

На правах рукописи



МОЖАЙСКАЯ МАРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И
СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ОСАДКА В НЕФТЯХ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии нефти Сибирского отделения РАН
(ИХН СО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Головко Анатолий Кузьмич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Кравцов Анатолий Васильевич

кандидат химических наук
Прозорова Ирина Витальевна

Ведущая организация: Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина


Защита состоится «20» июня 2011 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета
Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г.Томск,
пр. Академический, 4, ИХН СО РАН, конференц-зал.

Факс: (3822) 491-457. E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан «_____» 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сагаченко Т.А.

Актуальность проблемы. В связи с истощением мировых запасов легкоизвлекаемого углеводородного сырья внимание многих исследователей в последние годы обращено к исследованию нефтей с высоким содержанием твердых парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ. Повышенные концентрации этих компонентов в нефтях являются причиной проблем, связанных с добычей, транспортировкой, хранением и переработкой углеводородного сырья. Так в процессе добычи в результате снижения температуры и давления уменьшается потенциальная способность нефтяной системы являться растворителем для этих соединений, что и приводит к образованию асфальтено-смоло-парафиновых отложений (АСПО) в коллекторах и буровом оборудовании.

Решение фундаментальных и прикладных проблем, связанных с АСПО, и разработка рациональных технологий борьбы с их образованием требуют значительного увеличения объема и глубины информации о составе осадкообразующих компонентов – твердых парафинов, смол, асфальтенов. Это придает значительную актуальность работам по комплексному изучению состава и строения этих высокомолекулярных соединений нефти (ВМС).

Выявлению причин, поиску способов предотвращения образования и удаления АСПО посвящены работы многих исследователей. Однако влияние содержания высокомолекулярных соединений нефти на образование АСПО в настоящее время изучено недостаточно. Кроме того, недостаток информации о строении смолисто-асфальтеновых веществ не позволяет прогнозировать поведение нефтяной системы и контролировать процесс образования АСПО. Избежать образования АСПО при транспортировке и хранении нефти было бы возможно при ее глубокой очистке непосредственно на промысле.

В промысловых условиях одним из экономически наиболее привлекательных может являться способ низкотемпературной очистки нефти углеводородным сжиженным газом. В нефтепереработке применяются процессы очистки масел с использованием растворителей, в том числе и сжиженного пропана для удаления твердых парафинов.

Для улучшения товарно-технических характеристик сырой нефти подобные методы не применялись. В связи с этим, решая задачи исследования процесса низкотемпературной очистки нефти с использованием сжиженного газа, в данной работе все эксперименты по изучению влияния твердых парафинов, смол и асфальтенов на образование осадка в нефтях проведены в процессе очистки нефти с использованием сжиженной пропан:бутановой смеси.

Целью данной работы является выявление особенностей осадкообразования в нефтях в зависимости от состава и строения высокомолекулярных углеводородов и гетероатомных соединений (смол и асфальтенов) в процессе низкотемпературной очистки нефти.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- провести модельные эксперименты по установлению зависимости осадкообразования в нефтях от концентрации смол, асфальтенов и твердых углеводородов;
- проанализировать состав высокомолекулярных углеводородов (алканов) исследуемых

нефтей и осадков, выделенных с помощью сжиженного газа;

- изучить структурные характеристики смолисто-асфальтеновых веществ исследуемых нефтей;

- выявить закономерности осадкообразования в зависимости от особенностей структуры смол и асфальтеновых.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

Предложен новый способ низкотемпературной очистки нефти сжиженным газом от компонентов, способных образовывать осадок (твердых парафинов, смол и асфальтенов) с целью предотвращения образования АСПО на элементах промышленного оборудования. Установлены оптимальные соотношения нефть:сжиженный газ (1:3) и температура процесса (-25 °С), при которых максимально удаляются осадкообразующие компоненты.

Впервые на модельных смесях изучено влияние концентрации нефтяных ВМС на процесс осадкообразования при низкотемпературной очистке нефти сжиженным газом. Показано, что в отсутствие других осадкообразователей твердые парафины и смолы способствуют осадкообразованию, тогда как асфальтены, наоборот, являются депрессорами.

Изучено взаимное влияние отдельных видов нефтяных ВМС на процесс осадкообразования в нефтях при низкотемпературной очистке сжиженным газом. Показано, что присутствие твердых парафинов в нефти оказывает существенное влияние на поведение двух других осадкообразующих компонентов. Смолы проявляют свойства природных поверхностно-активных веществ и замедляют процесс кристаллизации парафинов, тем самым снижая количество образовавшегося осадка. Асфальтены в присутствии твердых парафинов, наоборот, выступают в роли дополнительных центров кристаллизации.

Впервые изучено влияние структурных параметров нефтяных смол и асфальтенов на образование осадка в процессе низкотемпературной очистки нефти сжиженным газом. Установлена зависимость количества осадка, образующегося при очистке нефти сжиженным газом от количества структурных блоков в молекулах асфальтенов, количества ароматических и нафтеновых колец и от числа атомов углерода в парафиновых фрагментах молекул смол и асфальтенов.

Практическое значение полученных результатов заключается:

- в возможности использования метода очистки сырых нефтей сжиженными углеводородными газами в промысловых условиях;

- полученные данные о влиянии высокомолекулярных соединений могут быть использованы для решения проблем, связанных с транспортировкой и переработкой нефтей;

- результаты исследований могут послужить основой для разработки новых подходов к предотвращению образования АСПО.

Основные положения, выносимые на защиту:

– закономерности процесса осадкообразования в нефтях в зависимости от состава, концентрации и количественных соотношений твердых парафинов, смол и асфальтенов.

– влияние структурных особенностей нефтяных ВМС на процесс осадкообразования в нефтях.

Апробация работы: Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: 6-й и 7-й международных конференциях «Химия нефти и газа» (Томск, 2006, 2009гг), 4-й и 5-й международных конференциях студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2007, 2008гг), 4-й и 5-й Всероссийских научно-практических конференциях «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», (Томск, 2007, 2010гг), III International Conference «Chemical Investigation and Utilization of Natural Resource» (Улан-Батор, Монголия, 2008г), 16-й международной научно-практической конференции «Нефтепереработка – 2008» (Уфа, 2008г), Всероссийской конференции «Успехи органической геохимии» (Новосибирск 2010г).

Публикации: По результатам исследований опубликовано 13 печатных работ: 2 статьи в журналах рекомендованных ВАК, 1 статья в сборнике «Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии», материалы 10 докладов, в том числе 8 на международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных литературных источников из 129 наименований. Полный объем диссертации составляет 112 страниц, включая 36 рисунков и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Глава 1. Осадкообразующие соединения нефти (Литературный обзор)

Представлен обзор отечественных и зарубежных литературных источников, посвященных изучению состава нефтяных углеводородов алканового ряда и структурных особенностей высокомолекулярных соединений нефти (смол и асфальтенов). Проанализированы причины возникновения осадков и механизмы образования АСПО. Приведены современные методы предотвращения и удаления образующихся АСПО. Сформулированы задачи исследования.

Глава 2. Характеристика объектов и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны 5 нефтей Западной Сибири и сборная краснодарская нефть (табл. 1), различающихся по содержанию твердых парафинов (1,7-15,1 %), смол (3,6 - 9,3 %) и асфальтенов (0,2-2,2 % мас.).

Изучение влияния концентраций и соотношений нефтяных высокомолекулярных соединений на образование осадка проведено на одно-, двух- и трехкомпонентных модельных смесях. Под компонентами подразумеваются основные группы соединений, которые участвуют в процессе осадкообразования - твердые парафины, смолы и асфальтены.

Однокомпонентные смеси приготовлены таким образом, что в них содержится лишь один из компонентов-осадкообразователей – твердые парафины, смолы или асфальтены, количество которых изменяется. Концентрации этих соединений выбраны с учетом их содержания в природных объектах как низкое, среднее и высокое. Основой для приготовления однокомпонентных смесей являлась деасфальтенизированная, обессмоленная и депарафинизированная сборная краснодарская нефть (табл. 1). Вводимые в депарафинизат смолы, асфальтены или твердые парафины выделены из этой же нефти. В «парафиновых» смесях содержание твердых парафинов составляет 3, 7 и 12 % мас. «Смоляные» смеси получали при введении в депарафинизат – 2, 6 и 10 % смол, а «асфальтеновые» – 0,3, 1 и 3 % мас. асфальтенов.

Таблица 1 – Физико-химические свойства нефтей

Нефти	Плотность, кг/м ³	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Т застывания, °С	Содержание, % мас.			
				твердые парафины	воски	смолы	асфальтены
Верхнесалатская-1	831	н.о.	+22,0	9,7	9,0	3,6	2,2
Верхнесалатская-2	821	64,9	+20,0	15,1	9,6	6,4	1,8
Соболиная	852	7,6	-16,0	1,7	2,6	4,3	1,1
Герасимовская	875	57,7	+14,5	5,0	8,8	3,9	0,4
Столбовая	873	10,9	-10,0	6,9	5,3	9,3	1,6
Краснодарская (сборная)	812	н.о.	+22,5	9,3	11,6	1,7	1,2

Для того чтобы проанализировать и сопоставить взаимное влияние двух компонентов – смол и парафинов или асфальтенов и парафинов – эксперименты по образованию осадка проводили на бинарных модельных смесях, которые готовили на основе деасфальтенизированной и обессмоленной сборной краснодарской нефти (масел). Содержание твердых парафинов сохранялось постоянным (9 % мас.). В масла вводили смолы в количествах 2, 6 и 10 % мас., получая «смоло-парафиновые» модельные смеси. «Асфальтено-парафиновые» смеси готовили добавлением в масла асфальтенов в количествах 0,3, 1 и 3 % мас.

Моделями трехкомпонентных смесей послужили нефти, отличающиеся по содержанию твердых парафинов, смолисто-асфальтеновых веществ и по своим физико-химическим характеристикам (табл. 1). Исследования образования осадков проводили в процессе низкотемпературной очистки нефти с помощью сжиженной пропан-бутановой смеси.

Индивидуальный состав высокомолекулярных углеводородов анализировали с использованием высокотемпературного газового хроматографа «Хромос 1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой НТ-5 длиной 25 м с внутренним диаметром 0,22 мм (фаза – 5 % фенил поликарборан-силоксан). Хроматограммы получали в режиме линейного программирования температуры от 60 до 400 °С со скоростью нагрева 4 °С/мин, конечная температура поддерживалась постоянной в течение 30 мин, газ-носитель – гелий. Индивидуальный состав УВ определяли на хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-QP5050 “Shimadzu”. Состав n-алканов и изопреноидных УВ определяли по характеристичному иону m/z 57, алкилбензолов – по ионам m/z 91, 105, 119; алкил-

нафталинов – по ионам m/z 128,142, 156,170, 184; алкилфенантронов – по ионам m/z 178, 192, 206, 220.

Структурные параметры средних молекул смол и асфальтенов рассчитывали методом структурно-группового анализа (СГА), разработанным в ИХН СО РАН и основанном на использовании результатов элементного анализа, значений средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии. Построение структур средних молекул смол и асфальтенов проводили с использованием программы, также разработанной в ИХН СО РАН.

Глава 3 Выбор оптимальных условий низкотемпературной очистки нефти от осадкообразующих компонентов

Изучение процесса осадкообразования в нефти с помощью сжиженного газа представляет не только научный интерес, но и имеет прикладное значение. Полученные результаты могут использоваться на практике для разработки эффективного метода очистки нефти от компонентов, образующих АСПО, что позволит повысить сортность нефти.

Проведен сравнительный анализ двух методов осадкообразования: низкотемпературной очистки нефти сжиженным газом и метода «холодного стержня», который широко применяется для имитации процесса образования АСПО на элементах промыслового оборудования, а также в трубопроводах и резервуарах при транспортировке и хранении нефти.

Образование АСПО методом «холодного стержня» и выбор оптимальных условий для очистки нефти сжиженным газом изучали на сборной Краснодарской нефти. Процесс осаждения по методу «холодного стержня» осуществляли при постоянной температуре холодного стержня плюс 15 °С, при этом температура нефти составляла 70, 50 и 30 °С. Снижение температуры нефти приводит к увеличению количества осадка с 3,0 до 48,5 % мас. (табл. 2). Анализ вещественного состава осадков свидетельствует о том, что с понижением температуры нефти в них увеличивается количество масел и смолисто-асфальтеновых веществ. При этом в осадках увеличивается и количество *n*-алканов, гомологический ряд которых составляют соединения с числом атомов углерода до C_{54} (рис. 1). Максимум в молекулярно-массовом распределении (ММР) приходится на низкомолекулярные гомологи C_{17-19} , содержание которых достигает 7,3 % мас. (25 % относительно суммы *n*-алканов).

При очистке нефти сжиженным газом при температуре минус 25 °С и соотношении нефть: сжиженный газ 1:3, образуется 17,4 % мас. осадка. В этом осадке основную долю (96 % отн.) составляют высокомолекулярные *n*-алканы C_{17+} , тогда как количество низкомолекулярных *n*-алканов ($<C_{17}$) невелико по сравнению с осадками, выделенными методом «холодного стержня».

Таким образом, при очистке нефти сжиженным газом в осадок переходят, главным образом, высокомолекулярные *n*-алканы, в то время как при выделении осадков методом «холодного стержня», наряду с высокомолекулярными алканами, сосаждается большое количество и более низкомолекулярных углеводородов. Показано, что при очистке нефти сжиженным га-

зом выделяется весь гомологический ряд n-алканов, осаждающихся методом «холодного стержня» при различных температурах.

Таблица 2 – Состав осадков, полученных методом «холодного стержня» при различных температурах нефти, и выделенного сжиженным газом

Температуры осаднения осадка, °С	Количество осадка, % мас.	Содержание в осадке, % мас.			
		масла	смолы	асфальтены	n-алканы
Метод «холодного стержня»					
70/15*	3,0	2,8	0,1	0,01	0,55
50/15*	6,8	6,6	0,2	0,03	2,59
30/15*	48,5	47,0	1,0	0,20	22,22
Очистка сжиженным газом					
минус 25	17,4	16,2	1,1	0,3	10,45

*70, 50, 30 – температура нефти;
15 – температура «холодного стержня»

Для определения оптимального соотношения нефть: сжиженный газ выполнен ряд экспериментов при соотношениях объемов нефти и сжиженного газа от 1:1 до 1:5 (табл. 3). Темпера-

тура разделения и фильтрации поддерживалась постоянной и составляла минус 25 °С. Оптимальным соотношением нефть: сжиженный газ является соотношение 1:3, поскольку при использовании соотношения нефть:сжиженный газ 1:1 и 1:2 значительное количество углеводородов (УВ) непарафиновой природы остается диспергированным в жидкости, выводимой из реактора, и тем самым затрудняя фильтрование осадка. Увеличение расхода сжиженного газа до соотношения нефть:сжиженный газ 1:4- 1:5 приводит лишь к незначительному увеличению количества очищенной нефти и становится экономически нецелесообразным.



Рис. 1 – ММР n-алканов в осадках, выделенных методом «холодного стержня» при различных температурах, и в осадке, полученном при очистке сжиженным газом

Таблица 3 – Материальные балансы процессов разделения нефти при различных соотношениях нефть:сжиженный газ и температуре минус 25 °С

Соотношение нефть: сжиженный газ	Выход, % мас.		
	Осадок	Рафината	Потери
1:1	19,4	77,5	3,1
1:2	18,9	78,6	2,5
1:3	18,3	79,5	2,2
1:4	17,3	80,0	2,7
1:5	17,9	75,7	6,4

Для выявления оптимального температурного режима процесса температуру варьировали от 0 до минус 25 °С при соотношении нефть: сжиженный газ 1:3. (табл. 4). Выбор оптимальной температуры проводили на основании данных о химической природе удаляемых из исходного сырья осадков и физико-химических свойствах очищенной нефти. Во всем интервале температур от 0 до минус 25 °С наблюдалась практически полная деасфальтенизация нефти (табл. 4), что связано с использованием пропан: бутановой смеси, в которой асфальтены не растворимы. С понижением температуры процесса содержание твердых парафинов в

осадке увеличивается, при этом в состав осадков переходит от 30 до 53 % общего количества смол, содержащихся в нефти. В результате очистки значительно изменяются физико-химические свойства рафинатов: температура застывания рафината снижается на 29 °С, вязкость уменьшается почти в 2 раза (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние температуры на процесс очистки нефти
(соотношении нефть:сжиженный газ = 1:3)

Температура процесса, °С	Выход, % мас.		Физико-химические характеристики рафинатов		Содержание в осадке, % мас.		
	осадка	рафината	Вязкость при 25 °С, мм ² /с	Т застывания, °С	Парафины	Смолы	Асфальтены
0	62,1	36,6	10,2	-5	2,5	0,5	1,5
-5	26,9	68,1	9,8	-6	3,8	0,5	1,3
-10	20,2	77,8	9,1	-7	4,2	0,6	1,2
-15	19,9	78,5	9,1	-7	5,1	0,7	1,2
-20	18,6	79,3	8,9	-7	6,0	0,9	1,2
-25	17,4	79,8	8,5	-8	6,9	0,9	1,2
Исходная нефть			14,2	22,5	9,3	1,7	1,2

Таким образом, оптимальными условиями для низкотемпературной очистки нефти сжиженным газом являются соотношение нефть:сжиженный газ – 1:3 и температура минус 25 °С. В этих условиях в осадок переходит максимальное количество твердых парафинов (75 %), смол (53 % мас.) и все асфальтены.

Глава 4 Моделирование образования осадков

Изучение взаимосвязи между содержанием и структурными особенностями нефтяных ВМС (твердых парафинов, смол и асфальтенов), вызывающих образование осадков, проведено на модельных – одно-, двух- и трехкомпонентных смесях в процессе низкотемпературной очистки нефти при минус 25 °С и соотношении нефть:сжиженный газ – 1:3.

Одианные модельные смеси. Моделирование проводили на «парафиновых», «смоляных» и «асфальтеновых» смесях, состав которых приведен в табл. 5.

Количество осадков, образовавшихся из «парафиновых» смесей увеличивается с 5,9 до 15,9 % мас. с увеличением концентрации твердых парафинов (рис. 2) в исходной смеси. Твердые парафины являются центрами кристаллизации, и поэтому им отводится главная роль в процессах осадкообразования. При снижении температуры и давления снижается способность нефтяной системы растворять эти соединения, что и приводит к образованию осадков.

В «смоляных» смесях увеличение концентрации смол приводит к увеличению количества осадка от 0,5 до 2,8 % мас. (рис. 2). В отсутствие твердых парафинов при низких температурах смолы способны кристаллизоваться и образовывать осадок, при этом вовлекать в осадок нафтеновые и нафтеноароматические углеводороды.

При проведении процесса на «асфальтеновых» смесях с увеличением количества асфаль-

Таблица 5 – Состав однокомпонентных смесей

Модельные смеси	Содержание в модельной смеси, % мас.		
	парафинов	смола	асфальтенов
Депарафинизат	0	0	0
«Парафиновые»			
Депарафинизат + парафины	3	отс.	отс.
Депарафинизат + парафины	7	отс.	отс.
Депарафинизат + парафины	11	отс.	отс.
«Смоляные»			
Депарафинизат + смолы	отс.	2	отс.
Депарафинизат + смолы	отс.	6	отс.
Депарафинизат + смолы	отс.	10	отс.
«Асфальтеновые»			
Депарафинизат + асфальтены	отс.	отс.	0,3
Депарафинизат + асфальтены	отс.	отс.	1
Депарафинизат + асфальтены	отс.	отс.	3

тенов с 0,3 до 3 % мас. количество осадка уменьшается от 10,9 до 6,2 % мас. (рис. 2). Согласно литературным данным, асфальтеновые молекулы в растворах при достаточно низких концентрациях склонны к ассоциации, при увеличении концентрации асфальтенов увеличивается количество агрегатов, но не их размеры. В отсутствии твердых парафинов, асфальтены суще-

ственно влияют на способность сжиженного газа растворять нефтяные углеводороды. Растворимость парафиновых УВ падает с увеличением их молекулярной массы. Поскольку модельная смесь не содержит твердых парафинов, то, вероятно, асфальтены повышают растворимость нафтеновых УВ, что приводит к снижению количества осадка при увеличении концентрации асфальтенов в модельной смеси.

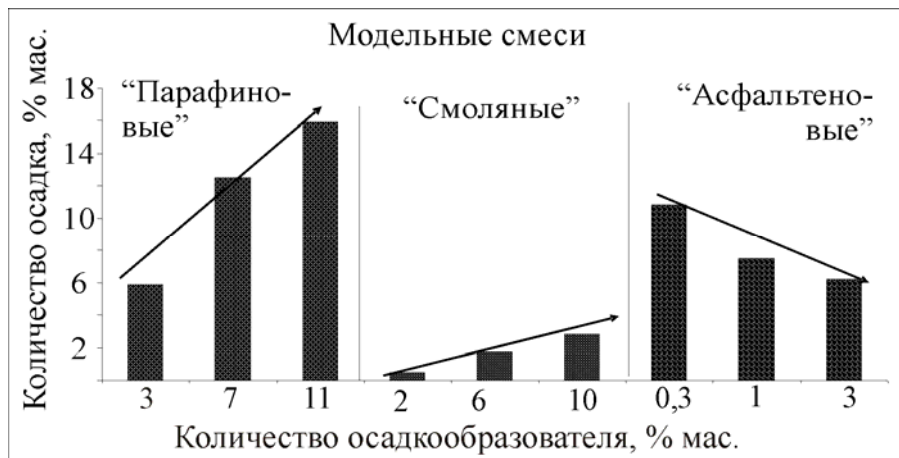


Рис. 2 – Зависимость количества осадка, образующегося из однокомпонентных смесей, от концентрации смол, асфальтенов, парафинов

Для выявления роли каждого из осадкообразователей проанализирован качественный состав рафинатов и осадков. Анализ вещественного состава осадков, выделенных из «парафиновых» модельных смесей, показал, что с увеличением концентрации парафинов в них увеличи-

вается количество масел в осадках (рис. 3а). Аналогичная тенденция наблюдается и в «смоляных» смесях (рис. 3б). В «асфальтеновых» смесях с увеличением концентрации асфальтенов содержание масел в осадке уменьшается (рис. 3в).

Из анализа данных по вещественному составу следует, что в осадках, полученных из «смоляных» смесей, присутствуют асфальтены, а в «асфальтеновых» осадках - смолы (рис. 3), т.е. те компоненты, которые, согласно методике приготовления модельных смесей, отсутству-

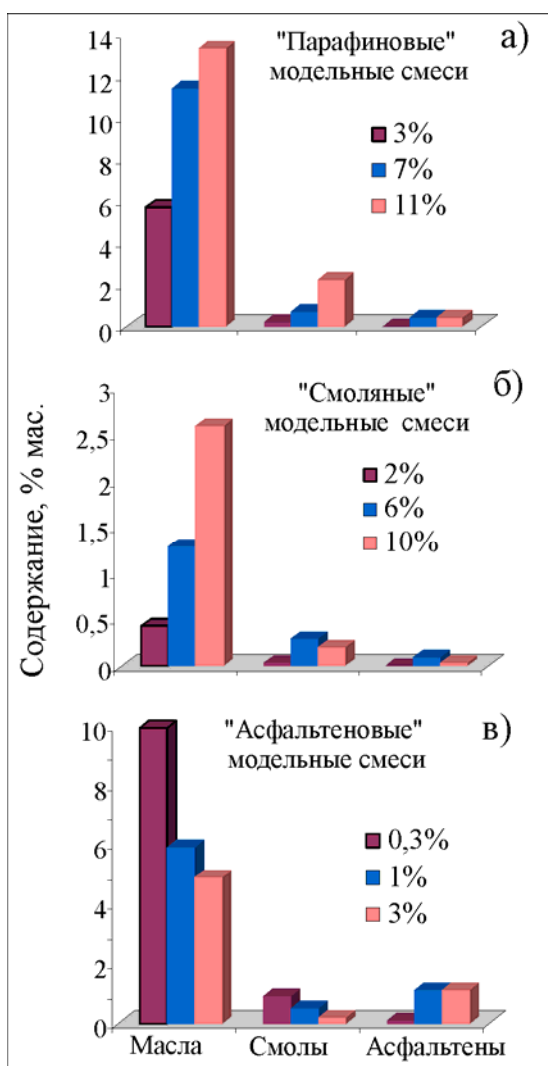


Рис. 3 – Изменение вещественного состава осадков в зависимости от содержания в модельных смесях твердых парафинов, смол или асфальтенов

ют в соответствующих одинарных смесях. Вероятно, это связано с тем, что при изменении внешних факторов (температуры, давления, воздействия растворителей) происходят изменения межмолекулярных взаимодействий внутри нефтяной системы и из асфальтенов могут образовываться смолы, а из смол – асфальтены. Полученные экспериментальные данные о вещественном составе осадков и рафинатов подтверждают существующее мнение, что между асфальтенами, смолами и нефтяными углеводородами существует генетическая взаимосвязь. Для ответа на вопрос, какие же углеводороды вовлекаются в процесс осаждения, нами детально изучен состав насыщенных и алкилароматических УВ полученных осадков (рис. 4). В максимальных концентрациях в осадках «парафиновых» смесей среди насыщенных УВ содержатся н-алканы (0,6-4,8 % мас.). Количества 2- и 3- метилалканов существенно ниже и составляют 0,01-0,05 % мас., а алкилциклопентанов – 0,03-0,14 % мас.

Содержание алканов в этих осадках увеличивается с увеличением концентрации твердых парафинов в исходной смеси. Гомологический ряд н-ал-

канов достигает 58 атомов углерода в молекуле (рис. 4а). ММР н-алканов в осадках «парафиновых» смесей носят бимодальный характер с максимумами, приходящимися на C_{16-18} и C_{26-28} .

По результатам исследования состава алкиларенов установлено, что в депарафинизированных маслах краснодарской нефти (из которой приготовлены модельные смеси) алкиларены по концентрациям располагаются в ряд: биарены > моноарены > триарены. В осадках, полученных из «парафиновых» смесей, также как и в депарафинизате, содержание биаренов выше, чем количество моноаренов и триаренов (рис. 5а). Содержание алкиларенов в этих осадках снижается с увеличением концентрации твердых парафинов в смеси. В то же время, данные по вещественному составу свидетельствуют о том, что в осадках, выделенных из «парафиновых» смесей, с увеличением концентрации твердых парафинов увеличивается количество масел (рис. 3).

Таким образом, на основе данных по углеводородному составу масел осадков, выделенных из «парафиновых» смесей, установлено, что насыщенные углеводороды играют главную роль в процессе осадкообразования, в то время как роль алкиларенов незначительна.

Анализ углеводородного состава масел осадков, полученных из «смоляных» и «асфаль-

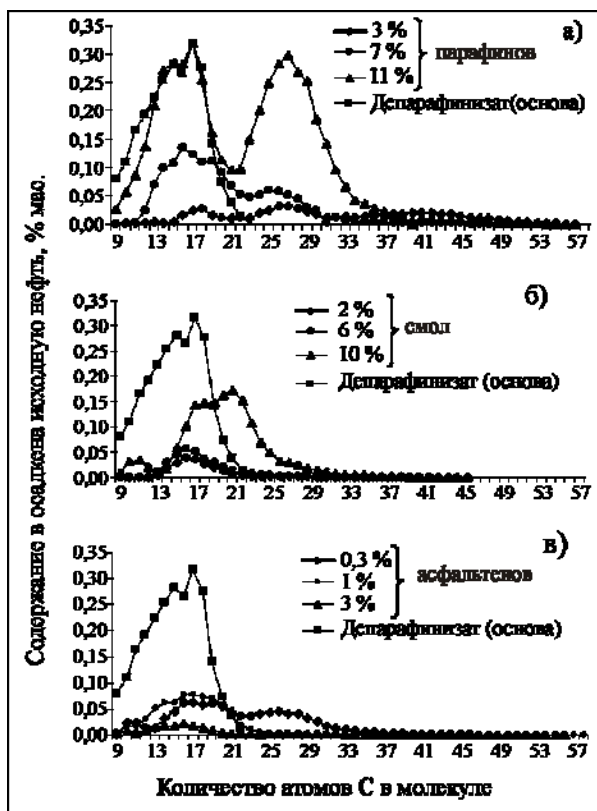


Рис. 4 – ММР n-алканов в осадках, полученных из а) «парафиновых», б) «смоляных», в) «асфальтовых» модельных смесей

теновых» модельных смесей, показал, что в них в незначительных количествах присутствуют алканы (рис. 4б, в). Эти соединения представлены в основном низкомолекулярными гомологами с числом атомов углерода 14-18. Присутствие n-алканов в осадках связано с тем, что низкомолекулярные соединения не удаляются из депарафинизата (основы для модельных смесей) при очистке сжиженным газом (рис. 4). В некоторых осадках, полученных из этих смесей, присутствуют и более высокомолекулярные алканы C_{26-28} . Их появление в осадках может быть связано с тем, что при растворении смол и асфальтенов в депарафинизате во время приготовления модельных смесей парафиновые УВ могут высвобождаться из этих ассоциатов.

Среди алкиларенов в осадках, полученных из «смоляных» смесей, триарены преобладают

над моно- и биаренами (рис. 5б). Количество алкиларенов в осадках «смоляных» смесей существенно снижается с увеличением концентрации смол в модельной смеси. Сопоставляя данные вещественного и группового состава алкиларенов и учитывая, что количество алканов в осадках этих модельных смесей невелико, следует отметить, что увеличение количества масел в осадках происходит за счет увеличения количества нафтеновых и нафтеноароматические углеводородов.

В осадках, полученных из «асфальтовых» смесей, алкиларены по концентрациям располагаются в ряд: биарены > моноарены > триарены (рис. 5в). С увеличением концентрации асфальтенов в смеси растет содержание алкиларенов в осадке. В то же время, в осадках «асфальтовых» смесей с увеличением концентрации асфальтенов количество масел уменьшается (рис. 3).

Таким образом, с увеличением концентрации твердых парафинов и смол в модельных смесях количество образующихся осадков возрастает. Увеличение концентрации асфальтенов приводит к снижению количества осадков. Анализ полученных данных показал, что среди углеводородов, входящих в состав осадков «парафиновых» смесей, основным классом соединений являются алканы. В «смоляных» и «асфальтовых» смесях основную долю УВ осадков составляют нафтеновые и нафтеноароматические углеводороды.

Бинарные модельные смеси. Состав бинарных модельных «смоло-парафиновых» и «асфальтено-парафиновых» смесей приведен в табл. 6. Концентрации смол и асфальтенов в би-

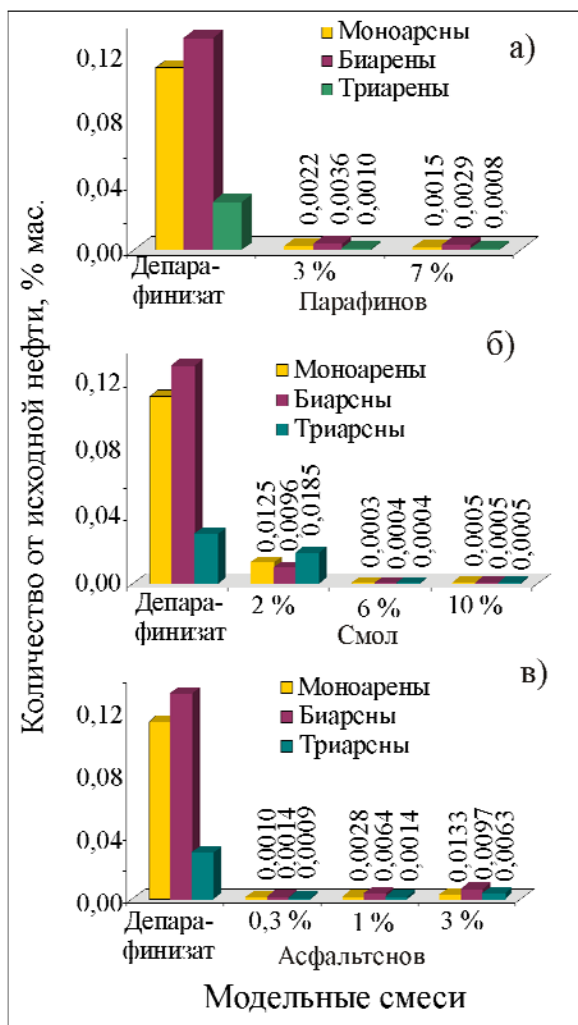


Рис. 5 – Групповой состав алкиларенов осадков, полученных из а) «парафиновых», б) «смоляных», в) «асфальтовых» модельных смесей

Таблица 6 – Состав бинарных модельных смесей (содержание твердых парафинов 9 % мас.)

Модельные смеси	Содержание, % мас		Количество смол и асфальтенов, приходящихся на единицу массы парафина.	
	Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены
Масла	0	0	0	0
«Смоло-парафиновые»				
2 % смол	2	Отс.	0,22	Отс.
6 % смол	6	Отс.	0,67	Отс.
10 % смол	10	Отс.	1,11	Отс.
«Асфальтено-парафиновые»				
0,3 % асфальтенов	Отс.	0,3	Отс.	0,03
1 % асфальтенов	Отс.	1	Отс.	0,11
3 % асфальтенов	Отс.	3	Отс.	0,33

нарных смесях были аналогичны концентрациям смол и асфальтенов в одинарных модельных смесях, что позволило выявить взаимное влияние двух осадкообразователей – смол и парафинов или асфальтенов и парафинов в процессе образования осадка.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации смол в «смоло-парафиновых» смесях количество образующихся осадков снижается в 2 раза, хотя в однокомпонентных «смоляных» смесях увеличение содержания смол приводило к увеличению количества осадка (рис. 2). Возможно, в присутствии твердых парафинов в бинарной модельной смеси смолы проявляют свойства естественных поверхностно-активных веществ, препятствуя кристаллизации парафинов. В «асфальтено-парафиновых» смесях с увеличением количества асфальтенов количество осадка увеличивается в два раза. Вероятно, асфальтены способствуют соосаждению твердых парафинов и ряда других углеводородов, являясь дополнительными центрами кристаллизации. При сни-

жении температуры до минус 25 °С снижается способность углеводородной среды растворять твердые парафины, которые кристаллизуются и выпадают в осадок. При отрицательных температурах парафины способны образовывать крупные кристаллы не только между своими молекулами, но и сокристал-

лизоваться с выпавшими в осадок асфальтеновыми ассоциатами, что и приводит к увеличению количества осадка. В одинарных «асфальтеновых» смесях повышение концентрации асфаль-

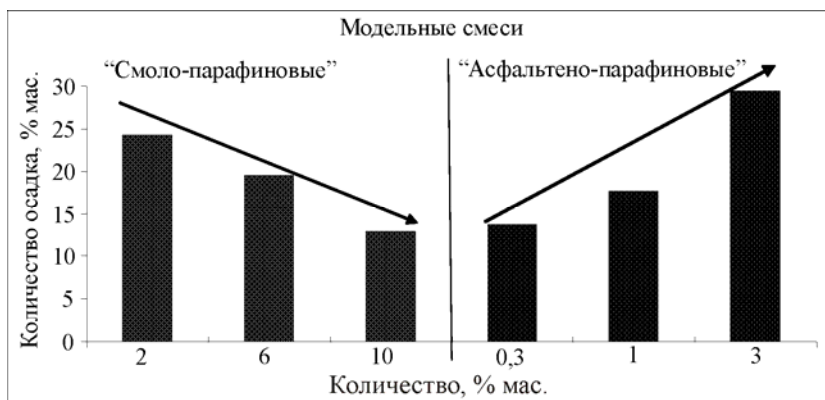


Рис. 6 – Зависимость количества осадка, образующегося из бинарных компаундов, от концентрации смол и асфальтенов

ется количество масел (рис. 7а), в «асфальтено-парафиновых» смесях увеличение количества асфальтенов приводит к увеличению количества масел в осадке (рис. 7б). Эти результаты показывают, что в бинарных смесях изменение качественного состава модельных смесей – присутствие наряду с парафинами либо смол, либо асфальтенов - оказывает иное влияние, по сравнению с однокомпонентными смесями, содержащими только один из осадкообразующих компонентов (твердые парафины, смолы или асфальтены). Смолы выступают в качестве поверхностно-активных вещества, а асфальтены – в роли дополнительных центров кристаллизации.

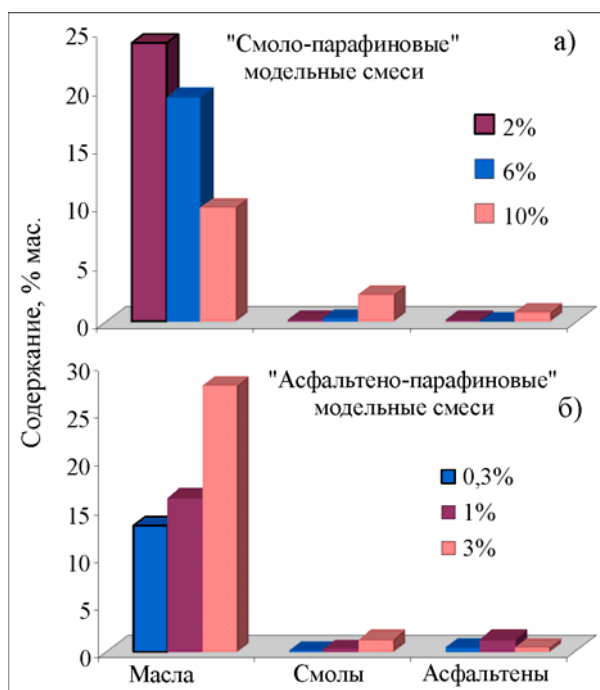


Рис. 7 – Изменение вещественного состава осадков от содержания в исходных бинарных модельных смесях смол и асфальтенов

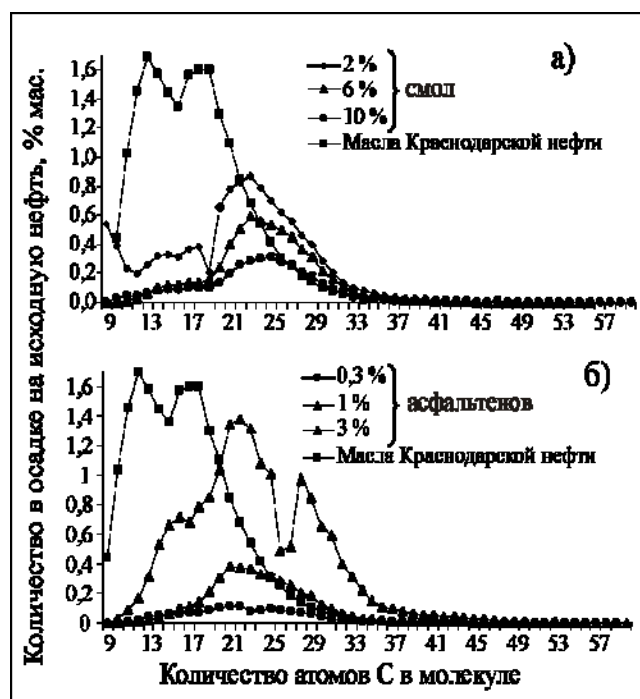


Рис. 8 – ММР n-алканов осадков, полученных из бинарных модельных смесей

В осадках, полученных из бинарных «смоло-парафиновых» смесей, n-алканы содержатся в количестве 3,6-11,2 % мас. Гомологический ряд n-алканов составляют соединения, содержащие до 58-60 атомов углерода в молекуле. В ММР n-алканов «смоло-парафиновых» осадков с 2 % смол имеются два максимума, приходящихся на C_{15-18} и C_{22-24} (рис. 8а). Распределение n-

тенов приводило к уменьшению количества осадка (рис. 2). Вещественный состав осадков, выделенных из бинарных смесей, свидетельствует о том, что в осадках, выделенных из «смоло-парафиновых» модельных смесей, с увеличением концентрации смол снижа-

алканов в осадках с 6 и 10 % смол унимодальное, в максимальных концентрациях содержатся соединения состава C₂₃-C₂₅.

Содержание n-алканов в осадках из «асфальтено-парафиновых» смесей составляет 1,6-17,8 % мас. Гомологический ряд n-алканов в осадках из этих смесей, также как и в осадках одинарных «смоляных» смесей, достигает 58-60 атомов углерода в молекуле. В максимальных концентрациях содержатся высокомолекулярные n-алканы C₂₂₋₂₅ (рис. 8б). В осадке из смеси с 3 % асфальтенов в ММР n-алканов появляется второй максимум, приходящийся на C₂₈.

Таким образом, в присутствии парафинов в бинарных модельных смесях смолы могут проявлять свойства природных поверхностно-активных веществ и замедлять процесс кристаллизации парафинов, тем самым снижая количество образовавшегося осадка. Асфальтены, наоборот, в присутствии твердых парафинов выступают в роли дополнительных центров кристаллизации, тем самым способствуя осадкообразованию.

Тройные смеси (сырые нефти). В качестве трехкомпонентных смесей использованы образцы сырых нефтей, различающихся по физико-химическим характеристикам (табл. 1) и по содержанию твердых парафинов, смол и асфальтенов (табл. 7). Кроме того, эти нефти отличаются по количеству смол и асфальтенов, приходящихся на единицу массы твердых парафинов.

Таблица 7 – Характеристика нефтей – систем, содержащих три компонента-осадкообразователя (твердые парафины, смолы и асфальтены)

Нефти	Содержание в нефти, % мас.			Количество смол и асфальтенов, приходящихся на единицу массы парафина		
	твердых парафинов	мол	асфальтенов	твердые парафины	смолы	асфальтены
Высокопарафинистые						
Краснодарская	9,3	1,7	1,2	1	0,18	0,13
Верхнесалатская-1	9,7	3,6	2,2	1	0,37	0,23
Верхнесалатская-2	15,1	6,4	1,8	1	0,42	0,12
Парафинистые						
Герасимовская	5,0	5,8	0,4	1	1,16	0,08
Столбовая	6,9	9,3	1,6	1	1,35	0,23
Малопарафинистая						
Соболиная	1,7	4,3	1,1	1	2,53	0,65

Количество осадков, образующихся после обработки нефтей сжиженным газом, изменяется в широком интервале от 2,8 до 17,4 % мас. (рис. 9а). Наибольшие количества осадков выделяются из высокопарафинистых нефтей. Парафинистые нефти Герасимовского и Столбового месторождений по количеству образовавшихся осадков различаются более чем в два раза (рис. 9б). В обеих нефтях количества смол, приходящихся на единицу массы парафинов, примерно одинаковы (табл. 7). Но по содержанию асфальтенов, приходящихся на единицу массы парафина, эти нефти различаются почти вдвое. Если их сравнивать с бинарными «асфальтено-парафиновыми» модельными смесями (табл. 6), то из герасимовской нефти должно было бы

образоваться меньше осадка, чем из столбовой, т.к. в ней на единицу массы парафина приходится в 3 раза больше единиц массы асфальтенов, чем в столбовой нефти (табл. 7). Вероятно, в этом случае, помимо количественных характеристик, на процесс осадкообразования оказывают определенное влияние структурные особенности высокомолекулярных соединений.

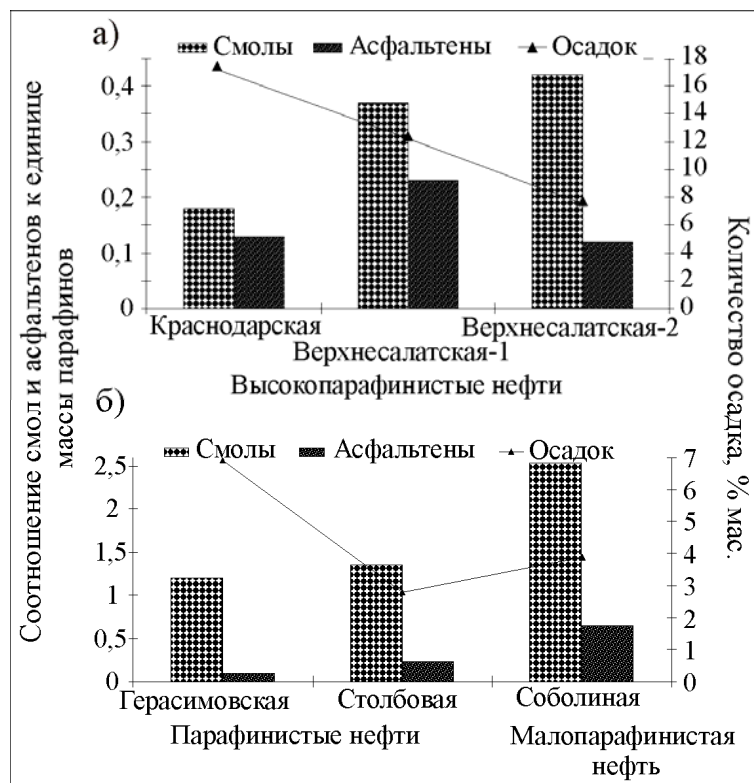


Рис. 9 – Зависимость образования количества осадка от соотношений твердых парафинов, смол и асфальтенов в системах с тремя осадкообразователями

Таблица 8 - Состав рафинатов и осадков, полученных из нефтей

Нефти	Продукты очистки	Содержание, % мас. (на исходную нефть)		
		масла	смолы	асфальтены
Краснодарская (сборная)	Рафинат	80,4	2,0	Отс.
	Оадок	16,2	1,1	0,3
Верхнесалатская-1	Рафинат	84,8	2,3	Отс.
	Оадок	12,0	0,6	0,3
Верхнесалатская-2	Рафинат	89,6	2,2	Отс.
	Оадок	7,6	0,3	0,3
Герасимовская	Рафинат	90,8	2,3	Отс.
	Оадок	5,9	0,4	0,6
Соболиная	Рафинат	91,0	5,1	Отс.
	Оадок	3,5	0,4	0,0 2
Столбовая	Рафинат	91,2	6,1	Отс.
	Оадок	1,8	0,6	0,3

щихся в осадках n-алканов с 10,45 до 1,27 % мас. (рис. 10а). Аналогичная тенденция наблюдается и в осадках, выделенных из парафинистых нефтей Герасимовского и Столбового ме-

Количество осадка, выделившегося из малопарафинистой соболиной нефти, незначительно (3,9 % мас.) по сравнению с остальными нефтями. В этой нефти больше всего смол и асфальтенов в расчете на единицу массы парафинов (табл. 7). То же наблюдается в модельных «смолопарафиновых» смесях, в которых наименьшее количество осадка также выделяется при самых больших концентрациях смол на единицу массы парафинов (табл. 6).

Данные вещественного состава полученных рафинатов свидетельствуют о том, что при очистке сжиженным газом происходят полная деас-

фальтенизация и частичное обессмоливание нефти (табл. 8). Основными углеводородными компонентами осадков, полученных из тройных систем, являются n-алканы (0,11-10,45 % мас. на исходную нефть). С уменьшением количества осадков, выделенных из высокопарафинистых нефтей, уменьшается и количество содержа-

сторождений (рис. 10б).

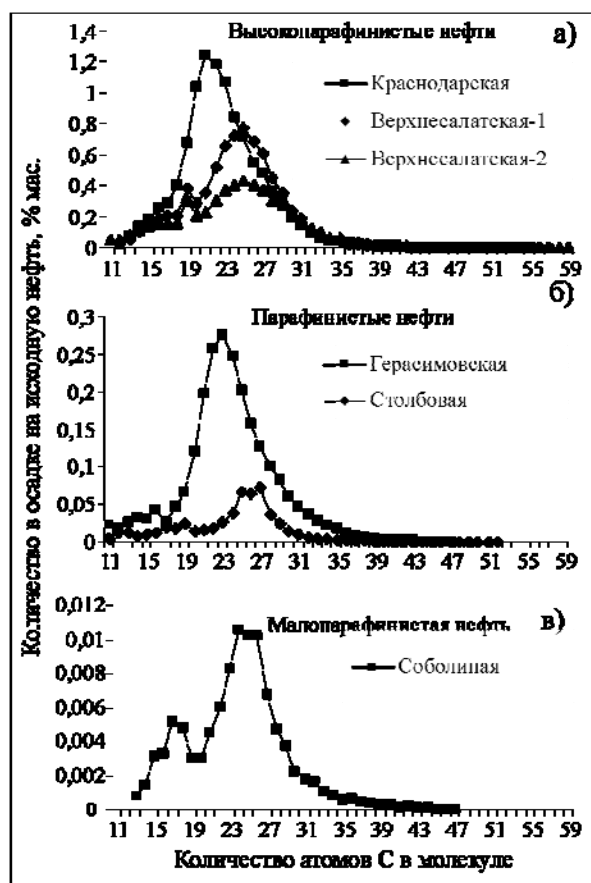


Рис. 10 – ММР n-алканов осадков, полученных из нефтей с различным содержанием парафинов, смол и асфальтенов

Гомологический ряд n-алканов в осадках из высокопарафинистых нефтей составляют соединения с числом атомов углерода в молекуле от 11-13 до 53-59, тогда как в осадках из парафинистых и малопарафинистой нефтей он короче – 47-52 атомов углерода в молекуле (рис. 10б, в). Максимумы ММР n-алканов в осадках высокопарафинистых и парафинистой герасимовской нефтях приходятся на высокомолекулярные соединения C_{21-23} и C_{25-26} (рис. 10а, б). В осадках парафинистой столбовой и малопарафинистой соболиной нефтях ММР n-алканов носит бимодальный характер с максимумами на C_{16-19} и C_{23-27} (рис. 10б, в).

Таким образом, твердые парафины, смолы и асфальтены, присутствующие в нефтях в разных концентрациях, оказывают разное влияние на процесс осадкообразования. Вероятнее всего, что помимо количественных соотношений этих

веществ на образование осадка в нефтях будут оказывать влияние структурные особенности молекул смол и асфальтенов.

Глава 5 Зависимость осадкообразования от состава высокомолекулярных алканов и структурных параметров смол и асфальтенов

Высокомолекулярные углеводороды (воски) представляют собой сложную смесь соединений, включающую нормальные и метилзамещенные алканы, алкилциклоалканы и алкилбензолы. Доминирующими компонентами в этой смеси являются n-алканы. Известно, что центрами кристаллизации и основной причиной осадкообразования при добыче и транспорте нефти являются алканы состава C_{36+} . Для определения степени участия n-алканов в процессе осадкообразования проведен сравнительный анализ состава фракции нефтяных восков и осадков, полученных при очистке нефти сжиженным газом.

Содержание восков в изученных нефтях колеблется от 2,6 до 11,6 % мас. (табл. 1). Основную долю восков составляют n-алканы, содержание которых в нефтях колеблется от 0,37 до 15,26 % мас. (табл. 9). Кроме n-алканов, во фракциях восков идентифицированы метилалканы (МА) и алкилциклопентаны (АЦП), которые, по сравнению с n-алканами, содержатся в незначительных количествах – 0,01-0,79 и 0,02-0,34 % мас. соответственно.

Таблица 9 – Состав насыщенных углеводородов восков и осадков из нефтей

Нефти	Количество осадков, образовавшихся при очистке нефти сжиженным газом	Содержание во фракции восков, % мас.				Содержание в осадке, % мас.			
		н-алканы	МА	АЦП	C ₃₆₊	н-алканы	МА	АЦП	C ₃₆₊
Высокопарафинистые									
Краснодарская (сборная)	17,4	6,09	0,46	0,11	0,275	10,45	0,07	0,02	0,103
Верхнесалатская-1	12,9	7,15	0,50	0,12	0,610	7,47	0,65	0,12	0,097
Верхнесалатская-2	8,2	15,26	1,14	0,34	0,838	5,34	0,48	0,09	0,128
Парафинистые									
Герасимовская	6,9	13,36	1,28	0,34	0,974	2,33	0,20	0,05	0,040
Столбовая	2,8	4,72	0,39	0,18	0,210	0,53	0,03	0,01	0,010
Малопарафинистая									
Соболиная	3,9	0,37	0,03	0,02	0,014	0,11	0,02	0,005	0,002

Наибольшее количество восков (9,0-11,9 % мас.) содержится в высокопарафинистых нефтях, что способствует образованию из этих нефтей большого количества осадков (табл. 9).

Как во фракциях восков высокопарафинистых нефтей, так и в осадках, выделенных из них сжиженным газом, среди насыщенных углеводородов преобладают н-алканы (рис. 11). Гомологический ряд н-алканов в восках и осадках достигает 53-57 атомов углерода в молекуле (рис. 11).

Парафинистые герасимовская и столбовая нефти содержат 8,5 и 6,9 % мас. восков соответственно (табл. 9). В нефти Герасимовского месторождения содержится в четыре раза больше н-алканов C₃₆₊, которые являются центрами кристаллизации, что могло привести к образованию осадка в 2,5 раза больше чем из столбовой нефти.

Гомологический ряд н-алканов восков в парафинистых нефтях представлен соединениями состава C₁₅-C₅₅₋₅₉, тогда как в осадках, выделенных сжиженным газом, он достигает 47-52 атомов углерода в молекуле (рис. 12). ММР н-алканов во фракциях восков носит схожий характер с распределением н-алканов в осадках, образовавшихся из этих же нефтей. В максимальных концентрациях в восках и в осадке из герасимовской нефти содержатся н-алканы C₂₁-C₂₄ (рис. 12а). В восках столбовой нефти максимум в ММР приходится на соединения состава C₂₃-C₂₅, тогда как в осадке, полученном при очистке этой нефти сжиженным газом, – на C₂₅-C₂₇ (рис. 12б).

В осадки парафинистых нефтей переходит гораздо меньше н-алканов, чем в осадки из высокопарафинистых нефтей. Как видно из табл. 7, в герасимовской и столбовой нефтях на единицу массы парафина приходится в два раза больше единиц массы смол, которые могут прояв-

лять ингибирующие свойства и препятствовать кристаллизации алканов, чем в высокопарафинистых нефтях.

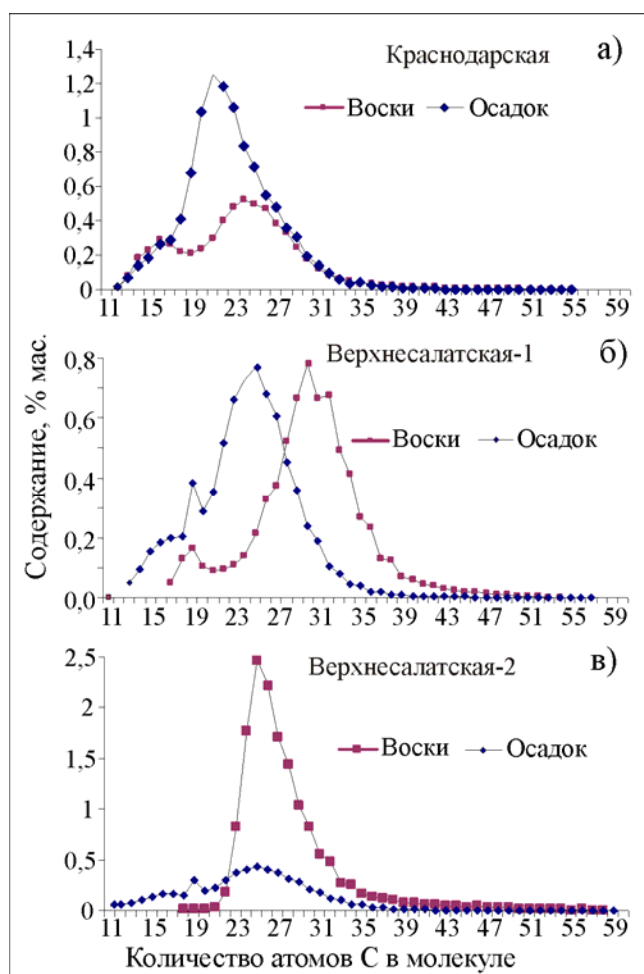


Рис. 11 – ММР n-алканов восков и осадков, выделенных из высокопарафинистых нефтей

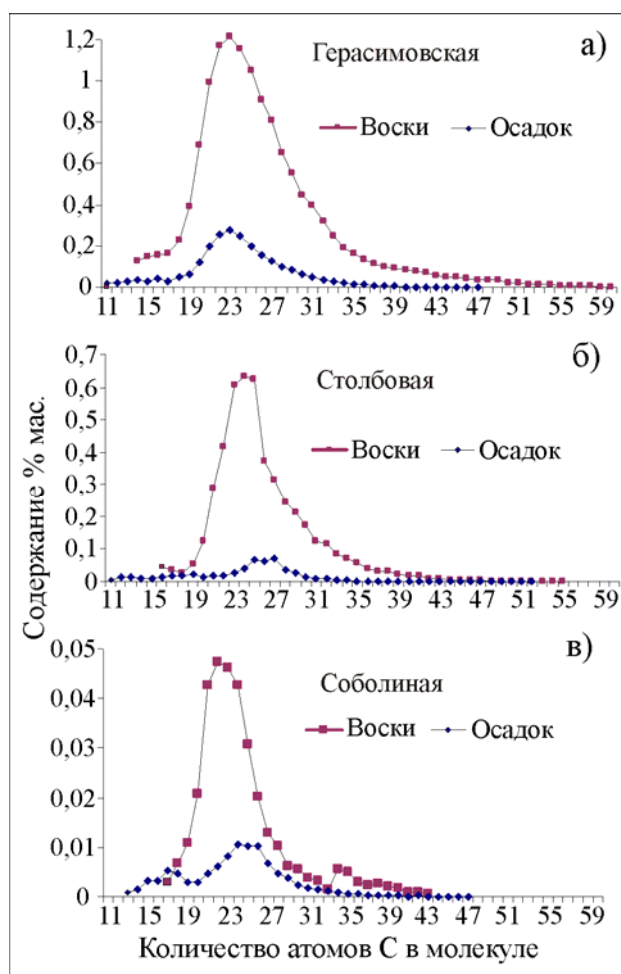


Рис. 12 – ММР n-алканов восков и осадков, выделенных а), б) - из парафинистых, в) - из малопарафинистой нефти

Во фракции восков и в осадке, выделенном из малопарафинистой нефти Соболиного месторождения, ММР n-алканов бимодально (рис. 13). В восках максимумы ММР сдвинуты в более высокомолекулярную область и приходятся на n-алканы C_{21-24} и C_{34-35} .

В осадке, выделенном из соболиной нефти, как и в осадках из парафинистых нефтей, количество n-алканов значительно меньше, чем во фракции восков этой же нефти. В этой нефти на единицу массы парафинов приходится самое высокое из всех изученных нефтей количество смол, что могло препятствовать осаждению алканов.

Таким образом, анализ фракций восков и осадков, выделенных при очистке нефти сжиженным газом, показал, что в осадок переходят практически все высокомолекулярные n-алканы $C_{36}-C_{59}$, содержащиеся в нефти, и, имея микрокристаллическую структуру, они являются центрами кристаллизации.

Структурно-групповые характеристики молекул смол и асфальтенов. Для оценки влияния состава и особенностей архитектурной организации молекул смол и асфальтенов нефти на процесс осадкообразования проведен их структурно-групповой анализ (СГА), основанный на

данных элементного анализа, молекулярной массы и ПМР-спектроскопии.

Молекулярные массы смол герасимовской и сборной краснодарской нефтей составляют 600-618 а.е.м., молекулы смол нефтей месторождений Верхнесалатское-1, -2, Соболиное и Столбовое отличаются более высокими молекулярными массами (1025-1235 а.е.м.). Молекулярные массы асфальтенов всех изученных нефтей выше, чем молекул смол, и составляют 1012-1610 а.е.м.

Смолы герасимовской нефти состоят преимущественно из моноблочных молекул ($m_a=0,6$), большинство молекул смол из остальных изученных нефтей являются двублочными ($m_a=1,4-2,4$).

Молекулы смол содержат от 1 до 6 ароматических ядер (K_a). В структурных блоках молекул смол верхнесалатской-1, герасимовской и краснодарской нефтей доминируют биареновые ядра ($K_a^* = 2,0-2,3$), а в смолах нефтей верхнесалатской-2, соболиной и столбовой – триареновые ядра ($K_a^* = 2,7$).

В каждой молекуле смол содержится от 1 до 13 нафтеновых колец. На каждую структурную единицу молекул смол приходится от 1,8 до 4,8 нафтеновых колец. Исключением являются смолы краснодарской нефти, которая имеет лишь одно нафтеновое кольцо ($K_n^*=0,6$) и верхнесалатской-1, в которой $K_n^*=9$.

По данным СГА в каждой молекуле смол среднее число атомов углерода в алкильных фрагментах C_n колеблется от 5 до 44. Для смол верхнесалатской-2, герасимовской и столбовой нефтей характерны сравнительно крупные алкильные цепочки, в которых число углеродных атомов $C_n^* \approx 9-19$ в расчете на один структурный блок. Очень малое количество концевых метильных групп ($C_\gamma^* = 0,4-2,8$) указывает на линейный или слабо разветвленный характер этих цепочек. Алкильные группы в смолах остальных изученных нефтей построены в среднем не более чем из 5 углеродных атомов.

Молекулы асфальтенов изученных нефтей крупнее молекул смол, и являются преимущественно трехблочными (столбовая, краснодарская) или четырехблочными (верхнесалатская-1,2, соболиная и герасимовская). Количество блоков (m_a) для них изменяются от 2,4 до 3,6.

В молекулах асфальтенов содержится от 5 до 11 ароматических ядер (K_a). Среди ароматических ядер в структурных единицах молекул асфальтенов верхнесалатской-2, столбовой и краснодарской нефтей доминируют триареновые ядра ($K_a^* = 3,1-3,4$), в асфальтенах остальных нефтей преобладают тетраареновые ядра ($K_a^* = 3,6-3,7$).

Молекулы асфальтенов содержат от 12 до 26 нафтеновых колец. Нафтеновые структуры в отдельном блоке асфальтенов составлены из 2,9 - 8,8 нафтеновых колец. Исключением является краснодарская нефть, которая крайне бедна нафтеновыми циклами ($K_n^*=0,1$, т.е. одно кольцо на 10 молекул).

Количество парафиновых атомов углерода в асфальтеновых молекулах меньше ($C_n = 4-19$), чем в смолах. В расчете на один структурный блок в каждой молекуле асфальтенов

$C_n^* = 3-5$. Алкильные группы в асфальтенах большинства изученных нефтей (краснодарской, верхнесалатской-1, -2 и столбовой) содержат в качестве заместителей в насыщенных структурах лишь C_n^* -группы, поскольку в них $C_n^* = C_n^*$.

При сопоставлении основных структурных параметров молекул асфальтенов с количеством осадков, образующихся при очистке нефтей сжиженным газом, наблюдается определенная взаимосвязь. При уменьшении количества структурных блоков (m_a) в молекулах асфальтенов количество осадка снижается (рис. 13а). Обращает на себя внимание краснодарская нефть. В ней асфальтены содержат столько же структурных блоков, сколько и асфальтены в столбовой нефти ($m_a=2,4$), а осадка образуется гораздо больше. Такое различие может быть связано с тем, что в краснодарской нефти содержание твердых парафинов в 1,5 раза выше, чем в столбовой. Влияние количества структурных блоков (m_a) в молекулах смол на образование осадков сложно оценить, т.к. эти величины близки между собой.

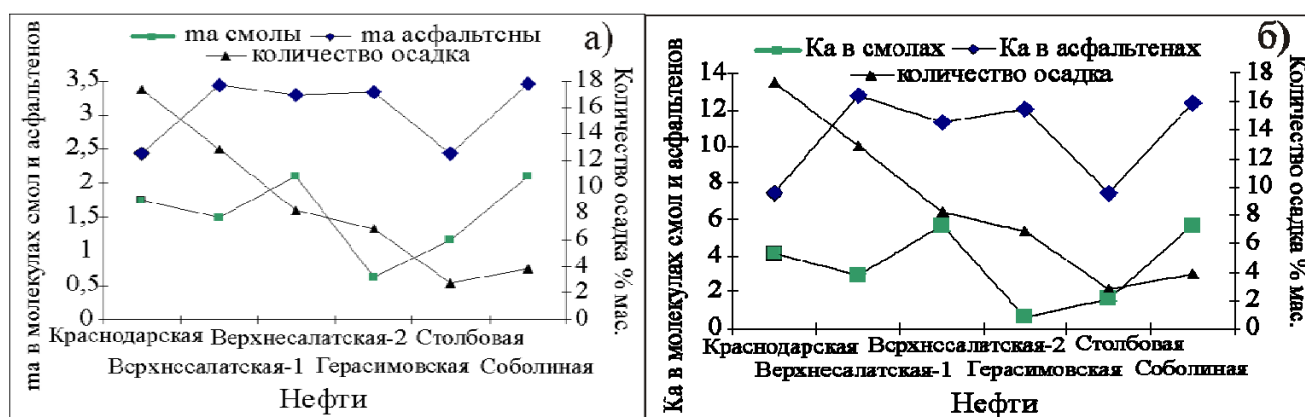


Рис. 13 – Зависимость количества образовавшегося осадка а) - от количества структурных блоков (m_a), б) - от количества ароматических колец (K_a) в молекулах смол и асфальтенов

Данные, приведенные на рис. 13б, свидетельствуют о том, что с уменьшением числа ароматических колец в молекулах асфальтенов количество осадка снижается. Исключение составляют асфальтены краснодарской нефти. С увеличением количества нафтеновых колец в молекулах асфальтенов снижается количество осадка (рис. 14а). В молекулах смол краснодарской и столбовой нефтей низкие значения K_n соответствуют большим количествам образовавшихся осадков. В остальных изученных нефтях при уменьшении количества нафтеновых колец в молекулах смол количество осадка снижается.

На образование осадка в нефтях повлияло и количество атомов углерода в боковых парафиновых цепочках (C_n^*) в молекулах смол и асфальтенов. Наименьшее количество осадка образуется из соболиной нефти, асфальтены которой содержат больше всего парафиновых атомов углерода ($C_n^*=5,8-5,6$), за счет встраивания боковых алифатических заместителей в кристаллическую решетку парафинов, препятствующих их кристаллизации (рис. 14б). Увеличение количества боковых парафиновых цепочек (C_n^*), содержащихся в молекулах смол, в большинстве нефтей приводит к уменьшению количества образующегося осадка.

Таким образом, данные СГА показали, что помимо количественных характеристик (со-

держания и соотношения твердых парафинов, смол и асфальтенов) на процесс осадкообразования влияют и структурные особенности молекул смол и асфальтенов. В большей степени образование осадка при очистке сжиженным газом в исследованных нефтях зависит от структурных параметров молекул асфальтенов.

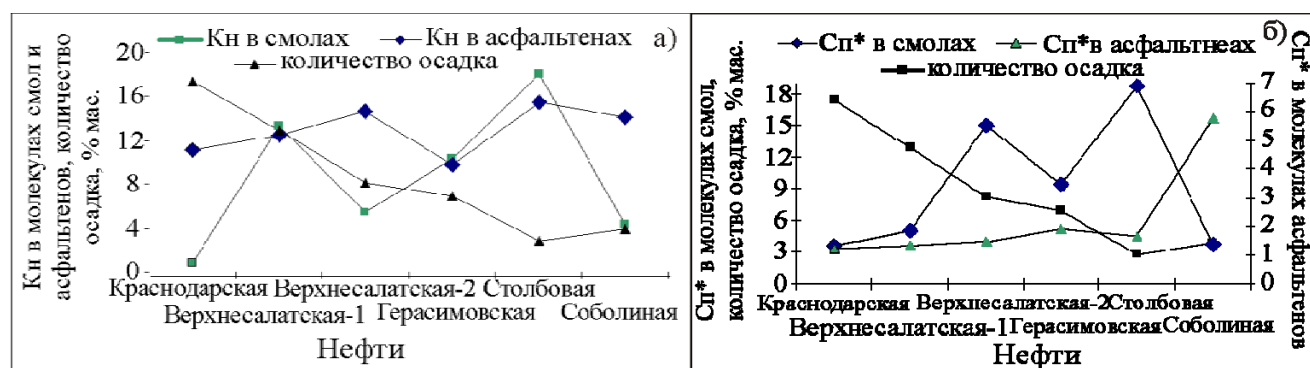


Рис.14 – Зависимость образования количества осадка а) - от количества нафтеновых колец б) - от количества атомов С в алкильных заместителях в молекулах смол и асфальтенов

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод удаления из нефти компонентов, способных образовывать осадок (твердых парафинов, смол и асфальтенов), с целью предотвращения образования АСПО на элементах промышленного оборудования.

2. Установлено, что оптимальными условиями для низкотемпературной очистки нефти сжиженным газом являются соотношение нефть:сжиженный газ – 1:3 и температура минус 25 °С. В этих условиях в осадок переходит максимальное количество твердых парафинов (75 % мас.), смол (53 % мас.) и все асфальтены.

3. Впервые на примере модельных систем показано, что в присутствии только одного осадкообразующего компонента (твердых парафинов, смол или асфальтенов) наблюдается прямая зависимость образования осадка от концентрации твердых парафинов и смол и обратная – от концентрации асфальтенов. Из нефтяных систем, содержащих один осадкообразующий компонент, количество извлекаемых масел в осадках увеличивается с увеличением концентрации твердых парафинов и смол, а с увеличением количества асфальтенов – снижается.

4. Выявлено, что из однокомпонентных «парафиновых» модельных смесей образуются осадки, преимущественно состоящие из алканов. Из однокомпонентных «смоляных» и «асфальтеновых» модельных смесей образуются осадки, состоящие из исходных смол и асфальтенов, нафтеновых и нафтеноароматических углеводородов.

5. Впервые показано, что при образовании осадка из нефтяных систем, содержащих два осадкообразующих компонента, присутствие парафинов оказывает существенное влияние на поведение в процессе осаждения двух других компонентов – смол или асфальтенов. В «смолопарафиновых» модельных смесях смолы проявляют свойства природных поверхностно-активных веществ и замедляют процесс кристаллизации парафинов, тем самым снижая коли-

чество образовавшегося осадка. Асфальтены, напротив, в присутствии твердых парафинов выступают в роли дополнительных центров кристаллизации.

6. Впервые установлена количественная зависимость образования осадка при очистке нефти сжиженным газом от соотношения твердых парафинов, смол и асфальтенов. С увеличением соотношения смол к твердым парафинам количество осадка снижается, а при увеличении соотношения асфальтенов к твердым парафинам – увеличивается.

7. Установлено, что все высокомолекулярные n -алканы C_{36+} , содержащиеся в нефтях, осаждаются независимо от соотношения парафинов, смол и асфальтенов и являются инициаторами осадкообразования.

8. Впервые показано, что помимо количественных характеристик (содержания и соотношения твердых парафинов, смол и асфальтенов) на процесс осадкообразования влияют структурные особенности молекул смол и асфальтенов.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Можайская М.В. Моделирование процесса осадкообразования в зависимости от состава асфальтено-смоло-парафиновых компонентов / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков, А.К. Головки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007 - № 12. – С. 32-35

2. Можайская М.В. Высокомолекулярные насыщенные углеводороды нефтей Западно-Сибирского и Тимано-Печорского НГБ. / М.В.Можайская, Г.С. Певнева, А.К. Головки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - № 9. - С. 16-22

3 Можайская М.В. Зависимость осадкообразования от концентрации асфальто-смоло-парафиновых компонентов / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков, А.К. Головки // Сборник трудов «Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии». - Улан-Батор. – 2007. - С. 61-67

4. Савиных Н.П. Углеводородный состав нефтей с различным содержанием асфальто-смолопарафиновых компонентов / Н.П. Савиных, М.В. Можайская, Г.С. Певнева, А.К. Головки // Материалы VI Межд. конф. «Химия нефти и газа», 5-9 сентября 2006. – Томск. – С.166–170.

5. Можайская М.В. Распределения n -алканов в нефтях с различным содержанием асфальто-смоло-парафиновых компонентов / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, А.К. Головки // Материалы IV Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 15-18 мая 2007, Томск - С. 171-173

6. Можайская М.В. Влияние концентрации асфальтено-смоло-парафиновых компонентов на осадкообразование в нефтях / М.В.Можайская, Г.С.Певнева, В.Г.Сурков, А.К.Головки // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», 8-12 октября, Томск. - 2007. - С. 218- 223.

7. Коротина А.В. Особенности осадкообразования в зависимости от концентрации смол и асфальтенов. / А.В. Коротина, М.В.Можайская, Г.С. Певнева. // Материалы V международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»,

20-23 мая, Томск 2008 - С. 151-153

8. Можайская М.В. Структурно-групповые характеристики высокомолекулярных компонентов некоторых нефтей Западной Сибири / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, А.К. Головки // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка -2008», 20-23 мая, Уфа. – 2008 - С. 24-26

9. Mozhayskaya M.V. Hydrocarbon Composition and Structural-Group Analysis of High-Molecular Components from West Siberian Oils / M.V. Mozhayskaya, G.S. Pevneva, A.K. Golovko // The Third International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources, 25-28 June, Ulaanbaatar. - 2008 - P. 198-201

10. Можайская М.В. Зависимость образования осадка в нефти от соотношения и структуры высокомолекулярных компонентов / М.В.Можайская, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков, А.К. Головки // Материалы VII Межд. конф. «Химия нефти и газа», 21-26 сентября, Томск 2009 – с.754-758

11. Певнева Г.С. Высокомолекулярные насыщенные углеводороды в нефтях различных химических типов / Г.С. Певнева, М.В. Можайская, А.К. Головки, Е.А.Костырева // Материалы VII Межд. конф. «Химия нефти и газа», 21-26 сентября, Томск 2009 – С. 76-81

12. Можайская М.В. Оптимизация условий процесса низкотемпературной очистки нефти сжиженным газом. / М.В.Можайская, Г.С.Певнева, В.Г.Сурков, А.К.Головки // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции "Добыча,подготовка, транспорт нефти и газа", 21-24 сентября, Томск 2010 - С. 90-94.

13. Можайская М.В. Высокомолекулярные алканы C_{40+} в нефтях мезопалеозойских отложений. / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, А.К. Головки //Материалы Всероссийской научной конференции «Успехи органической геохимии», 11-15 октября 2010, Новосибирск.- С.227-231.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований своему научному руководителю, д. х. н., профессору Головки А.К. , а также к.х.н., доценту, Певневой Г.С. за помощь в проведении аналитических исследований, консультации, замечания и полезные советы; к.т.н. Суркову В.Г. за помощь в проведении экспериментов по низкотемпературной очистке нефти и всем сотрудникам лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН за помощь в выполнении исследований.