

УДК 622.276.279

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

© 2015 г. Л. П. Семихина, Д. В. Нелюбов, Д. А. Важенин

Тюменский государственный университет

E-mail: Nelyubov_DV@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2015 г.

Синтезирован ряд депрессорных присадок сложноэфирного и полиаминальдегидного типа. Исследованы их физико-химические и диэлектрические свойства, путем сопоставления которых получены дополнительные сведения, подтверждающие ранее предложенный механизм воздействия данных присадок и их композиций на твердые углеводороды нефти, выявлена взаимосвязь эффективности и диэлектрических свойств полиаминальдегидных присадок, что позволяет ускорить процесс их отбора при разработке ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений нефти.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения, депрессорные присадки, модификаторы, депрессоры, ингибиторы, добыча нефти, нефтепромысловые реагенты, диэлектрическая спектроскопия.

DOI: 10.7868/S0028242115050123

Задача ингибирования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в процессах добычи, транспорта и подготовки нефти является актуальной, с учетом потребности в повышении рентабельности разработки нефтяных месторождений [1–3]. Перспективность применения для этих целей неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) сложноэфирного и полиаминальдегидного типа отмечена в ряде работ [3, 4] и обусловлена их относительно невысокой стоимостью, простотой синтеза, нетоксичностью и биоразлагаемостью [5]. Ранее было установлено, что эффективность композиций данных присадок в качестве ингибиторов АСПО хорошо коррелирует с их диэлектрическими свойствами [6], что позволяет выявлять составы наиболее эффективных присадок и их композиций без длительных испытаний на лабораторных моделях.

Целью данного исследования стало изучение взаимосвязи молекулярной структуры, диэлектрических свойств и ингибирующей способности депрессорных присадок сложноэфирного и полиаминальдегидного типа для предварительной оценки эффективности данных присадок в качестве депрессоров и компонентов ингибиторов АСПО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи были синтезированы две группы ПАВ: одна – на основе сложных эфиров стеариновой кислоты и пентаэритрита (D_1 ; D_2 ; D_3), вторая – на основе стеариновой кис-

лоты и фракции полиэтиленполиаминов со степенью полимеризации 1–6 (M_1 ; M_2 ; M_3 ; M_4).

Как известно, основными структурообразующими компонентами АСПО нефти являются высокоплавкие углеводороды, в то время как смолы и асфальтены не являются инициаторами процесса парафинизации и не выпадают в чистом виде [7]. По этой причине эффекты ингибирования реагентами процесса выпадения АСПО и твердых углеводородов нефти являются сопоставимыми по величине, но сходимость результатов исследований на углеводородах выше [6, 8]. На этом основании, эффективность исследуемых присадок в качестве ингибиторов АСПО, в данной работе оценивали по величине степени ингибирования S_n выпадения углеводородов из 10%-ого раствора церезина марки 75 в *n*-гексане методом холодного стержня, которая рассчитывалась как:

$$S_n = \frac{G_1 - G_2}{G_1}, \quad (1)$$

где G_1 , G_2 – удельная парафинизация холодного стержня в холостом опыте и опыте с исследуемой присадкой, г/(м² ч), при содержании присадок в растворе 0.05 мас. % [9]. Были также исследованы низкотемпературные свойства полученных присадок: температура помутнения 0.1 мас. % растворов в керосине и температура плавления по ГОСТ-2014618.12-78.

Диэлектрические свойства полученных веществ сопоставлялись по частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) их

Состав, физико-химические и диэлектрические свойства синтезированных веществ

Условные обозначения	Мольное соотношение компонентов, использованное при синтезе вещества			Физико-химические свойства					Диэлектрические свойства	
	ПЭПА	ПЭ	СК*	мол. масса	$T_{\text{пом}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	кристалло-химические размеры молекулы, нм	степ. ингиб. Sn, мас. %	$\text{tg}\delta/v_1^{\text{max}}, \text{кГц}$	$\text{tg}\delta/v_2^{\text{max}}, \text{кГц}$
D ₁	—	1.00	3.00	936	0	60	6.12 × 3.06	41.7	0.29/25	0.25/45
D ₂	—	1.00	3.20	1046	−10	52	6.12 × 3.06	53.97	0.38/25	0.43/40
D ₃	—	1.00	4.00	1202	−11	54	6.12 × 6.12	65.6	0.36/25	0.42/45
M ₁	1.00	—	1.50	521	17	70	4.43 × 1.49	30.5	0.63/25	0.64/48
M ₂	1.00	—	1.63	540	24	64	4.96 × 1.49	31.5	0.68/30	0.70/58
M ₃	1.00	—	2.27	725	29	67	5.66 × 2.15	50.0	0.5/40	0.83/51
M ₄	1.00	—	3.00	920	25	68	5.66 × 3.95	59.0	0.7/30	0.85/70

* ПЭПА – полиэтиленполиамины, СК – стеариновая кислота, ПЭ – пентаэритрит.

растворов в изопропиловом спирте с концентрацией 0.0025 моль/л в диапазоне частот 15–700 кГц при температуре ~25°C с помощью измерителя добротности TESLA BM-560 методом индуктивной диэлектрической спектроскопии [10]. Величину $\text{tg}\delta$ рассчитывали по соотношению:

$$\text{tg}\delta = \frac{Q_1 \cdot C_1 - Q_2 \cdot C_2}{Q_1 \cdot Q_2 \cdot (C_1 - C_2)}, \quad (2)$$

где Q_1, Q_2 – добротности колебательного контура; а C_1, C_2 – емкости калиброванного конденсатора Q -метра при резонансе до (Q_1, C_1) и после (Q_2, C_2) ввода исследуемого раствора в индуктивную из-

мерительную ячейку. Погрешность определения $\text{tg}\delta$ данным методом составляет ± 0.02 [10]. Состав и свойства синтезированных присадок представлены в табл. 1, а частотно-диэлектрические спектры на рис. 1, 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставление данных о строении синтезированных веществ и их способности ингибировать структурообразование твердых углеводородов нефти (табл. 1) указывает на то, что с увеличением степени замещенности функциональных групп карбоксильными радикалами в молекулах слож-

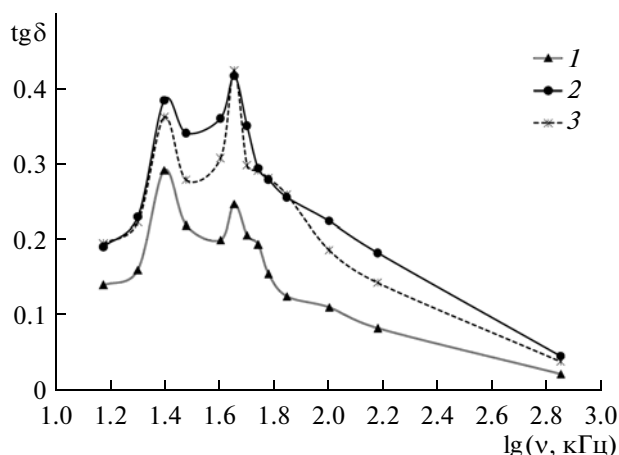


Рис. 1. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в растворах сложнэфирных присадок (депрессорного действия) в изопропанол: 1 – D1, 2 – D2, 3 – D3 (обозначения присадок соответствуют табл. 1).

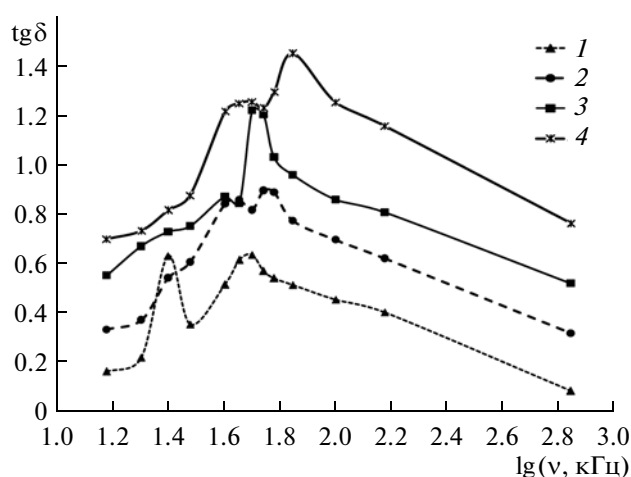


Рис. 2. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в растворах полиаминальдегидных присадок (модифицирующего действия) в изопропанол: 1 – M1, 2 – M2, 3 – M3, 4 – M4 (обозначения присадок соответствуют табл. 1, спектры веществ от M2 до M4 смещены по оси ординат один относительно другого на 0.2).

ных эфиров (от D_1 до D_3) и полиаминальдегидов (от M_1 до M_4), способность реагентов обоих типов ингибировать выпадение твердых углеводородов нефти увеличивается. При этом увеличение эффективности связано с ростом молекулярной массы лишь для сложноэфирных присадок, т.к. они снижают, в первую очередь, температуру застывания твердых углеводородов нефти путем сокращения кристаллизации с зародышами кристаллов (депрессоры), что ведет к предотвращению роста кристаллической решетки; поэтому данные вещества характеризуются широкой зоной коллоидно-дисперсного состояния (таблица). Полиаминальдегидные присадки оказывают большее влияние на температуру помутнения твердых углеводородов нефти, что связано с их способностью образовывать молекулярные комплексы, модифицируя кристаллическую структуру (модификаторы) [12]. Поэтому механизм действия присадок обоих типов должен отражаться на их диэлектрических характеристиках.

Диапазон частот, в котором были исследованы диэлектрические свойства растворов синтезированных веществ (рис. 1, 2), характерен для релаксации молекул и их комплексов, что подтверждается сопоставлением расчетных значений размеров релаксируемых структур по формуле Дебая [11] с известными кристаллохимическими размерами молекул растворенных веществ. Полученные частотные зависимости $\text{tg}\delta$ растворов сложноэфирных присадок представлены на рис. 1, а полиаминальдегидных на рис. 2. Как видим, на частотных зависимостях $\text{tg}\delta$ растворов всех синтезированных присадок в диапазоне частот 10 кГц–1000 кГц, выявляется два максимума (значения $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ и частоты, на которых они наблюдаются, представлены в табл. 1). Так, в растворах веществ сложноэфирного типа в исследуемом диапазоне частот проявляются максимумы $\text{tg}\delta$ на частотах 25 кГц и 45 кГц. Данным частотам соответствуют размеры структур в 19.0 нм и 16.6 нм, тогда как линейные кристаллохимические размеры молекул исследуемых веществ составляют 6.12 и 3.06 нм. Являясь неионогенными ПАВ, данные вещества в гидрофильной среде изопропанола образуют наномицеллы [5], размерам которых, соответствуют полученные размеры структур.

Диэлектрические спектры полиаминальдегидных присадок, представленные на рис. 2, также характеризуются наличием 2-х экстремумов $\text{tg}\delta$ разной интенсивности, однако, в отличие от сложноэфирных присадок, их максимумы $\text{tg}\delta$ смещаются в область более высоких частот по мере повышения количества карбоксильных заместителей в их молекулах; при этом низкочастотный максимум постепенно вырождается, что обусловлено изменением размеров мицелл данных реагентов.

При сопоставлении значений $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ растворов полученных реагентов с их эффективностью и молекулярной структурой было установлено, что в депрессорах явной корреляции между этими параметрами не прослеживается. Это связано с тем, что влияние депрессоров на процессы структурообразования осуществляется на микрокристаллическом уровне, а не на молекулярном. В то же время значения высокочастотного максимума $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ модификаторов хорошо коррелируют с показателями их эффективности и количеством замещенных аминных групп, что полностью согласуется с их молекулярным механизмом действия на уровне Ван-дер-Ваальсовых сил [3, 10], величина которых тесно связана со значениями $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ реагентов. Способность данных присадок ингибировать такие связи в нефтях и проявляется в качестве экстремумов $\text{tg}\delta$.

Механизм действия синтезированных реагентов, а также корреляция диэлектрических свойств полиаминальдегидных присадок с их эффективностью и отсутствие таковой в случае сложноэфирных реагентов, говорят о справедливости высказанного в работе [6] предположения, что причиной синергетического эффекта в композициях присадок сложноэфирного и полиаминальдегидного типа является образование молекулярных комплексов.

Понимание механизма действия присадок депрессорного и модифицирующего типа, а также их композиций на процессы выпадения твердых углеводородов нефти, позволит не только целенаправленно подбирать присадки в зависимости от потребности в улучшении конкретных низкотемпературных свойств нефтей, но и разрабатывать композиции данных присадок с синергетически высокой эффективностью для создания ингибиторов АСПО.

Выявленная взаимосвязь ингибирующей способности и диэлектрических свойств модифицирующих присадок полиаминальдегидного типа, позволяет оценивать эффективность таких присадок путем определения $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ в диапазоне частот 10–1000 кГц, что значительно сокращает время исследования, по сравнению с испытаниями на лабораторных моделях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". 2011. № 1. С. 268.
2. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. № 80 (10) С. 1034.
3. Агаев С.Г., Глазунов А.М., Гултыяев С.В., Яковлев Н.С. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив. Монография. ТюмГНГУ. Тюмень. 2009. 145 с.

4. Агаев С.Г., Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Гультияев С.В., Яковлев Н.С. // Журнал прикладной химии. Т. 79. № 8. 2006. С. 1373.
5. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
6. Семихина Л.П., Нелюбов Д.В. // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". № 1. 2013. С. 223.
7. Агаев С.Г., Мозырев А.Г., Халин А.Н. // Известия вузов. Нефть и газ. 1997. № 6. С. 161.
8. Нелюбов Д.В. // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". № 5. 2012. С. 389.
9. Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Гультияев С.В. // Нефть и газ Западной Сибири: материалы международной научно-технической конференции. ТюмГНГУ. Тюмень. 2005. Т. 1. С. 202.
10. Семихина Л.П., Москвина Е.Н., Кольчевская И.В. // Вестник ТюмГУ. 2012. № 5. С. 85.
11. Ратайчак Г., Орвилл-Томас У. Молекулярные взаимодействия. М: Мир. 1986. 598 с.
12. Агаев С.Г., Гребнев А.Н., Землянский Е.О. // Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 4.