

УДК 544.032

DOI: 10.17223/24135542/7/3

А.В. Петухова¹, Т.В. Калинина¹, Г.И. Волкова^{1,2}

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

²*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
(г. Томск, Россия)*

Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства раствора парафина в декане

Исследовано влияние ультразвуковой обработки, добавки нефтяных смол, а также комплексного воздействия, включающего в себя обработку раствора нефтяного парафина в декане в ультразвуковом поле с последующим внесением 0,3 масс. % нефтяных смол на реологические параметры исследуемого раствора, процесс кристаллизации парафинов, процесс осадкообразования. Методом ИК-спектроскопии изучена структура нефтяных смол, принимающих участие в процессе ингибирования осадкообразования.

Ключевые слова: нефтяной парафин; нефтяные смолы; ультразвуковая обработка; вязкость; удельная энергия разрушения; кристаллизация.

Введение

Выработка крупнейших мировых высокопродуктивных месторождений легкой нефти привела к изменению структуры разведанных запасов нефти, а именно к увеличению в балансе добычи нефтей с высоким содержанием высокомолекулярных углеводородов нормального строения, смол и асфальтенов. Высокопарафинистые нефтяные системы теряют текучесть уже при положительных температурах в результате кристаллизации парафиновых углеводородов. Для преодоления проблем, возникающих при добыче и транспортировке таких нефтей, существуют специальные методы воздействия: тепловые, механические, физические и химические.

В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО) для нужд нефтяной отрасли. Основные физико-химические и химические эффекты, возникающие в жидкости под действием акустических полей, связаны с кавитацией. Ультразвуковая кавитация является эффективным и своеобразным механизмом локального концентрирования относительно невысокой средней энергии акустического поля в очень малых объемах, что приводит к созданию исключительно высоких плотностей энергии [1]. Кавитация частиц, в свою очередь, приводит к временному разрыву ван-дер-ваальсовых связей в дисперсной системе и диспергированию частиц дисперсной фазы. Немало-

важным отличием ультразвуковых обработок от многих других является их абсолютная экологическая безопасность как для недр, так и для окружающей среды.

Характер изменения реологических и энергетических параметров после УЗО зависит от компонентного состава системы [2], в частности акустическое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы приводит к увеличению их вязкости и температуры застывания [3]. Обработка таких дисперсных систем в присутствии ароматических компонентов или полимерных депрессорных присадок не только нивелирует отрицательное влияние акустического воздействия, но и приводит к улучшению вязкостно-температурных характеристик за счет проявления синергетического эффекта [4, 5]. Оценка эффективности применения того или другого способа борьбы с образованием парафиновых отложений в высокопарафинистых нефтях может быть упрощена при использовании модельных систем, в частности растворов нефтяного парафина (НП).

Экспериментальная часть

Объектом исследования в данной работе является 6 масс. % раствор нефтяного парафина в декане (НП-д). В качестве модифицирующей добавки использовали нефтяные смолы, являющиеся природными депрессорами вязкости, температуры застывания и ингибиторами осадкообразования. Смолы выделяли из высокосмолистой нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Акустическую обработку образцов проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора УЗДН на рабочей частоте $22 \pm 1,65$ кГц. Реологические параметры растворов определяли на ротационном вискозиметре HAAKE ViscotesteriQ. Вязкостно-температурные кривые снимали при непрерывном понижении температуры со скоростью 0,3 град./мин при скорости сдвига 1 с^{-1} , при которой разрушение структуры тиксотропной системы минимально. Для характеристики прочности структур, формирующихся при температурах фазовых переходов, сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 10°C , близкой к температуре спонтанной кристаллизации. Процесс кристаллизации парафинов из растворов НП-д исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе AXIO LAB.A1 CarlZeiss в проходящем свете. Для количественной оценки процесса осадкообразования использовали установку, разработанную на основе метода «холодного стержня». С помощью криостата проводили охлаждение металлического стержня (рис. 1) до заданной температуры. Температуру исследуемого образца регулировали при помощи жидкостного термостата. Условия проведения эксперимента: температура стержня и теплоносителя составляли 8 и 30°C соответственно; время эксперимента 1 ч; навеска образца – 40 г. Количество осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора.

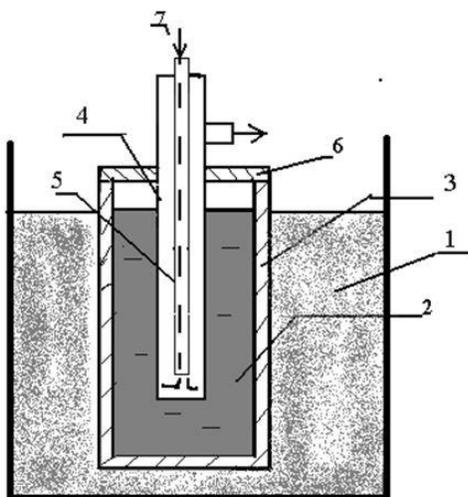


Рис. 1. Схема установки по определению количества осадка методом «холодного стержня»: 1 – теплоноситель; 2 – образец; 3 – стакан металлический; 4 – стержень металлический; 5 – трубка металлическая; 6 – пробка корковая; 7 – хладагент (охлаждающая жидкость)

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) смол были сняты в тонком слое на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Исследуемый образец наносили в виде пленки на стекла из КВг.

Результаты и их обсуждение

Вязкость (μ) исходного раствора НП-д при постепенном охлаждении начинает повышаться при $16,5^\circ\text{C}$, что связано с зарождением первичных субмикронных частиц в исходной дисперсионной среде (T_1 – фазовый переход первого рода). При температуре ниже $11,2^\circ\text{C}$ вязкость резко повышается, что обусловлено агрегацией первичных кристаллов (T_2 – температура спонтанной кристаллизации). При температуре около 9°C наблюдается фазовый переход золь-гель и система теряет текучесть (T_3).

Обработка исследуемого раствора НП-д в ультразвуковом поле приводит к повышению температур фазовых переходов, увеличению энергии активации вязкого течения (ΔE) в 2 раза. ΔE определяли в интервале температур $10\text{--}17^\circ\text{C}$, в котором наблюдается линейная зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для всех исследуемых образцов (рис. 2, табл. 1).

После внесения в раствор НП-д $0,3$ масс. % смол вязкость существенно снижается, особенно в области температур ниже 16°C . Вязкостно-температурные кривые сглажены, поэтому температуры фазовых переходов выражены не явно. После комплексной обработки раствора НП-д, включающей акустическое воздействие в течение 10 мин и последующее

добавление 0,3 масс. % смол, характер вязкостно-температурных кривых не меняется, но снижается температура золь-гель перехода (практически на 2 °С), ΔE – более, чем в 2,5 раза по сравнению с раствором НП-д, содержащим только добавку нефтяных смол (рис. 2, табл. 1).

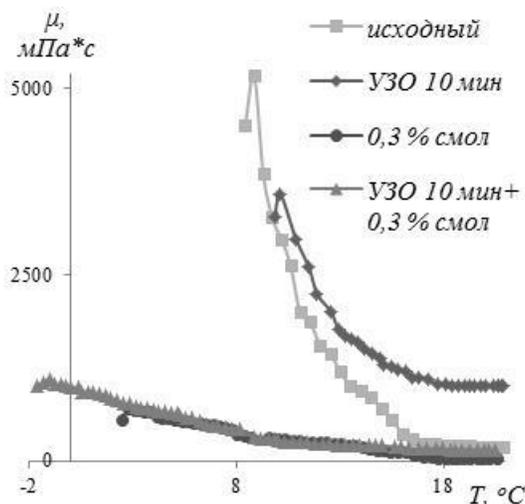


Рис. 2. Влияние условий УЗО на вязкостно-температурные характеристики растворов НП-д

Таблица 1

Влияние условий обработки раствора НП-д на температуры фазовых переходов и энергию активации вязкого течения

Образец	Температура фазового перехода, °C			ΔE^* , кДж/моль
	T_1	T_2	T_3	
Исходный	16,5	11,2	8,8	116
+УЗО 10 мин	17,8	14,2	14,0	221
+0,3 масс. % смол	16,0	–	2,8	113
+УЗО 10 мин + 0,3 масс. % смол	–	–	–1,0	46
ΔE^* в интервале температур 10–17°C				

Для характеристики прочности структур, формирующихся при температурах фазовых переходов, сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 10°C, близкой к температуре спонтанной кристаллизации.

Нисходящая и восходящая кривые не совпадают и образуют петлю гистерезиса. Основной причиной гистерезиса считается отклонение от равновесного состояния течения. Гистерезисные явления в тиксотропных системах обычно связывают с запаздыванием процессов восстановления

структуры или недостаточным разрушением исходной структуры [6]. По площади петли гистерезиса можно рассчитать значения удельной энергии разрушения (ΔW) дисперсной системы (см. рис. 2) [7].

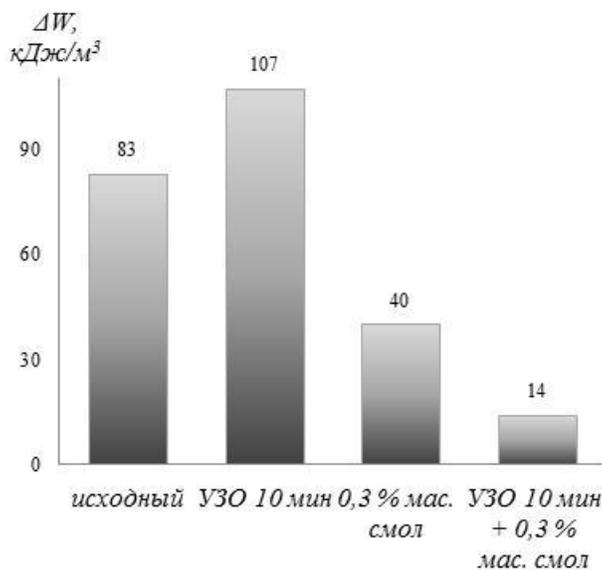


Рис. 3. Значения удельной энергии разрушения образцов

По данным, представленным на рис. 3, видно, что в результате обработки раствора НП-д в ультразвуковом поле ΔW увеличилась в 1,3 раза. Добавление 0,3 масс. % смол к раствору НП-д приводит к снижению ΔW в 2 раза, по сравнению с исходным значением. Значение ΔW снижается до 14 кДж/м³ при добавлении 0,3 масс. % смол к предварительно обработанному ультразвуком раствору НП-д, что в 6 раз меньше, чем для исходной системы. Обработка раствора НП-д приводит к диспергированию надмолекулярных образований нефтяных парафинов, которые стабилизируются введением нефтяных смол. При добавлении смол в обработанную систему формируется кристаллическая структура, представленная хрупкими кристаллами парафиновых углеводородов, в свободных полостях которой заключена жидкая фаза (рис. 4), для разрушения такой непрочной системы требуется меньшее количество энергии.

Отмеченные изменения структурно-механических свойств влияют на седиментационную устойчивость растворов НП. После УЗО существенно возрастает масса (m) осадка (O_2), выделенного из раствора НП-д. Добавка 0,3 масс. % нефтяных смол к раствору НП-д незначительно снижает массу осадка (O_3).

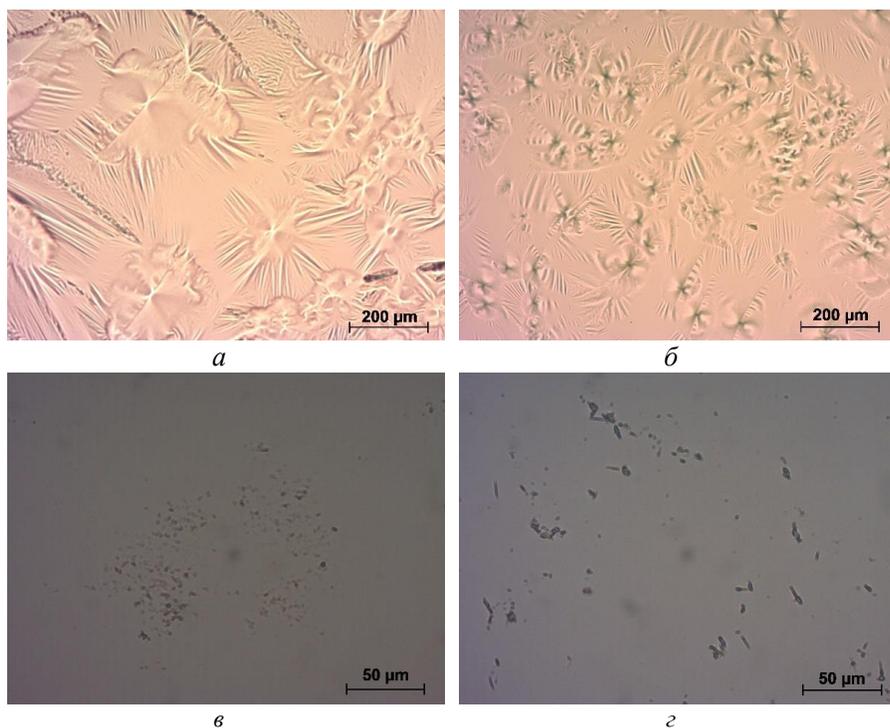


Рис. 4. Микрофотографии кристаллических структур: а – НП-д; б – УЗО 10 мин; в – 0,3 масс. % смол; г – УЗО 10 мин + 0,3 масс. % смол

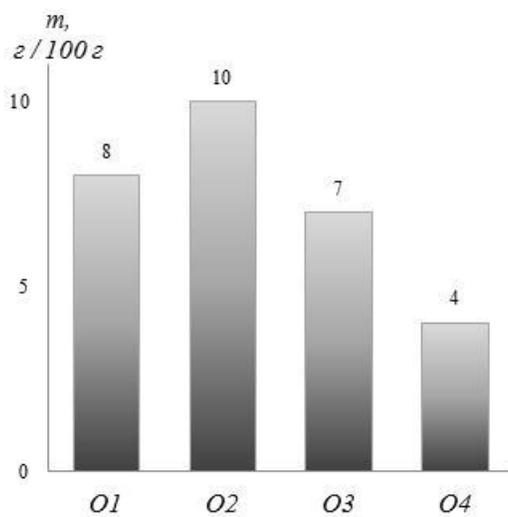


Рис. 4. Изменение массы осадка, выделенного из растворов НП-д

Комплексная обработка способствует снижению массы осадка (O_4) в 2 раза по сравнению с количеством осадка, выделенного из исходного раствора НП-д (O_1) (рис. 5). Вероятно, смолистые вещества удерживают молекулы парафиновых углеводородов в растворе НП-д «на плаву», ингибируя процесс осадкообразования. Очевидно, что комплексная обработка является более эффективным методом для снижения массы осадка.

Методом ИК-спектроскопии определены структурные фрагменты нефтяных смол, выделенных из осадков методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Согласно спектральным коэффициентам, рассчитанным по ИК-спектрам, в образце нефтяных смол (C_4), выделенных из осадка O_4 , снижается коэффициент ароматизированности Баттачариа (D_{1610}/D_{725}) и растет степень алифатичности ($D_{720+1370}/D_{1600}$) по сравнению с этими коэффициентами для нефтяных смол (C_3), выделенных из осадка O_3 . В нефтяных смолах C_4 , выделенных из осадка модельной системы, подвергнутой комплексной обработке, уменьшается содержание ароматических структур на 9%, конденсированных ароматических фрагментов – на 21%, в то время как содержание парафиновых структур увеличивается на 24%. После УЗО раствора НП-д с добавкой 0,3 масс. % нефтяных смол отношение полос поглощения (п. п.) D_{818}/D_{1610} увеличивается по сравнению с отношением п. п. D_{818}/D_{1610} в образце C_1 . Коэффициент условного содержания нафтеновых структур относительно парафиновых п. п. D_{975}/D_{725} значительно снижается и составляет 2,69 для образца C_3 и 1,97 для C_4 .

Таким образом, нефтяные смолы, выделенные из осадка O_4 , характеризуются более высоким содержанием алифатических структур, но меньшим количеством ароматических и нафтеновых структур, по сравнению с образцом C_3 .

Таблица 2

Спектральные коэффициенты для характеристики нефтяных смол

Спектральные коэффициенты		Образец	
		C_3	C_4
Коэффициент ароматизированности Баттачариа	D_{1610}/D_{725}	2,272	1,664
Коэффициент алифатичности	$D_{720+1370}/D_{1600}$	2,330	2,601
Условное отношение содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматики	D_{818}/D_{1610}	0,542	0,579
Условное содержание ароматических структур	D_{1610}/D_{1465}	0,302	0,276
Условное содержание конденсированной ароматики	D_{750}/D_{720}	1,118	0,888
Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур	D_{975}/D_{725}	2,694	1,972
Условное содержание нафтеновых структур	D_{975}/D_{1465}	0,358	0,327
Условное содержание парафиновых структур	D_{725}/D_{1465}	0,127	0,166
Коэффициент разветвленности – условное содержание CH_3 -групп	D_{1380}/D_{1465}	0,571	0,551

Заключение

Таким образом, внесение в раствор НП-д 0,3 масс. % смол способствует снижению структурно-механических и энергетических параметров системы. Совместное воздействие ультразвука и смол приводит к дополнительному снижению вязкостно-температурных характеристик: наблюдается значительное снижение вязкости в области температур ниже 16°C и температуры золь-гель перехода. Комплексная обработка способствует снижению энергетических параметров исследуемой системы: энергия активации вязкого течения уменьшается в 2,5 раза, удельная энергия разрушения в 6 раз по сравнению со значениями ΔE и ΔW для исходного раствора НП-д. Уменьшение значений энергетических параметров свидетельствует об изменении структуры, формирующейся при кристаллизации парафиновых углеводородов из раствора нефтяного парафина в декане. После ультразвуковой обработки, предворяющей внесение 0,3 масс. % смол, в области пониженных температур формируется менее упорядоченная структура, что уменьшает энергозатраты на ее разрушение. Согласно полученным данным, ингибирование процессов осадкообразования осуществляется за счет алифатических фрагментов нефтяных смол, которые сорбируются на высокомолекулярных углеводородах нормального строения и предотвращают их агрегацию.

Литература

1. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция // М. : Химия. 1986. 288 с.
2. Абрамов В.О., Ануфриев Р.В., Волкова Г.И., Муллакаев М.С., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения их вязкостно-температурных характеристик // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 3–6.
3. Ануфриев Р.В., Петухова А.В., Волкова Г.И. Релаксация дисперсных систем, обработанных в ультразвуковом поле // Материалы XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания ТПУ «Проблемы геологии и освоения недр». Томск : Изд-во ТПУ, 2016. Т. 2. С. 454–456.
4. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 670. P. 55–61.
5. Anufriev R.V., Volkova G.I., Vasilyeva A.A., Petukhova A.V., Usheva N.V. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge // Procedia Chemistry. 2015. Vol. 15. P. 2–7.
6. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Выбор уравнения течения // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56, № 3. С. 393–399.
7. Выговской В.П., Данекер В.А., Рикконен С.В., Теплов А.И. Энергетика гидромеханического разрушения структуры высокопарафинистых нефтей // Автоматизация и информационное обеспечение технологических процессов в нефтяной промышленности. Томск : Изд-во ТГУ, 2002. Т. 2. 408 с.

Авторский коллектив:

Петухова Анастасия Владимировна, магистрант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

Калинина Татьяна Викторовна, студент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kalink@sibmail.com

Волкова Галина Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: galivvol@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 35-44. DOI: 10.17223/24135542/7/3

A.V. Petukhova¹, T.V. Kalinina¹, G.I. Volkova^{1,2}

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *Russian Academy of Sciences Siberian Branch Institute of Petroleum Chemistry (Tomsk, Russia)*

The influence of petroleum resins and ultrasonic treatment on the structural and mechanical properties of petroleum wax solution in decane

The influence of ultrasonic processing, additives of petroleum resins, and a complex method that includes treatment of petroleum wax in decane solution in an ultrasonic field, followed by introducing 0.3% by weight petroleum resin on the rheological parameters of the test solution, a paraffin crystallization process, and a sedimentation process, was investigated in present work. The structure of petroleum resins that participate in the process of inhibiting sedimentation was studied by IR spectroscopy.

The object of study is a 6% by weight solution of petroleum wax in decane. Petroleum resins, which are natural depressants of viscosity and pour point and inhibitors of sedimentation, were used as the modifying agent. Ultrasound treatment of the samples was performed by a UZDN sonifier at 22±1.65 kHz. The solution was treated in an ultrasonic field for 10 min at 25 °C. The rheological parameters of the solutions were determined using a rotary viscometer, HAAKE Viscotester iQ. The process of crystallization of paraffin from solutions of petroleum wax in decane was investigated by optical microscopy using the AXIO LAB.A1 CarlZeiss microscope in transmitted light. The deposition process was quantitatively estimated by a device designed based on the "cold finger" test method. The experiment was conducted for 1 h at +30 °C for the solution and +8 °C for the finger. The sample weight was 40 g. The mass of sediment formed in the rod was determined gravimetrically, and the values obtained were calculated to 100 g of solution.

Infrared spectra of resins were obtained in a thin layer on an FTIR spectrometer Nicolet-5700 at 400–4000 cm⁻¹. The test sample was applied as a film onto KBr glass.

Adding 0.3% by weight resins to the solutions of petroleum wax in decane helped to reduce structural–mechanical and energy parameters of the system. Joint sonication and addition of resins resulted in additional reduction in the viscosity–temperature characteristics: there was a significant reduction in viscosity below 16 °C and in the temperature for sol-gel transition. Complex treatment reduced the energy parameters of the system: the activation energy of viscous flow was reduced by 2.5 times (60%), the specific energy fracture by 6 times (83%) compared to the values of the energy of the viscous flow and the specific energy fracture for a stock solution of petroleum wax in decane. Decreasing values of energy parameters indicated a change

in the structure formed during crystallization of paraffinic hydrocarbons of petroleum wax in decane solution. The introduction of 0.3% resins after ultrasonic treatment resulted in less structured formation at low temperatures, and the crystal structures formed required less energy consumption for their destruction. According to the data obtained, the inhibition of sedimentation processes was performed by fragments of aliphatic petroleum resins that were adsorbed on the high molecular weight hydrocarbons of normal structure and prevented their aggregation.

Key words: *petroleum wax, petroleum resins, ultrasonic treatment, viscosity, specific energy fracture, crystallization.*

References

1. Margulis M.A. Sonochemical reactions and sonoluminescence. M.: Chemistry. 1986. 288 p.
2. Abramov V.O., Anufriev R.V., Volkova G.I., Mullakaev M.S., Prozorova, I.V. Yudina N.V. Ultrasonic treatment of oils to improve their viscosity-temperature characteristics. *Refining and petrochemicals*. 2012;2:3–6.
3. Anufriev R.V., Petukhova A.V., Volkova G.I. Relaxation of dispersion systems treated in an ultrasonic field. Proceedings of XX International Symposium Academician MA Usov students and young scientists, devoted to the 120th anniversary of the founding of the TPU "Problems of Geology and Mineral Resources Development". Tomsk: Tomsk Polytechnic University. 2016;2:454–456.
4. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field. *Key Engineering Materials*. 2016;670:55–61.
5. Anufriev R.V., Volkova G.I., Vasilyeva A.A., Petukhova A.V., Usheva N.V. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge. *Procedia Chemistry*. 2015;15:2–7.
6. Matveenko V.N., Kirsanov E.A., Remizov S.V. Highparaffinic oil as a dispersion system. Selection of flow equations. *Colloid Journal*. 1994;56(3):393–399.
7. Vygovskoy V.P., Daneker V.A., Rikkonen S.V., Teplov A.V. Energy hydromechanical fracture structure highparaffinic oils. Automation and information support of processes in the oil industry. Tomsk: Tomsk State University. 2002. V.2. 408 p.

Information about author:

Petukhova Anastasia V., master's student of the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: anastasiya_petukhova@mail.ru

Kalinina Tatiana V., student of the Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kalink@sibmail.com

Volkova Galina I., Cand. Chem. Sci., Associate Professor of the Department of High-Molecular Compounds and Petrochemistry, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: galivvol@yandex.ru