На правах рукописи

Литвинец Ирина Валерьевна

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ ПРИСАДОК НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Специальность 02.00.13 - нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель:	кандидат химических наук, старший научный сотрудник Прозорова Ирина Витальевна
Официальные оппоненты:	Ганеева Юлия Муратовна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного цента Российской академии наук, лаборатория химии и геохимии, и.о. заведующего лабораторией
	Бондалетов Владимир Григорьевич, доктор технических наук, доцент, Институт природных ресурсов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, профессор
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита состоится «2» марта 2016 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 на базе ИХН СО РАН по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4, конференц-зал.
Факс(3822)49-14-57, E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ИХН СО РАН (www.ipc.tsc.ru)

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совет Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время в России и за рубежом в общем объеме добываемого нефтесодержащего сырья увеличивается доля проблемных нефтяных систем, характеризующихся высоким содержанием парафиновых углеводородов (ПУ) и смолисто-асфальтеновых компонентов (САК). При добыче и транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования происходит образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), что приводит к снижению производительности скважин, уменьшению поперечного сечения нефтепроводов, в некоторых случаях до полного прекращения перекачивания.

Из многочисленных способов борьбы с осадкообразованием наиболее эффективным является использование химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих процесс образования АСПО в нефтяных дисперсных системах (НДС). Полимеры, входящие в состав химических реагентов, очень разнообразны, поэтому в литературе имеются многочисленные, порой противоречивые представления о механизме действия ингибирующих присадок. Сущность этих представлений сводится к одному – взаимодействие полимеров присадки с ПУ нефтяных систем.

Известно, что САК нефтяных систем значительно влияют на процесс кристаллизации ПУ. С одной стороны, смолистые компоненты являются природными ингибиторами и замедляют рост кристаллов ПУ. Но с другой стороны, с увеличением доли смол и асфальтенов в НДС повышается температура начала образования кристаллов ПУ, деформируется поверхность кристаллов с возникновением на ней новых центров кристаллизации.

Несмотря на большое число работ, посвященных подбору ингибирующих присадок, недостаточно внимания уделяется вопросам эффективности ингибиторов в системах, различающихся содержанием и составом САК. Кроме того, в настоящее время не изучены процессы взаимодействия САК с различными по составу реагентами, используемыми для предотвращения образования АСПО в нефтяных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ – проект 15-13-00032 (2015 г.).

Целью работы является установление зависимости группового состава АСПО нефтяных систем с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов от механизма действия ингибирующих присадок.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

- изучить влияние ингибирующих присадок (К-210, Flexoil, Сонпар, ТюмИИ, СНПХ и СИМ) на процесс образования АСПО нефтяных систем с различным содержанием САК;
- исследовать групповой состав масляных фракций исходных нефтяных систем и АСПО, выделенных в присутствии ингибирующих присадок;

- провести анализ структурно-групповых параметров смол и асфальтенов исходных нефтяных систем и АСПО, выделенных в присутствии ингибирующих присадок;
- на основе экспериментальных и литературных данных установить механизм действия ингибирующих присадок (К-210, Flexoil, Сонпар, ТюмИИ, СНПХ и СИМ).

Положения, выносимые на защиту:

- Зависимость изменения состава парафиновых и ароматических углеводородов масляных фракций АСПО нефтяных систем от ингибирующей способности присадок.
- Особенности структурно-групповых характеристик смолисто-асфальтеновых компонентов АСПО парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем в присутствии ингибирующих присадок депрессорного, модифицирующего и депрессорно-модифицирующего действия.

Научная новизна работы заключается в определении особенностей состава АСПО, образующихся в парафинистых и высокопарафинистых нефтяных системах с различным содержанием САК в присутствии ингибирующих присадок депрессорного, модифицирующего и депрессорно-модифицирующего действия.

- Впервые установлена связь между ингибирующей способностью присадок и составом парафиновых и ароматических углеводородов масляных фракций осадков НДС с различным содержанием САК. В присутствии присадок со степенью ингибирования свыше 60 % в АСПО концентрируются преимущественно твердые парафиновые, а также моно- и диметилпроизводные ароматические углеводороды. В присутствии ингибирующих присадок со степенью ингибирования ниже 30 % состав масляной фракции осадков представлен в основном низкомолекулярными ПУ, триметил-, тетраметилпроизводными ароматическими углеводородами и кадаленом.
- Впервые выявлены различия в структурно-групповых параметрах САК АСПО, образующихся из исходных нефтей и нефтей в присутствии ингибирующих присадок депрессорного (СИМ и СНПХ) и депрессорно-модифицирующего (К-210 и Flexoil) действия. В составе таких осадков концентрируются более полярные смолистые компоненты по сравнению со смолами осадков исходных нефтей, и асфальтеновые компоненты, близкие по составу с асфальтенами исходной нефти. Использование присадок модифицирующего действия (Сонпар и ТюмИИ) не приводит к изменению состава САК образующихся АСПО.
- Установлено, что поверхностно-активные свойства смолистых компонентов нефтяных систем влияют на ингибирующую способность присадок. Асфальтены не оказывают влияния на эффективность действия ингибирующих присадок.

- Показано, что добавление масляной фракции нефти в растворы полимеров ингибирующих присадок депрессорного (СИМ и СНПХ) и депрессорно-модифицирующего (К-210 и Flexoil) действия, в отличие от присадок модифицирующего действия (Сонпар и ТюмИИ), приводит к смещению полосы поглощения карбонильной группы полимеров в низкочастотную область, что может быть обусловлено возникновением межмолекулярных взаимодействий между карбонильной группой полимера присадок и сольватным слоем ССЕ системы.

Практическая значимость.

- Предложена новая присадка К-210 комплексного действия (патент РФ № 2541680 С1), эффективность которой соответствует ряду отечественных и зарубежных аналогов. Полученная присадка может использоваться при транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем Западно-Сибирского региона.
- Установлены закономерности изменения состава АСПО парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем в присутствии ингибирующих присадок разного состава. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для прогнозирования динамики образования и состава АСПО при добыче и транспорте высокопарафинистых нефтяных систем. Выявленные зависимости в групповом составе осадков, выделенных из НДС с различным содержанием смол и асфальтенов в присутствии ингибирующих присадок, позволяют определить способ дальнейшей переработки АСПО.

Достоверность результатов. Подтверждается дополняющими друг друга экспериментальными данными, полученными автором различными методами на сертифицированном оборудовании, а также независимыми исследованиями, выполненными другими авторами в аналогичных экспериментальных условиях.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, планировании и проведении экспериментальных работ**,** обработке и интерпретации полученных данных физико-химических методов исследования, обсуждении результатов и формулировке выводов. Личный вклад автора составляет более 80 %.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на XI, XII Международных конференциях студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск 2014 г., 2015 г.), на XV и XVI Международных научно-практических конференциях имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск 2014 г., 2015 г.), на IX Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск 2015 г.) и на Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (г. Томск 2015 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 9 работ, из них статей в журналах, включенных в список ВАК – 2, патентов Российской Федерации – 1 и материалы докладов на научных конференциях международного уровня – 6.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 151 наименования. Работа изложена на 181 странице, содержит 43 таблицы и 142 рисунка.

Автор выражает благодарность и признательность всем сотрудникам лаборатории реологии нефти ИХН СО РАН, д-ру хим. наук Владимиру Родионовичу Антипенко, а также Наталье Викторовне Рябовой за помощь на всех этапах подготовки данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор отечественных и зарубежных источников, посвященных изучению состава и структурных особенностей нефтяных ПУ и высокомолекулярных соединений нефти (смол и асфальтенов). Проанализированы причины возникновения и механизмы формирования АСПО, рассмотрены основные способы борьбы с осадкообразованием, в частности с использованием химических реагентов (ингибирующих присадок). Показано многообразие химических реагентов, представлен предполагаемый механизм их действия.

Во второй главе приведена характеристика объектов и методов исследования.

Объектами исследования выбраны наиболее известные и широко используемые ингибирующие присадки отечественного и импортного производства: на основе сополимеров этилена с винилацетатом (Сонпар 5403Б), олигомеров изобутилена с концевыми группами алкенилсукцинимида мочевины (СИМ), блоксополимеров алкилзамещенных оксиэтилена с этилендиамином (СНПХ ИНГ-11), поликонденсированных жирных кислот (ТюмИИ-77) и полиалкилметакрилатов (Flexoil WM 1470 и новый экспериментальный ингибитор К-210). Присадка К-210 синтезирована на основе новых упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров (полиалкилметакрилатов, модифицированных додециламином) в результате совместных работ ИХН СО РАН (г. Томск) и Дзержинского политехнического института (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (ДПИ НГТУ, г. Дзержинск).

В качестве нефтяной модели, не содержащей САК, использован газоконденсат (ГК) Уренгойского месторождения, содержащей смолистые компоненты – нефть Верхне-Салатского месторождения (ВС нефть), содержащей как смолы, так и асфальтены – нефть Урманского месторождения (УР нефть). Характеристики исследуемых нефтяных систем представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика исследуемых образцов НДС

Образец	Температура застывания, °С	Содержание, % мас.		
		Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены
ГК	-19,7	100 (5,8)	отс.	отс.
ВС нефть	+18,8	94,6 (11,2)	5,4	отс.
УР нефть	-7,3	85,3 (6,6)	13,5	1,6

Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, основанной на методе «холодного стержня». Исследование масляной фракции АСПО, полученных из нефтяных систем в присутствии различных ингибирующих присадок, проводили методами газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и ИК-спектроскопии. Состав индивидуальных органических соединений масляной фракции исследуемых образцов идентифицировали по полным масс-спектрам с использованием компьютерной библиотеки NIST. Микроструктуру масляных фракций осадков исследуемых НДС изучали в тонком слое с помощью микроскопа серии Axio Lab.A1 (Carl Zeiss) в проходящем свете при увеличении в 450 раз.

Структурные параметры «средних» молекул смол и асфальтенов всех исследуемых образцов рассчитывали методом структурно-группового анализа (СГА), разработанным в ИХН СО РАН на основе данных ПМР-спектроскопии, элементного анализа и сведений о молекулярных массах. Поверхностное натяжение растворов САК и ингибирующих присадок в толуоле измеряли с помощью метода Дю Нуи.

В третьей главе проведено обсуждение полученных экспериментальных результатов по ингибирующей способности присадок, составу и структуре масляных фракций АСПО НДС с различным содержанием САК.

Установлено, что ингибирующие присадки показывают различную способность предотвращать процесс образования АСПО в исследуемых нефтяных системах. Применение присадки СНПХ приводит к незначительному увеличению количества осадка ГК (отрицательная степень ингибирования). Для нефтяных систем (ВС и УР нефтей) отмечены положительные значения степени ингибирования присадки СНПХ по сравнению с ГК (рис. 1). Применение ингибирующих присадок Сонпар, СИМ и ТюмИИ снижает количество осадка ГК примерно на 30 %. Эффективность действия присадки ТюмИИ практически не изменяется, а присадки СИМ снижается с 32 до 23 % при переходе от НДС, не содержащей САК, к нефтяной системе, имеющей в своем составе, как смолы, так и асфальтены. Следует отметить, что степень ингибирования присадки Сонпар снижается (на 17 %) только при переходе от ВС нефти (нефтяной системы, имеющей в своем составе смолы) к нефти Урманского месторождения (НДС, содержащей САК). Отмечена высокая эффективность присадок К-210 и Flexoil, степень ингибирования которых составляет свыше 85 % для ГК. Установлено, что степень ингибирования присадок К-210 и Flexoil при переходе от НДС, не содер-

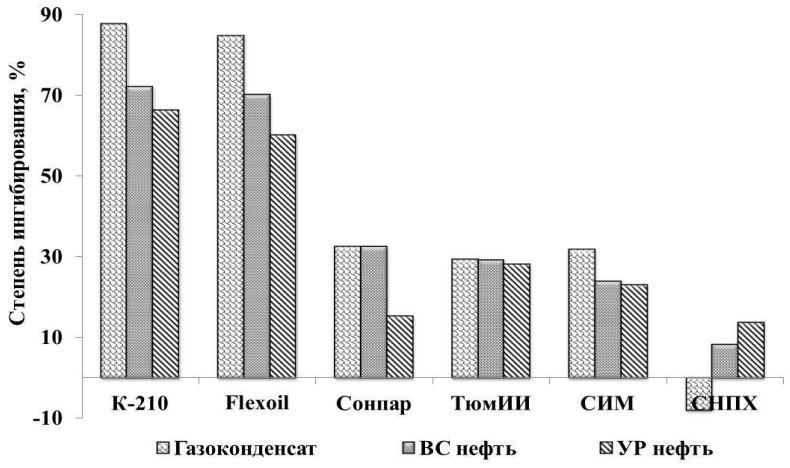


Рисунок 1 – Ингибирующая способность присадок

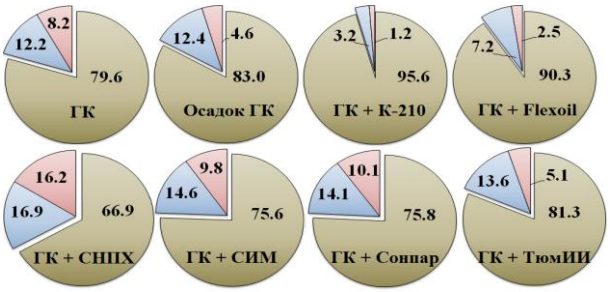
жащей САК, к нефтяной системе, имеющей в своем составе смолы, снижается на 16 %, а к нефтяной системе, содержащей САК, – на 25 %. Таким образом, для большинства присадок наблюдается снижение ингибирующей способности при переходе от нефтяной системы, не содержащей САК (ГК), к НДС, имеющим в своем составе, как смолы, так и асфальтены (УР нефть).

Использование ингибирующих присадок влияет не только на количество АСПО, но и на их состав (табл. 2). В составе осадков, полученных из исследуемых нефтей в присутствии присадок, отмечена тенденция к снижению доли ПУ. Максимальное снижение концентрации н-алканов и САК отмечено для осадков, полученных из нефтей в присутствии высокоэффективных ингибирующих присадок (К-210 и Flexoil).

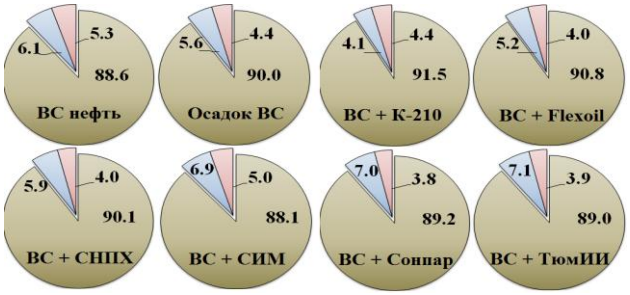
Таблица 2 – Групповой состав осадков нефтей с присадками

Образец	Содержание, % мас.		
	Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены
Верхне-Салатская нефть			
ВС нефть	94,6 (11,2)	5,4	отс.
Осадок ВС нефти (ВС)	87,3 (46,8)	12,3	отс.
ВС + К-210	93,4 (43,7)	6,6	отс.
ВС + Flexoil	89,1 (45,6)	10,9	отс.
ВС + Сонпар	82,3 (49,8)	17,7	отс.
ВС + СНПХ	83,6 (47,6)	16,4	отс.
ВС + СИМ	81,1 (44,9)	18,9	отс.
ВС + ТюмИИ	85,2 (45,9)	14,8	отс.
Урманская нефть			
УР нефть	85,3 (6,6)	13,1	1,6
Осадок УР нефти (УР)	78,8 (35,1)	18,5	2,7
УР + К -210	80,1 (29,6)	16,5	3,4
УР + Flexoil	81,7 (27,3)	15,5	2,8
УР + Сонпар	76,5 (33,2)	17,8	5,7
УР + СНПХ	76,1 (34,6)	18,3	5,6
УР + СИМ	73,9 (32,0)	18,9	7,2
УР + ТюмИИ	73,4 (31,2)	19,6	7,0

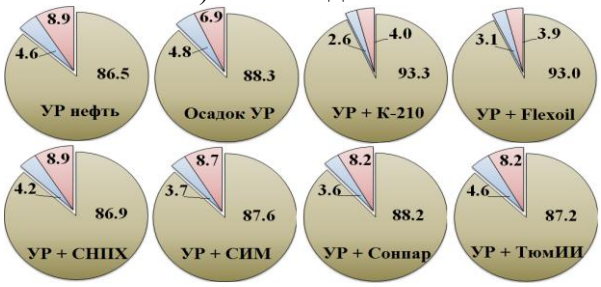
В составе масляной фракции осадков, полученных из исходных нефтяных систем, наблюдается тенденция к увеличению доли ПУ (рис. 2), доля нафтеновых углеводородов остается практически неизменной, а концентрация ароматических углеводородов (АУ) снижается по сравнению с исходными образцами. Состав идентифицированных углеводородов масляной фракции осадков, образующихся в присутствии высокоэффективных (К-210 и Flexoil) и малоэффективных (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ) присадок, различается. Отмечено, что в составе углеводородов масляной фракции осадков, полученных из исследуемых НДС в присутствии высокоэффективных ингибирующих присадок (К-210 и Flexoil), увеличивается доля ПУ и снижается концентрация нафтеновых и ароматических углеводородов по сравнению с осадками исходных НДС. Установлено, что в составе осадков, полученных из ГК в присутствии малоэффективных присадок (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ), незначительно снижается концентрация ПУ, увеличивается доля нафтеновых (в 1,1 – 1,4 раза) и ароматических углеводородов (для присадки ТюмИИ – в 1,1 раза для присадок СНПХ, СИМ и Сонпар – более чем в 2 раза) по сравнению с осадком исходного ГК.



а) Газоконденсат



б) Верхне-Салатская нефть



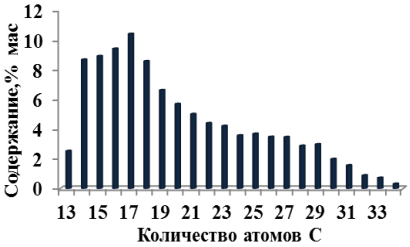
в) Урманская нефть

Рисунок 2 – Относительное содержание парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в масляных фракциях исследуемых образцов НДС, %

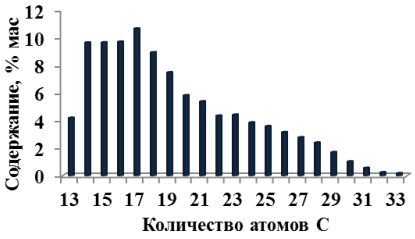
Для нефтей Верхне-Салатского и Урманского месторождений в присутствии малоэффективных присадок (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ) в составе АСПО доля ПУ практически не изменяется, а концентрация нафтеновых и ароматических углеводородов увеличивается по сравнению с АСПО исходных нефтей (для ВС нефти за счет роста содержания нафтеновых, а для УР нефти - ароматических углеводородов).

На примере ГК рассмотрено влияние присадок на характер молекулярно-массового распределения (ММР) ПУ осадков (рис. 3). Установлено, что ММР н-алканов ГК имеет мономодальный характер с максимумом, приходящимся на C_{17} (рис. 3а).

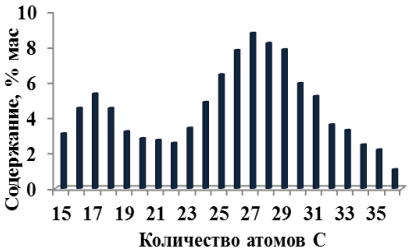
а) исходный ГК



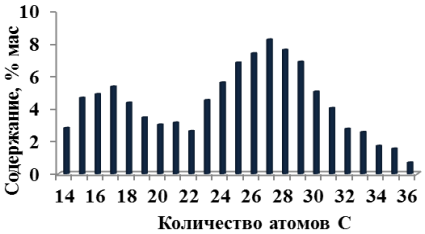
б) осадок ГК



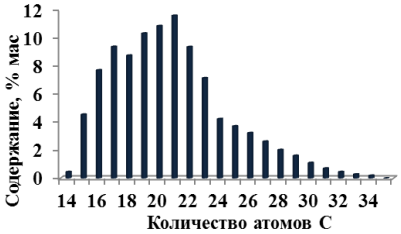
в) осадок ГК + СНПХ



г) осадок ГК + К-210



д) осадок ВС нефти + К-210



е) осадок УР нефти + К-210

Рисунок 3 – Молекулярно-массовое распределение ПУ осадков НДС

Для осадка исходного ГК отмечено сохранение мономодальности ММР ПУ и расширение области максимума с C_{15} до C_{22} (рис. 3б). Использование

малоэффективных присадок (Сонпар, ТюмИИ, СНПХ и СИМ) не приводит к изменению характера ММР ПУ по сравнению осадком исходного ГК (рис. 3в). В то же время, характер ММР ПУ осадков, полученных из ГК в присутствии высокоэффективных присадок (К-210, Flexoil), изменяется с мономодального на бимодальный (рис. 3г). Тенденция в изменении характера ММР ПУ для осадков, полученных из исследуемых НДС в присутствии высокоэффективных присадок (К-210 и Flexoil), сохраняется, но становится менее выраженной, при переходе от нефтяной системы, не содержащей САК (ГК), к НДС, содержащей как смолы, так и асфальтены (нефть Урманского месторождения) (рис. 3г, 3д, 3е).

Использование различных ингибирующих присадок приводит к перераспределению нормальных углеводородов в образующихся осадках. Обращает на себя внимание, что характер изменения состава ПУ осадков, образовавшихся в присутствии высокоэффективных (К-210 и Flexoil) и малоэффективных (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ) присадок, также различается, как и общий углеводородный состав (табл. 3).

Установлено, что в составе ПУ осадков, образующихся из НДС в присутствии высокоэффективных присадок (К–210 и Flexoil), наблюдается минимальное содержание жидких углеводородов $\sum C_6 - C_{16}$. ПУ этих осадков представлены на 84 – 93 % твердыми н-алканами ($\sum C_{17} - C_{36}$), максимальное количество (93 %) которых соответствует осадкам, полученным из ГК в присутствии высокоэффективных присадок (К-210 и Flexoil). Использование малоэффективных присадок (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ) приводит, по сравнению с осадками исходных НДС, к увеличению доли низкомолекулярных н-алканов для ГК в 1,1 – 1,8 раза, для УР нефти в 1,4 – 1,8 раза и соответственно к снижению содержания твердых углеводородов.

Таблица 3 – Состав ПУ осадков ГК и нефтей с различными присадками

Образец	Содержание, % мас.		
	$\sum C_6$-C_{16}	$\sum C_{17}$-C_{36}	$\sum C_{37}$-C_{60}
Газоконденсат			
ГК	29,5	70,5	отс.
Осадок ГК	19,7	80,3	отс.
ГК + К–210	7,6	92,4	отс.
ГК + Flexoil	6,8	93,2	отс.
ГК + Сонпар	34,7	65,3	отс.
ГК + СНПХ	33,2	66,8	отс.
ГК + СИМ	35,8	64,2	отс.
ГК + ТюмИИ	22,4	77,6	отс.
Верхне-Салатская нефть			
ВС нефть	24,9	70,1	5,0
Осадок ВС	24,1	67,7	8,2
ВС + К210	13,4	78,9	7,7
ВС + Flexoil	16,4	75,7	7,9
ВС + Сонпар	18,1	76,3	5,6
ВС + СНПХ	17,3	77,4	5,3
ВС + СИМ	19,6	75,3	5,1
ВС + ТюмИИ	19,7	75,8	4,6
Урманская нефть			
УР нефть	11,9	88,1	отс.
Осадок УР	11,3	88,7	отс.
УР + К -210	12,7	87,3	отс.
УР + Flexoil	11,9	88,1	отс.
УР+ Сонпар	20,2	79,8	отс.
УР + СНПХ	19,9	80,1	отс.
УР + СИМ	23,5	76,5	отс.
УР+ ТюмИИ	16,1	83,9	отс.

ПУ исследуемых образцов ВС нефти представлены преимущественно твердыми углеводородами $\sum C_{17} - C_{60}$ (табл. 3). Показано, что использование всех ингибирующих присадок приводит к незначительному увеличению доли н-алканов $\sum C_{17} - C_{36}$ (в 1,11 – 1,17 раза). В составе осадков, полученных из ВС нефти в присутствии высокоэффективных присадок (К-210 и Flexoil), доля ПУ $\sum C_6 - C_{16}$ снижается в 1,5 – 1,8 раза по сравнению с осадком исходной нефти. Состав осадков ВС нефти, полученных в присутствии малоэффективных присадок (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ), характеризуется снижением доли низкомолекулярных ПУ ($\sum C_6 - C_{16}$) в 1,2 – 1,4 раза и высокомолекулярных ПУ ($\sum C_{37} - C_{60}$) в 1,5 – 1,8 раза.

На рис. 4 представлено соотношение суммарного содержания идентифицированных незамещенных, моно-, дизамещенных алкилпроизводных бензолов, нафталинов, бифенилов, флуоренов, фенантренов (алкилпроизводных АУ) и их три- и тетразамещенных алкилпроизводных (полиалкилпроизводных АУ) для осадков исследуемых нефтяных систем в присутствии различных ингибирующих присадок.

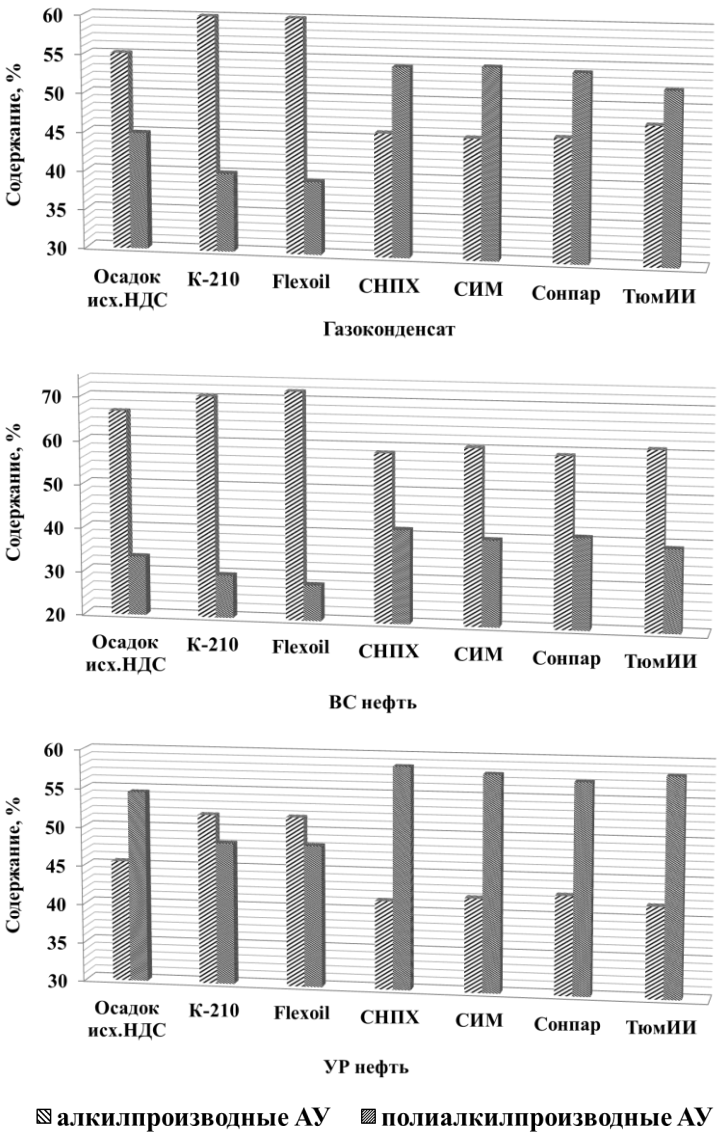


Рисунок 4 –Относительное содержание суммы алкилзамещенных и полиалкилзамещенных ароматических углеводородов осадков исследуемых НДС с присадками

В осадках, полученных из исследуемых НДС в присутствии малоэффективных ингибирующих присадок (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ), концентрируются три- и тетразамещенные алкилпроизводные (полиалкилпроизводные) АУ. Использование высокоэффективных присадок (К-210 и Flexoil), приводит к образованию осадков, в масляной фракции которых снижается содержание полиалкилпроизводных АУ и увеличивается доля голоядерных, метил- и диметилпроизводных (алкилпроизводных) АУ.

Вероятно, это связано с тем, что использование высокоэффективных присадок приводит к осаждению в основном твердых парафиновых углеводородов ($\sum C_{17} - C_{36}$). В этом случае образуется плотная, более однородная структура осадка, в которой размеры полостей или пустот для

окклюдирования других молекул из объема нефти значительно меньше, чем для малоэффективных присадок, т.к. ПУ их осадков представлены преимущественно низкомолекулярными н-алканами ($\sum C_6 - C_{16}$). Поэтому в составе осадков исследуемых НДС, отобранных в присутствии высокоэффективных присадок (К-210 и Flexoil), увеличивается доля алкилпроизводных, а в присутствии малоэффективных присадок (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ) – полиалкилпроизводных АУ.

Таким образом, можно предположить, что АУ масляной фракции НДС захватываются из объема нефти в процессе формирования твердой фазы осадка, что подтверждается экспериментальными данными по исследованию скорости осадкообразования ГК во времени (рис. 5). Максимальная скорость осадкообразования приходится на первые 5 минут процесса, с увеличением времени скорость снижается в 2,5 раза.

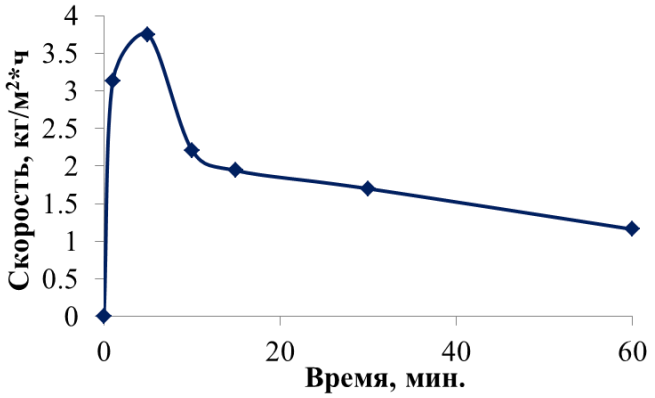


Рисунок 5 – Скорость осадкообразования ГК

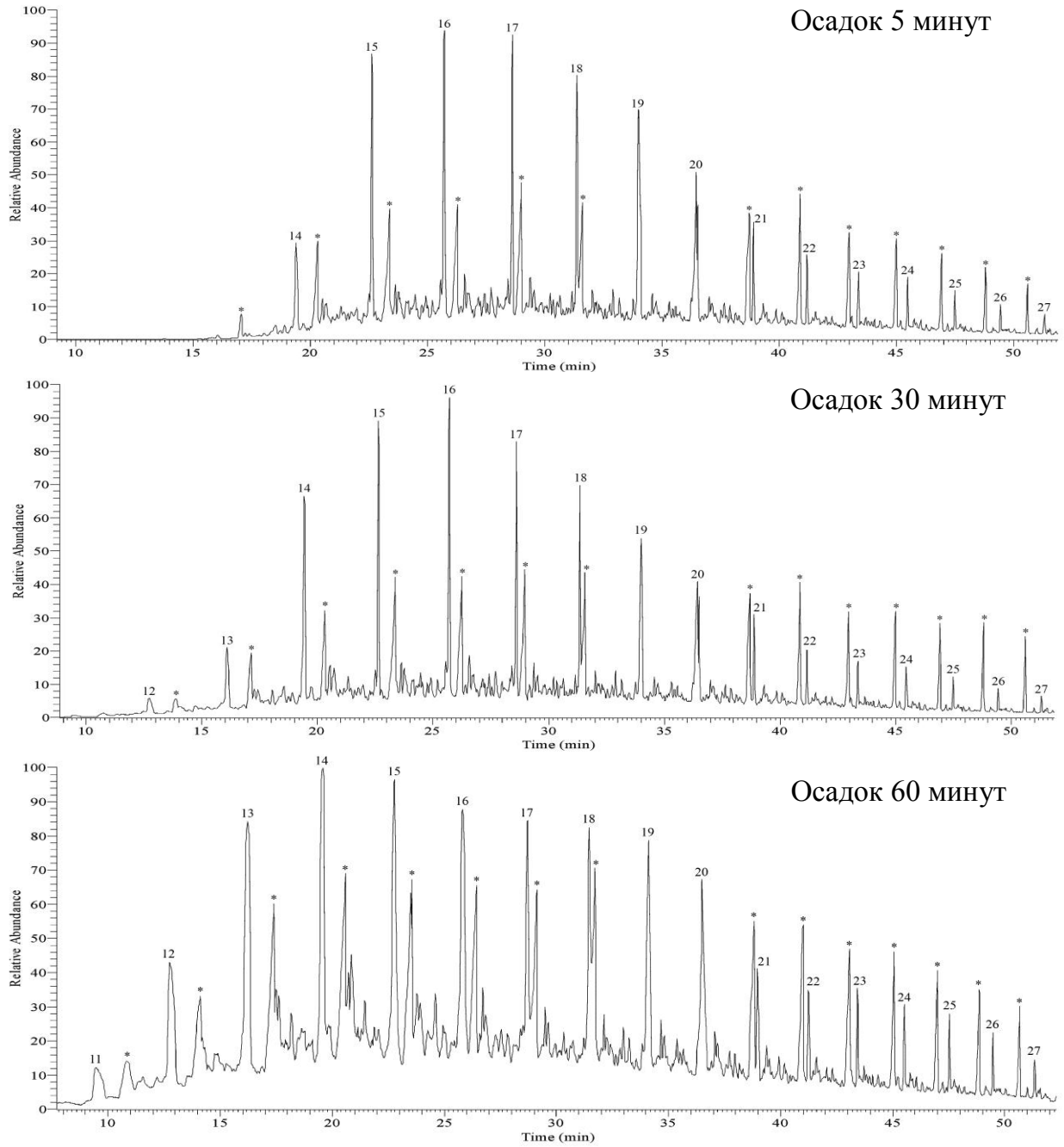
Для масляной фракции исследуемых осадков ГК рассчитан групповой состав углеводородов на основе данных ГХ-МС (табл. 5).

Таблица 5 – Групповой состав осадков ГК

Образец	Время, мин.	Содержание, мг/г						
		ПУ	НУВ	АБ	Н	Бф	Фл	Фе
Осадок ГК	1	22,6	3,7	0,6	1,1	0,7	0,2	0,3
Осадок ГК	5	26,2	3,3	1,7	1,7	1,0	0,3	0,5
Осадок ГК	10	28,9	3,1	1,8	1,7	1,0	0,3	0,5
Осадок ГК	15	29,5	4,2	1,8	1,7	1,0	0,3	0,5
Осадок ГК	30	29,6	4,6	1,9	1,7	1,0	0,3	0,5
Осадок ГК	60	30,3	4,5	2,5	1,7	1,0	0,3	0,5
ПУ – парафиновые углеводороды нормального строения, НУВ – нафтеновые углеводороды, АБ – алкилбензолы, Н – нафталины, Бф – бифенилы, Фл – флуорены, Фе – фенантрены								

Анализ данных показал, что с увеличением времени отбора в осадках ГК растет содержание парафиновых, нафтеновых углеводородов, а также алкилпроизводных гомологов бензола. Содержание гомологов нафталина, бифенила, флуорена и фенантрена в составе осадков ГК в первые пять минут эксперимента достигает максимума, дальнейшее увеличение времени отбора осадков не сопровождается увеличением содержания идентифицированных гомологов.

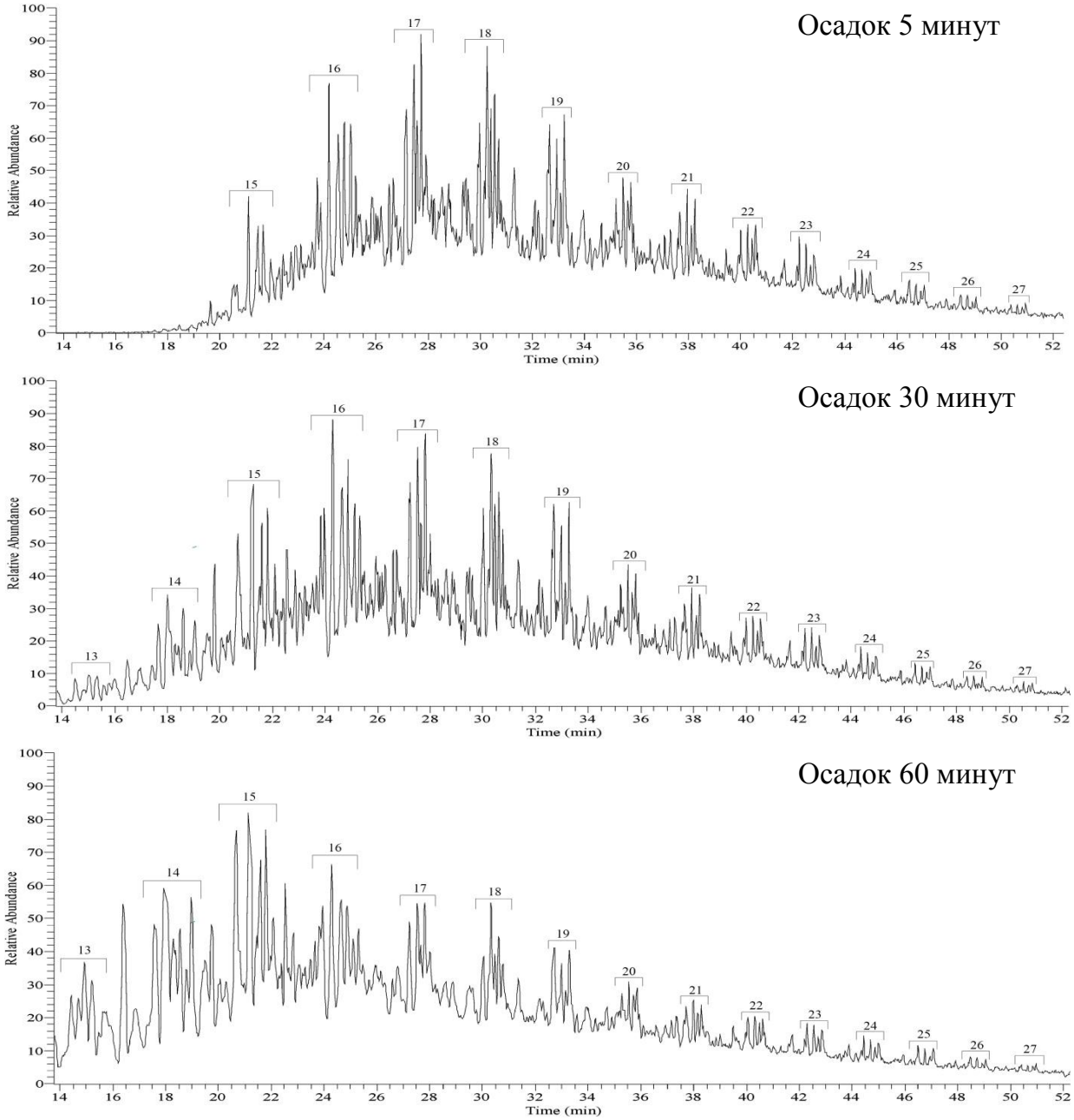
На рис. 6 и 7 представлены масс-хроматограммы моноциклических нафтеновых углеводородов по иону m/z 83 и алкилпроизводных гомологов бензола по ионам m/z 91+105+119 исследуемых осадков ГК.



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле, *-ПУ)

Рисунок 6 – Масс-хроматограммы моноциклических нафтеновых углеводородов осадков ГК

ММР нафтеновых углеводородов и алкилпроизводных гомологов бензола осадков ГК, отобранных по истечению первых 15 минут, практически не меняется, однако, через 30-60 минут после начала эксперимента отмечается увеличение доли низкомолекулярных углеводородов в составе осадка (рис. 6, 7). Установлено, что первоначально процесс образования осадка в ГК происходит за счет высокомолекулярных нафтеновых углеводородов и алкилпроизводных гомологов бензола, а на конечном этапе осадок обогащается низкомолекулярными углеводородами.

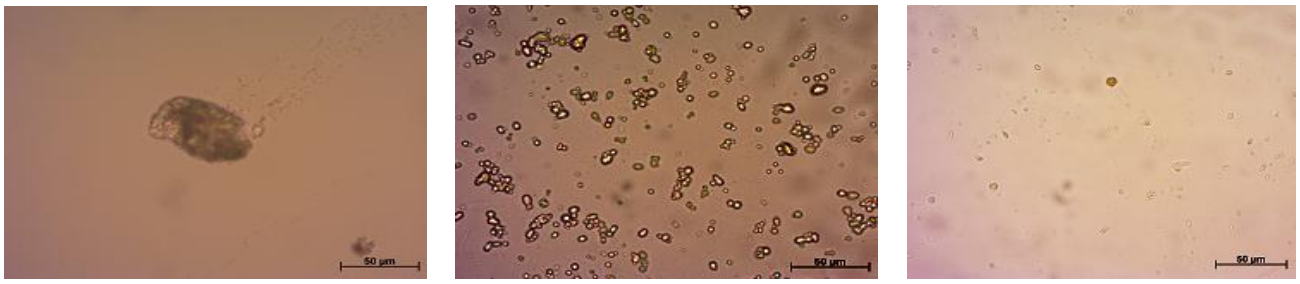


(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 7 – Масс-хроматограммы суммы гомологов алкилбензолов осадков ГК

Таким образом, показано, что содержание моноциклических нафтеновых углеводородов и алкилбензолов увеличивается в составе осадков с увеличением времени отбора осадков. Вероятно, данные углеводороды участвуют в процессе накопления твердой фазы осадка за счет длинных алкильных заместителей, входящих в структуру их молекул. Ароматическая составляющая (гомологи нафталина, бифенила, флуорена и фенантрена) масляной фракции осадка, полученного из НДС, не содержащей САК, накапливается в первые пять минут после начала эксперимента, т.е. в то время когда скорость осадкообразования максимальна. Возможно, гомологи нафталина, бифенила, флуорена и фенантрена захватываются из объема нефти в процессе формирования твердой фазы осадка нефтяной системы.

На примере ГК рассмотрено влияние ингибирующих присадок на структуру и размер кристаллических образований ПУ масляной фракции осадков исследуемых НДС. Анализ микрофотографий масляных фракций осадков показал, что для осадков исходных НДС характерны кристаллические образования ПУ значительных размеров (рис. 8а). Для осадков всех НДС, полученных в присутствии ингибирующих присадок, характерно снижение количества и размеров сферолитных кристаллических образований ПУ (рис. 8б, 8в). Необходимо отметить, что эффект снижения размеров кристаллических образований напрямую связан с ингибирующей способностью присадок: чем больше степень ингибирования, тем меньше размеры сферолитных кристаллических образований ПУ.



а) б) в)

Рисунок 8 – Микрофотографии масляной фракции осадков ГК в присутствии присадок: а) осадок ГК; б) осадок ГК + Сонпар; в) осадок ГК + К-210

Таким образом, показано, что использование высокоэффективных ингибирующих присадок (К-210 и Flexoil) приводит к осаждению, в основном, твердых парафиновых углеводородов, а малоэффективных (Сонпар, СНПХ, СИМ, ТюмИИ) к увеличению доли жидких ПУ в составе осадков исследуемых НДС. В составе ароматических углеводородов масляной фракции осадков, полученных из нефтяных систем в присутствии высокоэффективных присадок, увеличивается содержание алкилзамещенных, а в присутствии малоэффективных присадок – полиалкилзамещенных производных ароматических углеводородов. Гомологи нафталина, бифенила, флуорена и фенантрена, входящие в состав масляной фракции исследуемых НДС, окклюдируются из объема нефти в процессе формирования твердой фазы осадка.

В четвертой главе рассматривается состав и свойства САК исследуемых осадков НДС, выделенных в присутствии различных ингибирующих присадок.

Для САК исследуемых образцов проведен СГА. Некоторые параметры «средних» молекул смол и асфальтенов представлены в табл. 6. Отмечено, что в осадке исследуемых НДС концентрируются более полярные, склонные к агрегации САК, о чем свидетельствует снижение общей цикличности их молекул за счет уменьшения количества насыщенных колец и увеличения числа атомов кислорода в расчете на одну молекулу. В составе САК нефтяных осадков значительно (более чем в 1,5 раза) увеличивается число атомов парафинового углерода в «средней молекуле» смол. Известно, что ароматические соединения могут участвовать в процессе

кристаллизации ПУ за счет длинных алкильных заместителей. Вероятно, поэтому в нефтяных осадках концентрируются САК, в структуре молекул которых увеличивается длина алкильных заместителей ($N_{алк}$).

Таблица 6 – Структурно-групповые параметры САК исследуемых НДС

Образец	ММ а.е.м.	Количество в средней молекуле											
		атомов углерода				гетероатомов			кольцевой состав			f_a	$N_{алк}$
		C	**$C_а$**	**$C_н$**	**$C_п$**	**S**	**N**	**O**	**$К_о$**	**$К_а$**	**$К_н$**		
Смолы ВС нефти													
Исходные	686	45	14	20	11	0,65	0,12	3,76	8	3	5	31,5	4
Осадок	625	41	13	6	22	0,30	0,17	4,22	5	3	2	31,8	8
Осадок + К-210	655	42	15	7	20	0,32	0,19	4,49	4	3	1	35,5	4
Осадок + Flexoil	688	44	16	8	21	0,34	0,20	4,51	4	3	1	35,7	7
Осадок + Сонпар	635	40	13	5	22	0,29	0,18	4,23	5	3	2	32,3	10
Осадок + ТюмИИ	626	41	13	5	22	0,28	0,17	4,18	5	3	2	31,8	8
Осадок + СНПХ	736	45	16	8	21	0,34	0,20	4,80	4	3	1	35,9	9
Осадок + СИМ	774	45	16	8	20	0,38	0,22	5,24	4	3	1	36,8	8
Смолы УР нефти													
Исходные	770	52	16	18	18	0,49	0,29	2,18	11	4	7	31,4	4
Осадок	752	52	17	9	26	0,44	0,15	2,23	6	4	2	32,5	6
Осадок + К-210	764	52	17	14	21	0,49	0,16	2,33	6	4	2	32,7	5
Осадок + Flexoil	762	53	17	14	21	0,53	0,17	2,36	6	4	2	32,6	5
Осадок + Сонпар	747	52	17	9	26	0,42	0,14	2,21	6	4	2	32,9	7
Осадок + ТюмИИ	755	52	17	9	26	0,44	0,15	2,24	6	4	2	32,5	6
Осадок + СНПХ	753	49	17	14	18	0,55	0,17	2,40	6	4	2	35,0	7
Осадок + СИМ	777	51	20	15	16	0,57	0,19	2,63	6	4	2	39,1	7
Асфальтены УР нефти													
Исходные	946	66	28	36	3	0,94	0,41	3,34	19	6	13	41,9	1
Осадок	953	62	28	24	11	0,57	0,35	7,05	12	6	6	42,9	4
Осадок + К-210	950	68	27	37	3	0,92	0,42	3,60	19	6	13	40,0	1
Осадок + Flexoil	943	65	27	34	3	0,90	0,40	3,00	19	6	13	42,2	1
Осадок + Сонпар	956	63	27	24	12	0,56	0,35	7,07	12	6	6	42,7	4
Осадок + ТюмИИ	952	62	27	24	12	0,59	0,36	7,17	12	6	6	43,3	3
Осадок + СНПХ	950	67	28	35	4	0,91	0,37	3,17	19	6	13	41,5	1
Осадок + СИМ	948	67	28	35	4	0,87	0,38	3,28	19	6	13	41,7	1

ММ – молекулярная масса; С – количество атомов углерода в средней молекуле; $C_а$, $C_н$, $C_п$ – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекулы; f_a, – доля углеродных атомов в ароматических структурных фрагментах молекулы (фактор ароматичности молекулы); $К_о$ – общее число колец в молекуле, $К_а$ и $К_н$ – количества ароматических и нафтеновых циклов в общем кольцевом составе молекулы; $N_{алк}$ – длина алкильных заместителей в структуре молекулы.

В молекулах смол, выделенных из осадков исследуемых нефтей в присутствии высокоэффективных (К-210 и Flexoil) и малоэффективных (СНПХ и СИМ) присадок, увеличивается содержание гетероатомов (серы, азота и кислорода) и фактор ароматичности (f_a), а общая цикличность практически не изменяется. Следует отметить, что смолы осадков, полученных из исследуемых нефтей в присутствии присадок К-210, Flexoil, СНПХ и СИМ, характеризуются большей полярностью по сравнению со смолистыми компонентами осадков исходных нефтей. Ароматичность смолистых компонентов, выделенных из осадков, полученных в присутствии присадок К-210, Flexoil, СНПХ, СИМ, возрастает в ряду К-210, Flexoil, СНПХ, СИМ.

Установлено, что в средней молекуле асфальтенов, выделенных из АСПО, полученных из УР нефти в присутствии присадок К-210, Flexoil, СНПХ и СИМ, увеличивается число атомов азота, серы и общая цикличность молекул, фактор ароматичности молекулы снижается по сравнению с асфальтенами осадка исходной нефти. Отмечено, что использование присадок К-210, Flexoil, СНПХ и СИМ приводит к формированию в осадках асфальтеновых компонентов, близких по структурно-групповым характеристикам к асфальтенам исходной нефти.

В составе смол и асфальтенов, выделенных из осадков исследуемой нефти в присутствии малоэффективных присадок (Сонпар и ТюмИИ), не отмечено значительных изменений по сравнению со САК исходных осадков.

При взаимодействии полимеров присадок с нефтяными компонентами большую роль играют поверхностные явления. Поэтому методом отрыва кольца были измерены значения поверхностного натяжения растворов исследуемых присадок и САК нефтей в толуоле (рис. 9, 10).

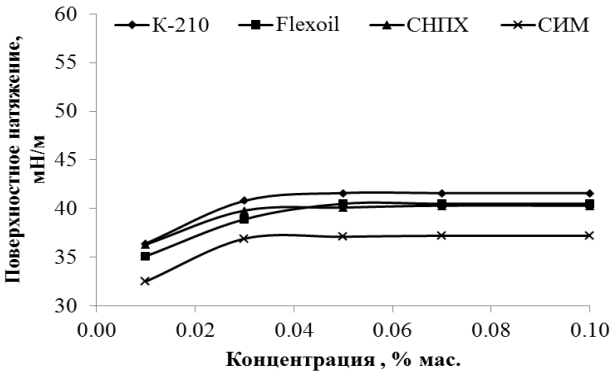


Рисунок 9 - Поверхностное натяжение (мН/м) ингибирующих присадок

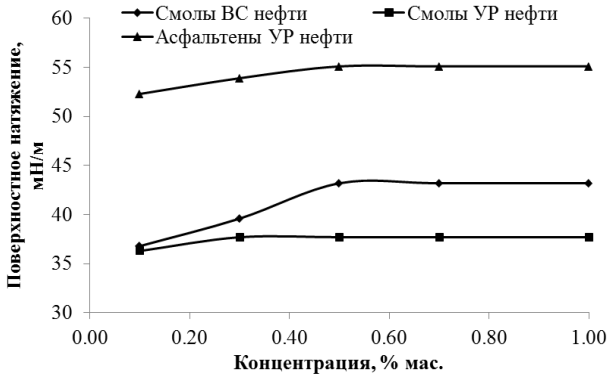


Рисунок 10 - Поверхностное натяжение (мН/м) САК исследуемых нефтяных систем

Максимальное значение поверхностного натяжения (41,6 мН/м) соответствует ингибирующей присадки К-210, а минимальное (37,2 мН/м) – присадке СИМ (рис. 9). Среди растворов САК максимальным поверхностным натяжением (55,1 мН/м) характеризуется раствор асфальтеновых компонентов (рис. 10). У растворов смолистых компонентов ВС нефти значения поверхностного натяжения выше, чем у смол УР нефти. Известно, что поверхностное натяжение у неполярных жидкостей, имеющих слабые

межмолекулярные связи, меньше. Вероятно, поэтому растворы смолистых компонентов УР нефти характеризуются меньшими значениями поверхностного натяжения по сравнению с растворами смол ВС нефти. Эти данные согласуется с данными, полученными СГА (табл. 6, 7), из которых следует, что смолистые компоненты ВС нефти более полярны, чем смолы УР нефти.

Согласно З.И. Сюняеву, в условиях кристаллизации в НДС образуются сложные структурные единицы (ССЕ), ядра которых состоят из ПУ. Такие ССЕ обладают избыточной поверхностной энергией, поэтому вокруг них образуются сольватные оболочки из жидких ПУ и нейтральных компонентов нефти. Так как в ряду: высокомолекулярные углеводороды → смолы → асфальтены склонность к ассоциации частиц растет, то возможно образование в системе ассоциативных комплексов между сольватной оболочкой кристаллов ПУ и полярными смолистыми и асфальтеновыми компонентами нефтяной системы, которые характеризуются некомпенсированной поверхностной энергией.

Использование ингибирующих присадок, вероятнее всего, позволяет ослабить межмолекулярные взаимодействия (ММВ) между компонентами сольватного слоя ССЕ и полярными смолистыми компонентами нефтяной системы. Количество ассоциативных комплексов САК, образующихся вследствие их высокой склонности к ассоциации, увеличивается в нефтяной системе. В связи с этим агрегативная устойчивость системы снижается и в момент установления равновесия, образующиеся ассоциативные комплексы (смолы-асфальтены) перейдут в состав осадков. Это согласуется с данными СГА: в составе АСПО в присутствии ингибирующих присадок К–210, Flexoil, СНПХ и СИМ концентрируются более полярные смолистые компоненты по сравнению со смолами исходного осадка (табл. 6). В объёме нефтяной системы остаются ассоциативные комплексы, образованные за счет ММВ между сольватным слоем ССЕ (NH_2-группами смолистых компонентов) и полярными (–C=O) группами полимеров присадки, характеризующиеся низкой поверхностной энергией, в результате чего система приходит в термодинамическое равновесие.

Таким образом, используемые присадки должны характеризоваться меньшими значениями поверхностного натяжения, чем полярные смолистые и асфальтеновые компоненты НДС, что позволит им образовывать термодинамически более стабильные ассоциаты с сольватным слоем ССЕ нефтяной системы. Если учитывать тот факт, что асфальтены самые полярные компоненты в нефтяной системе, то их поверхностное натяжение будет всегда больше поверхностного натяжения ингибирующих присадок, следовательно, асфальтены не будут оказывать влияние на эффективность действия ингибирующих присадок.

Значения поверхностного натяжения растворов смолистых компонентов наиболее близки к значениям поверхностного натяжения растворов ингибиторов,

поэтому максимальное влияние на эффективность действия ингибирующих присадок будут оказывать смолистые компоненты нефтяной системы.

В пятой главе показано взаимодействие полярной группы (карбонильной группы) полимера присадок с нефтяными углеводородами.

Высокая чувствительность метода ИК-спектроскопии позволяет оценить возможность взаимодействия гетероатомных группировок, входящих в состав полимеров, с нефтяными углеводородами. В состав всех полимеров исследуемых присадок входит карбонильная группа, характеристическая полоса поглощения которой проявляется в области 1750 – 1735 см$^{-1}$, по которой оценивалась возможность взаимодействия ингибирующих присадок с углеводородами нефтяной системы. В качестве растворителя выбран хлороформ, не дающий полос поглощения в области от 1600 до 1800 см$^{-1}$.

Готовили 5 % раствор масел ВС нефти в хлороформе с постоянной концентрацией исследуемых присадок. Для этого 1 г масляной фракции растворяли в 13,5 мл хлороформа (ρ=1,483 кг/м^3). Отбирали по 10 мл полученного раствора и растворяли в них 0,02 г присадки (0,002 г/мл). В качестве контрольного образца использовали раствор присадки (0,002 г/мл) в чистом растворителе.

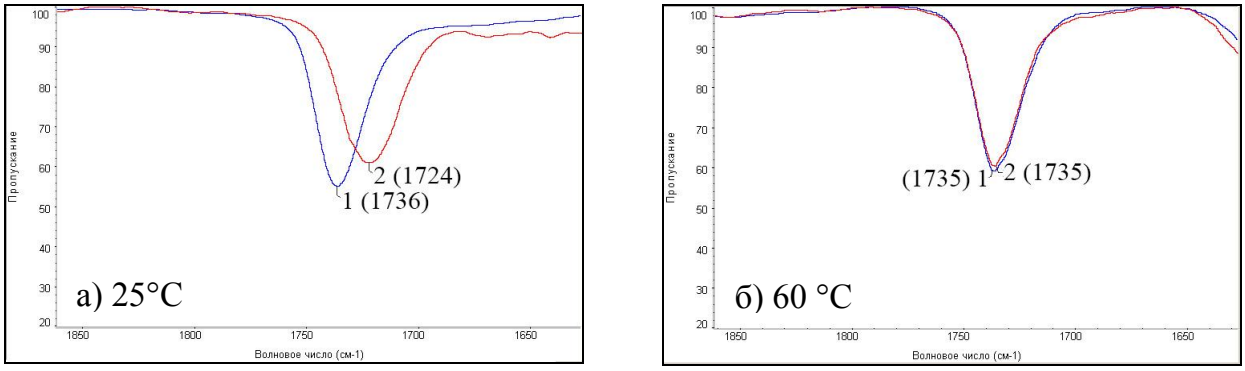


Рисунок 11 – ИК-спектры растворов присадки с 5 % содержанием масляной фракции при 25 °С (а) и 60 °С (б): 1-К-210 в хлороформе, 2 – 5 % раствор масел с К-210

Установлено, что при наличии масел в растворе присадки К-210 происходит снижение частоты полосы поглощения карбонильной группы на 12 см$^{-1}$ (рис. 11а), что может быть обусловлено межмолекулярными взаимодействиями (ММВ) компонентов, в данном случае полярной группой полимера присадки и сольватным слоем ССЕ нефтяной системы.

При регистрации ИК-спектра исследуемого раствора присадки К-210 с маслом при температуре 60 °С в закрытой кювете положение полосы поглощения карбонильной группы полимера присадки не изменяется (рис. 11б). Вероятно, это связано с тем, что увеличение температуры привело к расплавлению микрокристаллов ПУ (жидкие до C_{28}), поэтому в растворе остаются только кристаллы высокомолекулярных ПУ, размер которых вероятно не позволяет подойти на достаточное расстояние для реализации ММВ.

Снижение частоты полосы поглощения карбонильной группы на 11 – 14 см$^{-1}$ с появлением в системе масляной фракции наблюдается так же и для высокоэффективной присадки – Flexoil и для малоэффективных присадок – СНПХ и СИМ. В случае применения малоэффективных присадок – Сонпар и ТюмИИ изменений в положении полосы поглощения карбонильной группы не выявлено, что, вероятнее всего, связано с механизмом действия исследуемых присадок (рис. 12).

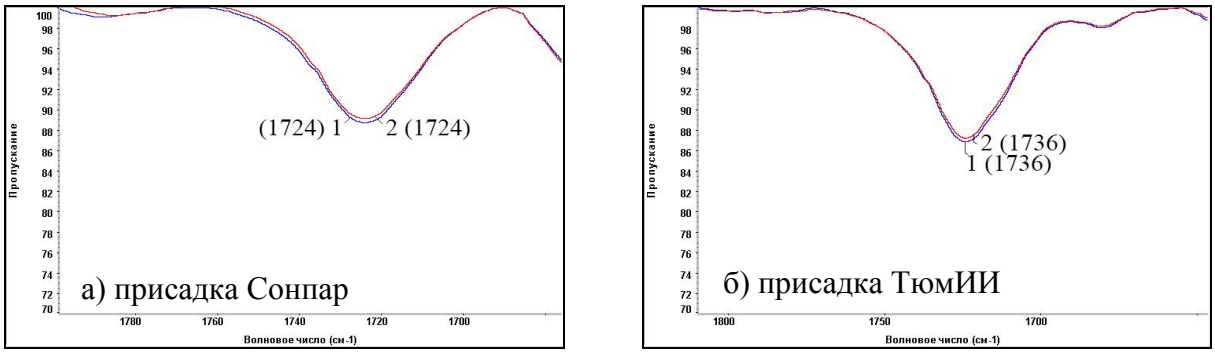


Рисунок 12 – ИК-спектры растворов присадок с 5 % содержанием масляной фракции: 1-присадка в хлороформе; 2 – 5 % раствор масел с присадкой

По результатам проведенных исследований используемые ингибирующие присадки можно разделить на 3 группы в зависимости от механизма их действия:

I – ингибирующие присадки модифицирующего действия на основе сополимеров этилена с винилацетатом (Сонпар) и поликонденсированных жирных кислот (ТюмИИ). Механизм их действия заключается в дисперсионном взаимодействии присадки с нефтяными ПУ как углеводородным радикалом, так и участками полимерной цепи, находящимися между заместителями. Присадки Сонпар и ТюмИИ выделены в I группу на основании следующих полученных данных: 1) отсутствие зависимости степени ингибирования присадок от состава и свойств САК в нефтяной системе; 2) отсутствие изменений в структурно-групповых параметрах САК осадков, полученных из исследуемых НДС в присутствии данных присадок, по сравнению с САК осадков исходных НДС; 3) отсутствие смещения полосы поглощения карбонильной группы в ИК-спектрах растворов присадок Сонпар и ТюмИИ в присутствии масляной фракции нефти.

II – ингибирующие присадки депрессорного действия на основе олигомеров изобутилена с концевыми группами алкенилсукцинимида мочевины (СИМ) и блоксополимеров алкилзамещенных оксиэтилена с этилендиамином(СНПХ). Механизм их действия заключается в том, что молекулы полимеров ведут себя как представители высокомолекулярных ПАВ, и будут образовывать термодинамически более стабильные ассоциативные комплексы, за счет ММВ между сольватным слоем ССЕ нефтяной системы и полярными группами полимеров присадок. Данные присадки отнесены к группе присадок депрессорного действия на основании следующих экспериментальных данных: 1) степень ингибирования присадок СИМ и СНПХ зависит от состава и свойств САК НДС; 2) структурно-групповые параметры САК осадков, полученных из НДС в присутствии ингибирующих присадок СИМ и

СНПХ, отличаются от структурно-групповых параметров САК осадков исходных НДС; 3) на ИК-спектрах присадок СИМ и СНПХ отмечено смещение полосы поглощения карбонильной группы, что вероятно указывает на возможность образования ММВ между сольватным слоем ССЕ и полярными группами таких присадок.

III – ингибирующие присадки депрессорно-модифицирущего действия на основе полиалкилметакрилатов (К-210 и Flexoil). Для подобных ингибирующих присадок характерен смешанный тип действия, основанный на двух механизмах, представленных выше. Об этом свидетельствуют следующие полученные результаты: 1) ингибирующая способность присадок К-210 и Flexoil более чем в 2 раза превышает степень ингибирования любой другой присадки модифицирующего или депрессорного действия; 2) зависимость эффективности действия присадок К-210 и Flexoil от состава и свойств САК НДС; 3) изменения в структурно-групповых параметрах САК осадков, полученных из НДС в присутствии ингибирующих присадок К-210 и Flexoil, по сравнению со САК осадков исходных НДС; 4) смещение полосы поглощения карбонильной группы на ИК-спектрах растворов присадок с добавлением масляной фракции в состав раствора.

В шестой главе определена область практического применения нового ингибитора АСПО присадки К-210. Показано, что использование высокоэффективной ингибирующей присадки К–210 приводит к снижению динамической вязкости и температуры застывания для исследуемых НДС с различным содержанием САК. Максимальное снижение вязкости при температуре 25 °С в 17 раз (с 15,4 до 0,9 мПа*с) и температуры застывания в 2,8 раза (с минус 19,7 до минус 54,4 °С) в присутствии присадки характерно для НДС, не содержащей САК.

Установлено, что применение присадки К-210 приводит к снижению температур фазовых переходов, энергии активации вязкого течения и вязкости, что связано с образованием более мелких и менее прочных надмолекулярных структур в НДС, не содержащей САК, и нефтяной системе, содержащей смолы. Для НДС, содержащей САК, использование присадки незначительно влияет на энергию активации вязкого течения, но снижает вязкость, что связано с образованием более мелких, но достаточно прочных надмолекулярных структур.

ВЫВОДЫ

1. Состав и свойства САК НДС не оказывают влияния на ингибирующую способность присадок модифицирующего действия (Сонпар и ТюмИИ). Степень ингибирования присадок депрессорного (СНПХ и СИМ) и депрессорно-модифицирующего действия (К-210 и Flexoil) зависит от состава и свойств смолистых компонентов парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем.

2. Для исследуемых НДС с различным содержанием САК использование высокоэффективных ингибирующих присадок депрессорно-модифицирующего действия (К-210 и Flexoil) приводит к осаждению, в основном, твердых парафиновых

углеводородов. В составе осадков, полученных из НДС в присутствии этих присадок, снижается содержание нафтено-ароматических углеводородов.

3. В составе моно-, ди- и трициклических ароматических углеводородов масляных фракций осадков, полученных из НДС в присутствии высокоэффективных присадок депрессорно-модифицирующего действия (К-210 и Flexoil), увеличивается содержание незамещенных, моно- и диалкилзамещенных ароматических структур. Для осадков, отобранных в присутствии малоэффективных присадок депрессорного (СНПХ и СИМ) и модифицирующего (Сонпар и ТюмИИ) действия, характерно увеличение доли три- и тетразамещенных алкилпроизводных ароматических углеводородов. В процессе формирования твердой фазы АСПО гомологи нафталина, бифенила, флуорена и фенантрена, входящие в состав масляной фракции НДС, окклюдируются из объема нефтяной системы.

4. Использование присадок депрессорного (СНПХ и СИМ) и депрессорно-модифицирующего (К-210 и Flexoil) действия приводит к концентрированию в осадке более полярных смолистых компонентов и асфальтенов, подобных асфальтенам исходной нефти. В присутствии присадок модифицирующего действия (Сонпар и ТюмИИ) в АСПО концентрируются САК, идентичные по структуре со смолами и асфальтенами, выделенными из осадка исходной НДС.

5. Смолы нефтяной системы влияют на ингибирующую способность присадок депрессорного (СНПХ и СИМ) и депрессорно-модифицирующего (К-210 и Flexoil) действия. Максимальный эффект оказывают смолистые компоненты нефтяной системы, значения поверхностного натяжения которых значительно меньше поверхностного натяжения ингибирующих присадок. Асфальтеновые компоненты НДС не оказывают влияние на ингибирующую способность присадок, вследствие высоких значений поверхностного натяжения.

6. Добавление масляной фракции нефти в растворы полимеров ингибирующих присадок депрессорного (СНПХ и СИМ) и депрессорно-модифицирующего (К-210 и Flexoil) действия приводит к смещению полосы поглощения карбонильной группы полимеров в низкочастотную область, что может быть обусловлено возникновением межмолекулярных взаимодействий между карбонильной группой полимера присадок и сольватным слоем ССЕ системы.

7. Предложена новая ингибирующая присадка К-210 (патент РФ № 2541680 С1) на основе упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров, значительно снижающая реологические характеристики парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем, которая может быть использована как реагент комплексного действия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. Литвинец, И.В. Влияние ингибирующих присадок на процесс образования парафиновых отложений в нефтяных дисперсных системах / И.В. Литвинец, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – №3. – С.45–51.

2. Литвинец, И.В. Влияние ингибирующих присадок на состав парафиновых отложений газоконденсата Уренгойского месторождения / И.В. Литвинец, И.В. Прозорова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – №3. – С.309–315.

3. Пат. 2541680 С1 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/524 (2006.01). Ингибитор асфальтосмолопарафиновых отложений /Дементьев А.В., Меджибовский А.С., Мойкин А.А., Казанцев О.А., Сивохин А.П., Каморин Д.М., Прозорова И.В., Юдина Н.В., Волкова Г.И., Литвинец И.В.; заявитель и патентообладатель ООО ”НПП КВАЛИТЕТ”. - № 2014110887/03; заявл. 21.03.2014; опубл. 20.02.2015, Бюл. № 5 (II ч.). – 8 с.

4. Литвинец, И.В. Влияние ингибирующей присадки на вязкостно-температурные свойства нефтяных дисперсных систем с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов / И.В. Литвинец, А.С. Екименко // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева г. Томск, 25–29 мая 2015 г. – Томск, 2015. – Том 2. – С. 58-60.

5. Литвинец, И.В. Присадка комплексного действия для улучшения реологических свойств высокопарафинистых нефтяных дисперсных систем / И.В. Литвинец, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, О.А. Казанцев // Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций: сборник тезисов докладов Международной конференции г. Томск, 21-25 сентября 2015 г. – Томск, 2015. – С. 592-593.

6. Литвинец, И.В. Влияние различных ингибирующих присадок на состав смолисто-асфальтеновых компонентов осадков высокопарафинистых нефтей / И.В. Литвинец, И.В. Прозорова, Е.Ю. Коваленко // Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции [Электронный ресурс] г. Томск, 22-25 сентября 2015 г. – Томск, 2015. – С. 381-386.