

## **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В.

*Институт химии нефти СО РАН,  
634021 Томск, просп. Академический, 3*

*Исследованы особенности процесса формирования твердого осадка в модельных парафиносодержащих растворах при изменении градиента температур между раствором и адсорбирующей поверхностью. Показано влияние температуры процесса, состава и свойств нефтяных парафинов, смол и асфальтенов на количество и структуру осадка.*

### **Введение**

Известно, что даже небольшие добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут значительно замедлить или даже предотвратить формирование пространственных дисперсных структур, образуемых кристаллами парафинов [1, 2]. Часто при изучении механизма депрессорного действия ПАВ в качестве объекта исследования используются нефтяные дисперсные системы (НДС), в первую очередь парафинистые нефти и нефтепродукты [3 – 9]. Однако многокомпонентность и сложность строения НДС не позволяют достаточно четко и однозначно сформулировать и обосновать механизм формирования кристаллизационной структуры и влияние добавок депрессоров. Установлено, что смолистые компоненты, различающиеся составом и полярностью в зависимости от типа нефти, являются естественными депрессорами, понижающими температуру застывания нефтей и нефтепродуктов [3]. Отмечалось, что присутствие в системе смол может приводить как положительным, так и отрицательным депрессорным эффектам [2].

Целью работы являлось изучение особенностей процесса формирования твердого осадка в модельных парафиносодержащих системах в зависимости от температуры процесса, состава и свойств нефтяных парафинов, смол и асфальтенов.

### Объекты и методы исследования

Исследования проводились на модельных системах, представляющих собой раствор парафина (ГОСТ 23683-89) в керосине с добавками нефтяных смол и асфальтенов.

Количественную оценку процесса образования твердой фазы проводили на установке, разработанной на основе метода «холодного стержня». Установка состоит из охлаждаемого металлического стержня, помещенного в анализируемую пробу, температура которой изменялась от 30 до 70 °С, температуру стержня варьировали в интервале от 15 до 50 °С. Количество твердых парафинов, осажденных на стержне, определяли гравиметрически.

Состав нормальных алканов в исходном парафине и осадках исследовали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Perkin-Elmer SIGMA 2В» при следующих условиях: длина капиллярной колонки с фазой SE-52 – 33 м, линейное программирование температуры со скоростью 4 °/мин от начальной температуры 100 до 290 °С.

Микроструктуру парафиновых осадков изучали по микрофотографиям, полученным с использованием микроскопа биологического МБИ-15У4.1 при увеличении в 480 раз.

Асфальтены из нефти осаждали «холодным» способом Гольде [10], нейтральные и кислые смолы выделяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии.

Элементный состав смол и асфальтенов определяли на анализаторе "Carlo Erba Strumentazione" 1106 (Италия). Количество свободных радикалов (ПМЦ) в смолах и асфальтенах анализировали с помощью метода электронного парамагнитного резонанса на ЭПР-спектрометре "SEX-2544" (Польша). Количественный анализ акцепторов пероксирадикалов, основанный на модельной реакции инициированного окисления кумола, проводился на автоматизированной газометрической установке, снабженной специальным устройством с программным обеспечением, позволяющим контролировать с особой точностью количество поглощенного кумолом кислорода и рассчитывать количество акцепторов пероксирадикалов (АПР) и константы скорости ингибирования ( $k_7$ ) [11].

### Экспериментальная часть

Выделение твердой фазы парафина зависит от температуры, его концентрации, наличия естественных и синтетических ПАВ. Твердая фаза не выделяется из 10 % раствора парафина в керосине при температуре образца 70 °С и температуре охлажденной поверхности стержня 30 °С. При снижении температуры формируется незначительное количество осадка (рис. 1).

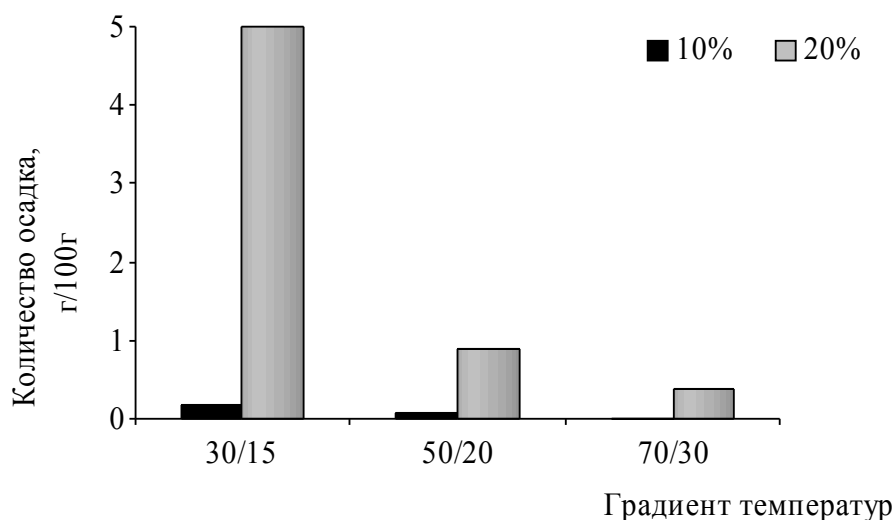


Рисунок 1. Зависимость количества твердой фазы от содержания парафина, температуры раствора и охлажденного стержня

Увеличение концентрации парафина до 20 % мас. уменьшает устойчивость системы. Максимальное количество парафинового осадка выделяется при температуре раствора 30 °С и охлажденной поверхности 15 °С.

Условия формирования осадка определяют в нем состав n-алканов. Молекулярно-массовое распределение (ММР) n-алканов зависит от температуры выделения парафинов (рис. 2).

Анализ данных ГЖХ показал, что для всех образцов характерно мономодальное распределение углеводородов. В исходном парафине и осадке, выделенном при градиенте температур 50/20 °С, максимум на кривой ММР приходится на n-алканы C<sub>23</sub>-C<sub>24</sub>. При понижении температуры нефти до 30 °С и охлажденной поверхности до 15 °С наблюдается смещение пика в область более

высоких молекулярных масс, соответствующих n-алканам с числом атомов углерода  $C_{27}$ - $C_{28}$ , а при повышении температур до  $70/30$  °С, наоборот, максимум приходится на  $C_{21}$ - $C_{22}$ .

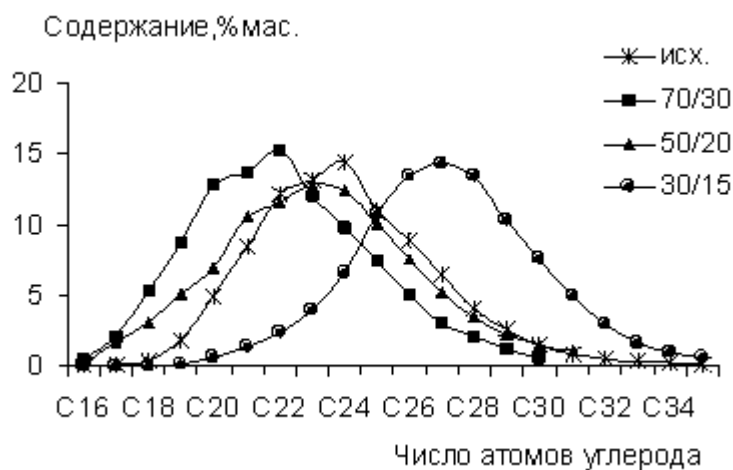


Рисунок 2. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в парафине и его осадках, выделенных при разных температурах

С целью выяснения роли смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в кристаллизации парафина были использованы нейтральные (НС), кислые смолы (КС) и асфальтены (Асф), выделенные из тяжелой таймурзинской и метанонафтеновой северопокурской нефти (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав нефтяных асфальтенов и смол

Объект исследования	Выход в нефти, %	Содержание, %мас.			ПМЦ, $10^{18}$ ,сп/г	
		N	S	O	ССР	ВК
<i>Таймурзинская нефть</i>						
Асфальтены	5,8	1,96	6,15	2,19	3,10	5,26
Нейтральные смолы	8,6	0,70	4,01	5,67	1,32	13,92
Кислые смолы	19,4	0,55	4,56	8,13	0,70	7,08
<i>Северо-покурская нефть</i>						
Асфальтены	5,2	0,66	2,53	3,14	4,83	0,67
Нейтральные смолы	14,0	0,62	3,45	5,98	0,84	1,29
Кислые смолы	8,5	0,20	1,65	13,5	0,13	0,05

Содержание гетероэлементов в САВ имеет существенные различия. По данным элементного состава в асфальтенах таймурзинской нефти гетероатомов содержится 10,3 % масс., в 9 раз выше содержание ванадиловых комплексов, в асфальтенах северопокурской гетероатомов – 6,1 % масс.

Асфальтены обеих нефтей характеризуются высоким содержанием парамагнитных центров (ПМЦ).

Нейтральные и кислые смолы также различаются по содержанию гетероатомов и ванадиловых комплексов. Суммарное количество в них гетероатомов примерно равное с преобладанием кислорода в смолах северопокурской нефти. В смолах таймурзинской нефти выше содержание парамагнитных ванадиловых комплексов. Следовательно, асфальтены и смолы из нефтей разного типа различаются количеством реакционных центров и их активностью.

Образование твердой фазы из раствора парафина с добавками смол и асфальтенов связано с их адсорбцией или сокристаллизацией. Адсорбируясь на поверхности кристаллов парафина, высокомолекулярные компоненты нефти увеличивают размеры ассоциатов. Разбавленные суспензии асфальтенов и смол в алканах полидисперсны и кинетически неустойчивы. В модельных экспериментах с добавками смол и асфальтенов из таймурзинской нефти количество выделившегося осадка значительно возрастает (рис. 3).

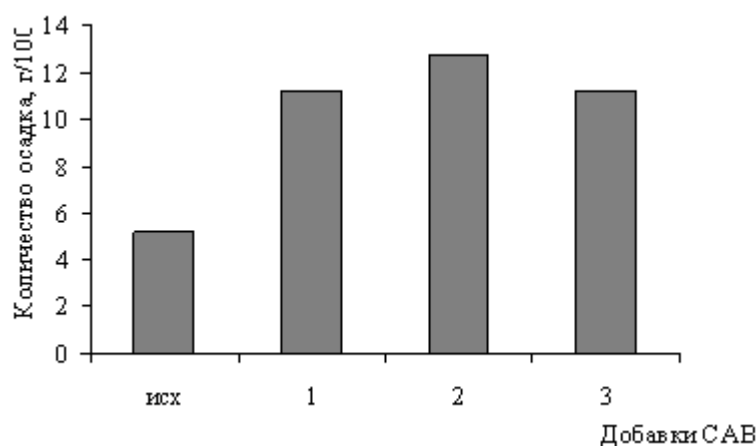


Рисунок 3. Влияние добавок, выделенных из таймурзинской нефти, на количество парафинового осадка (1- осадок с 1% мас. нейтральных смол, 2- с 1% мас. кислых смол и 3- с 1% мас. асфальтенов)

Влияние САВ на кристаллизацию твердых парафинов зависит от строения их молекул и содержания в растворе. Об этом свидетельствует микроструктура осадков, изменяющаяся с добавками нефтяных ПАВ. Асфальтены и смолы из таймурзинской нефти, характеризующиеся низким содержанием парафиновых фрагментов, высокой молекулярной массой и полярностью, адсорбируются на кристаллах парафина и образуют плотную упаковку молекул. Это вызывает агломерацию кристаллов малых размеров в агрегатной форме без изменения структуры в целом.

Добавки асфальтенов из северопокурской нефти в концентрации до 1 % оказывают такое же действие на формирование твердой фазы, как высокомолекулярные гетерокомпоненты из таймурзинской нефти. Асфальтены обеих нефтей, в большей степени, чем смолы, увеличивают количество осадка за счет массового образования крупных кристаллов.

При тех же самых условиях модельные системы с добавками смол более устойчивы. Возникновение нефтяных отложений определяется их природой и реакционной способностью, что обуславливает форму и размеры кристаллов. Седиментационная устойчивость парафиновых растворов при добавках 1 % смол остается практически без изменений и не отражается на количестве осадка (рис. 4).

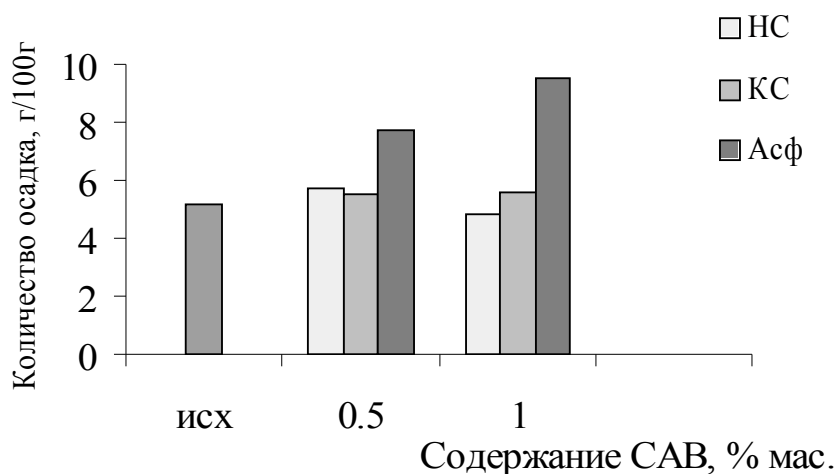


Рисунок 4. Влияние добавок смол и асфальтенов, выделенных из северопокурской нефти, на количество парафинового осадка

Добавки асфальтенов в раствор парафина способствуют формированию структуры спирального типа (рис. 5).

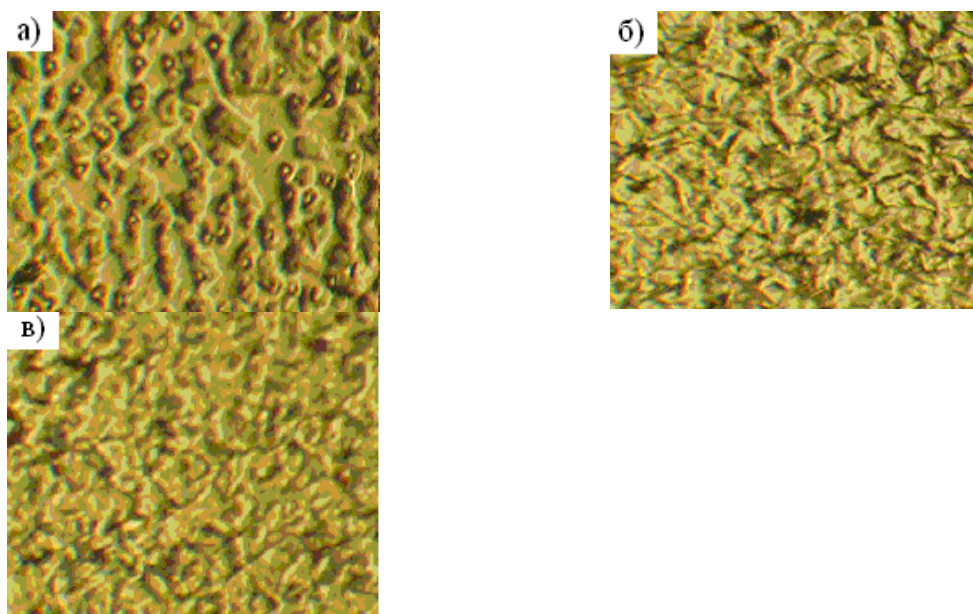


Рисунок 5. Микроструктура парафинового осадка с добавками САВ из северопокурской нефти:  
а) 1 % мас. асфальтенов, б) 1 % мас. нейтральных смол, в) 1 % кислых смол  
(микрофотографии с увеличением в 480 раз)

Причина неоднородности кристаллов по размерам связана с адсорбцией асфальтенов и упорядочением на микроуровне. В присутствии смол происходит кристаллизация углеводородов (УВ) в дендритной форме [2, 12]. При добавлении в раствор парафина нейтральных смол в концентрации 1 % масс. северопокурской нефти наблюдается значительно меньше крупных кристаллов. С повышением концентрации смол до 2 % масс. их адсорбция на кристаллах вызывает деформацию поверхности, появление новых центров и образование дендритных форм, удерживаемых в объеме раствора.

### Выводы

1. Установлено, что независимо от типа асфальтенов и при их соотношении к парафинам 0,5; 1 : 20 значительно усиливается процесс осадкообразования за счет формирования микроструктуры агрегатной формы.

2. Нейтральные и кислые смолы из таймурзинской нефти, характеризующиеся высоким содержанием кислородных групп и парамагнитных центров, способствуют интенсивной агрегации в парафиносодержащей системе и увеличению количества образуемого осадка.

3. Смолы из северо-покурской нефти в зависимости от их количества и состава не изменяют или незначительно тормозят выделение твердой фазы из раствора.

### Литература

1. Гришин А.Н., Ребиндер П.А., Александрова Э.А., Маркина З.Н. //ДАН СССР, 1970. Т. 194. -№4. с. 850.
2. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти. М.: Химия. 1986.- 176с.
3. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969.-192с.
4. Агаев С.Г., Березина З.Н., Халин А.Н., Кравченко Г.В. // Известия ВУЗов. Нефть и газ, 1997. -№ 1. с.89.
5. Биккулов А.З., Шамазов А.М. // Известия вузов. Нефть и газ, 1998. -№5. с. 100.
6. Бабалян Г.А. Борьба с отложениями парафина. М.: Недра, 1965.-340с.
7. Жазыков К.Т., Тугунов П.И. // Нефтяное хозяйство, 1985. -№1. С. 80.
8. Мухаметзянов Р.Н., Каюмов Л.Х., Сафин С.Г. // Нефтепромышленное дело, 1992.- №1. С.13.
9. Агаев С.Г., Березина З.Н., Халин А.Н. // Нефтепромышленное дело, 1996. - №5. С. 16.
10. Богомолов А.И., Абрютина Н.Н. Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984.- 431с.
11. Буркова В.Н., Писарева С.И., Юдина Н.В. //Геохимия, 1998. -№11. с.1164.
12. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998.- 448с