мас. % ингибирующей присадки наблюдается практически трехкратное снижение количества АСПО при данной температуре; ингибирующая способность составляет 60 %. Повышение температуры нефти до 40–50 °С сопровождается снижением ингибирующей активности присадки до 7–10 %.

По экспериментальным данным рассчитаны скорости осадкообразования в высокопарафинистой нефти при различных температурах (рис. 2). Скорость образования АСПО в значительной степени зависит от температуры нефти: увеличение температуры с 20 до 30 °С приводит к снижению скорости формирования нефтяного осадка в 1.5 раза, до 40 °С – в 2 раза, до 50 °С – в 4 раза.

Во всем исследуемом температурном интервале максимальная скорость осадкообразования приходится на первые 5 мин процесса. С увеличением продолжительности процесса скорость уменьшается в 3–5 раз в зависимости от температуры.

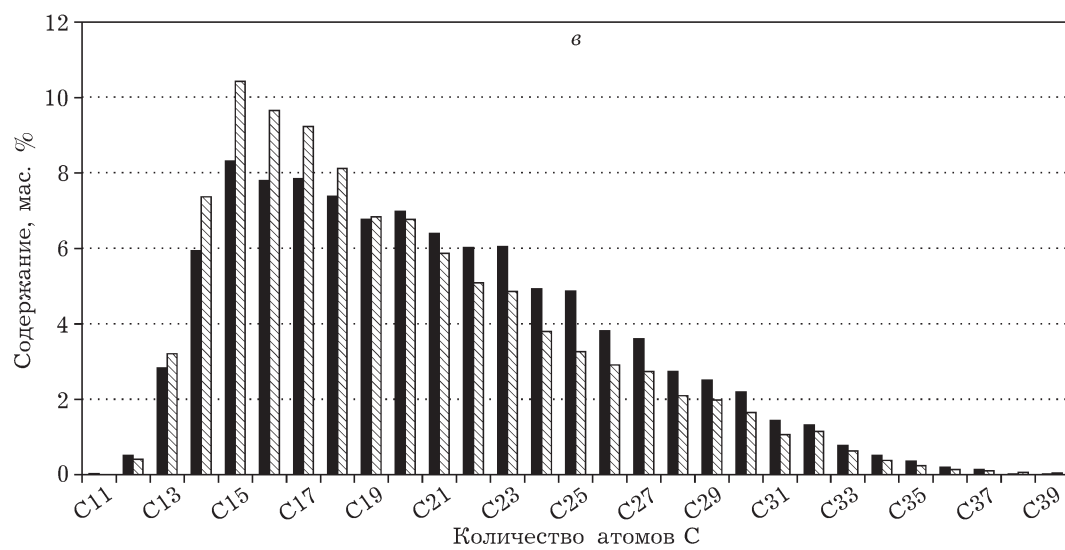
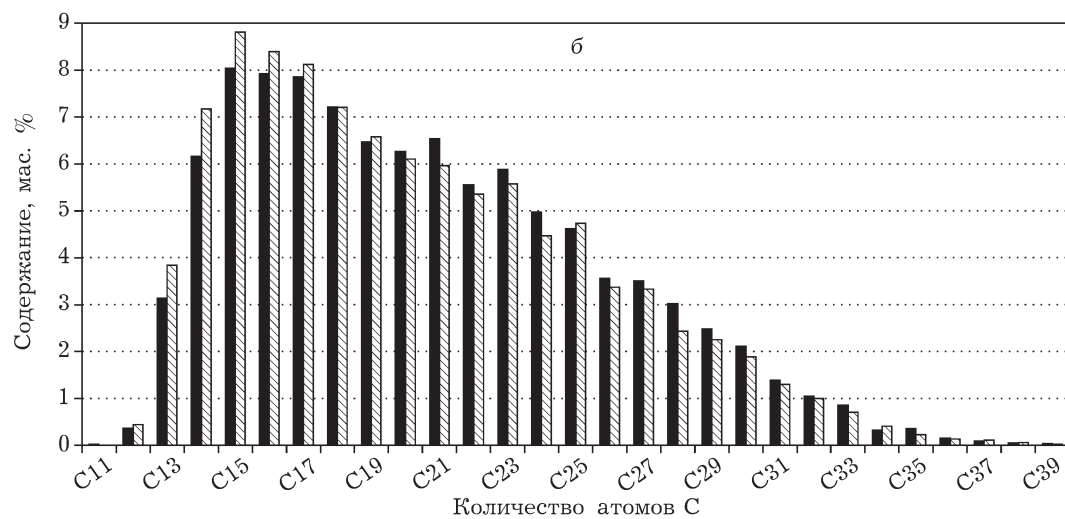
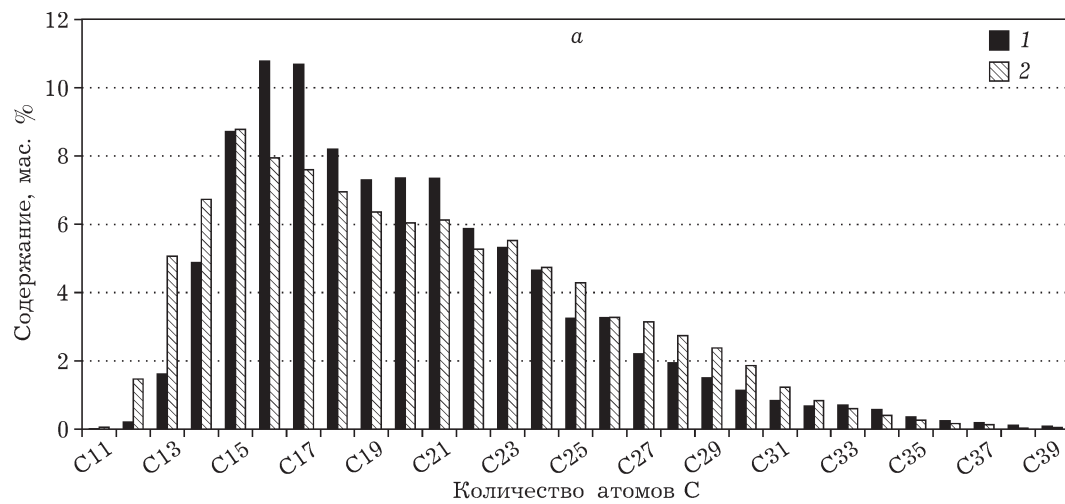
Использование ингибирующей присадки снижает скорость осадкообразования в нефти. При температурах 20–30 °С этот параметр уменьшается в среднем вдвое по сравнению с исходной нефтью. При температурах 40–

ТАБЛИЦА 2

Групповой состав осадков исходной нефти и нефти с присадкой, отобранных при 40 °С, в зависимости от времени осадкообразования

Образцы осадков	Время, мин	Массовая доля, %				ПУ/САК
		ШФУ (ПУ)	БС	СБС	Асф	
Нефть		84.5 (6.6)	2.4	4.0	1.6	0.83
Исходная нефть	5	65.67(35.6)	8.3	8.3	17.4	1.10
Нефть + присадка		67.8 (30.9)	7.7	7.7	16.7	0.96
Исходная нефть	10	67.6 (47.1)	4.4	8.6	18.7	1.50
Нефть + присадка		67.9 (40.6)	4.7	11.1	15.8	1.33
Исходная нефть	15	72.5 (47.7)	7.7	6.1	12.9	1.78
Нефть + присадка		68.1 (40.6)	8.8	9.3	10.7	1.41
Исходная нефть	30	74.7 (47.0)	7.3	7.1	10.0	1.76
Нефть + присадка		68.4 (43.0)	7.2	14.3	9.1	1.41
Исходная нефть	60	70.4 (51.0)	6.9	11.8	10.1	1.77
Нефть + присадка		73.7 (44.1)	6.4	8.1	11.6	1.71

Примечание. ШФУ – широкая фракция углеводородов; ПУ – парафиновые углеводороды; БС – бензолные смолы; СБС – спиртобензолные смолы; Асф – асфальтены; САК – смолисто-асфальтеновые компоненты.



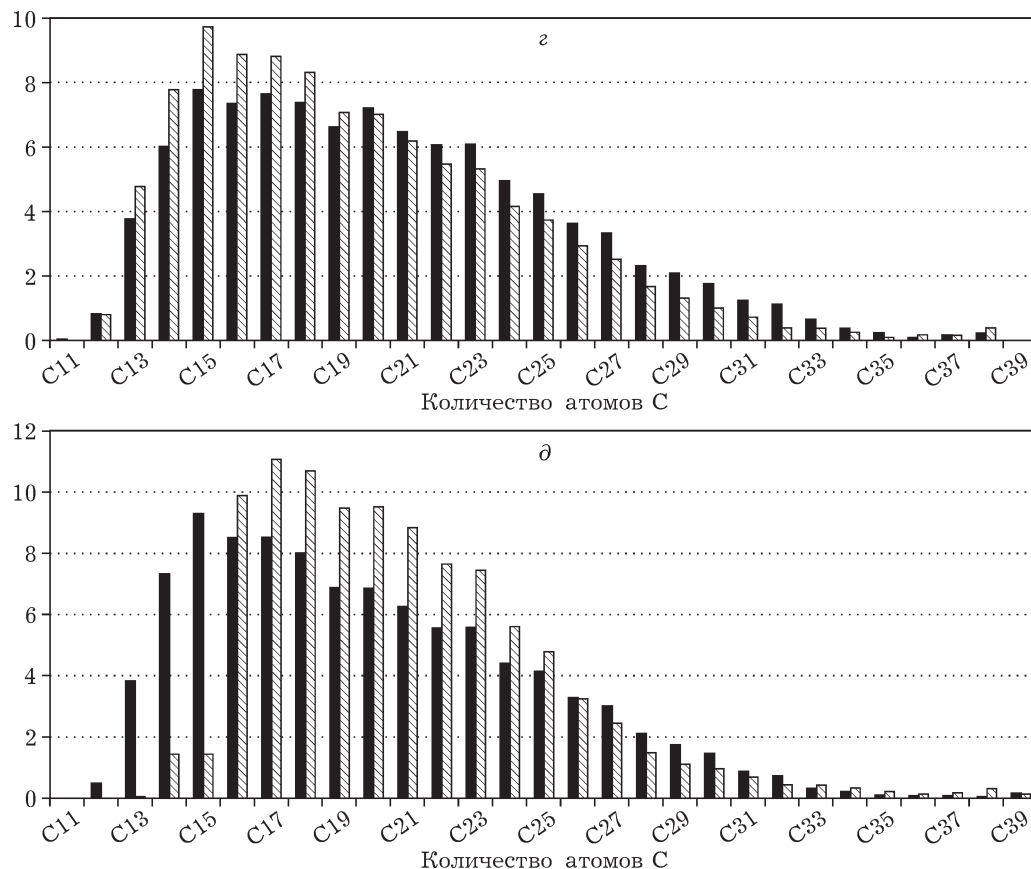


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение ПУ осадков исходной нефти (1) и нефти с присадкой (2), отобранных через 5 (а), 10 (б), 15 (в), 30 (г), 60 мин (д).

50 °С скорости осадкообразования исходной нефти и нефти с присадкой сопоставимы, поэтому использование присадки в данном случае нецелесообразно.

Для подбора наиболее эффективного метода предотвращения и/или борьбы с АСПО важна информация не только о кинетике осадкообразования, но и о групповом составе нефтяного осадка.

Групповой состав АСПО по мере накопления осадка изменяется (табл. 2). В осадках образцов исходной нефти в течение первых 5–10 мин наблюдается резкое увеличение содержания ПУ, а далее оно практически не изменяется, что согласуется с данными по скорости образования АСПО.

С течением времени в составе АСПО исходной нефти соотношение ПУ/САК возрастает с 1.1 до 1.77, что указывает на парафиновый тип осадка [10, 11] и основной вклад ПУ в процесс осадкообразования. Применение ингибирующей присадки позволило снизить

количество ПУ в составе АСПО на 4–7 % в зависимости от времени осадкообразования по сравнению с АСПО исходной нефти.

Состав осадков исходной нефти и нефти с присадкой различается по молекулярно-массовому распределению (ММР) *n*-алканов (рис. 3). Для образцов осадков исходной нефти, отобранных по истечении 30 мин, ММР ПУ практически не изменяется, однако отмечается некоторое увеличение доли низкомолекулярных *n*-алканов в осадке через 60 мин после начала эксперимента (табл. 3). Анализируя изменение состава ПУ во времени, можно предположить, что первоначально рост АСПО происходит за счет твердых *n*-алканов, а на конечном этапе осадок обогащается низкомолекулярными *n*-алканами. Полученные результаты согласуются с данными по групповому составу АСПО: осадки, отобранные в начале опыта (5–15 мин), характеризуются повышенным содержанием асфальтенов, которые удерживают твердые ПУ

ТАБЛИЦА 3

Состав ПУ осадков исходной нефти и нефти с присадкой в зависимости от времени осадкообразования

Образцы осадков	Время, мин	Массовая доля, %		
		$\Sigma C_{11}-C_{16}$	$\Sigma C_{17}-C_{39}$	$\Sigma C_{11}-C_{16}/\Sigma C_{17}-C_{39}$
Исходная нефть	5	26.2	73.8	0.36
Нефть + присадка	5	30.0	69.9	0.43
Исходная нефть	10	25.6	74.4	0.34
Нефть + присадка	10	30.7	69.3	0.44
Исходная нефть	15	25.4	76.8	0.33
Нефть + присадка	15	31.0	69.0	0.45
Исходная нефть	30	25.8	74.2	0.35
Нефть + присадка	30	31.9	68.1	0.47
Исходная нефть	60	29.5	70.5	0.42
Нефть + присадка	60	12.8	87.2	0.15

в АСПО (см. табл. 2). При снижении концентрации твердых углеводородов в составе осадков (30–60 мин) доля асфальтенов также уменьшается.

Кривые ММР *n*-алканов в осадках, выделенных из нефти с присадкой через 5–60 мин, имеют иной вид. В первые 5 мин наблюдается сдвиг максимума ММР в область меньших молекулярных масс (см. рис. 3, а), а затем максимум постепенно смещается в сторону более высокомолекулярных ПУ по сравнению с *n*-алканами осадков исходной нефти (см. рис. 3, в–д).

Как видно из данных табл. 3, добавление присадки приводит к увеличению concentra-

ции низкомолекулярных и уменьшению доли твердых *n*-алканов в составе АСПО, отобранных в течение 5–30 мин эксперимента, по сравнению с осадками исходной нефти. Вероятно, в течение этого времени ингибирующая присадка удерживает в объеме преимущественно твердые ПУ, поэтому их концентрация в осадках меньше по сравнению с таковой в АСПО исходной нефти [12]. Осадок нефти с присадкой, отобранный в течение 60 мин, отличается повышенным содержанием твердых углеводородов по сравнению с вышеописанными (5–30 мин). Такое различие в составах осадков связано, по-видимому, со

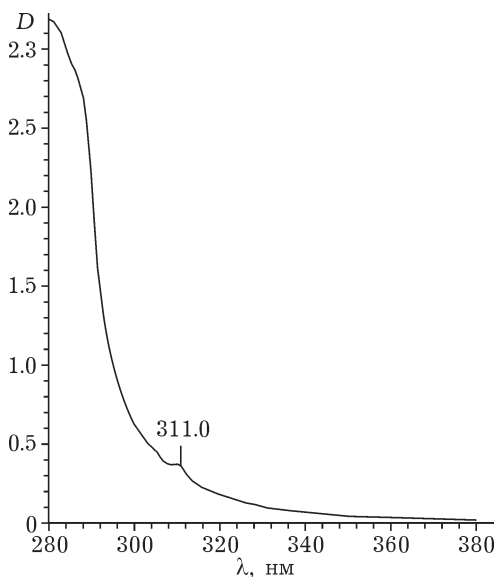


Рис. 4. УФ-спектр присадки.

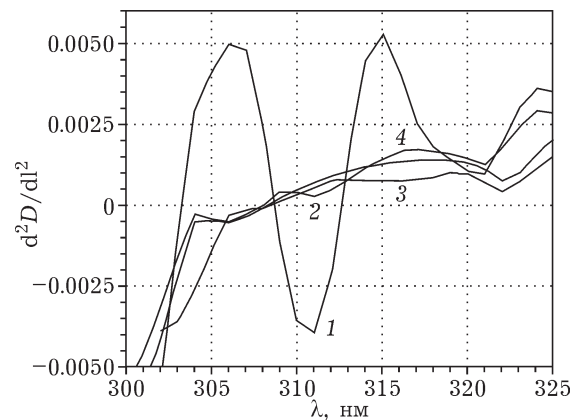


Рис. 5. Вторые производные спектров поглощения: 1 – присадка, 2 – осадок нефти с присадкой, отобранный через 60 мин, 3, 4 – осадки исходной нефти, отобранные через 30 и 60 мин соответственно.

снижением способности присадки удерживать твердые ПУ в объеме нефти и их совместным выпадением в осадок.

Наличие присадки в осадке, отобранном через 60 мин, зафиксировано на электронных спектрах (рис. 4). Электронный спектр ингибирующей присадки характеризуется поглощением в области 311 нм.

На рис. 5 представлены вторые производные спектров ингибирующей присадки, осадков исходной нефти и нефти с присадкой. С помощью метода вторых производных спектров можно получать информацию о местоположении полос поглощения, которая недоступна при использовании обычных спектров, неразрешимых из-за взаимного перекрывания и побочных поглощений [13].

Видно, что поглощение в области 311 нм, характерное для самой присадки, наблюдается только для осадка, полученного в ее присутствии в течение 60 мин. Для осадка, отобранного через 30 мин эксперимента из нефти с ингибирующей присадкой (см. рис. 5, кривая 3), экстремум в данной области поглощения не обнаружен, что указывает на отсутствие в его составе присадки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кинетика осадкообразования высокопарафинистой нефти. Установлено, что скорость образования АСПО в значительной степени зависит от температуры нефти. Увеличение температуры нефти приводит к снижению скорости осадкообразования. Максимальная скорость формирования АСПО приходится на первые минуты процесса во всем исследуемом температурном интервале. В осадках исходной нефти в течение первых 5–10 мин наблюдается резкое увеличение содержания ПУ, затем концентрация ПУ в осадке практически не изменяется. Показано, что первоначально рост АСПО происходит за счет

твердых *n*-алканов, а на конечном этапе осадок обогащается низкомолекулярными *n*-алканами.

Установлено, что использование ингибирующей присадки позволяет снизить скорость осадкообразования в нефти за счет удерживания в объеме твердых ПУ и приводит к изменению группового состава осадка. При температурах 20–30 °С скорость осадкообразования уменьшается в среднем вдвое по сравнению с исходной нефтью. При температурах 40–50 °С скорости осадкообразования исходной нефти и нефти с присадкой сопоставимы, поэтому использование присадки нецелесообразно.

Работа выполнена в рамках Госконтракта № 02.740.11.0645 от 29.03.2010 г. (ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Брагинский О. Б. Мировой нефтегазовый комплекс. М.: Наука, 2004. 605 с.
- 2 Персиянцев М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2000. 653 с.
- 3 Тронов В. П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969. 192 с.
- 4 Мастобаев Б. Н., Шаммазов А. М. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте. М.: Химия, 2002. 296 с.
- 5 Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам, маслам. М.: Химия, 1990. 236 с.
- 6 Глущенко В. Н., Шипигузов Л. М., Юрпалов И. А. // Нефть. хоз-во. 2007. № 5. С. 84–87.
- 7 Землянский Е. О., Гребнев А. Н., Гультияев С. В. Нефть и газ Западной Сибири: Материалы междунар. науч.-техн. конф. Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. Т. 1. С. 202–203.
- 8 Абрютин Н. Н., Абушаева В. В., Арефьев О. А. Современные методы исследования нефтей: Спр.-метод. пособие. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 9 Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. 888 с.
- 10 Ибрагимов Г. З., Сорокин В. А., Хисамутдинов Н. И. Химические реагенты для добычи нефти: Справочник рабочего. М.: Недра, 1986. 240 с.
- 11 Прозорова И. В., Серебренникова О. В., Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В., Стахина Л. Д., Николаева Т. Л. // Химия уст. разв. 2006. Т. 14, № 5. С. 473–477.
- 12 Агаев С. Г., Землянский Е. О., Гребнев А. Н., Халин А. Н. // Изв. вузов. Нефть и газ. 2009. № 1. С. 219–222.
- 13 Перфильев В. А., Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С. // ЖАХ. 1985. Т. 50, № 8. С. 1349–1363.