

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ И ВЯЗКОСТЬ СМЕСЕЙ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

© 2017 г. Голин Жин*, Пин Же, Янли Жан

Ключевая лаборатория провинции по нефтяным и газовым химическим технологиям,
Колледж химии и химической технологии, Северо-восточный нефтяной университет, Дацин, Китай

*E-mail: jglxueshu@yeah.net

Поступила в редакцию 01.02.2016 г.

Известно несколько методов, предложенных для минимизации проблем, вызванных отложением парафинов в трубопроводах при транспортировке высокопарафинистых сырых нефтей. Среди них наиболее эффективным считается метод непрерывного добавления ингибитора отложений (WI). В качестве таких ингибиторов использованы два типа растворов полимерных соединений. Проведена оценка их влияния на температуру застывания и вязкость смесей парафинистых нефтей. Пять типов смесей парафинистых нефтей содержали одинаковое количество парафинов, но различную долю смол, влияющих на температуру застывания и вязкость смесей нефтей. Вязкость смесей парафинистых нефтей измеряли при 20–60°C. Обнаружено, что влияние ингибиторов зависит от их концентрации, содержания смол в нефти и температуры обработки. Наибольшая эффективность ингибитора наблюдается при содержании смол 1.01–4.03%, причем снижение температуры застывания достигает 30°C, а вязкость значительно уменьшается. Использование толуола в качестве растворителя позволяет достичь наиболее высокой эффективности ингибиторов отложения парафинов.

Ключевые слова: ингибитор отложения парафинов, содержание смол, смеси парафинистых нефтей, температура застывания¹, кинематическая вязкость.

DOI: 10.7868/S0028242117020083

Кристаллизацию высокопарафинистых нефтей и отложение парафинов на внутренних стенках трубопроводов – одна из важных проблем при добыче и транспортировке нефти [1]. Осаждение парафинов внутри трубопроводов при температуре кристаллизации (называемой также температурой застывания парафинов WAT) или ниже ее может привести к гелеобразованию, которое снижает скорость потока, приводит к возникновению неньютоновского течения жидкости и в итоге увеличивает эффективную вязкость по мере приближения температуры высокопарафинистых сырых нефтей к температуре застывания [2], вызывая резкий рост вязкости сырой нефти [3]. Парафины из сырой нефти могут отлагаться на стенках трубопроводов и рабочего оборудования при транспортировке [4]. Это приводит к забиванию трубопровода, снижению эффективности производства и к повреждению оборудования в местах добычи.

В настоящее время широко используются различные методы влияния на осаждение парафинов. К таким методам относят механические [5, 6] и термические [7–9]. Применяют также микробиологические и химические присадки. Использование ингибиторов отложения парафинов – это наиболее широко используемый и экономич-

чески целесообразный способ снижения температуры застывания. Такие ингибиторы модифицируют размер и форму кристаллов и замедляют формирование больших отложений парафинов. Химические присадки оказывают ингибирующее действие на рост кристаллов парафинов [10]. Это ингибирование происходит вследствие адсорбции, сокристаллизации, солюбилизации и нуклеации модификатора на быстрорастущих гранях кристалла, что приводит к формированию плоских поверхностей и образованию более объемных “трехмерных” структур.

Ингибиторы отложения парафинов могут значительно снижать температуру застывания и вязкость высокопарафинистых нефтей. Р. Хоффман [11] добавлял 12.5 мас. % ингибитора и наблюдал его явное влияние на осаждение парафинов: снижение толщины парафинового слоя на 60–90% (в зависимости от толщины изоляции тестовой трубы). Г.П. Сони [12] предложил использовать в качестве присадки для снижения температуры застывания сополимер малеинового ангидрида и α -олефина, и при этом температура застывания сырой нефти снижалась на 12°C. Л.С. Вейра [13] использовал поли(этилен-винилацетат) в качестве ингибитора отложения парафинов для бразильской сырой нефти. Обычно используемые полимеры содержат неполярные и полярные группы. неполярные группы могут выступать в

¹ По ASTM используется термин “pour point” – “температура текучести”; при переводе предпочтение отдано термину “температура застывания”.

Таблица 1. Характеристика исследованных смесей нефтей

Смеси сырой нефти	Температура застывания, °С	Содержание смол, мас. %	Содержание асфальтенов, мас. %	Содержание парафинов, мас. %	Кинематическая вязкость, мм ² /с	
					50°С	70°С
Смесь 1	38.0	1.01	0.03	24.50	3.85	2.88
Смесь 2	38.2	4.03	0.12	24.34	4.50	3.32
Смесь 3	38.5	8.06	0.23	24.20	8.64	7.57
Смесь 4	39.0	12.08	0.35	24.60	13.00	9.36
Смесь 5	41.0	16.11	0.47	24.30	57.06	11.66

Таблица 2. Характеристики использованных ингибиторов отложения парафинов

Ингибитор	Растворитель	Основное вещество
WI-1 PI40	Толуол	Эфир карбоновой кислоты
WI-2 PI40	Ксилол	Эфир карбоновой кислоты
WI-3 EVA28	Толуол	Поливинилацетат
WI-4 EVA28	Ксилол	Поливинилацетат

качестве центров нуклеации или сокристаллизовываться с парафинами, а полярные могут ограничивать размеры кристаллов парафинов [14], модифицировать их форму и замедлять образование крупных кристаллов парафинов [15]. Содержание смол в нефти может оказывать влияние на ингибиторы отложения парафинов. С точки зрения применения ингибиторов известно, что чем выше подобие структуры полимера и парафиновых компонентов, тем выше их эффективность.

Настоящая работа посвящена, в основном, исследованию влияния различного содержания смол в составе нефтяных смесей на эффективность действия различных ингибиторов отложения парафинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. *Материалы.* Сырая нефть была предоставлена нефтедобывающим комплексом Дацина. Для оценки эффективности ингибиторов отложения парафинов были приготовлены пять смесей (обозначенные индексами от 1 до 5). Характеристики и значения кинематической вязкости исследованных смесей нефтей представлены в табл. 1.

Для исследования были выбраны следующие коммерческие продукты: PI40 – ингибитор отложения парафинов, содержащий эфир карбоновой кислоты, и EVA28 – ингибитор, включающий винилацетат, содержание эфира составляет 28%. PI40 и EVA28Э были растворены в толуоле и ксилоле, соответственно, в концентрации в обоих случаях, равной 10 мас. %, а затем добавлены к смесям нефти в различных концентрациях (табл. 2).

Оборудование и процедура тестирования. Температуру застывания измеряли в соответствии с ASTM D 97. Эффективную вязкость определяли в соответствии с ASTM D 2270. Содержание парафинов и смол определяли по ASTM D 721–2011 и ASTM D 6560–2005, соответственно.

Смеси нефтей были приготовлены при различном содержании каждого компонента в соответствии с табл. 1, затем нагреты до полного расплавления. Вязкость и температуру застывания для смесей с различным содержанием смол измеряли по стандартным методикам. Начальные температуры нагревания смесей составляли 45 и 65°С с последующей выдержкой при 40 и 60°С, соответственно. Концентрация ингибитора была равна 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 или 0.5 мас. %. Время выдержки 15 мин с последующим быстрым измерением температуры застывания и вязкости.

Одной из задач работы было изучение влияния органического растворителя на снижение температуры застывания. Поэтому, прежде всего, оценивали изменение температура застывания при добавлении толуола или ксилола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вязкость и температура застывания смесей нефтей. Исследованные сырые парафинистые нефти (табл. 1) содержат различное количество смол что влияет на их температуру застывания и вязкость [16]. Аналогичное действие оказывает содержание парафинов. Концентрация асфальтенов в сырых нефтях пренебрежимо мала [17].

Температура застывания смесей повышается с увеличением количества смол. Однако, наблюдаемое при этом изменение температуры текучести неоднозначно. Вязкость смешанной нефти при температуре, до которой производилось нагревание (рабочая температура, РТ, в диапазоне от 45 до 65°С), и температуре выдержки (РТ от 40 до 60°С) оказывает значительное влияние на получаемые результаты.

На рис. 1а ясно видно, что вязкость снижается при одной и той же температуре, если растут температуры нагревания РТ (45–65°С). Содержание смол для смеси 5 (16.11%) больше, чем для смеси 1 (1.01%), что оказывает влияние на вязкость этих

Таблица 3. Влияние концентрации различных ингибиторов отложения парафинов на снижение температуры застывания исследованных смесей

Смеси	WI	0.1 мас. %	0.2 мас. %	0.3 мас. %	0.4 мас. %	0.5 мас. %
Смесь 1	WI-1	9	13	18	24	30
	WI-3	5	11	14	19	25
Смесь 2	WI-1	7	13.8	15	17	23
	WI-3	2.8	5	9	11	18
Смесь 3	WI-1	4	7	9	12	17
	WI-3	2	4	7	9	11.5
Смесь 4	WI-1	2	3	5	7	12
	WI-3	1	1	2.5	4	8
Смесь 5	WI-1	1	3	4	6	7
	WI-3	1	2	4	4	5

смесей. Количество парафинов в обоих сопоставляемых образцах равно содержанию парафинов плюс асфальтенов (последнее пренебрежимо мало). Чем выше концентрация смол, тем более выражено влияние температуры выдержки на вязкость при рабочей температуре РТ 45°C. При РТ, равной 65°C, вязкость смешанных нефтей линейно растет с увеличением содержания смол. На рис. 1б показано, что добавление ингибитора WI-1 в количестве 3% позволяет снизить вязкость. При 65°C и различных температурах выдержки (РТ) вязкость изменяется от 45.13 до 9.66 мм² с⁻¹.

Результаты показывают, что температура нагревания и температура выдержки смеси оказывают значительное влияние на снижение вязкости, особенно при использовании WI-1. Наблюдаемые реологические особенности поведения смесей нефтей можно объяснить на основании следующих соображений. На рис. 1а показано, что РТ является основным фактором, оказывающим влияние на вязкость смесей. Если РТ выше, чем температура застывания смеси, то нефть ведет себя как обычная гомогенная изотропная ньютоновская жидкость [18]. Если же температура близка к температуре застывания, то количество растворенных парафинов приближается к точке насыщения; это приводит к образованию в нефти твердой фазы и увеличению вязкости.

На рис. 1б показано, что при добавлении ингибитора WI-1 к смесям структура кристаллов парафинов меняется. WI-1 содержит эфир карбоновой кислоты, который вступает во взаимодействие с кристаллами парафинов, образуя новую кристаллическую структуру, что нарушает исходную структуру парафиновых отложений и приводит к диспергированию парафиновых кристаллов. В диапазоне средних значений концентрации смол (1.01–8.06%) они также могут взаимодействовать с WI-1 и усиливать обсуждаемый эффект. Содержание смол исключительно велико, кристаллы парафинов формируются в виде мицелл, что стабилизирует их и затрудняет их взаи-

модействие с WI-1. Тем не менее, характеристики вязкости смесей улучшаются.

Влияние компонентов ингибитора и содержания смол на температуру застывания и вязкость смесей парафинистых нефтей. В табл. 3 представлена температура застывания исследованных смесей нефтей в зависимости от концентрации ингибитора отложения парафинов при 45°C в присутствии двух различных ингибиторов. В исследованном диапазоне концентраций были добавлены 0.5 мас. % WI-1 и WI-3, соответственно. Температура застывания смеси 1 при этом снизилась на 30 и 25°C, соответственно. Однако, температура застывания смеси 5 снизилась лишь на 7 и 5°C, соответственно. Это связано с тем, что смолы действуют как природные ингибиторы для тех нефтей, в которых их содержание находится в среднем диапазоне значений. Смолы концентрируются на кристаллах парафинов и предотвращают формирование игольчатых кристаллов, приводя к образованию более плоских структур.

Из таблицы видно, что WI-1 и WI-3, содержащие эфир карбоновой кислоты и винилацетат, показывают наилучшую эффективность при снижении температуры застывания нефтей, содержащих смолы. Причина заключается в том, что смолы могут также взаимодействовать с ингибитором отложения парафинов, после чего длинные углеродные цепи, находящиеся вблизи кристаллов парафинов, нарушают их исходную структуру. Скорость роста кристалла замедляется. Наблюдаются некоторые различия во влиянии различных концентраций смол и ингибитора отложения парафинов. В зависимости от концентрации смол в сырой нефти важен выбор соответствующего ингибитора, в состав которого входят подходящие мономеры.

В табл. 4 показано, как изменяется вязкость смесей нефтей при 45°C и температуре эксперимента 40°C в присутствии различной концентрации WI-1 и WI-3. Показано, что WI-1 имеет более высокую эффективность в снижении вязкости нефтей, чем WI-3. В исследованном диапазоне

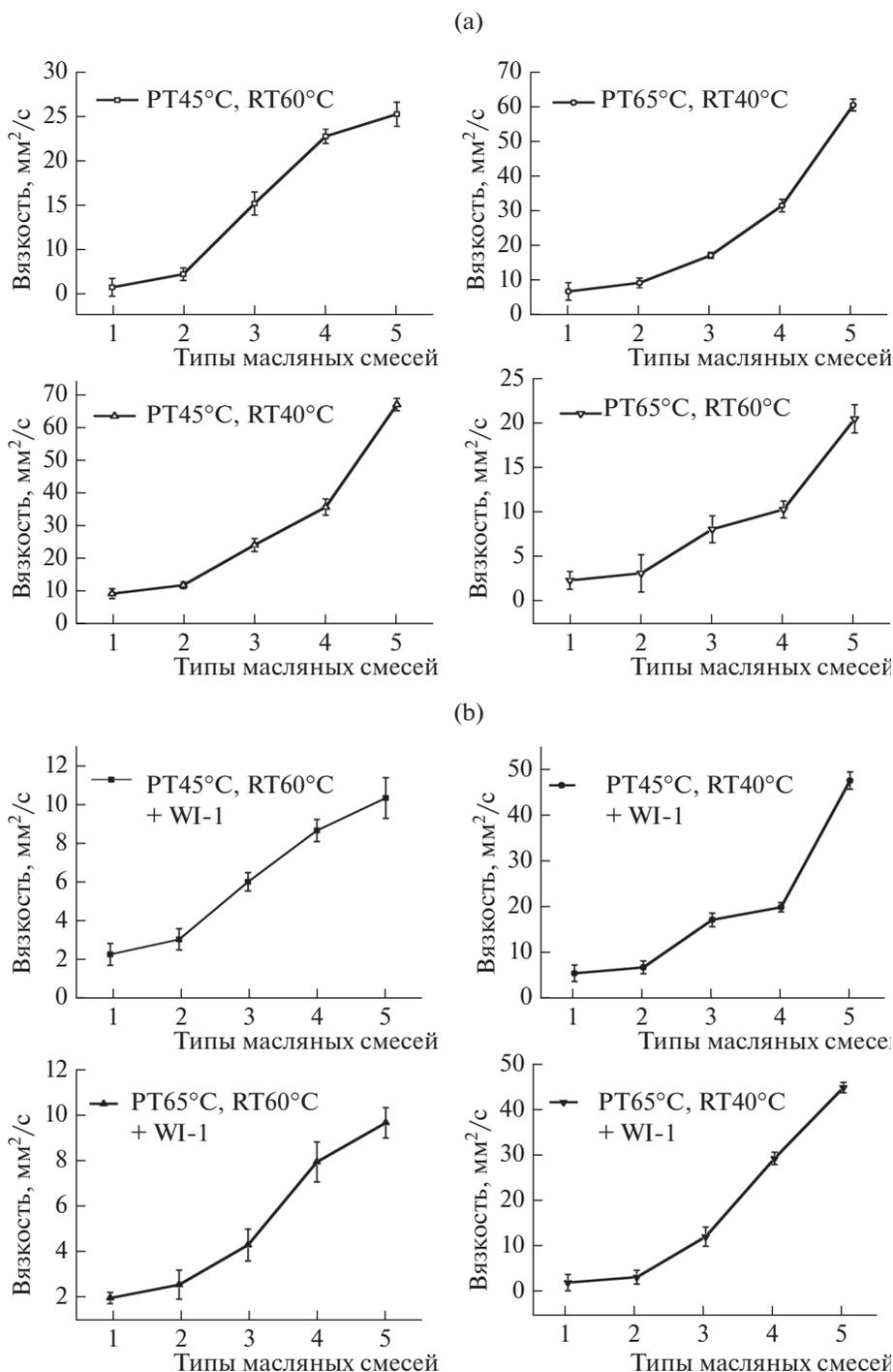


Рис. 1. Влияние различных температур нагрева и выдержки без добавления (а – контрольная группа) и с добавлением WI-1 (б – рабочая группа) на вязкость смесей, приведенных в табл. 1.

концентраций вязкость смеси 5, содержащей 16.11% смол, значительно снижается с ростом концентрации ингибитора. Обнаружено, что оба ингибитора снижают вязкость смешанных нефтей, но результат зависит от концентрации и входящих в состав ингибитора мономеров. При первой рабочей температуре нагрева уже образуется неко-

торое количество кристаллов парафинов, и реологическое поведение жидкости соответствует не-ньютоновской модели.

Данные о снижении вязкости смесей нефтей при различных концентрациях ингибитора отложения парафинов, растворенного в толуоле, показали, что WI-1 (содержащий эфир карбоновой

Таблица 4. Вязкость ($\text{мм}^2/\text{с}$) при 40°C для смесей при рабочей температуре 45°C при добавлении WI-1 и WI-3 в различных концентрациях, мас. %

Смеси	WI	0.1 мас. %	0.2 мас. %	0.3 мас. %	0.4 мас. %	0.5 мас. %
Смесь 1	WI-1	8.37	5.59	4.96	3.28	1.94
	WI-3	10.29	7.96	6.52	5.62	2.37
Смесь 2	WI-1	10.96	8.40	6.26	4.22	3.85
	WI-3	18.11	15.39	9.59	7.37	4.21
Смесь 3	WI-1	21.84	18.67	16.69	12.59	8.35
	WI-3	25.70	20.36	19.65	13.52	10.19
Смесь 4	WI-1	30.30	25.55	19.46	14.85	10.24
	WI-3	45.90	37.38	26.38	19.50	14.00
Смесь 5	WI-1	62.18	54.39	47.29	40.13	29.36
	WI-3	69.35	55.32	51.40	45.26	35.27

кислоты) имеет высокую эффективность для всех исследованных смесей, в составе которых входят смолы. Кроме того, вязкость при высоком содержании смол (16.11%) снижается в большей степени, чем при их низком содержании (1.01, 4.03%).

Влияние органических растворителей ингибиторов отложения парафинов на снижение температуры застывания. На рис. 2 показано, что ингибиторы отложения парафинов, растворенные в различных органических растворителях, оказывают разное влияние на снижение температуры застывания смесей нефти. Тoluол и ксилол сами по себе не имеют выраженного влияния на температуру застывания. Некоторые заметные изменения температуры застывания наблюдаются в исследованном диапазоне концентраций ингибиторов (от 0.1 до 0.5 мас. %). Результаты показывают, что PI40 и EVA28, растворенные в толуоле, имеют большую эффективность для смеси 2. Этот результат может объясняться тем, что ингибитор лучше растворим в толуоле и может легче образо-

вать эвтектику с кристаллами парафинов. С другой стороны, растворимость кристаллов парафинов в нефти также несколько увеличивается. Хотя ксилол также повышает растворимость кристаллов, он оказывает меньшее влияние, чем толуол. Выбор подходящего растворителя может повысить эффективность ингибитора.

Таким образом, полученные результаты показывают, что температуры нагрева смеси и выдержки оказывают влияние на снижение вязкости; влияние температуры выдержки намного выше, чем влияние температуры нагрева вне зависимости от природы используемого ингибитора отложения парафинов.

Ингибиторы отложения парафинов, содержащие поликарбоксилат и винилацетат, оказываются эффективными добавками для снижения температуры застывания смесей нефти. Снижение температуры застывания может достигать 30°C . Кроме того, ингибиторы отложения парафинов эффективно снижают вязкость всех исследованных смесей. Содержание смол в высокопарафинистых нефтях также является важнейшим параметром, оказывающим влияние на температуру застывания и вязкость.

Тoluол как растворитель играет более существенную роль, чем ксилол. Согласно полученным результатам, можно выбрать подходящий растворитель, который ведет себя в смесях нефти аналогично ингибитору отложения парафинов.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Фонд инноваций выпускников Северо-восточного нефтяного университета (Проект номер YJSCX2015-018NEPU).

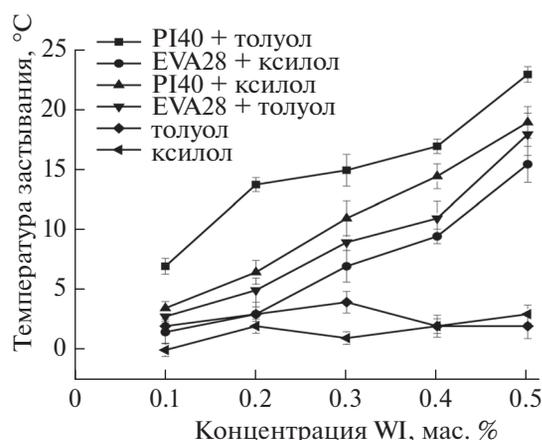


Рис. 2. Температура застывания смеси 2 с ингибиторами отложения парафинов, растворенными в различных органических растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aiyejina A., Chakrabarti D.P., Pilgrim A., Sastry M.K.S. // Intern. J. Multiphase Flow. 2011. № 7. P. 671.
2. Pedersen K.S., Rønningsen H.P. // Energy & fuels. 2003. № 2. P. 321.
3. Lira-Galeana C., Hammami A. // Developments in Petroleum Science. 2000. V. 40. P. 557.

4. *Majhi A., Sharma Y.K., Kukreti V.S., Bhatt K.P., Khanna R.* // *Petrol. Sci. and Techn.* 2015. № 4. P. 185.
5. *Mohammed M.A., Babadagli T.* // *J. Canad. Petrol. Techn.* 2015. № 5. P. 310.
6. *Dehkissia S., Larachi F., Rodrigue D., Chornet E.* // *Fuel.* 2004. №. 16. P. 2157.
7. *Briggeman W.H.* // U.S. Patent № 6.644.334. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. 2003.
8. *Babadagli T., Al-Bemani A.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2007. № 1. P. 259.
9. *Covitch M.J.* // *Tribology Trans.* 2007. № 1. P. 68.
10. *Deshmukh S., Bharambe D.P.* // *Petrol. Sci. Techn.* 2014. V. 32. P. 1333.
11. *Hoffmann R., Amundsen L.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2013. V. 107. P. 12.
12. *Cao K., Wei X.X., Li B.J., Zhang J.S., Yao Z.* // *Energy & Fuels.* 2013. № 2. P. 640.
13. *Vieira L.C., Buchuid M.B., Lucas E.F.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. № 1. P. 143.
14. *Xu J., Qian H., Xing S., Li L., Guo X.* // *Energy & Fuels.* 2010. № 2. P. 573.
15. *Holder G.A., Winkler J.* // *Nature.* 1965. V. 207. P. 719.
16. *Taraneh J.B., Rahmatollah G., Hassan A., Alireza D.* // *Fuel Processing Technology.* 2008. № 10. P. 973.
17. *Chanda D., Sarmah A., Borthakur A., Rao K.V., Subrahmanyam B., Das H.C.* // *Fuel.* 1998. № 11. P. 1163.
18. *El-Gamal I.M.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1998. V. 135. P. 283.