

УДК 622.276.7

DOI: 10.15372/ChUR20150313

Влияние ингибирующих присадок на состав парафиновых отложений газоконденсата Уренгойского месторождения

И. В. ЛИТВИНЕЦ, И. В. ПРОЗОРОВА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический 4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: piv@ipc.tsc.ru*

(Поступила 19.12.14; после доработки 16.01.15)

Аннотация

Определено влияние ингибирующих присадок различной химической природы на состав парафиновых отложений газоконденсата Уренгойского месторождения. Установлено, что наиболее эффективны присадки на основе полиалкилметакрилатов. Применение высокоэффективных присадок приводит к концентрированию высокомолекулярных парафиновых углеводородов и к снижению доли нафтеноароматических углеводородов в составе осадков.

Ключевые слова: газоконденсат, парафиновые отложения, ингибирующая присадка, парафиновые углеводороды, ароматические углеводороды

ВВЕДЕНИЕ

Газоконденсат (ГК) – это смесь жидких углеводородов, которые конденсируются при выходе природного газа на поверхность [1]. Запасы ГК в мире велики: по некоторым оценкам они составляют примерно 14 млрд тонн. По ряду характеристик ГК выгодно отличаются от нефти. Для них характерно относительно высокое содержание светлых фракций, практически полное отсутствие смолисто-асфальтеновых компонентов, относительно низкое содержание серы [1, 2]. Газоконденсаты – ценное сырье для химической промышленности, которое используется для производства бензина, моторного и дизельного топлива [3].

Для качественного извлечения ГК используют те же методы, что и для переработки нефтяных и природных газов: низкотемпературную конденсацию, абсорбцию и ректификацию. Как следствие, добыча и транспортировка ГК сопровождаются образованием парафиновых отложений (ПО), что значительно

но снижает производительность газопроводов и повышает энергозатраты на перекачку жидкой смеси углеводородов. Потеря подвижности нефтяных дисперсных систем (НДС) связана с образованием в системе пространственной сетки из кристаллов парафина, которая препятствует движению жидкой фазы. В составе ГК наряду с парафиновыми углеводородами (*n*-алканы) могут присутствовать нафтеновые и ароматические соединения, которые влияют на процессы кристаллизации и застывания.

Один из способов решения проблемы трубопроводного транспорта – применение ингибирующих присадок. Резюмируя различные представления о механизме действия ингибирующих присадок, можно заключить, что в области жидкокристаллической структуры они влияют на процесс ассоциации *n*-алканов [4]. При температуре ниже температуры начала кристаллизации *n*-алканов их взаимодействие с молекулами ингибитора происходит за счет адсорбции и (или) совместной кристаллизации. Считается [4–6], что полярные

группы полимера способствуют адсорбции, а алкильные боковые цепи – образованию смешанных кристаллов. В связи с этим представляет большой интерес изучить влияние ингибирующих присадок на количество и состав образующихся парафиновых отложений ГК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс осадкообразования моделировали с помощью установки, основанной на методе “холодного стержня”. Температуры осадко-

образующей поверхности и образцов ГК составляли –10 и 14 °С соответственно.

Состав и содержание *n*-алканов и ароматических углеводородов в ГК определяли методом хромато-масс-спектрометрии в соответствии с методикой [7]. В работе использован магнитный хромато-масс-спектрометр DFS фирмы Thermo Scientific (Германия) и хроматографическая кварцевая капиллярная колонка фирмы Thermo Scientific (внутренний диаметр 0.25 мм, длина 30 м, толщина фазы 0.25 мкм, неподвижная фаза – TR-5MS). Режим работы хроматографа: газ-носитель –

ТАБЛИЦА 1

Структурные формулы полимеров ингибирующих присадок

Ингибирующие присадки	Особенности химического состава
СНПХ ИПГ-11	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C} - \text{H}_2 - \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C} - \text{H} - \text{N} - \text{H}_2 - \text{H}_2 - \text{N} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_m$
ТюмНИИ-77	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \right]_n \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \right]_m$
СИМ	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \left[\text{C} - \text{C} \right]_x - \text{C} - \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{NH} \quad \text{NH} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$
СОНПАР 5403Б	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_3 \end{array} \right]_d$
Flexoil R1=H или CH3 R=C14-C26	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{R} \end{array} \right]_n$ <p>R₁ = H или CH₃ R = C₁₄-C₂₆</p>
K-210	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{R} \end{array} \right]_n$ <p>R = C₁₆, C₁₈, C₂₀ R₁ = H или CH₃ модифицированная C₁₂H₂₅NH₂</p>

ТАБЛИЦА 2

Ингибирующая способность используемых присадок

Образцы	Содержание парафиновых отложений, г/100 г	I, %
Исходный ГК	1.63	
ГК + К-210	0.20	87.7
ГК + Flexoil	0.25	84.7
ГК + СОНПАР 5403Б	1.10	32.5
ГК + СНПХ ИПГ-11	1.76	-8.0
ГК + СИМ	1.11	31.9
ГК + ТюмНИИ-77	1.15	29.4

гелий, температура испарителя и интерфейса 250 °С; программа нагрева термостата: исходная температура 80 °С, изотерма – в течение 2 мин, нагрев со скоростью 4 °С/мин до максимальной температуры 300 °С. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура ионизационной камеры 250 °С; диапазон регистрируемых масс 50–500 а. е. м.; длительность развертки спектра 1 с.

В качестве объектов исследования выбраны наиболее известные и широко распространенные ингибирующие присадки: на основе этилена с винилацетатом (СОНПАР 5403Б), СИМ (олигомер изобутилена с концевыми группами алкенилсукцинимид мочевины), СНПХ ИПГ-11 (блоксополимер алкилзамещенных оксиэтилена с этилендиамином), ТюмНИИ-77 (поликонденсированные жирные кислоты), а также полиалкилметакрилатная присадка Flexoil и К-210 на основе полиалкилметакрилатов, модифицированных додециламином (табл. 1) [8–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки эффективности ингибирующих присадок рассчитывали степень ингибирования I по уравнению

$$I = ((m_0 - m)/m_0) \cdot 100 \%$$

где m_0 – масса осадка исходного образца, г; m – масса осадка в присутствии ингибирующей присадки, г.

Ингибирующие присадки в концентрации 0.05 мас. % демонстрируют различную способность предотвращать образование парафиновых отложений (табл. 2). Так, с использованием присадки СНПХ ИПГ-11 количество осадка ГК возрастает на 8 %. Ингибирующие присадки СОНПАР 5403Б, СИМ и ТюмНИИ-77 снижают количество осадка примерно на 30 %. Отмечена значительная эффективность присадок Flexoil и К-210: они предотвращают образование осадка на 85 и 88 % соответственно.

Использование ингибирующих присадок влияет не только на количественную оценку процесса осадкообразования, но и на состав образующихся осадков. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что в составе осадка газоконденсата содержание *n*-алканов повышается на 10 % по сравнению с исходным нефтепродуктом. Доля нафтеновых углеводородов остается практически неизменной, а концентрация ароматических углеводородов снижается на 44 %. Низкая способность к структурированию ароматических углеводородов при их совместном присутствии в системе, очевидно, связана со слабым межмолекулярным взаимодействием дисперсных частиц ароматических углеводородов и их высокой растворяющей способностью [11].

Использование ингибирующих присадок приводит к перераспределению углеводоро-

ТАБЛИЦА 3

Углеводородный состав осадков газоконденсата в присутствии различных ингибирующих присадок

Углеводороды	Содержание, %							
	Исходный ГК	Осадок исходного ГК	ГК + К-210	ГК + Flexoil	ГК + СНПХ ИПГ-11	ГК + СОНПАР 5403Б	ГК + СИМ	ГК + ТюмНИИ-77
<i>n</i> -Алканы	79.6	83.0	95.6	90.3	66.9	75.8	75.6	81.3
Нафтеновые	12.2	12.4	3.2	7.2	16.9	14.1	14.6	13.6
Ароматические	8.2	4.6	1.2	2.5	16.2	10.1	9.8	5.1

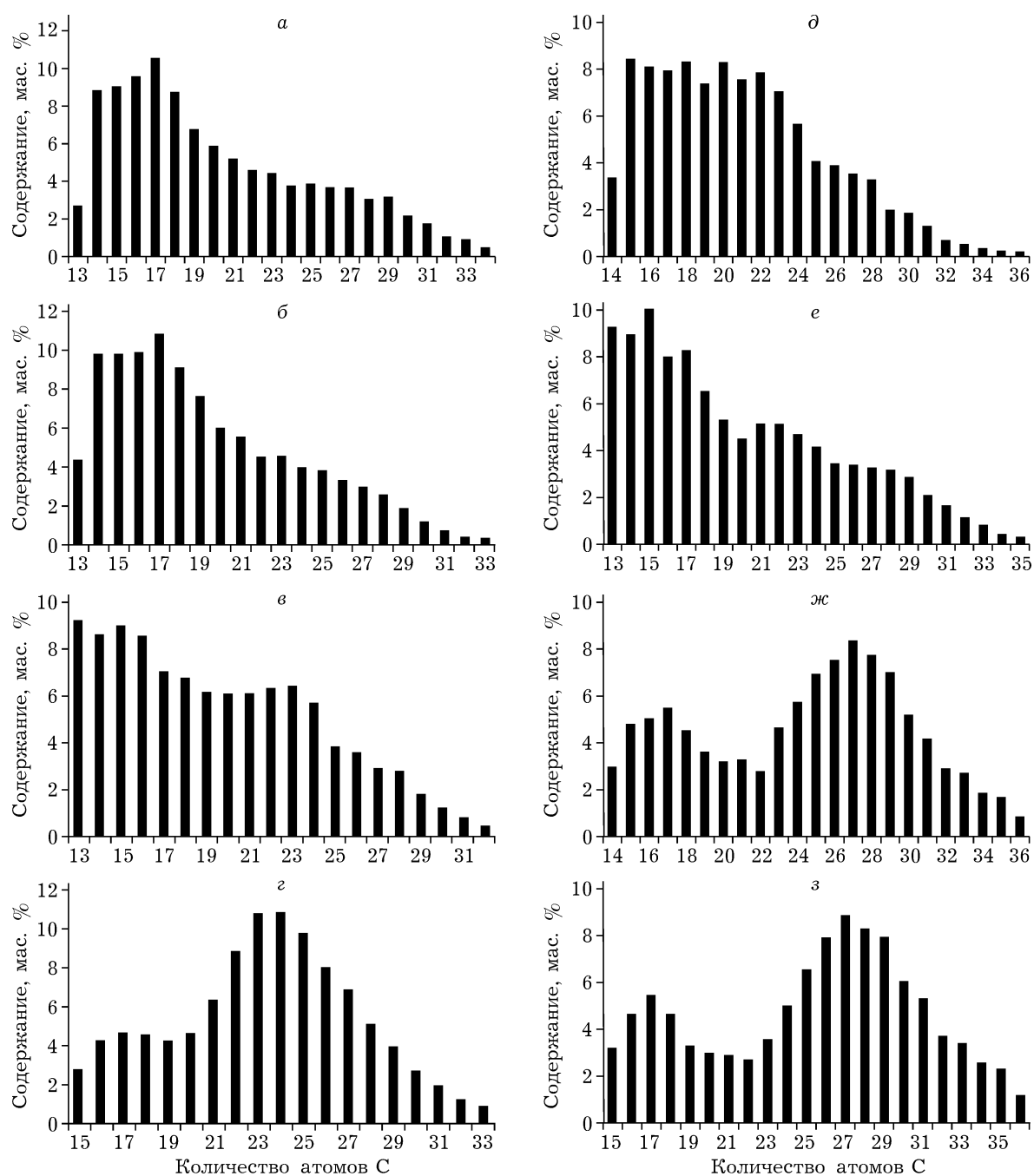


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение ПУ исходного газоконденсата (а), его осадка (д) и осадков газоконденсата с различными присадками (б-г, е-з): б – СНПХ ИПГ-11, в – СОНПАР 5403Б, г – Flexoil, е – СИМ, ж – ТюмНИИ-77, з – К-210.

дов в составе образующихся осадков. Необходимо отметить, что характер изменения в составе образующихся осадков для эффективных (с высокой степенью ингибирования >80 %) и малоэффективных (~30 %) присадок различен. Так, для высокоэффективных присадок Flexoil и К-210 в составе осадков повышается доля парафиновых углеводородов (ПУ) на

11 и 11,5 % соответственно. Содержание нафтеновых и ароматических углеводородов снижается в 1,7–4 и 2–4 раза соответственно. Для малоэффективных присадок СИМ, ТюмНИИ-77, СОНПАР 5403Б концентрации ПУ в составе осадков снижаются на 10–11 %. Максимальное уменьшение доли ПУ в осадке (на 12,5 %) наблюдается для присадки СНПХ ИПГ-11 с отрицательной степенью ингибирования. Концен-

ТАБЛИЦА 4

Состав парафиновых углеводородов осадков газоконденсата с различными присадками

Образцы	Содержание, мас. %		
	ΣC_6-C_{16}	$\Sigma C_{17}-C_{34}$	$\Sigma C_6-C_{16}/\Sigma C_{17}-C_{66}$
Исходный ГК	29.5	70.5	0.42
Осадок исходного ГК	19.7	80.3	0.25
ГК + К-210	7.6	92.4	0.08
ГК + Flexoil	6.8	93.2	0.07
ГК + СОНПАР 5403Б	34.7	65.3	0.53
ГК + СНПХ ИПГ-11	33.2	66.8	0.50
ГК + СИМ	35.8	64.2	0.56
ГК + ТюмНИИ-77	12.4	87.6	0.14

трация нафтеновых углеводородов в составе осадков повышается на 11–14 %, содержание ароматических углеводородов – на 11–35 %.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) ПУ газоконденсата имеет мономодальный характер с максимумом, приходящимся на $C_{16}-C_{18}$ (рис. 1). Для осадка исходного газоконденсата сохраняется мономодальность ММР, а область максимума расширяется с C_{15} до C_{23} . Использование различных ингибирующих присадок приводит к перераспределению *n*-алканов в осадках. Характер изменения в составе ПУ образующихся осадков для эффективных и малоэффективных присадок различается, как и общий углеводородный состав.

Применение малоэффективных ингибирующих присадок (СИМ, СОНПАР 5403Б, СНПХ ИПГ-11) не изменяет характер ММР *n*-алканов образующихся осадков. Отмечается отсутствие ярко выраженных максимумов и монотонное уменьшение концентраций ПУ с ростом молекулярной массы.

Для высокоэффективных присадок Flexoil и К-210, а также для присадки ТюмНИИ (поликонденсированные жирные кислоты) изменяется характер ММР – бимодальность с максимумами, приходящимися на C_{17} и C_{27} (К-210 и ТюмНИИ) и C_{17} и $C_{23}-C_{24}$ (Flexoil).

Как видно из данных табл. 4, ПУ ГК преимущественно (более 70 %) представлены твердыми парафинами $C_{17}-C_{34}$, а содержание низкомолекулярных углеводородов C_6-C_{16} составляет почти 30 %. В осадке ГК доля твердых парафинов достигает 80 %.

Введение эффективных ингибирующих присадок К-210, Flexoil и ТюмНИИ-77 приво-

дит к увеличению содержания твердых парафинов на 11.5–12 %. Концентрация низкомолекулярных ПУ в осадках снижается в 2.5–2.8 раза по сравнению с осадком исходного ГК.

Использование малоэффективных присадок СОНПАР 5403Б, СИМ и присадки СНПХ ИПГ-11 с отрицательной степенью ингибирования приводит к увеличению в 1.1–1.8 раза доли низкомолекулярных *n*-алканов и снижению содержания твердых углеводородов (в среднем в 1.3 раза).

Представляет большой научно-практический интерес изучить процесс осадкообразования парафиносодержащих нативных систем с отсутствием смолисто-асфальтеновых компонентов, а также влияние ингибирующих присадок на содержание и состав не только ПУ, но и нафтеноароматической составляющей осадка.

Нафтеновые углеводороды, преобладающие в составе высококипящих фракций любой нефти, изучены недостаточно по причине сложного состава. Большое число структурных и пространственных изомеров невозможно полностью идентифицировать на индивидуальном уровне, поэтому в настоящей работе исследуется изменение состава ароматических углеводородов осадков ГК в присутствии различных присадок (табл. 5).

Состав ароматических УВ определяли согласно методике идентификации органических соединений в смесевых композициях синтетического и природного происхождения. В составе осадка исходного ГК содержание бифенилов и нафталинов снижается на 46 и 60 % соответственно. Доля нафтеновых УВ, алкилбензолов, флуоренов и фенантронов в составе осадка изменяется незначительно по сравнению с исходным ГК.

ТАБЛИЦА 5

Ароматические углеводороды осадков газоконденсата с различными ингибирующими присадками

Угле- водороды	Содержание, %							
	Исходный ГК	Осадок исходного ГК	ГК + К-210	ГК + Flexoil	ГК + СНПХ ИПГ-11	ГК + СОНПАР 5403Б	ГК + СИМ	ГК + ТюмНИИ-77
<i>n</i> -Алканы	79.6	83.0	95.6	90.3	66.9	75.8	75.6	81.3
Нафтеновые	12.2	12.4	3.2	7.2	16.9	14.1	14.6	13.6
Алкилбензолы	0.8	0.6	0.1	0.4	1.7	1.1	1.2	0.9
Нафталины	3.0	1.2	0.1	0.1	7.5	4.3	4.5	1.2
Бифенилы	2.4	1.3	0.4	0.4	3.4	2.6	2.4	1.5
Флуорены	0.4	0.4	0.1	0.6	1.9	0.8	0.5	0.2
Фенантрены	1.6	1.1	0.5	1.0	1.7	1.3	1.2	1.3

Использование ингибирующих присадок приводит к перераспределению ароматических углеводородов в осадках. Для эффективных ингибирующих присадок К-210 и Flexoil характерно снижение доли всех нафтоароматических углеводородов в составе образующихся осадков. Снижение ингибирующей способности присадок СИМ, СОНПАР 5403Б и ТюмНИИ-77 приводит к тому, что в составе осадков возрастают концентрации всех ароматических УВ. Максимальное увеличение доли ароматических УВ характерно для присадки СНПХ ИПГ-11 с отрицательной степенью ингибирования.

По результатам хромато-масс-спектрометрии можно проследить изменение состава ароматических углеводородов исследуемых образцов с эффективной присадкой К-210 и

малоэффективной присадкой СОНПАР 5403Б (рис. 2).

В работе [11] показано, что ароматические углеводороды играют большую роль в процессах структурообразования высокозастывающих нефтепродуктов и должны учитываться при анализе проблем, связанных с процессами добычи, транспорта, хранения и переработки высокозастывающих нефтей. Такие ароматические углеводороды, как нафталин, фенантрен и смесь твердых ароматических углеводородов (нафталин, фенантрен и антрацен), имеют близкие показатели по скорости накопления твердой фазы и по степени структурирования. Объединяет эти твердые ароматические углеводороды невысокая температура плавления. Их присутствие в составе твердых *n*-алканов придает процессам

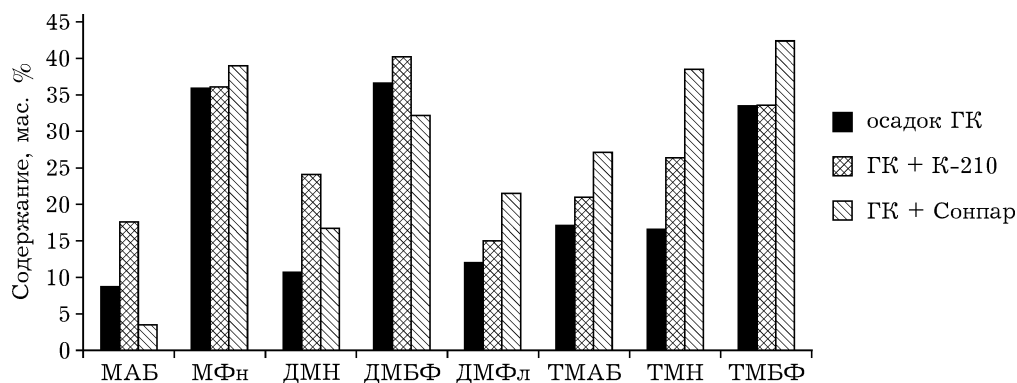


Рис. 2. Содержание ароматических углеводородов осадков газоконденсата (ГК) с различными присадками. МАБ – моноалкилбензолы, МФн – метилфенантрены, ДМН – диметинафталины, ДМБФ – диметилбифенилы, ДМФл – диметилфлуорены, ТМАБ – триметилалкилбензолы, ТМН – триметилнафталины, ТМБФ – триметилбифенилы.

структурообразования неравновесный характер и способствует упрочению коллоидно-дисперсных структур во времени [10].

Для состава ароматических углеводородов осадков ГК с высокоэффективными присадками на примере К-210 характерно увеличение доли преимущественно метил- и диметилпроизводных. При использовании присадок с незначительными ингибирующими свойствами (СОНПАР 5403Б) возрастает концентрация в основном триметил- и тетраметилпроизводных ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние ингибирующих присадок на процесс осадкообразования и состав образующихся осадков газоконденсата Уренгойского месторождения. Установлено, что использование присадок приводит к изменению не только количества, но и состава парафиновых отложений. Применение присадок с высокой степенью ингибирования (свыше 80 %) способствует увеличению доли твердых парафиновых углеводородов и снижению доли нафтеноароматических углеводородов. В присутствии малоэффективных присадок снижается содержание твердых *n*-алканов и повышается концентрация жидких и нафтеноароматических углеводородов. В составе ароматических углеводородов осадков в присутствии высокоэффективных присадок возрастает преимущественно доля моно- и ди-, а в случае малоэффективных присадок – три- и тетраалкилзамещенных производных ароматических структур.

Таким образом, использование высокоэффективных ингибирующих присадок приводит

к осаждению в основном твердых парафиновых углеводородов, способных к образованию плотной, более однородной структуры осадка. Размер полостей в такой структуре, или пустот для окклюдирования, а следовательно, и величина адсорбции других молекул из объема нефти значительно меньше по сравнению с малоэффективными присадками. Вероятно, поэтому в составе осадков с малоэффективными присадками концентрируются преимущественно триметил- и тетраметилзамещенные производные ароматических УВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Клименко А. П. Сжиженные углеводородные газы. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1974. 368 с.
- 2 Шамрай Ю. В. Предотвращение отложений парафина и асфальтосмолистых веществ в добыче нефти. М.: ВНИИЦЭНГ, 1987. 57 с.
- 3 Бекиров Т. М., Ланчаев Г. А. Способы борьбы с отложениями парафинов при добыче и обработке углеводородного сырья. М.: ИРЦ Газпром, 1998. 190 с.
- 4 Тронов В. П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1970. 192 с.
- 5 Gilby G. W. // Chem. Oil Proc. Symp. Manchester. March, 22–23, 1983. P. 108–124.
- 6 Агаев С. Г. Влияние ПАВ на поведение дисперсных систем нефтяных твердых углеводородов в электрическом поле: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИНХ и ГПИ им. И. М. Губкина, 1972. 161 с.
- 7 Методика идентификации органических соединений в смесевых композициях синтетического и природного происхождения методом хромато-масс-спектрометрии. СТП СШЖИ 1232–2009, 2009. 3 с.
- 8 Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990. 238 с.
- 9 Марьин В. И. Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти (аналитический обзор). Саратов: Колледж, 2001. 147 с.
- 10 Башкатова С. Т. Присадки к дизельным топливам. М.: Химия, 1994. 256 с.
- 11 Гуров Ю. П., Агаев С. Г., Березина З. Н. // Тез. докл. науч.-техн. конф. "Нефть и газ". Тюмень, 2002. С. 215–216.

