

УДК 621.892:622.276.72

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА СОСТАВ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЯНЫХ ОСАДКАХ

© 2024 г. И. В. Прозорова*, Н. В. Юдина**

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: piv@ipc.tsc.ru

**e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 04.11.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Изучено влияние ингибирующей композиции на основе амфифильного полимера полиакрилата и стеариновой кислоты на состав парафиновых углеводородов в асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО) высокопарафиновой нефти. Показано, что с добавлением в нефть амфифильного полимера и композиции наблюдаются различия в характере их молекулярно-массового распределения парафиновых углеводородов АСПО. Действие полимера приводит к снижению содержания углеводородов состава $\Sigma C_{16}-C_{21}$ и увеличению доли высокомолекулярных углеводородов $\Sigma C_{22}-C_{34}$. Применение стеариновой кислоты в качестве ПАВ в составе композиции, наоборот, снижает количество высокомолекулярных парафиновых углеводородов.

Ключевые слова: нефть, ингибирующая композиция, амфифильный полимер, стеариновая кислота, парафиновые углеводороды

DOI: 10.31857/S0023117724020037 EDN: OMSSMG

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития нефтяной промышленности увеличилось число месторождений с высокопарафинистых нефтей, что связано с выпадением асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). АСПО формируются на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования при добыче и транспортировке нефтей [1]. Также нефтяные отложения могут образовываться в межпромысловых трубопроводах, в установках комплексной подготовки нефтяных систем и в резервуарах товарных парков нефти [2].

АСПО представляют структурированную систему, которая содержит в своем составе парафиновые углеводороды (ПУ) (40–60 мас. %), смолисто-асфальтеновые компоненты (10–56 мас. %) нефти и неорганические включения (песок, глина, соли, вода) [1]. Состав АСПО зависит от условий их формирования, при изменении которых может изменяться и состав осадков [3]. Парафиновые углеводороды (ПУ), входящие в состав нефтяной системы в растворенном или кристаллическом состоянии и являющиеся смесью церезинов и насыщенных алканов (парафиновых и изо-парафиновых углеводородов), составляют основную долю АСПО парафинового типа [1, 2, 4]. Образование АСПО значительно осложняет добычу и транспортировку нефтей.

В связи с этим актуальным становится поиск новых технологических решений в области добычи проблемных нефтей, одним из которых является применение химических реагентов комплексного действия для снижения их вязкости и ингибирования процесса образования АСПО в нефтяных системах [5].

Для большинства неньютоновских сред реологические аномалии проявляются в пристенном слое на границах раздела нефтяных потоков с металлом. Известно, что в полимерные присадки часто для улучшения их свойств добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как спирты, эфиры, кислоты, амины и другие. ПАВ по своей природе способны адсорбироваться на границе твердое тело–жидкость, изменяя условия смачивания и образуя слой ориентируемых определенным образом молекул [6]. ПАВ проявляют свое действие не только на границах раздела нефть–металл и нефть–вода, но и, проникая через эти границы, в объеме нефти, изменяют структуру нефтяной дисперсной системы и тем самым снижают сдвиговую прочность. Это явление также отражается на улучшении реологических характеристик нефтей. Поэтому изучение влияния многокомпонентной композиции, состоящей из полимера и ПАВ, на состав парафиновых углеводородов в образующихся нефтя-

ных осадках представляет как практический, так и научный интерес.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния ингибирующей композиции на количество образующихся отложений в нефти, их групповой состав, микроструктуру, состав парафиновых углеводородов масляной фракции АСПО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование влияния ингибирующей композиции проводили на высокопарафинистой нефти с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика исследуемой нефти

Температура застывания, °С	Содержание, мас. %		
	масла (ПУ)	смолы	асфальтены
+7.0	85.1 (6.5)	11.9	3.0

В качестве полимера (П) использовали амфифильный полиакрилат (C_{16-20}), модифицированный солью алкилбензолсульфокислоты (C_{12}) додециламина, поверхностно-активным веществом выступала стеариновая кислота.

Количество АСПО определяли на лабораторном аппарате методом “холодного стержня”. Он состоит из термостатированного стального цилиндра, погруженного в герметичный термостатированный сосуд, содержащий нефть. Температуру нефти поддерживали на уровне 30°С, температуру стержня – 15°С.

Массовую долю асфальтенов, содержащихся в нефти и АСПО, определяли при помощи “холодного” способа Гольде, масляных и смолистых компонентов проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ГОСТ 11851-2018), а парафиновых углеводородов по ГОСТ 11851-2018.

Микроструктуру углеводородов масляной фракции АСПО изучали с использованием оптической микроскопии в проходящем свете на

микроскопе серии *Axio Lab.A1* (“*Carl Zeiss*”). Для расчета размеров кристаллических образований ПУ проводили обработку полученных фотографий с помощью программ *Zen* и *Axio Vision* от “*Zeiss*”.

Компонентный анализ органических соединений в масляных пробах нефтяных образцов определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Работа выполнена с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра *DFS* фирмы “*Thermo Scientific*” (Германия) и хроматографической кварцевой капиллярной колонки фирмы “*Thermo Scientific*” внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина фазы – 0.25 мкм, неподвижная фаза – *TR-5MS*. Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, температуры испарителя и интерфейса 250°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование процесса образования АСПО в нефти показало, что при использовании амфифильного полимера степень ингибирования составила 82 мас. %, а в композиции полимер + стеариновая кислота – 91 мас. %. Композиция на основе амфифильного полимера совместно с ПАВ влияет не только на количество АСПО, но и на его состав (табл. 2). В составе АСПО снижается количество масел и увеличивается содержание смол на 10.8 мас. %.

Известно, что химические реагенты, которые предотвращают процесс образования АСПО, взаимодействуют преимущественно с ПУ нефтяных систем [7–10], что сопровождается изменением состава *n*-алканов в осадках. Поэтому с помощью метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС) определен индивидуальный состав *n*-алканов масляной фракции АСПО, выделенных из исследуемых нефтяных систем без присадки и в присутствии амфифильного полимера и стеариновой кислоты. Молекулярно-массовое распределение (ММР) ПУ масляной фракции исходной нефти имеет мономодальный характер с максимумом, приходящимся на C_{24} (рис. 1). Парафиновые углеводороды АСПО, выделенные из нефти, характе-

Таблица 2. Компонентный состав АСПО исследуемых образцов

Образец	Содержание, масс. %		
	масла	смолы	асфальтены
Исх. нефть	85.2	11.8	3.0
АСПО исходной нефти	87.7	9.4	2.9
АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$	80.6	16.5	2.9
АСПО нефти + П	83.6	13.5	2.9
АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$ + П	76.9	20.1	3.2

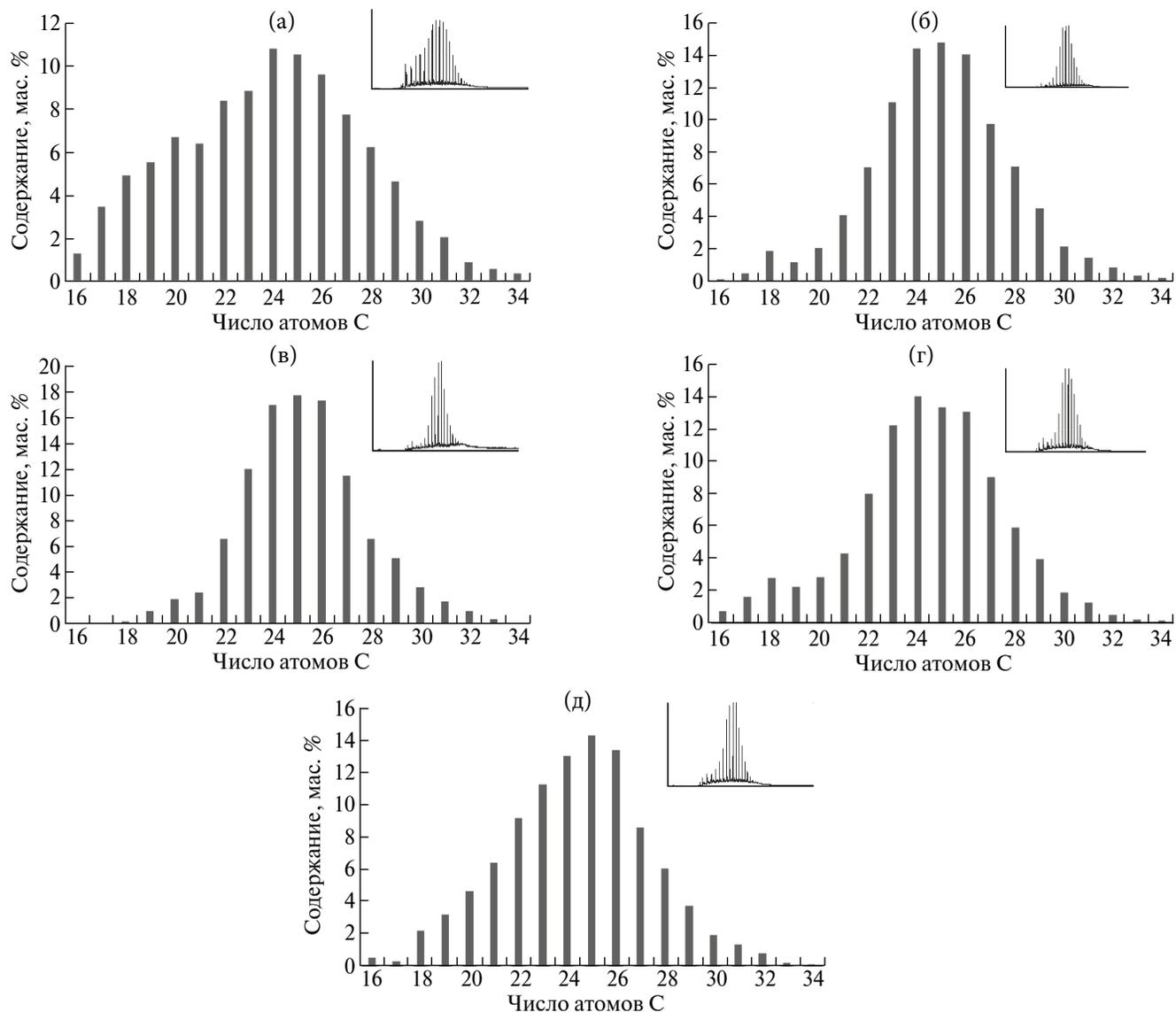


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в масляных фракциях АСПО при добавлении полимера и стеариновой кислоты: (а) – нефть, (б) – АСПО, (в) – АСПО нефти + П, (г) – АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$, (д) – АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$ + П.

ризируются мономодальным ММР с максимумом, который приходится на C_{23} – C_{25} . В присутствии амфифильного полимера наблюдается также мономодальность в распределении *n*-алканов с максимумом, приходящимся на C_{25} . Добавление полимера привело к заметному уменьшению содержания *n*-алканов состава ΣC_{16} – C_{21} (табл. 2), а также к увеличению количества более высокомолекулярных углеводородов ΣC_{22} – C_{34} . Для АСПО, выделенного из нефти с добавлением стеариновой кислоты как индивидуально, так и совместно с амфифильным полимером, отмечается мономодальный характер ММР, но уже с более выраженным максимумом, приходящимся на C_{24} .

Анализируя данные, приведенные в табл. 3, видно, что в присутствии полимера наиболее значительные изменения характерны именно для группы парафиновых углеводородов ΣC_{16} – C_{21} : их содержание заметно падает в составе АСПО. Это свидетельствует о наиболее эффективном взаимодействии с полимером, что способствует удерживанию углеводородов ΣC_{16} – C_{21} в объеме исходной нефтяной системы.

При температуре ниже температуры начала кристаллизации ПУ взаимодействие *n*-алканов с молекулами полимера происходит за счет адсорбции и совместной сокристаллизации. При этом структурообразование ПУ предотвращается

Таблица 3. Состав *n*-алканов АСПО исходной нефти и с добавлением полимера и стеариновой кислоты

Образец	Содержание, мас. %	
	$\Sigma C_{16}-C_{21}$	$\Sigma C_{22}-C_{34}$
АСПО	10.2	89.8
АСПО + П	5.4	94.6
АСПО + $C_{18}H_{36}O_2$	17.0	83.0
АСПО + $C_{18}H_{36}O_2$ + П	26.4	74.6

вследствие стерического фактора, т.е. большого объема алкильных групп в полимере, обращенных к углеводородной среде или ее полярных групп, которые не дают дальше расти кристаллам. Полимер может взаимодействовать с растворенными ПУ участками основной углеводородной цепи за счет дисперсионных взаимодействий. Также молекулы полимера могут вести себя как ПАВ, адсорбируясь на поверхности образующихся кристаллов ПУ, они создают барьер для их дальнейшего сближения и роста. Исходя из этого, можно предположить, что амфифильный полимер взаимодействует в нефти с *n*-алканами состава $\Sigma C_{16}-C_{21}$ углеводородным радикалом.

Добавление стеариновой кислоты в состав ингибирующей композиции повышает концентрацию углеводородов $\Sigma C_{16}-C_{21}$ на 4.7–6.8 мас. % и снижает долю высокомолекулярных углеводородов $\Sigma C_{22}-C_{34}$, действуя как ПАВ.

Анализ полученных микрофотографий, приведенных на рис. 2, показал, что для масляной фракции АСПО исходной нефтяной системы характерна сплошная кристаллическая структура по всему объему с размерами от 23 до 45 мкм (рис. 2, а). Встречаются радиально-лучистые структуры со средним диаметром 32 мкм. Кристаллизация ПУ в присутствии стеариновой кислоты не привела к изменению игольчатой струк-

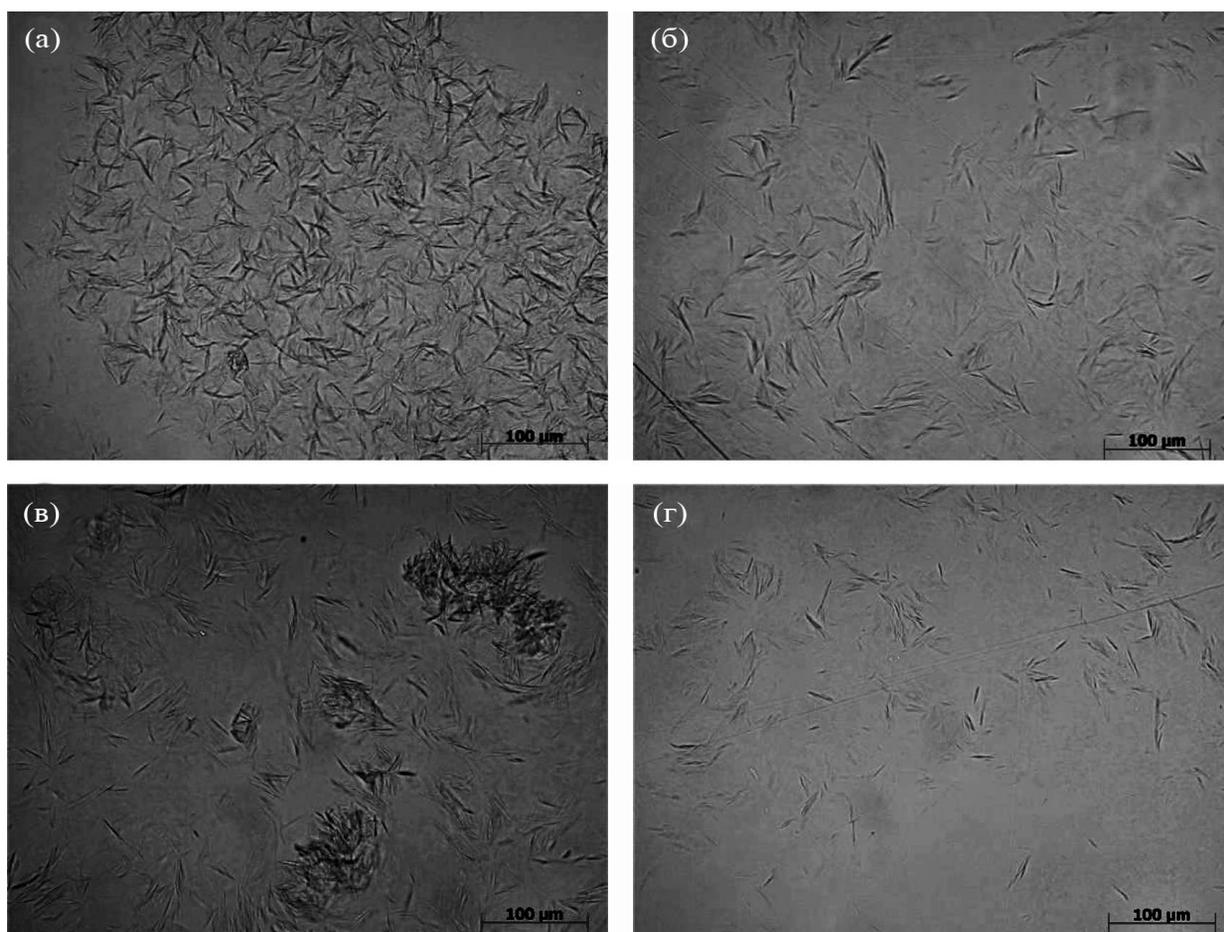


Рис. 2. Микрофотографии масляных фракций исследуемых образцов: (а) – АСПО исх. нефти, (б) – АСПО нефти + П, (в) – АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$, (г) – АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$ +П.

туры. Средний размер кристаллов ПУ составляет 20 мкм (рис. 2, б).

На рис 2 в показано, что при добавлении к исходной нефтяной системе амфифильного полимера в нефтяном осадке наблюдается образование дендритных структур, размеры которых составляют 18–38 мкм. Большая часть кристаллических образований имеет размеры около 24 мкм. Дендритные структуры парафиновых углеводородов могут образовываться в процессе кристаллизации на участках кристаллов, блокированных полимером в меньшей степени. Также стоит отметить, что при добавлении полимера уменьшается количество скоплений ПУ и увеличение зоны аморфности.

В АСПО при добавлении в нефть ингибирующей композиции на основе полимера и стеариновой кислоты наблюдается снижение количества скоплений параллельно-ориентированных игольчатых структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование стеариновой кислоты как индивидуально, так и совместно с полимером приводит к уменьшению размеров агрегатов парафиновых углеводородов в масляной фракции исследуемых АСПО.

Показано влияние амфифильного полимера совместно с карбоновыми кислотами на состав парафиновых углеводородов в нефтяном осадке. Добавление полимера приводит к снижению содержания *n*-алканов состава C₁₆–C₂₁ и увеличению количества высокомолекулярных углеводородов. Применение стеариновой кислоты в качестве ПАВ повышает долю более легких углеводородов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет

средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eke W., Kyei S. K., Achugasim O., Ajiinka J. A.* // *Applied Petrochem. Res.* 2021. № 2. P. 199. <https://doi.org/10.1007/s13203-021-00271-1>
2. *Bin X.* // *Petrol. Sci. Tech.* 2018. V. 36. P. 1635. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1496113>
3. *Zhao Y., Kumar L., Paso K., Safteva J.* // *Energy Fuels.* 2012. V. 26. № 10. P. 6323. <https://doi.org/10.1021/ef3012454>
4. *Singh P., Venkatesan R., Fogler H.S. Nagarajan N.* // *AIChE Journal.* 2000. V. 46. № 5. P. 1059. <https://doi.org/10.1002/aic.690460517>
5. *Vignati E., Piazza R., Visintin R.F.G., Lapasin R, D'Antona P., Lockhart T.P.* // *Physics: Condensed Matter.* 2005. V. 17. № 45. P. 3651. <https://doi.org/10.1088/09538984/17/45/061>
6. *Quan Q., Wang W., Wang P., Yang J.* // *Brazilian J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. № 4. P. 1055. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160334s20150023>
7. *Visintin R.F.G., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 14. P. 6240. <https://doi.org/10.1021/la050705k>
8. *Bidmus H.O., Mehrotra A.K.* // *Energy Fuels.* 2009. V. 23. № 6. P. 3184. <https://doi.org/10.1021/ef900224r>
9. *Lee J., Zahir L.H.A., Larsson R.G.* // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 10. P. 12330. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02184>
10. *Cabanillas J.P., Leiroz A.T., Azevedo L.F.A.* // *Energy Fuels.* 2016. V. 30 № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02344>

The Effect of the Inhibitory Composition on the Composition of Paraffin Hydrocarbons in Oil Sediments

I. V. Prozorova*, N. V. Yudina**

Institute of Petroleum Chemistry

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: piv@ipc.tsc.ru*

***e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

The effect of an inhibitory composition based on an amphiphilic polymer of polyacrylate and stearic acid on the composition of paraffinic hydrocarbons in asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) of high-paraffin oil was studied. It is shown that with the addition of an amphiphilic polymer and a composition to oil, differences are observed in the nature of their molecular mass distribution of paraffinic hydrocarbons of the surfactants. The action of the polymer leads to a decrease in the content of hydrocarbons of the composition $C_{16}-C_{21}$ and an increase in the proportion of high-molecular hydrocarbons $C_{22}-C_{34}$. The use of stearic acid as a surfactant in the composition, on the contrary, reduces the amount of high molecular weight paraffin hydrocarbons.

Keywords: *oil, inhibitory composition, amphiphilic polymer, stearic acid, paraffinic hydrocarbons*