

УДК 622.276.8

DOI: 10.15372/ChUR2020232

Влияние ингибирующей присадки на структурные параметры смол и асфальтенов осадков водонефтяных эмульсий с различным содержанием воды

И. В. ПРОЗОРОВА, Н. А. НЕБОГИНА, Н. В. ЮДИНА

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

Аннотация

Исследованы изменения в составе и содержании парафиновых и смолисто-асфальтеновых компонентов в осадках водонефтяных эмульсий в присутствии ингибирующей присадки К-210. Показано, что ингибирующая способность присадки в водонефтяных эмульсиях выше по сравнению с нефтью. Присадка не только значительно снижает количество нефтяного осадка, но и влияет на состав образующихся асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) эмульсий. Установлено, что применение присадки снижает долю жидких *n*-алканов состава $\Sigma C_{10}-C_{15}$ и повышает количество смол в АСПО. Появление водной фазы в нефтяной дисперсной системе способствует значительному увеличению доли асфальтенов в составе осадков, при этом с ростом обводненности нефти монотонно снижается содержание асфальтеновых компонентов в составе АСПО. Расчет структурных параметров средней молекулы по основе данных 1H ЯМР-спектроскопии и сведений о молекулярных массах показал, что увеличение обводненности нефти приводит к концентрированию в составе ее осадков наиболее полярных, склонных к агрегации смолисто-асфальтеновых компонентов, о чем свидетельствует увеличение концентрации азота, серы, кислорода и фактора ароматичности. При использовании присадки состав осадков эмульсий характеризуется смолисто-асфальтеновыми компонентами с меньшей молекулярной массой и повышенным содержанием ароматических фрагментов, при этом содержание гетероатомных компонентов в составе средних молекул смол и асфальтенов снижается. Сделано предположение, что при взаимодействии присадки и парафиновых агрегатов в АСПО концентрируются менее полярные смолисто-асфальтеновые компоненты. Смолы и асфальтены с повышенным количеством гетероатомов остаются в объеме водонефтяной системы, обеспечивая ее стабильность.

Ключевые слова: смолы, асфальтены, присадка, водонефтяные эмульсии, асфальтосмолопарафиновые отложения

ВВЕДЕНИЕ

С увеличением числа разрабатываемых нефтяных месторождений с повышенным содержанием парафиновых углеводородов (ПУ) и высокой обводненностью значительно осложняются процессы добычи и транспорта водонефтяных эмульсий. Причина этого – повышенная вязкость и образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) эмульсий на поверхности нефтепромыслового оборудования [1–3]. Процесс парафинизации в первую очередь об-

условлен понижением температуры нефтесодержащих систем при движении по трубопроводам от забоя до устья скважины [4]. Состав АСПО может включать ПУ, смолы, асфальтены, воду, минеральные соли и механические примеси [5–8]. Присутствующие в нефти смолы и асфальтены в зависимости от структуры могут не только замедлять или предотвращать рост размеров зародышей кристаллов, но и взаимодействовать с *n*-алканами, способствуя сокристаллизации [9–13]. В работах [14–16] показано, что асфальтены с меньшим количеством

алифатических заместителей отличаются меньшей склонностью к формированию парафиноасфальтовых комплексов, препятствуя процессу нуклеации и росту кристаллической парафиновой сети.

В эмульсиях процесс образования АСПО осложнен присутствием глобул воды с адсорбированными на их поверхности асфальтенами, смолами, ПУ. Смолисто-асфальтовые компоненты образуют структурированные слои на каплях воды, обеспечивая тем самым высокую стабилизацию эмульсий. Стабильность эмульсий зависит не только от природы эмульгаторов, но и их количественного соотношения [17, 18].

Один из эффективных и широко применяемых методов, ингибирующих образование АСПО в парафинистых нефтях, – использование присадок. Основу таких присадок составляют синтетические полимеры различных классов [19–24]. Структура присадки представлена полярными компонентами (в виде акрилата, метакрилата, ацетата и др.) и углеводородной цепью, которая обеспечивает взаимодействие между присадкой и ПУ; полярный сегмент отвечает за изменение морфологии образующихся кристаллов. Эффективность существующих полимерных присадок заметно снижается в водонефтяных эмульсиях.

Цель данной работы – исследование влияния присадки на основе упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров на количество образующихся осадков в водонефтяных эмульсиях, содержание и состав природных эмульгаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила высокопарафинистая нефть Урманского (Н) месторождения. Содержание ПУ составляло 6.6 мас. %, смол – 13.5 мас. %, асфальтенов – 1.6 мас. %.

Искусственные эмульсии приготовлены путем смешения нефти и дистиллированной воды с помощью перемешивающего устройства ПЭ–0118 мощностью 150 Вт с частотой вращения лопасти 2000 мин^{-1} в течение 10 мин при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Эмульсии с содержанием дистиллированной воды от 5 до 20 мас. % устойчивы в течение 2 недель и не расслаиваются при нагревании до $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Количественную оценку процесса осадкообразования исходной нефти и водонефтяных эмульсий проводили с помощью установки, разработанной на основе метода “холодного стерж-

ня”. В ходе эксперимента анализируемую пробу в герметичном стакане термостатировали 1 ч при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Формирование осадка за счет градиента температур происходило на стальном стержне, охлаждаемом до $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для ингибирования АСПО в нефти и эмульсиях использовали присадку К-210 (П) на основе упорядоченного амфифильного азотсодержащего полимера. Методика синтеза и основные характеристики присадки К-210 приведены в [25].

Содержание асфальтенов в осадке эмульсий определяли при помощи “холодного” способа Гольде, масел и смолистых веществ – с помощью хроматографического (колоночно-адсорбционного) метода. Элементный состав смол и асфальтенов, выделенных из обезвоженных осадков, анализировали с использованием CHSN-анализатора Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия).

Структурно-групповой анализ (СГА) на основе данных ^1H ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и сведений о молекулярных массах позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами высокомолекулярных соединений нефти [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса осадкообразования нефти и водонефтяных эмульсий показало, что рост обводненности нефтяной дисперсной системы (НДС) приводит к значительному увеличению количества АСПО. На рис. 1 показаны влияния степени обводненности нефти и дейст-

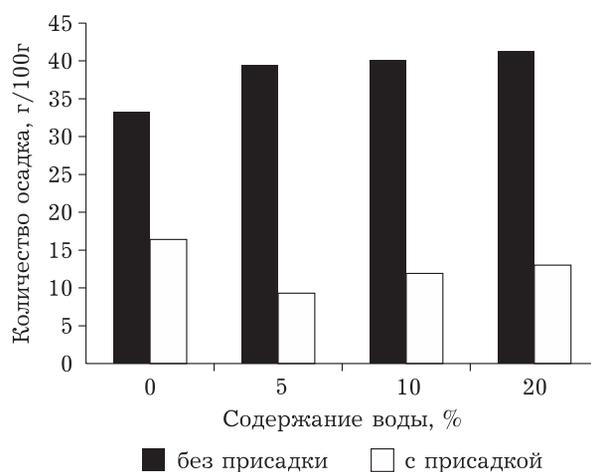


Рис. 1. Влияние ингибирующей присадки на количество осадка, образовавшегося в нефти и водонефтяных эмульсиях с различным содержанием воды.

ТАБЛИЦА 1

Содержание *n*-алканов в АСПО, образовавшихся в водонефтяных эмульсиях на основе урманской нефти в присутствии присадки (П)

Образец	Содержание, мас. %	
	$\Sigma C_{10}-C_{15}$	$\Sigma C_{16}-C_{40}$
Нефть	11.9	88.1
Осадок нефти	11.3	88.7
То же + П	10.2	89.8
Осадок 5 %* эмульсии	12.5	87.5
То же + П	9.8	90.2
Осадок 20 % эмульсии	17.2	82.8
То же + П	8.3	91.7

* Указано содержание воды в водонефтяной эмульсии.

вия присадки на количество образованного осадка. Так, количество осадка в эмульсиях возросло на 16–20 г по сравнению с количеством осадка, образовавшегося в исходной нефти. Введение присадки значительно снижает количество осадка в нефти и водонефтяных эмульсиях. Степень ингибирования в нефти составляет 64 %, в эмульсиях – 75–79 %.

На рис. 2 приведены данные по содержанию ПУ, смол и асфальтенов в АСПО эмульсий. В осадках эмульсий с увеличением содержания воды возрастает содержание ПУ. При введении присадки в составе осадков водонефтяных эмульсий доля ПУ снижается в среднем в 6 раз.

Увеличение содержания воды в водонефтяных эмульсиях сопровождается ростом (на 11–24 %) доли низкомолекулярных *n*-алканов состава $\Sigma C_{10}-C_{15}$ (табл. 1). Более высокомолекулярные ПУ состава $\Sigma C_{16}-C_{40}$ могут участвовать в формировании межфазных оболочек на глобулах воды, что приводит к снижению их доли в осадках с ростом обводненности эмульсий.

Присадки, предотвращающие процесс образования АСПО, взаимодействуют преимущественно с ПУ НДС, что сопровождается перераспределением *n*-алканов в составе осадков. Использование присадки приводит к снижению доли жидких ПУ ($\Sigma C_{10}-C_{15}$) в формирующихся АСПО.

С ростом содержания воды в водонефтяных эмульсиях доля смол в осадке незначительно снижается (см. рис. 2, б). Это может быть связано с тем, что смолы, будучи поверхностно-активными веществами, адсорбируются в межфазных пленках глобул воды. Введение присадки в эмульсии приводит к росту содержания смол в образованных осадках.

Содержание асфальтенов в АСПО, образованных в нефти с присадкой, выше, чем в слу-

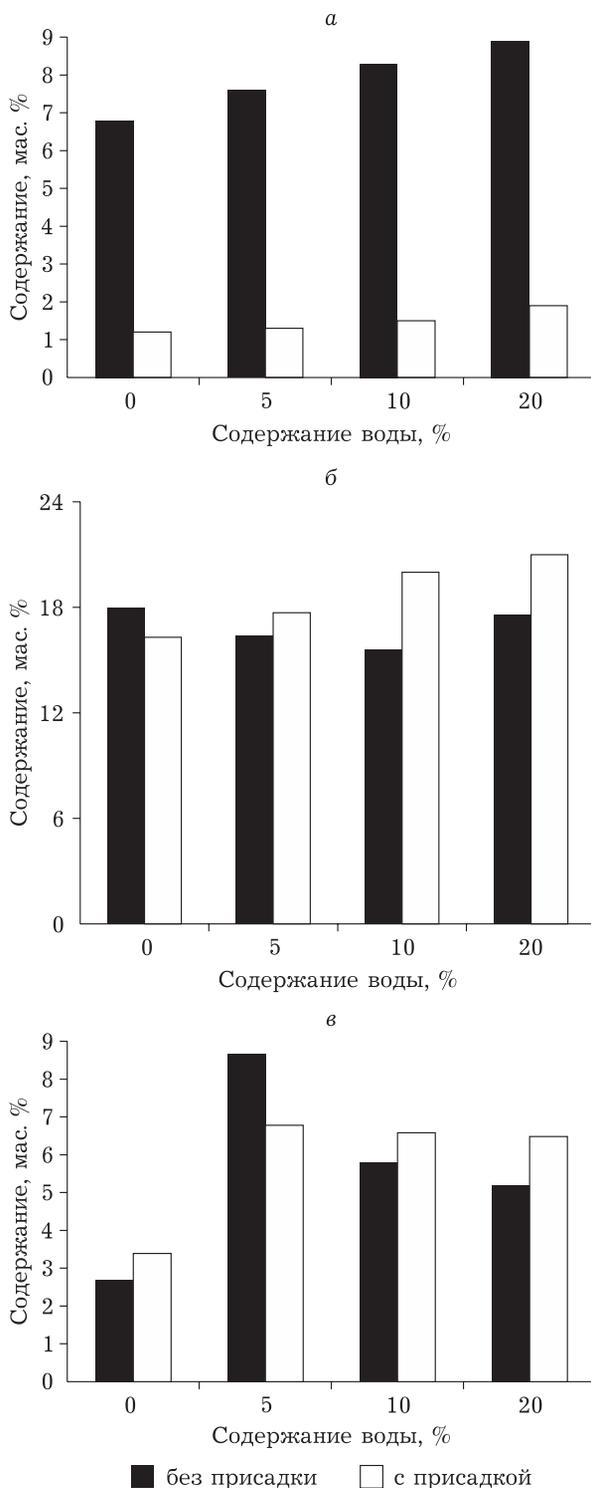


Рис. 2. Влияние ингибирующей присадки на содержание ПУ (а), смол (б) и асфальтенов (в) в осадках нефти и водонефтяных эмульсий с различным содержанием воды.

чае образца без присадки. Количество асфальтенов в осадке из 5 % эмульсии возрастает в 3 раза по сравнению с количеством осадка, образовавшегося в нефти (см. рис. 2, в). При даль-

ТАБЛИЦА 2

Влияние ингибирующей присадки (П) на структурные параметры смол, выделенных из нефти и осадков, образовавшихся в водонефтяных эмульсиях с различным содержанием воды

Показатель	Нефть	Осадок					
		Нефть		Эмульсия*			
		без присадки	с присадкой	5 %	5 % + П	20 %	20 % + П
ММ, а.е.м.	770	752	760	533	553	696	569
Число атомов в средней молекуле:							
C	51.8	52.3	52.3	36.9	38.1	47.9	39.0
H	71.8	76.0	71.3	53.0	55.2	71.2	58.1
N	0.29	0.15	0.16	0.31	0.13	0.44	0.13
S	0.49	0.44	0.49	0.31	0.36	0.40	0.36
O	2.18	2.23	2.33	2.61	1.70	3.15	1.79
Распределение атомов углерода, %:							
f_a	31.4	32.5	32.7	32.6	30.4	28.9	29.8
f_n	34.7	17.5	26.7	24.3	27.7	22.2	20.8
f_n	33.8	40.9	40.6	43.0	41.9	48.9	49.4
Число углеродных атомов разного вида в средней молекуле:							
C_a	16.3	17.0	17.1	12.0	11.6	13.8	11.6
C_n	18.0	9.2	14.0	9.0	10.5	10.6	8.1
C_n	17.5	26.1	21.2	15.9	15.9	23.4	19.3
C_α	7.2	7.2	6.0	6.7	5.8	6.3	5.5
C_γ	4.0	4.1	4.4	3.9	2.8	4.4	3.0
Протонодефицитность $Z = 2C-H$	31.8	28.7	33.2	20.7	20.9	24.6	19.9

Примечание. Здесь и в табл. 3: f_a , f_n , f_n – доли углеродных атомов в ароматических, парафиновых и насыщенных структурных фрагментах соответственно; C_a – углерод ароматический; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; C_n – углерод в алифатических заместителях; C_α – углерод в α -положении к циклическому кольцу; C_γ – углерод в терминальных метильных группах.

* Указано содержание воды в водонефтяной эмульсии.

нейшем повышении содержания воды в водонефтяных эмульсиях доля асфальтенов в осадках снижается.

Структурно-групповой анализ позволил определить изменения в составе смолисто-асфальтеновых компонентов осадков, образовавшихся в водонефтяных эмульсиях с различным содержанием воды, и оценить эффективность действия ингибирующей присадки. В табл. 2 показано влияние степени обводненности нефти и добавки ингибирующей присадки на молекулярную массу (ММ) и элементный состав смол. Присутствие водной фазы сопровождается существенным снижением ММ смол в осадках, образовавшихся в образцах как с присадкой, так и без нее.

Появление воды в нефтяной системе приводит к увеличению доли гетероатомных компонентов (кислорода, азота) в составе смол АСПО водонефтяных эмульсий. Возможно, более полярные смолы с повышенным содержанием ге-

тероатомных компонентов, способные к образованию прочных межмолекулярных связей, остаются в составе межфазных оболочек капель воды, поэтому с увеличением содержания воды стабильность эмульсий возрастает.

В составе средней молекулы смол осадков водонефтяных эмульсий наблюдается повышение концентрации кислорода и азота с ростом их обводненности. Применение присадки приводит к концентрированию в осадке смол, менее полярных и склонных к агрегации, о чем свидетельствует снижение доли гетероатомных компонентов.

В табл. 3 показано влияние присадки и степени обводненности эмульсий на структурные параметры асфальтенов исследуемых АСПО.

В средней молекуле асфальтеновых компонентов АСПО эмульсий с повышением доли воды наблюдаются незначительные изменения в содержании гетероатомных фрагментов.

ТАБЛИЦА 3

Влияние ингибирующей присадки (П) на структурные параметры асфальтенов, выделенных из нефти и осадков, образовавшихся в водонефтяных эмульсиях с различным содержанием воды

Показатель	Нефть	Осадок					
		Нефть		Эмульсия*			
		без присадки	с присадкой	5 %	5 % + П	20 %	20 % + П
ММ, а.е.м.	946	953	1050	1286	1214	1295	1282
Число атомов в средней молекуле:							
C	63.9	64.2	67.8	83.9	84.6	87.1	82.4
H	54.1	57.2	71.2	87.2	88.7	86.9	81.0
N	0.41	0.35	0.42	0.49	0.50	0.48	0.49
S	0.94	0.57	0.92	0.72	0.80	0.69	0.76
O	3.34	7.05	3.60	7.56	4.78	7.93	4.97
Число углеродных атомов разного вида в средней молекуле:							
C _a	27.6	28.7	27.1	33.6	30.4	36.0	34.0
C _n	33.7	24.2	37.2	40.0	50.2	34.2	40.2
C _n	2.5	11.2	3.4	10.3	4.0	14.6	8.2
C _α	10.3	9.5	9.1	14.3	12.5	12.7	12.8
C _γ	2.5	3.0	3.3	5.7	4.0	6.6	5.5
Протонодефицитность Z = 2C–H	73.7	71.2	71.2	80.6	80.5	87.3	83.8

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

* Указано содержание воды в водонефтяной эмульсии.

Присутствие присадки и повышение обводненности эмульсий способствуют формированию осадков, асфальтены которых характеризуются повышенной протонодефицитностью (доля ароматических фрагментов).

В асфальтенах осадков эмульсий число атомов углерода в парафиновых фрагментах молекул в 4 раза выше, чем в молекулах асфальтенов нефти.

Введение присадки приводит к снижению доли кислорода и повышению концентрации серы в составе асфальтенов осадков водонефтяных эмульсий. Концентрация азота в средней молекуле асфальтеновых компонентов остается практически неизменной.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Введение в нефтяную систему воды приводит к увеличению ингибирующей способности присадки К-210.

2. В присутствии ингибирующей присадки в составе образующихся осадков наблюдается снижение доли парафиновых углеводородов по сравнению с осадком исходных эмульсий.

3. Увеличение содержания воды в водонефтяных эмульсиях приводит к концентрированию в составе асфальтосмолопарафиновых отложений наиболее полярных, склонных к агрегации смолисто-асфальтеновых компонентов, о чем свидетельствует увеличение доли азота, серы, кислорода и фактора ароматичности.

3. С использованием присадки К-210 в составе осадков эмульсий смолисто-асфальтеновые компоненты характеризуются меньшей молекулярной массой и повышенным содержанием ароматических фрагментов. Содержание гетероатомных компонентов в составе средних молекул смол и асфальтенов снижается. Возможно, при взаимодействии присадки и парафиновых углеводородов в асфальтосмолопарафиновых отложениях концентрируются менее полярные смолисто-асфальтеновые компоненты (снижение доли гетероатомных фрагментов). Смолы и асфальтены с повышенным количеством гетероатомов остаются в объеме водонефтяной системы, поддерживая ее стабильность.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Alvarado V., Wang X., Mehrnoosh M. Stability proxies for water-in-oil emulsions and implications in aqueous-based enhanced oil recovery // *Energies*. 2011. No. 4. P. 1058–1086.
- 2 Li M., Lin M., Wu Z., Crhisty A. A. The influence of NaOH on the stability of paraffinic crude oil emulsion // *Fuel*. 2004. Vol. 18, No. 84. P. 183–187.
- 3 Hirasaki G. J., Miller C. A., Raney O. G., Poindexter M. K., Nguyen D. T., Hera J. Separation of produced emulsions from surfactant enhanced oil recovery processes // *Energy & Fuels*. 2011. Vol. 25, No. 2. P. 555–561.
- 4 Speight J. G. The chemical and physical structure of petroleum: Effects on recovery operations // *J. Pet. Sci. Eng.* 1999. No. 22. P. 3–15.
- 5 Sharifullin A. V., Baibecova L. R., Khamidullin R. F. Composition and structure of asphalt-tar-wax depositions in Tatarstan // *Oil and Gas Technology*. 2006. No. 4. P. 34–41.
- 6 Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Romanov G. V. Asphaltene nano-aggregates: Structure, phase transitions and effect on petroleum systems // *Russ. Chem. Rev.* 2011. Vol. 80, No. 10. P. 993–1008.
- 7 Acevedo S., Castro A., Negrin J. G., Fernandez A., Escobar G., Piscitelli V. Relation between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The rosary-type structure // *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21, No. 6. P. 2165–2175.
- 8 Xiaoli Y., Kilpatrick P. Asphaltenes and waxes do not interact synergistically and coprecipitate in solid organic deposits // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 4. P. 1360–1375.
- 9 Kriz P., Andersen S. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 4. P. 948–953.
- 10 Liu Q., Dong M., Yue X., Hou J. Synergy of alkali and surfactant in emulsification of heavy oil in brine // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. Vol. 273. P. 219–228.
- 11 Mahmoud R., Gierycz P., Solimando R., Rogalski M. Calorimetric probing of *n*-alkane-petroleum asphaltene interactions // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 6. P. 2474–2483.
- 12 Stachowiak C., Viguie J. R., Grolier J. P., Rogalski M. Effect of *n*-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 4824–4833.
- 13 Rogel E. Studies on asphaltene aggregation *via* computational chemistry // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 1995. Vol. 104, No. 1. P. 85–93.
- 14 Tinsley J. F., Jahnke J. P., Dettman H. D., Prud'home R. K. Waxy gels with asphaltenes 1: Characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology // *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 4. P. 2056–2064.
- 15 Tinsley J. F., Jahnke J. P., Adamson D. H., Guo X., Amin D., Kriegel R., Saini R., Dettman H. D., Prud'home R. K. Waxy gels with asphaltenes 2: Use of wax control polymers // *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 4. P. 2065–2075.
- 16 Kuzmin A., Radosevic M., Bogdan G., Srica V., Vukovic R. Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives // *Fuels*. 2008. Vol. 87. P. 2943–2950.
- 17 Kilpatrick P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, No. 7. P. 4017–4026.
- 18 Umar A. A., Mohd Saaid I. B., Sulaimon A. A., Mohd Pilus R. B. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids // *J. Pet. Sci. Engineering*. 2018. Vol. 165. P. 673–690.
- 19 Kazantsev O. A., Volkova G. I., Prozorova I. V., Litvynets I. V., Orekhov D. V., Samodurova S. I., Kamorin D. M., Moikin A. A., Medzhibovskii A. S. Polyalkyl (meth)acrylate depressant additives for paraffin oils // *Petroleum Chemistry*. 2016. No. 1. P. 68–72.
- 20 Hemant P., Kiranbala S., Bharambe D. P. Performance-based designing of wax crystal growth inhibitors // *Energy & Fuels*. 2008. Vol. 22, No. 6. P. 3930–3938.
- 21 Manakova I. V., Riabov V. G., Ibraeva E. V., Zakshevskaia L. V. Screening for efficient agents for transportation and treatment of oil of South-Khylchuiu field // *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*. 2017. Vol. 16, No. 2. P. 164–173.
- 22 Laura V. Castro, Vazquez F. Copolymers as flow improvers for mexican crude oils // *Energy & Fuels*. 2008. Vol. 22, No. 6. P. 4006–4011.
- 23 Ghosh P., Hoque M., Karmakar G., Malay Kr. Dodecyl methacrylate and vinyl acetate copolymers as viscosity modifier and pour point depressant for lubricating oil // *Int. J. Industr. Chem.* 2017. Vol. 8, No. 2. P. 197–205.
- 24 Fingas M. F. Water-in-oil emulsions: Formation and prediction // *Journal of Petroleum Science Research*. 2014. Vol. 3, No. 1. P. 38–49.
- 25 РФ Пат. № 2541680, 2015.
- 26 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Б. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24, No. 4. С. 450–459.