

УДК 544.556.1

DOI: 10.15372/ChUR2023458

EDN: RKOUNX

Применение продукта окисления бензола в составе присадки ингибирующего действия для парафинистых и высокопарафинистых нефтей

А. В. ЛЕЩИК, И. В. ПРОЗОРОВА, А. Ю. РЯБОВ, А. Н. ОЧЕРЕДЬКО, Н. В. ЮДИНА, С. В. КУДРЯШОВ

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: ms.leshzhichik7@gmail.com*

Аннотация

Представлены результаты применения продукта окисления бензола (ПОБ) в барьерном разряде в качестве добавки к присадке ингибирующего действия для парафинистых и высокопарафинистых нефтей. Предложенная присадка состоит из сополимера алкилакрилатов с акрилатом додециламина и ПОБ при соотношении 15 : 1 мас. %. Окисление бензола воздухом в барьерном разряде протекает преимущественно до фенола (~77.3 мас. %), двухатомных фенолов и незначительного количества высокомолекулярных соединений. Влияние присадки (в сочетании с ПОБ) в количестве 0.03–0.05 мас. % оценивали по изменению реологических характеристик и температуры застывания парафинистой и высокопарафинистой нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Композиция, содержащая полимер и ПОБ, дополнительно снижает количество асфальтосмолопарафиновых отложений на 1.5–2.5 г, что дает прирост ингибирующей способности на 10–12 %. Депрессия температуры застывания нефтей составляет в среднем 46 °С. Значения динамической вязкости исследуемых нефтей в присутствии присадки снижаются в среднем в 2.2 раза.

Ключевые слова: присадка ингибирующего действия, ингибиторы асфальтосмолопарафиновых отложений, депрессорные свойства, окисление бензола, барьерный разряд

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России и за рубежом в общем объеме добываемого нефтесодержащего сырья увеличивается доля проблемных нефтяных систем с высоким содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов. При добыче и транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем на внутренней поверхности нефтепромышленного оборудования происходит образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), что приводит к снижению производительности скважин, уменьшению поперечного сечения нефтепроводов, а в некоторых случаях – к полному прекращению перекачивания.

Из многочисленных способов борьбы с осадкообразованием наиболее эффективным считается

введение химических реагентов, ингибирующих процесс образования АСПО в нефтяных дисперсных системах [1, 2].

Для предотвращения выпадения из нефти АСПО используются различные присадки. Применяемые в настоящее время присадки недостаточно эффективны, отличаются сложной технологией производства, дефицитны и дороги, а для некоторых типов нефтей (высокопарафинистые и высокосмолистые) даже отсутствуют.

Характерной особенностью новых разработок в области ингибирующих присадок к нефтям является композиционный характер их состава (два и более компонента активного вещества) и многофункциональность действия.

В работе [3] показана возможность применения фенольных соединений в качестве ингиби-

торов образования АСПО, а в [4, 5] – в качестве ингибиторов полимеризации.

Авторами [6, 7] установлено, что окисление бензола кислородом воздуха в барьерном разряде протекает преимущественно до фенола (77.3 мас. %), двухатомных фенолов и незначительного количества высокомолекулярных соединений. Учитывая вышесказанное, представляло интерес провести анализ ингибирующей и депрессорной способностей предлагаемых присадок в комбинации с полученным продуктом окисления бензола (ПОБ).

В настоящей работе представлены результаты применения ПОБ в барьерном разряде в качестве добавки к присадке для парафинистых и высокопарафинистых нефтей на основе сополимера алкилакрилатов с акрилатом додециламина [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление бензола проводили на установке, детально описанной в работе [7]. Авторами [6] предложен способ прямого одностадийного окисления бензола в фенол воздухом в барьерном разряде в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны его действия на установке с плазмохимическим двухбарьерным реактором. Разряд в реакторе формировался между коаксиально расположенными электродами. Реактор выполнен из боросиликатного стекла марки Рухех. Температура стенок реактора поддерживалась ~20 °С. Объемные расходы для воздуха составляли 60 мл/мин, для бензола – 0.3 мл/мин. Время нахождения исходной смеси в разрядной зоне реактора равно 10.5 с. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 10 кВ, частота повторения 400 Гц, активная мощность разряда ~1.5 Вт.

Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, разработанной на основе метода “холодного стержня” [9]. Степень ингибирования (I , %) процесса осадкообразования рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{m_{исх} - m_{обр}}{m_{исх}} \cdot 100$$

где $m_{исх}$ и $m_{обр}$ – массы осадков исходного образца и образца в присутствии присадки соответственно, г.

Температуру застывания исследуемых образцов определяли с помощью прибора “Кристалл” (Россия) [3], реологические параметры

исследуемых нефтяных систем – с помощью программируемого реометра Brookfield DV-III Ultra (США).

Депрессорную и ингибирующую способности присадки в количестве 0.03–0.05 мас. % оценивали для парафинистой и высокопарафинистой нефтей Урманского месторождения с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Физико-химические характеристики нефти представлены в табл. 1. Видно, что образец Нефть 1 относится к высокопарафинистым нефтяным системам, так как содержание парафиновых углеводородов составляет 11.5 мас. %, в то время как образец Нефть 2 – к парафинистым (5.2 мас. %) и высокосмолистым (19.4 мас. %) нефтяным системам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление бензола воздухом в барьерном разряде сопровождается образованием фенолов различного строения. Состав полученной смеси ПОБ, мас. %: фенол 77.3, двухатомные фенолы (гидрохинон и пирокатехин) 3.4, другие (неидентифицированные) 19.3.

По полученным данным, основным продуктом окисления является фенол (до 77.3 % мас.). В незначительном количестве присутствуют двухатомные фенолы (преимущественно гидрохинон). Также обнаружены пирокатехин, *o*-гидроксифенил, бифенил и другие соединения. Конверсия бензола при окислении воздухом за один проход парогазовой смеси составила 0.4 мас. %, что соответствует энергозатратам на его преобразование ~30.4 (кВт · ч)/кг.

Предложенная присадка состоит из сополимера алкилакрилатов с акрилатом додециламина и ПОБ при соотношении 15 : 1 мас. % [1, 2, 8].

Изменение реологических характеристики парафинистой и высокопарафинистой нефти в зависимости от добавки предлагаемой присадки представлено в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют, что амфифильный полимер

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики исследуемых нефтей

Образец	$T_{заст}$, °С	Содержание, мас. %			
		Масла	ПУ	Смолы	Асфальтены
Нефть 1	6.5	73.6	11.5	11.8	3.1
Нефть 2	1.1	75.4	5.2	17.5	1.9

Примечание. $T_{заст}$ – температура застывания, ПУ – парафиновые углеводороды.

ТАБЛИЦА 2

Влияние амфифильного полимера (П) и продукта окисления бензола (ПОБ) на температуру застывания и динамическую вязкость исследуемых нефтей

Образец	Концентрация присадки, мас. %	Температура застывания, °С	Динамическая вязкость, мПа · с
Нефть 1 (исходный образец)	0	6.5	780
Нефть 1 + П	0.03	-15.0	576
Нефть 1 + П	0.05	-29.0	465
Нефть 1 + ПОБ	0.03	6.8	775
Нефть 1 + ПОБ	0.05	7.0	769
Нефть 1 + П + ПОБ	0.03	-35.0	368
Нефть 1 + П + ПОБ	0.05	-42.0	311
Нефть 2 (исходный образец)	0	1.1	546
Нефть 2 + П	0.03	-20.0	345
Нефть 2 + П	0.05	-30.0	298
Нефть 2 + ПОБ	0.03	1.0	538
Нефть 2 + ПОБ	0.05	1.3	540
Нефть 2 + П + ПОБ	0.03	-37.0	302
Нефть 2 + П + ПОБ	0.05	-48.0	281

ТАБЛИЦА 3

Влияние амфифильного полимера (П) и продукта окисления бензола (ПОБ) на осадкообразование исследуемых нефтей

Образец	Концентрация присадки, мас. %	Количество АСПО*, г/100 г нефти	Степень ингибирования, %
Нефть 1 (исходный образец)	0	24.3	—
Нефть 1+ П	0.03	13.4	45
Нефть 1+ П	0.05	9.5	61
Нефть 1 + ПОБ	0.03	24.0	1
Нефть 1 + ПОБ	0.05	23.1	5
Нефть 1 + П + ПОБ	0.03	7.1	70
Нефть 1 + П + ПОБ	0.05	6.0	71
Нефть 2 (исходный образец)	0	12.4	—
Нефть 2 + П	0.03	6.1	51
Нефть 2 + П	0.05	4.2	66
Нефть 2 + ПОБ	0.03	3.0	76
Нефть 2 + ПОБ	0.05	2.7	78

* Асфальтосмолопарафиновые отложения.

в значительной степени снижает температуру застывания исследуемых нефтей. Максимальная депрессия температуры при использовании полимера для нефтей составляет 31–35 °С. Применение ПОБ индивидуально практически не влияет на температуру застывания, но совместное использование ПОБ с полимером приводит к дополнительному снижению температуры застывания нефтей на 13 °С. Со значениями динамической вязкости наблюдается аналогичная тенденция – вязкость исследуемых нефтей с использованием только полимера снижается в 1.7–1.8 раз, а в композиции с ПОБ – в 1.9–2.5 раза.

Анализируя влияние предлагаемой композиции на процесс осадкообразования в исследуемых нефтях, установили, что использование полимера индивидуально приводит к снижению количества АСПО на 60–66 мас. % (табл. 3). Композиция, содержащая полимер и ПОБ в качестве поверхностно-активного вещества, дополнительно снижает количество АСПО на 1.5–2.5 г, что обеспечивает прирост ингибирующей способности на 10–12 %.

Таким образом, показано, что добавка ПОБ в состав присадки ингибирующего действия для парафинистых и высокопарафинистых нефтей

значительно увеличивает ее депрессорную и ингибирующую способность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены оптимальные физико-химические параметры для применения ПОБ в качестве добавки в составе присадки ингибирующего действия для АСПО.

Предложенная присадка состоит из сополимера алкилакрилатов с акрилатом додециламином и ПОБ при соотношении 15 : 1 мас. %. Полученные экспериментальные данные показывают, что разработанная присадка обладает значительными депрессорными и ингибирующими свойствами для парафинистых и высокопарафинистых нефтей Урманского месторождения с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов.

Композиция, содержащая полимер и ПОБ, дополнительно снижает количество АСПО на 1.5–2.5 г, что обеспечивает прирост ингибирующей способности на 10–12 %. Депрессия температуры застывания нефтей составляет в среднем 46 °С. Значения динамической вязкости исследуемых нефтей в присутствии присадки снижаются в среднем в 2.2 раза.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством

науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер ЕГИСУ 121031500049-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Агаев С. Г., Гребнев А. Н., Землянский Е. О. Ингибиторы парафиновых отложений бинарного действия // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 8. С. 1373–1378.
- 2 Прозорова И. В., Юдина Н. В., Небогина Н. А., Лоскутова Ю. В., Волкова Г. И. Подбор ингибирующей и депрессорной присадки для нефти Верхнечонского месторождения // Нефтяное хозяйство. 2010. № 6. С. 68–70.
- 3 Литвинец И. В. Влияние ингибирующих присадок на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных дисперсных систем. Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2015. 181 с.
- 4 До Тьем Тай. Фенольные соединения и системы в качестве эффективных ингибиторов полимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза. Дис. ... канд. тех. наук. Томск, 2011. 149 с.
- 5 Гоготов А. Ф., Левчук А. А., До Тьем Тай, Каницкая Л. В., Станкевич В. К. Коксохимические фенолы как перспективные полупродукты для получения высокоэффективных ингибиторов полимеризации в нефтехимических производствах // Нефтехимия. 2015. Т. 55, № 5. С. 383–390.
- 6 Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Сироткина Е. Е., Щеголева Г. С. Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34, № 2. С. 145–148.
- 7 Очерedyко А. Н., Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Лещик А. В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56, № 4. С. 300–304.
- 8 Пат. RU 2541680 С1, 2015.
- 9 Агаев С. Г., Березина З. Н., Халин А. Н. Ингибирование процесса парафинизации скважин и нефтепроводов // Нефтепромысловое дело. 1996. № 5. С. 16.