

На правах рукописи

Землянский Евгений Олегович

**ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК БИНАРНОГО ДЕЙСТВИЯ НА
ОБРАЗОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ В НЕФТЯХ**

02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет» (ТюмГНГУ) на кафедре Технологии нефтехимического синтеза.

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор Агаев Вячеслав Гамидович

Официальные оппоненты

доктор химических наук Дмитриева Зинаида Тихоновна

доктор технических наук Бошкатова София Тихоновна

Ведущая организация

ОАО «ТомскНИПИнефть ВНК»

Защита состоится 28 марта 2007г. в 15.00. ч на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г.Томск, проспект Академический, 3, конференц-зал

Fax: 8(3822)491457

E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии нефти СО РАН

Автореферат разослан «22» февраля 2007г.

Ученый секретарь диссертационного совета  Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Добыча парафинистых нефтей сопровождается образованием на внутренней поверхности насосно-компрессорных труб асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). В результате уменьшается живое сечение лифтовых колонн, приводящее к снижению их пропускной способности, уменьшается текущий дебит скважин, снижается их продуктивность и, в конечном счете, коэффициент нефтеотдачи пласта. В настоящее время не существует универсальных методов удаления и предотвращения образования АСПО. Наиболее эффективными могут быть технологии с использованием ингибиторов парафиновых отложений (ПО). Современная нефтяная промышленность располагает обширным ассортиментом ингибиторов АСПО. В тоже время механизм действия ингибиторов ПО остается недостаточно изученным. Выбор ингибиторов ПО проводится без учета природы и химического состава твердых углеводородов нефти, без учета свойств самих ингибиторов.

В этой связи актуальным становится выяснение механизма действия известных ингибиторов АСПО, выяснение взаимосвязи между депрессорными и модифицирующими свойствами присадок (ингибиторов ПО) с одной стороны и их ингибирующей способностью – с другой. Знание физико-химических свойств химических реагентов, химического состава АСПО позволит целенаправленно подбирать и прогнозировать те или иные присадки в качестве ингибиторов АСПО.

Целью работы является изучение физико-химических свойств АСПО и ингибиторов АСПО, механизма парафинизации оборудования и разработка на основе полученных знаний ингибиторов парафиновых отложений бинарного действия, обладающих кроме депрессорного, также и модифицирующим действием.

Задачи работы:

- исследование физико-химических свойств парафиновых отложений

Верхнесалатского месторождения нефти и твердых углеводородов парафинового ряда с известными свойствами;

- исследование параметров процесса парафинизации из растворов церезина в гексане;

- сравнительные исследования процессов кристаллизации и растворения твердых углеводородов и депрессорных присадок;

- исследование процессов кристаллизации и растворения твердых углеводородов в присутствии ингибиторов парафиновых отложений (ПО) и выявление механизма действия ингибиторов ПО;

- исследование ингибирующей способности широкого набора присадок депрессорного и модифицирующего действия и разработка бинарных ингибиторов парафиновых отложений.

Научная новизна:

- изучены фазовые переходы систем церезина в керосине в присутствии ингибиторов ПО. Выявлено две группы ингибиторов: ингибиторы, оказывающие влияние только на температуру застывания и ингибиторы, оказывающие преимущественное влияние на процессы кристаллизации, приводящее к снижению температур начала кристаллизации парафиновых углеводородов;

- определены параметры процессов кристаллизации и растворения твердых углеводородов и ингибиторов парафиновых отложений. Показано, что депрессорные и модифицирующие свойства ингибиторов ПО определяются разницей температур начала спонтанной кристаллизации $T_{СК}$ твердых углеводородов и ингибиторов ПО;

- определены физико-химические свойства парафиновых отложений. Показано, что ПО характеризуются аномальными показателями по температуре плавления, молекулярной массе, плотности, показателю преломления, содержанию образовавших комплекс с карбамидом и имеют только им свойственные полосы поглощения при 1600см^{-1} ;

- показано, что интенсивность парафинизации зависит от химического состава твердых углеводородов, возрастает с увеличением их содержания в растворе и температуры плавления, а также с понижением температуры холодных металлических поверхностей. Определяющим для парафинизации оборудования является температура плавления исходного твердого углеводорода (парафина) и время парафинизации;

- установлен синергический эффект ингибирования ПО при использовании композиции ингибиторов с депрессорным и модифицирующим действием.

Практическая значимость полученных результатов:

- разработаны принципы создания высокоэффективных композиций ингибиторов ПО бинарного действия, основанные на сочетании присадок с чисто депрессорным и присадок с модифицирующим действием. Рекомендована композиция присадок ТюмИИ-77 и ДП-65;

- для прогнозирования образования парафиновых отложений по глубине скважины предложены корреляционные уравнения, связывающие показатели процессов кристаллизации твердых углеводородов и их физико-химические свойства.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- результаты исследований фазовых переходов твердых углеводородов нефти и фазовых переходов ингибиторов ПО и результаты влияния ингибиторов ПО на фазовые переходы твердых углеводородов нефти;

- взаимосвязь показателей фазовых переходов твердых углеводородов и ингибиторов парафиновых отложений с депрессорными и модифицирующими свойствами ингибиторов парафиновых углеводородов;

- принципы подбора компонентов ингибиторов ПО, основанные на сочетании присадок с чисто депрессорным и присадок с модифицирующим действием. Новый ингибитор ПО бинарного действия и его состав.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на: 1. Научно-технической конференции, посвященной 40-летию

ТюмГНГУ «Нефть и газ Западной Сибири», г.Тюмень (2003г.). 2. Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири», г.Тюмень (2005г.). 3. 3-ей Общероссийской научной конференции с международным участием «Новейшие технологические решения и оборудование», г. Кисловодск (19-21 апреля 2005г.). 4. Международной конференции «Теория и практика оценки состояния криосфер Земли и прогноз ее изменений», г.Тюмень (2006г.).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 22 работы в т.ч. 5 статей в научно-технических журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и списка литературы, включающего 122 наименования. Диссертация изложена на 160 с. и включает 21 рис. и 22 табл.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, новизна и практическая значимость работы.

В первой главе работы приводится обзор литературы по составу и физико-химическим свойствам асфальтосмолопарафиновых отложений, по основным факторам, определяющим процесс образования АСПО, рассмотрены основные способы борьбы с АСПО, в частности с использованием ингибиторов АСПО. Здесь же дается анализ механизма действия ингибиторов АСПО. Показано, что выбор ингибиторов ПО проводится без учета природы и химического состава твердых углеводородов нефти, без учета свойств самих ингибиторов. Заключение литературного обзора содержит вывод о перспективности предотвращения образования АСПО с использованием химических реагентов и в частности, ингибиторов парафиновых отложений депрессорного и модифицирующего действия.

Вторая глава работы посвящена сравнительному исследованию физико-химических свойств парафиновых отложений (ПО) нефти Верхнесалатского месторождения Томской области и твердых углеводородов

нефти известного состава близких по свойствам к ПО. В работе изучены такие физико-химические показатели ПО, как плотность, температура плавления, содержание углеводородов образовавших комплекс с карбамидом, содержание ароматических углеводородов, показатель преломления, молекулярная масса и характеристики инфракрасных спектров. Для сравнения изучены физико-химические свойства индивидуальных н-алканов от гексадекана до тетракозана, нефтяного парафина марки Т-1 (далее парафин П₁, температура плавления $t_{пл}$ 54,5°С), жидких парафино-нафтеновых и жидких алкилароматических углеводородов нефтяных масел известного состава, а также церезина-80 ($t_{пл}$ =79°С) промышленного производства, внешне мало отличающегося от ПО. Данные по физико-химическим свойствам некоторых из упомянутых углеводородов нефти представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства нефтепродуктов

Углеводороды		Температура плавления, °С	Молекулярная масса	Плотность при температуре 90°С	$C_{ар.угл.}^*$, %масс.	$C_{н.п.}^{**}$, %масс.	Состав парафино-нафтеновой части углеводородов
ПО и углеводороды ПО	ПО нефти	91,2	882	801***)	9,0	61	смесь изоалканов и моноциклоалканов
	образовавшие комплекс карбамидом	с 95,5	911	807***)	7,6	-	
	необразовавшие комплекс карбамидом	с 70,8	834	764	10,3	-	Моноциклоалканы
Церезин и углеводороды церезина	Церезин марки 80	79,0	812	799	2,0	27	смесь изоалканов и моноциклоалканов
	образовавшие комплекс карбамидом	с 86,4	767	769	0,5	-	
	необразовавшие комплекс карбамидом	с 67,8	832	800	4,6	-	смесь моно- и бициклоалканов
Твердый парафин марки Т-1		54,5	455	775	-	95	н-алканы

1. Содержание: *)-ароматических углеводородов; **) -углеводородов, образовавших комплекс с карбамидом; 2. ***) при температуре плавления.

Анализ физико-химических и ИК-спектроскопических исследований показал, что особенностью парафинизации внутренних стенок металлических труб и оборудования является образование аномальных органических

осадков. Парафиновые отложения Верхнесалатского месторождения по сравнению с церезином имеют повышенное содержание углеводородов образовавших комплекс с карбамидом – 61 % масс. Содержание углеводородов образовавших комплекс с карбамидом в церезине всего 27 % масс. ПО имеют аномально высокую молекулярную массу 882 и температуру плавления – 91,2°C. Причем, углеводороды парафиновых отложений, образовавшие комплекс с карбамидом имеют молекулярную массу 911, а температуру плавления 95,5°C. Ориентировочный расчет показывает, что среднее число атомов углерода в ПО составляет около 63.

По сочетанию показателя преломления n_D^{100} , температуры плавления и данных ИК-спектроскопии установлено, что ПО в отличие от церезиновых характеризуются более высоким содержанием в них изо- и циклопарафиновых углеводородов, моноциклоалканов и ароматических углеводородов с длинными алкильными радикалами нормального строения. В парафиновых отложениях отсутствуют в отличие от церезинов бициклопарафиновые углеводороды. Тем не менее, церезиновые углеводороды довольно близки к парафиновым отложениям и могут их моделировать при оценке парафинизации нефтепромыслового оборудования. При этом церезин по температуре плавления, содержанию в нем парафинонафтеновых и ароматических углеводородов очень близок к парафиновым отложениям многих месторождений нефти, например месторождений нефти Вынгапуровского нефтегазового месторождения (ПО «Ноябрьскнефтегаз») Тюменской области.

Процесс образования парафиновых отложений (ПО) изучали на лабораторной установке созданной на кафедре ТНХС ТюмГНГУ и основанной на методе холодного стержня. Установка отличается простотой, обеспечивает относительно быстрое проведение опытов, получение воспроизводимых результатов и избирательность выделения твердых углеводородов из модельных растворов в виде ПО.

Исследовано влияние природы твердых парафиновых углеводородов на процесс парафинизации. В качестве твердых углеводородов взяты ПО Верхнесалатского нефтяного месторождения и церезин марки 80. Осаждение твердых углеводородов проводилось из их растворов в н-гексане при температуре кипения последнего. Кипение гексана имитировало движение нефти, ее разгазирование и диффузию твердых углеводородов из объема к поверхности холодного стержня. Оценку парафинизации холодного стержня проводили по удельному выходу осадка $G_{уд}$ [г/(м²*ч)]. Изучено влияние содержания твердых углеводородов $C_{ТВУ}$ в гексане, температуры холодного стержня (от 5 до минус 15°С) и времени осаждения. Зависимости $G_{уд} = f(C_{ТВУ})$ для систем нативных парафиновых отложений (НПО) и церезина представлены на рис.1. Для обоих твердых углеводородов удельный выход осадка возрастает с увеличением их содержания в н-гексане. Выход вторичных ПО из систем НПО в гексане значительно выше, чем выход вторичных ПО из аналогичных систем церезина в гексане. Причем, рост выхода осадка для систем НПО в гексане с увеличением содержания твердых углеводородов происходит более интенсивно, чем для аналогичных систем церезина. Об этом свидетельствуют соответствующие тангенсы угла наклона на зависимостях $G_{уд} = f(C_{ТВУ})$. Такая зависимость, очевидно, определяется различием в исходной температуре плавления твердых углеводородов и различием в химическом составе исходных твердых углеводородов. Уменьшение температуры холодного стержня от 5 до минус 15°С приводит к некоторому увеличению образования ПО.

Выход ПО монотонно возрастает с увеличением времени процесса осаждения. Таким образом, в реальных промысловых условиях время эксплуатации нефтяного оборудования без удаления парафиновых отложений наряду с исходной температурой плавления твердых углеводородов является определяющим для накопления твердых углеводородов на внутренних стенках аппаратов. Для полученных осадков на холодном стержне определены по методу Жукова температуры плавления

(см. рис. 1). Особенно высока температура плавления вторичных ПО из нативных парафиновых отложений, которая достигает 94°C . Существование разницы в температурах плавления между исходными твердыми углеводородами и полученными в результате парафинизации подтверждает селективное осаждение твердых углеводородов на холодном стержне в условиях используемой лабораторной установки.

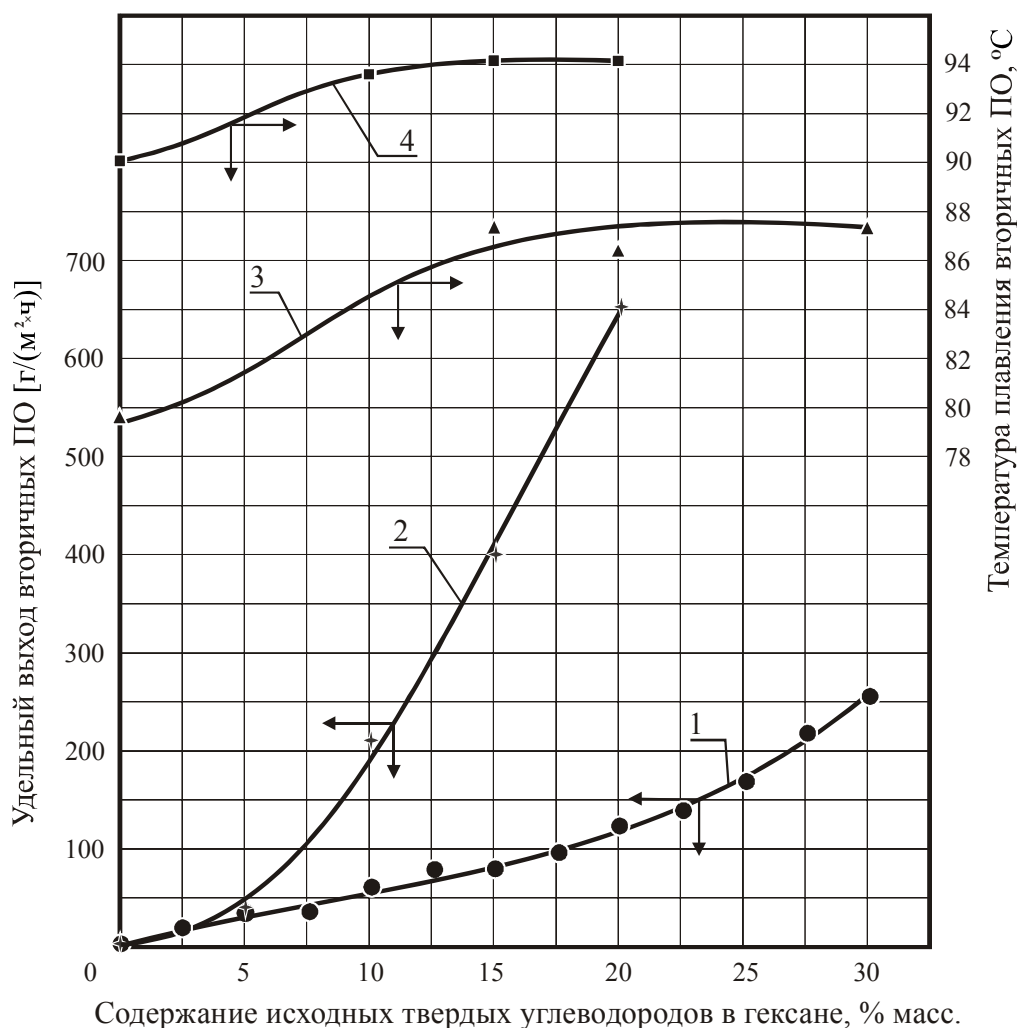


Рис. 1. Удельный выход и температура плавления вторичных ПО в зависимости от содержания исходных твердых углеводородов в гексане: 1, 2 - выход осадка; 3,4 – температура плавления; осаждение из растворов в гексане: 1,3 – церезина; 2, 4 – НПО. (Параметры осаждения: температура горячего теплоносителя 100°C ; температура холодного теплоносителя 0°C ; время осаждения – 60 мин.; температурный градиент в рабочем пространстве установки - $12,5^{\circ}\text{C}/\text{мм}$)

В третьей главе работы представлены данные по фазовым переходам в керосине модельных систем твердых углеводородов и депрессорных присадок. В качестве н-парафиновых и твердых нефтяных углеводородов

использованы индивидуальные n-парафиновые углеводороды C₁₆₋₂₄, церезин, ПО нефти Верхнесалатского месторождения Томской области и углеводороды ПО и церезина образовавшие и необразовавшие комплекс с карбамидом. Исследования проводились по методике, основанной на экспериментальном определении зависимостей температур помутнения (начала кристаллизации) и застывания парафиновых углеводородов в керосине от содержания твердой фазы $t_n = f(C_{m.ф.})$ и $t_z = f(C_{m.ф.})$. По температурам застывания и начала кристаллизации строились диаграммы фазовых и структурных переходов.

Диаграммы позволяли определять области молекулярно-дисперсного (*МДС*), коллоидно-дисперсного (*КДС*) и псевдотвердого состояний (*ПДС*), а также некоторые характеристики: критическую концентрацию начала спонтанной (массовой) кристаллизации – *ККСК* (C'_1), температуру начала спонтанной кристаллизации $T_{СК}$ (°С), скорость образования твердой фазы при спонтанной кристаллизации $r_{СК}$ [г/(л·мин)] и степень структурирования коллоидно-дисперсных систем $k_{\sigma} = 1/S_{КДС}$ [% масс.* град.]⁻¹. (В выражении для k_{σ} $S_{КДС}$ – площадь *КДС*, заключенная между температурами помутнения и застывания).

В качестве примера здесь приведены диаграммы фазовых переходов в керосине для n-доказана (темп. плавления 44,5°С) и парафиновых отложений (рис. 2), а в табл. 2 приведены значения *ККСК*, $T_{СК}$, $r_{СК}$ и k_{σ} для некоторых твердых парафиновых углеводородов.

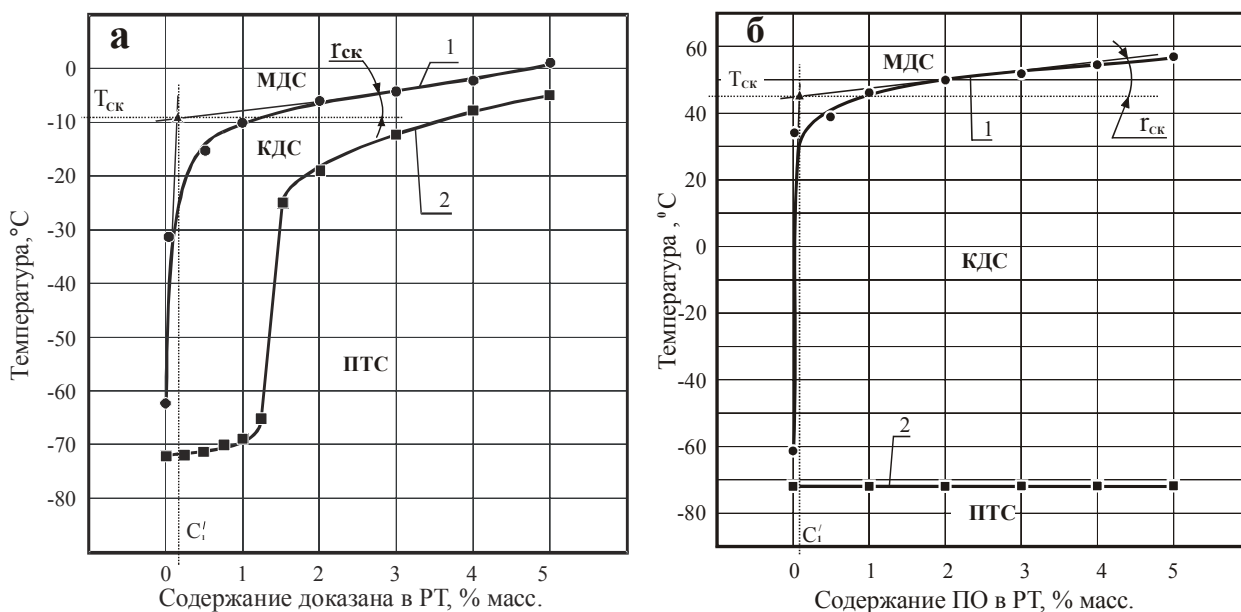


Рис. 2. Фазовые и структурные переходы а) *n*-доказана и б) ПО в реактивном топливе. 1 - температура помутнения; 2 - температура застывания; C_1' - критическая концентрация спонтанной кристаллизации (ККСК). МДС, КДС и ПТС – молекулярно-дисперсное, коллоидно-дисперсное и псевдотвердое состояние системы соответственно. $T_{СК}$, $r_{СК}$ - температура и скорость начала спонтанной кристаллизации.

Таблица 2 – Показатели структурных и фазовых переходов твердых углеводородов в РТ.

Продукт в РТ	Показатели фазовых переходов			$S_{КДС}$, °С*%масс.	$k_{\sigma} = 1/S_{КДС}$, (°С*%масс.) ⁻¹
	ККСК, % масс.	$T_{СК}$, °С	$r_{СК}$, Г/(Л*МИН)		
Гексадекан $C_{16}H_{34}$	0,45	-40	3,0	103	0,0097
Доказан $C_{22}H_{46}$	0,20	-9	4,8	103	0,0097
Тетраказан $C_{24}H_{50}$	0,20	-4	5,3	102	0,0098
Парафин марки Т-1	0,22	+4	4,0	95	0,0105
Церезин марки 80	0,15	39	4,4	572	0,0017
ПО нефти*)	0,10	47	6,1	625	0,0016
Углеводороды ПО образовавшие комплекс с карбамидом	0,12	50	4,9	612	0,0016
Углеводороды ПО необразовавшие комплекс с карбамидом	0,09	25	4,6	475	0,0210

*) нефть Верхне-Салатского месторождения Томской области

Примечание. Показатели фазовых переходов определены при максимальном содержании твердой фазы в РТ 5%масс. В табл. ККСК = C_1'

На основе полученных данных предложены расчетные корреляционные уравнения, связывающие параметры процессов кристаллизации индивидуальных *n*-парафиновых и нефтяных твердых

углеводородов $KKCK$, T_{CK} , r_{CK} и k_{σ} с некоторыми физико-химическими свойствами твердых углеводородов – температурой плавления $t_{пл}$, молекулярной массой Mm , температурой кипения $t_{кип}$ и числом атомов углерода в твердом углеводороде n_c . Зависимость между критической температурой начала спонтанной кристаллизации и температурой плавления твердых углеводородов

$$T_{CK} = (-59,66 \pm 3,39) + (1,19 \pm 0,057)t_{пл}$$

характеризуется наиболее высокой степенью корреляции и может быть использована для расчета температур начала кристаллизации твердых углеводородов из нефтяных систем. По значениям T_{CK} рассчитывается глубина скважины, с которой начинается образование парафиновых отложений.

Показано, что степень структурирования k_{σ} в керосине церезина, ПО и углеводородов, полученных из них при карбамидной депарафинизации, в 6 раз меньше степени структурирования н-парафиновых углеводородов. Для церезина и парафиновых отложений по сравнению с н-алканами обнаруживаются и некоторые отличия по критической концентрации спонтанной кристаллизации и скорости кристаллизации (см. табл. 2).

Очевидно низкая степень структурирования церезина и ПО, а также углеводородов образующих и необразующих комплекс с карбамидом из церезина и ПО определяется присутствием в их составе твердых нафтеновых и ароматических соединений с длинными алкильными цепями нормального строения. Химическим составом ПО, очевидно, определяется и высокая адгезия высокоплавких твердых парафиновых углеводородов к холодным металлическим поверхностям скважин и нефтяного оборудования, а также замедленная кристаллизация из нефтей и нефтепродуктов.

Изучены фазовые и структурные переходы в керосине для присадки ТюмИИ-77, ДП-65, Visco-5351, Flexoil WM-1470 и полиэтиленовых восков с условными шифрами ВПЭА и ВПЭН. В качестве примеров на рис. 3 приведены диаграммы фазовых переходов для присадок ДП-65 и Visco-5351.

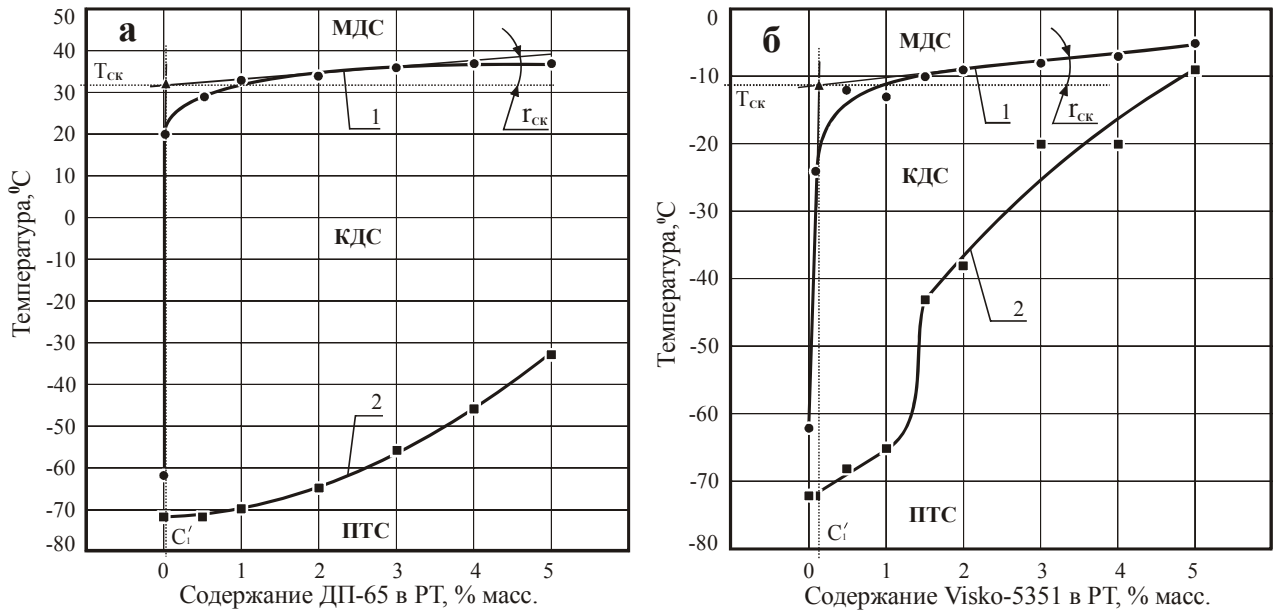


Рис. 3. Фазовые и структурные переходы депрессорных присадок а) ДП-65 и б) Visco-5351 в реактивном топливе. Обозначения см. рис.2.

Определены параметры процессов образования твердой фазы из керосина для систем депрессорных присадок и восков $KKCK$, $T_{СК}$, $r_{СК}$ и k_{σ} (табл.3). В общем по относительной скорости образования твердой фазы из керосина $r_{СК}$ депрессорные присадки заметно превышают твердые углеводороды. По значениям $KKCK$ исследованные системы мало различаются. Имеется значительный разброс по значениям $T_{СК}$ между присадками и твердыми углеводородами, достигающий от минус 30°C для системы П₁-ДП-65 до плюс 58°C для системы ПО-Visco-5351. Существование больших различий в показателях фазовых переходов между твердыми углеводородами и присадками дает широкие возможности для изучения механизма действия ингибиторов ПО и соответственно подбора присадок для ингибирования ПО.

Таблица 3 – Показатели фазовых переходов депрессорных присадок и полиэтиленовых восков в РТ

Продукт	Показатели фазовых переходов			$S_{КДС}$, °С*%масс.	$k_{\sigma}=1/S_{КДС}$, (°С*%масс.) ⁻¹
	$ККСК$, % масс.	$T_{СК}$, °С	$r_{СК}$, г/(л*мин)		
ТюмИИ-77	0,13	10	7,0	324	0,0031
ДП-65	0,08	34	11,5	463	0,0022
Flexoil-5351	0,1	-2	8,6	50	0,0200
Visco-5351	0,1	-11	7,0	142	0,0070
ВПЭА	0,3	32	4,8	517	0,0019
ВПЭН	0,1	28	3,8	516	0,0019

Примечание. Показатели фазовых переходов определены при максимальном содержании твердой фазы в РТ 5%масс. В таблице $ККСК = C_1'$

В работе представлены сопоставительные экспериментальные данные по процессам выделения в виде твердой фазы (кристаллизации для парафиновых углеводородов) парафиновых углеводородов и депрессорных присадок при охлаждении и процессам их растворения (рекристаллизации для парафиновых углеводородов) при нагревании. Выбраны два твердых углеводорода – парафин Т-1 (П₁) и церезин-80 (Ц) и две депрессорные присадки – ТюмИИ-77 и ДП-65.

Изучены процессы кристаллизации и растворения из модельных систем в керосине этих твердых углеводородов (**ТвУ**) и депрессорных присадок. Фазовые переходы в системах **ТвУ** и **ДП** изучали по зависимостям $t_n = f(C_{m.ф.})$ и $t_p = f(C_{m.ф.})$, которые в совокупности давали диаграммы фазовых переходов в координатах – свойства (температура начала кристаллизации t_n , температура растворения t_p) – концентрация твердой фазы ($C_{m.ф.}$). Температуру начала кристаллизации (помутнения) t_n определяли по ГОСТ 5066-91, температуру растворения t_p – по разработанной нами методике. Сравнительные показатели процессов кристаллизации и растворения для модельных систем твердых углеводородов и депрессорных присадок, приводимые в табл. 4, показывают, что температуры растворения твердых углеводородов и депрессорных присадок значительно превышают соответствующие температуры начала их кристаллизации.

Таблица 4 – Сравнительные показатели процессов кристаллизации и растворения для модельных систем ТвУ и ДП в керосине

Показатели	Обозначения показателей	Значения показателей для систем в РТ			
		П ₁	Ц	ДП-65	ТюмИИ-77
Критическая температура начала спонтанной кристаллизации, °С	t_n	9,0	42,5	35,0	12,0
Критическая температура начала спонтанного растворения твердой фазы, °С	t_p	22,0	54,0	58,0	23,0
$\Delta t_{np} = t_p - t_n$	-	13,0	11,5	23,0	11,0
Площадь неравновесного состояния твердой фазы ^{*)} S_{np}	S_{np}	119	77	183	150

^{*)} площадь между зависимостями $t_n = f(C_{m.ф.})$ и $t_p = f(C_{m.ф.})$, [°С*%масс.].

Максимальное превышение температур растворения над температурами помутнения Δt_{np} составляет от 11 до 23°С. Существование разницы между t_n и t_p свидетельствует о термодинамическо-неравновесном протекании процессов кристаллизации и растворения. Степень неравновесности оценивали по площади S_{np} , заключенной между кривыми помутнения и растворения (см. табл. 4).

По степени термодинамического равновесия изученные системы располагаются в следующей последовательности: Ц ($S_{np}=77$) > П₁(119) > ТюмИИ-77 (150) > ДП-65(183). Более высокая степень термодинамического неравновесия в процессах кристаллизации и растворения депрессорных присадок по сравнению с самими твердыми углеводородами может объяснять известную потерю эффективности присадок во времени.

Глава 4 посвящена изучению влияния депрессорных присадок на фазовые переходы, структурообразование и образование ПО в парафинсодержащих системах. В двух нефтях Западной Сибири проведены сравнительные исследования эффективности отечественных и зарубежных депрессорных присадок в зависимости от показателей их фазовых переходов, полученных ранее. Использованы смешанная нефть Таркосалинского месторождения Тюменской области и нефть Верхнесалатского месторождения Томской области. Нефти сильно отличаются по содержанию парафина (в первой нефти 23,7, во второй – всего 6%масс. парафина),

плотности (первая имеет плотность 755, вторая - 820 кг/м³) и по содержанию асфальто-смолистых веществ (первая содержит всего 0,46% масс. смол и не содержит асфальтенов; вторая содержит 6,5% масс. смол и 0,45% асфальтенов). Используются зарубежные присадки Visco-5351 (фирма Nalco) и Flexoil WM-1470 (фирма Servo Champion), отечественные присадки ДН-1, ДН-МА, ТюмИИ-77, ДП-65, СНПХ-4002 и два полиэтиленовых воска, являющиеся отходами производства, с условными шифрами ВПЭН и ВПЭА. Оценку эффективности депрессорных присадок проводили по снижению температуры застывания нефтей при введении в них присадок в интервале концентраций от 0,005 до 1,0% масс.

Сопоставление данных по фазовым переходам твердых углеводородов и присадок с одной стороны и эффективности ДП в исследуемых нефтях с другой показывает, что общим для наиболее эффективных зарубежных депрессорных присадок и присадки ДН-МА являются низкие значения $T_{СК}$ по сравнению с $T_{СК}$ парафиновых отложений. Очевидно, эти присадки работают преимущественно по адсорбционному механизму (механизм смазки), определяемому низким поверхностным натяжением на границе кристаллов твердых углеводородов и дисперсионной среды. При адсорбционном механизме расход присадок минимален и определяется их расходом только на создание мономолекулярного слоя на поверхности кристаллов твердых углеводородов.

Общим для присадок ТюмИИ-77, ДП-65 и восков является близость их значений $T_{СК}$ к значению $T_{СК}$ для твердых парафиновых углеводородов. С учетом неодинаковой эффективности присадок и восков, очевидно, воски как изоморфные вещества действуют исключительно по механизму сокристаллизации. Присадки ТюмИИ-77 и ДП-65 работают, видимо, по смешанному механизму сокристаллизации и адсорбции. С учетом эффективности исследованных депрессорных присадок для использования в обеих нефтях можно рекомендовать присадки Visco-5351, ДН-МА, ТюмИИ-

77 и ДП-65. Обнаружено дезактивирующее действие асфальто-смолистых веществ на эффективность некоторых присадок.

Исследованы процессы кристаллизации и растворения в модельных системах церезина и парафина Π_1 в керосине (содержание твердых углеводородов в керосине 10%масс., $t_{пл}$ церезина 79°C , $t_{пл}$ парафина $54,5^\circ\text{C}$) в присутствии отечественных и зарубежных депрессорных присадок. Выявлено две группы депрессорных присадок. К первой группе относится большинство присадок, оказывающих влияние только на температуру застывания. Ко второй группе относятся присадки ДП-65 и Sераflux-3153, оказывающие влияние на процессы кристаллизации. Эти присадки кроме снижения температуры застывания снижают также температуру начала кристаллизации церезиновых углеводородов. Максимальный эффект депрессии температуры начала кристаллизации (помутнения) в присутствии присадки ДП-65 достигает 19°C . Смещение температур начала кристаллизации парафиновых углеводородов в область более низких температур, очевидно, будет способствовать ингибированию ПО и смещению процесса парафинизации нефтепромыслового оборудования ближе к устью скважин.

Депрессорные присадки Visco-5351, Flexoil WM-1470, ДН-МА, ТюмИИ-77, ДН-1 и воски ВПЭА, ВПЭН практически не влияют на температуру начала кристаллизации церезиновых углеводородов.

Температуры растворения значительно превышают температуры начала кристаллизации твердых углеводородов в керосине. Очевидно, превышение температур растворения t_p над температурами начала кристаллизации t_n для систем церезиновых и парафиновых углеводородов связано с термодинамически-неравновесным протеканием процессов кристаллизации и растворения.

По совокупности депрессии температуры застывания и расхода можно рекомендовать для использования в нефтепромысловых условиях присадки Visco-5351, ДН-МА, ДН-1, Flexoil-WM-1470 и ТюмИИ-77. Это практически

соответствует рекомендациям, полученным ранее на нефтях. В присутствии 0,01%масс. присадки ДН-МА депрессия температуры застывания системы церезина в керосине достигает 32 °С. Максимальная депрессия температуры застывания для системы парафина в керосине в присутствии присадки Flexoil WM-1470 достигает 40°С. Высокие депрессорные свойства присадок обеспечивают снижение гидравлических сопротивлений в системах транспорта нефти.

На модельных системах церезина в гексане (содержание церезина в гексане 10%масс.) изучено ингибирование процесса парафинизации с использованием отечественных и зарубежных депрессорных присадок (табл. 5).

Таблица 5 – Ингибирование парафиновых отложений (ПО) с использованием депрессорных присадок на модели церезина (10%масс.) в гексане

Присадка	Степень ингибирования ПО (%) при содержании ДП в растворе церезина в керосине, %масс.				
	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
Visco-5351	34,2	75,0	80,3	31,6	25,0
Flexoil-WM-1470	13,6	69,7	27,6	25,0	-9,2
Sepaflux-3153	-	61,8	64,5	69,7	93,4
ТюМИИ-77	9,2	54,0	56,6	60,5	69,7
ДП-65	-15,8	50,0	59,2	75,0	80,2
ДН-МА	-	-15,8	52,6	26,3	-5,3
ДН-1	-	55,3	76,3	81,6	89,5
ВПЭА	-10,5	34,2	17,1	-15,8	-29,0
ВПЭН	-5,3	-23,7	-	-	-
СНПХ-4002	15,9	10,5	2,6	-5,3	-

Наиболее эффективными присадками оказались присадки Visco-5351 и Flexoil-WM-1470. Степень ингибирования процесса парафинизации этими присадками при их содержании 0,01 % масс. составляет более 69,7 %. Степень ингибирования парафинизации в присутствии такого же содержания присадок Sepaflux-3153, ДН-1, ТюМИИ-77 и ДП-65 превышает 50 % масс. Недостатком наиболее эффективных присадок Visco-5351 и Flexoil-WM-1470 является узкая область их содержания в растворе, когда они остаются достаточно эффективными.

Ингибирование ПО с использованием композиций присадок проводилось из 10 %-ых растворов церезина в гексане. Композиции составлялись из присадок наиболее эффективных по депрессорным и присадок наиболее эффективных по модифицирующим свойствам. Концентрации первых присадок составляли 0,005 %, а концентрации вторых присадок – 0,01 %. Основным вторым компонентом композиций были присадки ДП-65 и Sepsflux-3153. При их выборе исходили из того, что эти присадки эффективно замедляют процессы кристаллизации высокоплавких твердых парафиновых углеводородов и эффективны как ингибиторы ПО в широком диапазоне их концентраций. Некоторые результаты исследований представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Ингибирование парафиновых отложений (ПО) с использованием композиций депрессорных присадок

№ композиции	Состав композиции	Содержание ДП, %масс.	Степень ингибирования S _и , %
1	Visco-5351	0,005	85,5
	ДП-65	0,01	
2	Flexoil WM-1470	0,005	84,2
	ДП-65	0,01	
3	ТюмИИ-77	0,005	82,3
	ДП-65	0,01	
5	ДН-1	0,005	81,6
	ДП-65	0,01	
6	Visco-5351	0,005	68,4
	Sepsflux-3153	0,01	
7	Flexoil WM-1470	0,005	60,5
	Sepsflux-3153	0,01	
8	Visco-5351	0,005	57,9
	Flexoil WM-1470	0,01	

Сравнение данных табл. 5 и 6 показывает, что композиции присадок более эффективно ингибируют образование парафиновых отложений, чем отдельные присадки. Особенно эффективны композиции, в состав которых входит присадка ДП-65. Использование композиций присадок в промышленных условиях значительно увеличит межочистной период скважин и объем добычи нефти.

Изучено ингибирование ПО на примере композиций присадок Visco-5351, Flexoil WM-1470 и ТюмИИ-77 с присадкой ДП-65. При содержании более 0,005-0,01%масс. наиболее эффективны сочетания присадок Visco-5351+ДП-65 и ТюмИИ-77+ДП-65. Степень ингибирования 65,8-80%. Однако для композиции Visco-5351+ДП-65 имеется провал в эффективности при ее содержании 0,1%масс. По совокупности стоимости присадок и их эффективности рекомендуется бинарная композиция отечественных присадок ТюмИИ-77 и ДП-65. Соотношение компонентов в смеси последних двух присадок от 1:2 до 2:1. Степень ингибирования от 71,1 до 94,7% при содержании от 0,005 до 0,5%масс. без провалов в эффективности по содержанию композиций.

С целью выявления взаимосвязи между эффективностью исследованных присадок в качестве депрессоров (снижение температуры застывания парафинсодержащих систем в присутствии присадок) и их эффективностью в качестве ингибиторов ПО в табл. 7 представлены некоторые данные.

Таблица 7 – Сравнительная эффективность присадок как депрессоров и ингибиторов ПО

Показатели эффективности депрессорных присадок	Присадки			
	ДП-65	Visco-5351	ДН-МА	Т-77+ДП-65
Максимальная депрессия температуры застывания Δt_z в присутствии присадок в Верхнесалатской нефти, °С	13	32	24	-
Миним. расход присадок для достижения оптимального эффекта*) Δt_z в Верхнесалатской нефти,%масс.	0,5	0,005	0,01	-
Максимальная депрессия Δt_z в присутствии присадок в Таркосалинской нефти, °С	23	34	31	-
Миним. расход присадок для достижения оптимального эффекта Δt_z в Таркосалинской нефти,%масс.	0,1	0,005	0,005	-
Максимальная депрессия Δt_z в присутствии присадок в системе церезин + гексан, °С	16	36	32	13
Миним. расход присадок для достижения оптимального эффекта Δt_z в системе церезин + гексан, %масс.	0,5	0,01	0,01	0,25
Максимальный эффект ингибирования ПО для системы церезин + гексан в присутствии присадок,%	80,2	80,3	52,6	92,1
Степень ингибирования ПО в системе церезин+гексан при расходе присадки 0,005%масс.	-15,8	34,2	отс.	76,3
Степень ингибирования ПО в системе церезин+гексан при расходе присадки 0,01%масс.	50,0	75,0	-15,8	81,6

*) принята оптимальная $\Delta t_z = 13^\circ\text{C}$;

Сопоставление данных показывает отсутствие взаимосвязи между депрессорной и ингибирующей способностью присадок. Подтверждены ранее высказанные предположения о разных механизмах действия присадок – адсорбционном и адсорбционно-сокристаллизационном. Присадки, работающие по первому механизму, более эффективны как депрессоры, присадки, работающие по второму механизму, более эффективны как ингибиторы ПО. Использование присадок с разным механизмом действия в виде бинарных композиций приводит к повышению их эффективности в качестве ингибиторов ПО.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы фазовые переходы систем церезина в керосине в присутствии ингибиторов ПО. Выявлено две группы ингибиторов: ингибиторы, оказывающие влияние только на температуру застывания и ингибиторы, оказывающие преимущественное влияние на процессы кристаллизации;

2. Определены параметры процессов кристаллизации и растворения твердых углеводородов и ингибиторов парафиновых отложений. Показано, что депрессорные и модифицирующие свойства ингибиторов ПО определяются разницей температур начала спонтанной кристаллизации $T_{СК}$ твердых углеводородов и ингибиторов ПО;

3. Определены физико-химические свойства парафиновых отложений. Показано, что ПО характеризуются аномальными показателями по температуре плавления, молекулярной массе, плотности, показателю преломления, содержанию образовавших комплекс с карбамидом и имеют только им свойственные полосы поглощения при 1600см^{-1} ;

4. Для прогнозирования образования парафиновых отложений по глубине скважины предложены корреляционные уравнения, связывающие показатели процессов кристаллизации твердых углеводородов и их физико-химические свойства;

5. Показано, что интенсивность парафинизации зависит от химического состава твердых углеводородов, возрастает с увеличением их содержания в растворе и температуры плавления, а также с понижением температуры холодных металлических поверхностей. Определяющим для парафинизации оборудования является температура плавления исходного твердого углеводорода и время парафинизации;

6. Установлен синергический эффект ингибирования ПО при использовании композиции ингибиторов с депрессорным и модифицирующим действием. Разработаны принципы создания высокоэффективных композиций ингибиторов ПО бинарного действия, основанные на сочетании присадок с чисто депрессорным и присадок с

модифицирующим действием. Рекомендован ингибитор ПО, включающий в свой состав присадки ТюмИИ-77 и ДП-65

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Агаев С.Г., Гуров Ю.П., Землянский Е.О.. Фазовые переходы и структурообразование в модельных системах твердых углеводородов и депрессорных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004. - №9. - С. 37-40.

2. Мозырев А.Г., Агаев С.Г., Березина З.Н., Землянский Е.О. Ингибирование парафиновых отложений при транспорте высокозастывающих нефтей // «Нефть и газ: проблемы недропользования, добычи и транспортировки»: Материалы научно-техн. конференции, посвященной 90-летию со дня рождения В.И.Муравленко. - Тюмень: ТюмГНГУ, 2002. С. 237 – 238.

3. Гуров Ю.П., Землянский Е.О., Агаев В.Г. Фазовые переходы и структурообразование в дисперсных системах депрессорных присадок// Нефть и газ Западной Сибири: материалы научно-техн. конференции, посвященной 40-летию ТюмГНГУ (ТИИ). Тюмень: ТюмГНГУ, 2003. – Т. 1. - 246с.: с. 214 – 215.

4. Землянский Е.О, Гуров Ю.П., Агаев С.Г. Прогнозирование эффективности депрессорных присадок по показателям фазовых и структурных переходов в нефтепродуктах//Успехи современного естествознания, 2005. - № 7. – С.55.

5. Землянский Е.О, Яковлев Н.С., Гловацкий Е.А., Агаев С.Г. Депрессорные присадки для нефти Верхне-Салатского месторождения Томской области.// Успехи современного естествознания, 2005. - № 7. – С.56.

6. Таранова Л.В., Гуров Ю.П., Землянский Е.О., Агаев В.Г. Кристаллизация твердых углеводородов в присутствии депрессорных присадок//Нефть и газ Западной Сибири: материалы междунар. научно-техн. конференции. Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – Т. 1. - 272с., с. 194.

7. Землянский Е.О, Гребнев А.Н., Гультьяев С.В., Агаев С.Г. Моделирование процесса образования парафиновых отложений нефти на холодном металлическом стержне// Нефть и газ Западной Сибири: материалы междунар. научно-техн. конференции. Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – Т. 1. - 272с.,с. 202-203.

8. Землянский Е.О, Яковлев Н.С., Агаев С.Г. Подбор депрессорных присадок для нефти Таркосалинского месторождения Тюменской области// Нефть и газ Западной Сибири: материалы междунар. научно-техн. конференции. Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – Т. 1. - 272с., с. 206-207.

9. Землянский Е.О, Яковлев Н.С., Агаев С.Г. Фазовые переходы депрессорных присадок в реактивном топливе «РТ»// Нефть и газ Западной Сибири: материалы междунар. научно-техн. конференции. Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – Т. 1. - 272с., с. 210-211

10. Агаев С.Г., Землянский Е.О., Гультяев С.В.. Парафиновые отложения Верхнесалатского месторождения нефти Томской области// Нефтепереработка и нефтехимия, 2006. - №3. – с.8-12.

11. Агаев С.Г., Землянский Е.О. Особенности физико-химических свойств парафиновых отложений// Теория и практика оценки состояния криосфер Земли и прогноз ее изменений: Материалы Междунар.конф. Т.2- Тюмень: ТюмГНГУ, 2006. – 378с.: с. 195.

12. Агаев С.Г., Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Гультяев С.В., Яковлев Н.С. Парафиновые отложения в условиях добычи нефти и депрессорные присадки для их ингибирования// Журнал прикладной химии, 2006. – Т .79. - №8. – С. 1373 – 1378.

13. Агаев В.Г., Землянский Е.О., Мозырев А.Г., «Моделирование процесса образования парафиновых отложений в промышленных условиях»// Известия вузов. Нефть и газ. - 2006. - № 5. - С. 59-62.

14. Пат. 2289613 РФ, МПК С 10 L 1/22 С 10 М 133/04 С 10 N 30/02 «Способ получения депрессатора для нефтепродуктов» // Агаев С.Г., Яковлев Н.С., Землянский Е.О. - № 2005126940; Заявл. 25.08.2005 Оpubл. 20.12.2006, Бюл. № 35

Условные сокращения

ПО – парафиновые отложения

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения

ТвУ – твердые (парафиновые) углеводороды

ДП – депрессорные присадки

t_z – температура застывания

t_n – температура начала кристаллизации (помутнения)

t_p – температура растворения

МДС – молекулярно-дисперсная система

КДС – коллоидно-дисперсная система

ПС – псевдотвердая система

ККСК (C_1') - критическая концентрация спонтанной кристаллизации

$T_{СК}$ – температура спонтанной (массовой) кристаллизации

$r_{ск}$ – скорость образования твердой фазы (кристаллизации для парафинов)

k_{σ} - степень структурирования коллоидно-дисперсных систем

$S_{КДС}$ - площадь КДС

Ц –церезин

П₁ – парафин марки Т-1

РТ – реактивное топливо (керосин)

ТюмГНГУ – Тюменский государственный нефтегазовый университет