

**ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА СВОЙСТВА РАСТВОРА НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА,
ОБРАБОТАННОГО В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ**

А.В. Петухова¹, Т.В. Калинина¹

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.И. Волкова^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

634050, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49

E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, проспект Академический, 4

E-mail: pat@ipc.tsc.ru

**THE EFFECT OF THE OIL RESIN ON THE PROPERTIES OF SOLUTION OF THE
PETROLEUM WAX TREATED IN AN ULTRASONIC FIELD**

A.V. Petukhova¹, T.V. Kalinina¹

Scientific supervisor: docent, PhD. G.I. Volkova^{1,2}

¹National Research Tomsk State University

49, Ivanov street, 634050, Tomsk, Russia

E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

²Institute of Petroleum Chemistry SB RAS

4, Akademichesky avenue, 634021, Tomsk, Russia

E-mail: pat@ipc.tsc.ru

Annotation. *It was found that the complex treatment of ultrasonic followed by the addition of 0.3% by weight. petroleum resins, a more efficient method of inhibiting sedimentation processes than just ultrasonic or addition of 0,3% by weight. petroleum resins. According to the obtained data, fragments of aliphatic petroleum resins are adsorbed on the high molecular hydrocarbons of normal structure and prevent their aggregation thus the inhibition of sedimentation occurs.*

В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО) для нужд нефтяной отрасли. Технология УЗО привлекает все большее внимание благодаря простоте эксплуатации, высокой технологичности, низкой стоимости и экологической безопасности. Однако акустическое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы приводит к увеличению их вязкости и температуры застывания [1]. 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 [2].

Цель данной работы: исследовать влияние природных ингибиторов (нефтяных смол) на структурно-механические свойства концентрированного раствора нефтяного парафина, подвергнутого ультразвуковой обработке.

Объектом исследования в данной работе является 6 % мас. раствор нефтяного парафина (НП) в декане (НП-д). В качестве модифицирующей добавки использовали нефтяные смолы, являющиеся природными депрессорами вязкости, температуры застывания и ингибиторами осадкообразования. Акустическую обработку образцов проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора УЗДН на рабочей частоте $22 \pm 1,65$ кГц. Раствор обрабатывали в ультразвуковом поле в течение 10 мин при температуре 25 °С. Реологические параметры растворов определяли на ротационном вискозиметре НААКЕ Viscotester iQ. 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». Условия проведения эксперимента: температура стержня и теплоносителя составляли 8 °С и 30 °С соответственно; время эксперимента 1 ч; навеска образца – 40 г. Количество осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора.

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

Для характеристики прочности структур, формирующихся при понижении температуры, сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода, которые образуют петлю гистерезиса. По площади такой петли можно рассчитать значения удельной энергии разрушения (ΔW) дисперсной системы. В результате обработки раствора НП-д в ультразвуковом поле ΔW увеличилась в 1,3 раза. Добавление 0,3 % мас. 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 % мас. смол к предварительно обработанному ультразвуком раствору НП-д, что в 6 раз меньше, чем для исходной системы.

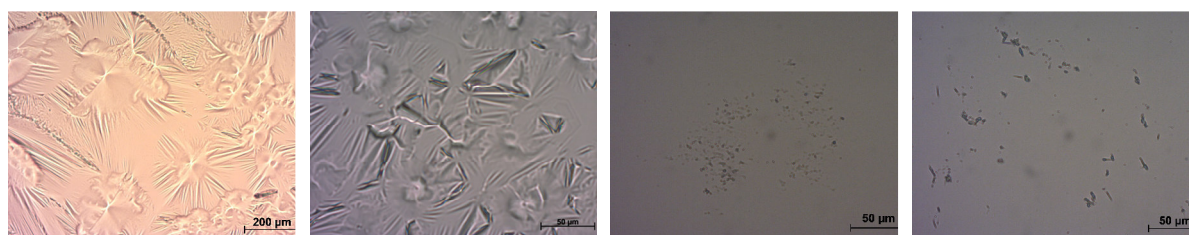


Рис. 1. Микрофотографии кристаллических структур: а-НП-д, б-УЗО 10 мин, в-0,3 % мас. смол, г-УЗО 10 мин + 0,3 % мас. смол

Методом микроскопии проведено исследование кристаллизации НП из раствора НП-д. НП после обработки раствора НП-д кристаллизуется в двух модификациях: игольчатые кристаллы длиной от 20 до 50 мкм и сферолитные образования диаметром от 22 до 50 мкм (рис. 1б). При введении 0,3 % мас. смол в раствор НП-д полностью разрушается структура исходного нефтяного парафина с формированием более мелких кристаллических образований (рис. 1в). При добавлении смол в обработанную систему формируется кристаллическая структура, представленная хрупкими кристаллами парафиновых углеводородов, в свободных полостях которой заключена жидкая фаза, для разрушения такой непрочной системы требуется меньшее количество энергии.

В результате воздействия на систему меняется седиментационная устойчивость растворов НП. После УЗО существенно возрастает масса осадка (O_2), выделенного из раствора НП-д. Добавка 0,3 % мас. нефтяных смол к раствору НП-д незначительно снижает массу осадка (O_3). 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. 2). Вероятно, смолистые вещества удерживают молекулы парафиновых углеводородов в растворе НП-д «на плаву», ингибируя процесс осадкообразования.

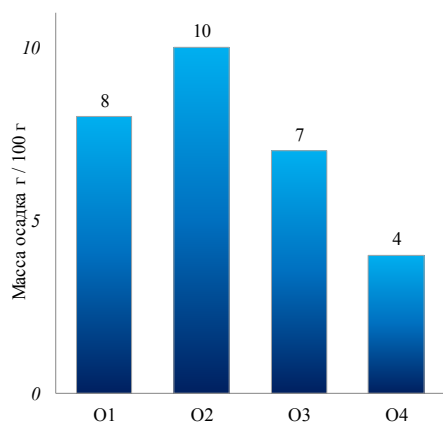


Рис. 2. Изменение массы осадка, выделенного из растворов НП-д

Очевидно, что комплексная обработка является более эффективным методом для снижения массы осадка, чем применение только добавки нефтяных смол, являющихся природными ингибиторами процесса осадкообразования. 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 % мас. 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 (D_{975}/D_{725}) значительно снижается и составляет 2,69 для образца C_3 и 1,97 для C_4 . Так, 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 .

Таким образом, обработка раствора НП-д приводит к диспергированию надмолекулярных образований нефтяных парафинов, которые стабилизируются введением нефтяных смол. После ультразвуковой обработки, предваряющей внесение 0,3 % мас. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – V. 670. – P. 55–61.
2. 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. – V. 15. – P. 2–7.