

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*А.Ф. Хужакулов, А.К. Каюмов*

*Бухарский инженерно-технологический институт, г. Бухара*

**Аннотация** *Исследованы особенности процесса формирования твердого осадка в модельных парафиносодержащих растворах при изменении градиента температур между раствором и адсорбирующей поверхностью. Показано влияние температуры процесса, состава и свойств нефтяных парафинов, смол и асфальтенов на количество и структуру осадка.*

**Ключевые слова:** *кристаллизация; нефтяные парафины; осадок; поверхностно-активные вещества; градиент температуры; асфальтены; адсорбция; парафинсодержащий раствор; дисперсная система.*

**Annotation** *The features of the process of formation of a solid precipitate in model paraffin-containing solutions with a change in the temperature gradient between the solution and the adsorbing surface are investigated. The effect of the process temperature, composition and properties of oil paraffins, resins and asphaltenes on the amount and structure of the sediment is shown.*

**Key words:** *crystallization; petroleum paraffins; sediment; surfactants; temperature gradient; asphaltenes; adsorption; paraffin-containing solution; disperse system.*

### **Введение**

Известно, что даже небольшие добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут значительно замедлить или даже предотвратить формирование пространственных дисперсных структур, образуемых кристаллами парафинов [1, 2]. Часто при изучении механизма депрессорного действия ПАВ в качестве объекта исследования используются нефтяные дисперсные системы (НДС), в первую очередь парафинистые нефти и нефтепродукты [3 – 9]. Однако многокомпонентность и сложность строения НДС не позволяют достаточно

четкой однозначно сформулировать и обосновать механизм формирования кристаллизационной структуры и влияние добавок депрессоров. Установлено, что смолистые компоненты, различающиеся составом и полярностью в зависимости от типа нефти, являются естественными депрессорами, понижающими температуру застывания нефтей и нефтепродуктов [3]. Отмечалось, что присутствие в системе смол может приводить как положительным, так и отрицательным депрессорным эффектам [2].

Целью работы являлось изучение особенностей процесса формирования твердого осадка в модельных парафиносодержащих системах в зависимости от температуры процесса, состава и свойств нефтяных парафинов, смол и асфальтенов.

### **Объекты и методы исследования**

Исследования проводились на модельных системах, представляющих собой раствор парафина (ГОСТ 23683-89) в керосине с добавками нефтяных смол и асфальтенов. Количественную оценку процесса образования твердой фазы проводили на установке, разработанной на основе метода «холодного стержня». Установка состоит из охлаждаемого металлического стержня, помещенного в анализируемую пробу, температура которой изменялась от 30 до 70 °С, температуру стержня варьировали в интервале от 15 до 50 °С. Количество твердых парафинов, осажденных на стержне, определяли гравиметрически.

Состав нормальных алканов в исходном парафине и осадках исследовали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Perkin-Elmer SIGMA 2B» при следующих условиях: длина капиллярной колонки с фазой SE-52– 33 м, линейное программирование температуры со скоростью 4 °/мин от начальной температуры 100 до 290 °С. Микроструктуру парафиновых осадков изучали по микрофотографиям, полученным с использованием микроскопа биологического МБИ-15У4.1 при увеличении в 480 раз. Асфальтены из нефти осаждали «холодным» способом Гольде [10], нейтральные и кислые смолы выделяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Элементный состав смол и асфальтенов определяли на анализаторе. Количество свободных

радикалов (ПМЦ) в смолах и асфальтенах анализировали с помощью метода электронного парамагнитного резонанса на ЭПР-спектрометре. Количественный анализ акцепторов перокси радикалов, основанный на модельной реакции инициированного окисления кумола, проводился на автоматизированной газометрической установке, снабженной специальным устройством с программным обеспечением, позволяющим контролировать с особой точностью количество поглощенного кумолом кислорода и рассчитывать количество акцепторов пероксирадикалов (АПР) и константы скорости ингибирования ( $k_7$ ) [11].

### Экспериментальная часть

Выделение твердой фазы парафина зависит от температуры, его концентрации, наличия естественных и синтетических ПАВ. Твердая фаза не выделяется из 10 % раствора парафина в керосине при температуре образца 70 °С и температуре охлажденной поверхности стержня 30 °С. При снижении температуры формируется незначительное количество осадка (рис. 1).

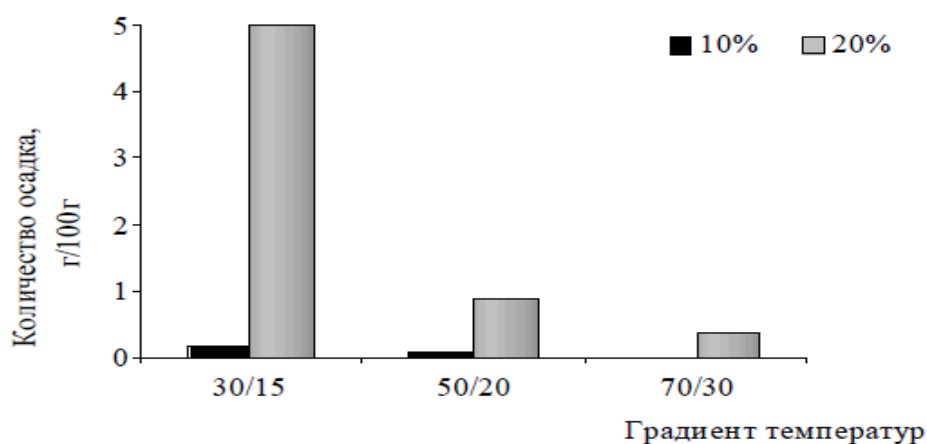


Рисунок 1. Зависимость количества твердой фазы от содержания парафина, температуры раствора и охлажденного стержня

Увеличение концентрации парафина до 20 % мас. уменьшает устойчивость системы. Максимальное количество парафинового осадка выделяется при температуре раствора 30°С и охлажденной поверхности 15°С. Условия

формирования осадка определяют в нем состав n-алканов. Молекулярно-массовое распределение (ММР) n-алканов зависит от температуры выделения парафинов (рис. 2). Анализ данных ГЖХ показал, что для всех образцов характерно мономодальное распределение углеводородов. В исходном парафине и осадке, выделенном при градиенте температур 50/20<sup>0</sup>С, максимум на кривой ММР приходится на n-алканы C<sub>23</sub>-C<sub>24</sub>. При понижении температуры нефти до 30<sup>0</sup>С и охлажденной поверхности до 15<sup>0</sup>С наблюдается смещение пика в область более высоких молекулярных масс, соответствующих n-алканам с числом атомов углерода C<sub>27</sub> – C<sub>28</sub> а при повышении температур до 70/30<sup>0</sup>С, наоборот, максимум приходится на C<sub>21</sub> – C<sub>22</sub>.

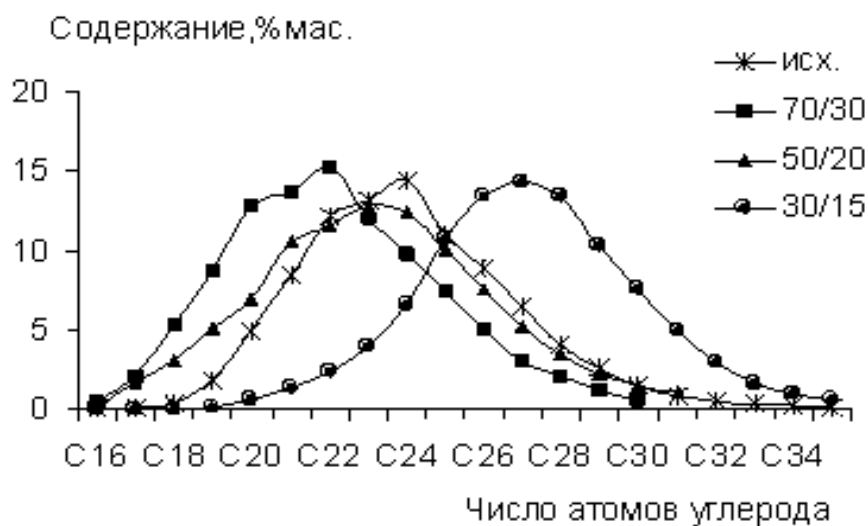


Рисунок 2. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в парафине и его осадках, выделенных при разных температурах

С целью выяснения роли смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в кристаллизации парафина были использованы нейтральные (НС), кислые смолы (КС) и асфальтены (Асф), выделенные из тяжелой кукдумалакской и метанофтеновой кумлинской нефти (табл. 1).

Таблица 1

## Элементный состав нефтяных асфальтенов и смол

Объект исследования	Выход в нефти, %	Содержание, % масс.			ПМЦ, 10 <sup>18</sup> , сп/г	
		N	S	O	ССР	ВК
Кукдумалакская нефть						
Асфальтены	5,8	1,96	6,15	2,19	3,10	5,26
Нейтральные смолы	8,6	0,70	4,01	5,67	1,32	13,92
Кислые смолы	19,4	0,55	4,56	8,13	0,70	7,08
Кумлинская нефть						
Асфальтены	5,2	0,66	2,53	3,14	4,83	0,67
Нейтральные смолы	14,0	0,62	3,45	5,98	0,84	1,29
Кислые смолы	8,5	0,20	1,65	13,5	0,13	0,05

Содержание гетеро элементов в САВ имеет существенные различия. Поданным элементного состава в асфальтенах кукдумалакской нефти гетероатомов содержится 10,3 % масс., в 9 раз выше содержание ванадиловых комплексов, в асфальтенах кумлинской гетероатомов – 6,1 % масс. Асфальтены обеих нефтей характеризуются высоким содержанием парамагнитных центров (ПМЦ).

Нейтральные и кислые смолы также различаются по содержанию гетероатомов и ванадиловых комплексов. Суммарное количество в них гетероатомов примерно равное с преобладанием кислорода в смолах кумлинской нефти. В смолах кукдумалакской нефти выше содержание парамагнитных ванадиловых комплексов. Следовательно, асфальтены и смолы изнефтей разного типа различаются количеством реакционных центров и их активностью.

Образование твердой фазы из раствора парафина с добавками смол и асфальтенов связано с их адсорбцией или сокристаллизацией. Адсорбируясь на поверхности кристаллов парафина, высокомолекулярные компоненты нефти увеличивают размеры ассоциатов. Разбавленные суспензии асфальтенов и смол в алканах полидисперсны и кинетически неустойчивы. В модельных экспериментах

добавками смол и асфальтенов из кукдумалакской нефти количество выделившегося осадка значительно возрастает (рис. 3).

Влияние САВ на кристаллизацию твердых парафинов зависит от строения их молекул и содержания в растворе. Об этом свидетельствует микроструктура осадков, изменяющаяся с добавками нефтяных ПАВ. Асфальтены и смолы из кукдумалакской нефти, характеризующиеся низким содержанием парафиновых фрагментов, высокой молекулярной массой и полярностью, адсорбируются на кристаллах парафина и образуют плотную упаковку молекул. Это вызывает агломерацию кристаллов малых размеров в агрегатной форме без изменения структуры в целом.

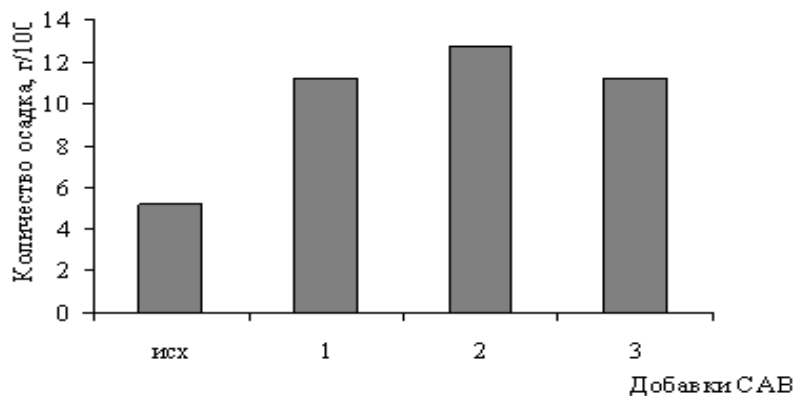


Рисунок 3. Влияние добавок, выделенных из кукдумалакской нефти, на количество парафинового осадка

(1-осадок с 1% мас. нейтральных смол, 2- с 1% мас. кислых смол и 3- с 1%мас. асфальтенов)

Добавки асфальтенов из кумлинской нефти в концентрации до 1% оказывают такое же действие на формирование твердой фазы, как высокомолекулярные гетерокомпоненты из таймурзинской нефти. Асфальтены обеих нефтей, в большей степени, чем смолы, увеличивают количество осадка за счет массового образования крупных кристаллов.

При тех же самых условиях модельные системы с добавками смол более устойчивы. Возникновение нефтяных отложений определяется их природой и реакционной способностью, что обуславливает форму и размеры кристаллов. Седиментационная устойчивость парафиновых растворов при добавках 1 %

смолостається практично без змін і не відображається на кількості осаду (рис. 4).

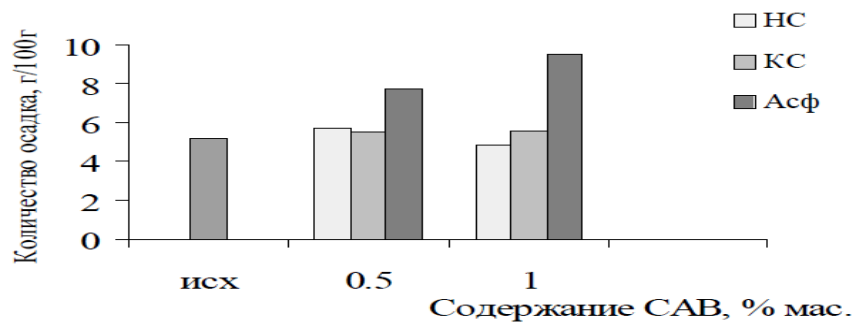


Рисунок 4. Влияние добавок смол и асфальтенов, выделенных из северопокурской нефти, на количество парафинового осадка

Добавки асфальтенов в раствор парафина способствуют формированию структуры спирального типа (рис. 5).

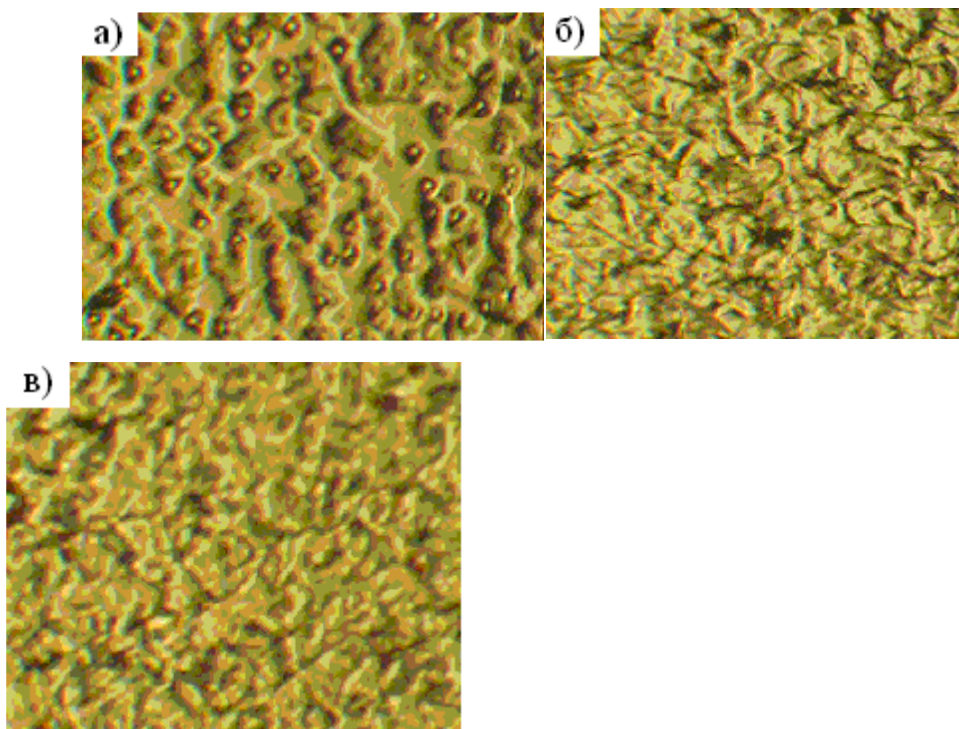


Рисунок 5. Микроструктура парафинового осадка с добавками САВ из кумлинской нефти:

а) 1 % мас. асфальтенов, б) 1 % мас. нейтральных смол, в) 1 % кислых смол (микрофотографии с увеличением в 480 раз)



Причина неоднородности кристаллов по размерам связана с адсорбцией асфальтенов и упорядочением на микроуровне. В присутствии смол происходит кристаллизация углеводородов (УВ) в дендритной форме [2, 12]. При добавлении в раствор парафина нейтральных смол в концентрации 1 % масс. Кумлинской нефти наблюдается значительно меньше крупных кристаллов. С повышением концентрации смол до 2 % масс. их адсорбция на кристаллах вызывает деформацию поверхности, появление новых центров и образование дендритных форм, удерживаемых в объеме раствора.

### **Выводы**

1. Установлено, что независимо от типа асфальтенов и при их соотношении к парафинам 0,5; 1:20 значительно усиливается процесс осадкообразования за счет формирования микроструктуры агрегатной формы.

2. Нейтральные и кислые смолы из кукдумалакской нефти, характеризующиеся высоким содержанием кислородных групп и парамагнитных центров, способствуют интенсивной агрегации в парафинодержательной системе и увеличению количества образуемого осадка.

3. Смолы из Кумлинской нефти в зависимости от их количества и состава не изменяют или незначительно тормозят выделение твердой фазы из раствора.

### **Список литературы:**

1. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти. М.: Химия. 1986.- 176с.
2. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969. -192с.
3. Агаев С.Г., Березина З.Н., Халин А.Н., Кравченко Г.В. // Известия ВУЗов. Нефть и газ, 1997. -№ 1. с.89.
4. Биккулов А.З., Шамазов А.М. // Известия вузов. Нефть и газ, 1998. -№5. с. 100.
5. Бабалян Г.А. Борьба с отложениями парафина. М.: Недра, 1965. -340с.
6. Жазыков К.Т., Тугунов П.И. // Нефтяное хозяйство, 1985. -№1. С. 80.
7. Мухаметзянов Р.Н., Каюмов Л.Х., Сафин С.Г. // Нефтепромышленное дело, 1992. - №1. С.13.
8. Агаев С.Г., Березина З.Н., Халин А.Н. // Нефтепромышленное дело, 1996. -№5. С. 16.
9. Богомоллов А.И., Абрютин Н.Н. Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984. - 431с.
10. Буркова В.Н., Писарева С.И., Юдина Н.В. //Геохимия, 1998. -№11. с.1164.
11. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998. - 448с