

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**КАФЕДРА «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ  
НЕФТИ И ГАЗА»**

*На правах рукописи  
УДК: 665.5:661.185.1*

**КАРИМОВ ОЙБЕК КАХХАРОВИЧ**

**СНИЖЕНИЕ ВЯЗОСТИ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАВ**

**ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА**

работа на соискание ученой степени магистра по специальности  
5А 522504 Химическая технология и переработка нефти и газа

Научный руководитель,  
д.х.н., профессор

Ахмедов У.К.

Представлено к защите на основании  
решением заседания кафедры  
«Химическая технология переработки нефти  
и газа» №\_\_\_\_\_ от “\_\_\_\_\_” 2013 года  
Заведующий кафедрой, к.х.н., старший  
преподаватель

Зиядуллаев О.Э.

Допущен к защите  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.  
Начальник отдела  
«Магистратура», к.т.н., доцент

Мухамедов К.Г.

**ТАШКЕНТ-2013**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
Поверхностно – активные вещества. Свойства и применение.....	7
1.1. Основные понятия.....	7
1.2. Классификация свойств веществ.....	8
1.3. Термодинамические параметры явлений растворения, распределения и межмолекулярного взаимодействия ПАВ и органических растворителей.....	10
1.4. ПАВ для системы нефть – вода для повышения нефтедачи пластов	24
1.5. Снижение вязкости и температуры застывания парафинистых нефтей при добыче и транспорте нефти различными реагентами.....	27
<b>ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	
II.1. Методы исследования.....	35
II.2. Объекты исследования.....	48
<b>ГЛАВА III. ХАРАКТЕРИСТИКА МИНГБУЛАКСКОЙ НЕФТИ И ЕЁ     ПАРАФИНОВ</b>	
III.1. Физико-химическая характеристика высокопарафинистой и высоковязкой нефти.....	49
III.2. Влияние количества парафинов на вязкость нефти и их характеристика.....	51
<b>ГЛАВА IV. УЛУЧШЕНИЕ ТЕКУЧЕСТИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ     МИНГБУЛАКСКОЙ НЕФТИ</b>	
IV.1. Подбор поверхностно–активного вещества для улучшения вязкости Мингбулакской нефти.....	62
IV.2. Улучшение вязкости высокопарафинистой нефти путем добавки ПАВ.....	63

IV.3. Механизм улучшения текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей.....	65
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ) .....</b>	<b>67</b>
<b>ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>68</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>73</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** С целью активного претворения в жизнь антикризисных мер, предусмотренных в книге Президента Республики Узбекистан И.А. Каримова «Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» необходимо принять новые подходы к разработке современных технологий и их модернизации для получения различных нефтепродуктов высокого качества, отвечающих мировым стандартам, импортзамещению и конкурентоспособных на внешнем рынке [1].

Как известно, состав нефти сложен и разнообразен. Основные классы соединений в составе нефти – нафтеновые, ароматические и парафиновые углеводороды. Значительное содержание последних создает ряд технических проблем, таких как малая подвижность нефти, высокая температура застывания и др.

В связи с тем, что современные нефти являются более высоковязкими и высокозастывающими и с увеличением их доли в общем объеме нефтедобычи, они существенно влияют на выбор технологии переработки, качественного и количественный состав получаемых нефтепродуктов.

Вышеуказанные нефти по физико – химическим и реологическим параметрам относятся к жидкостям, обладающим при определенных температурных условиях резко выраженными неньютоновскими свойствами: высокие значения вязкости, статическое и динамическое напряжение сдвига. Эти факторы, главным образом, объясняют природу перечисленных трудностей.

Одним из эффективных путей улучшения текучести таких высокопарафинистых и высоковязких нефтей является использование депрессорных присадок, которые улучшают низкотемпературные свойства. Непременным условием проявления депрессорной активности присадкой

является перевод тугоплавких парафинов высокопарафинистой нефти из твердого состояния в жидкое.

Из анализа литературных источников по этому вопросу выяснилось, что среди альтернативных методов обеспечения нормального течения нефти универсального способа, применимого для всех случаев на сегодня не существует. Также установлено, что наиболее оптимальными является не синтетические присадки, а природные депрессанты.

Исходя из вышеизложенного и положив в основу известное положение «подобное растворяется в подобном», и соответственно природные депрессанты не будут ухудшать качество нефти, как иногда синтетические, в настоящей работе нами выбран побочный продукт переработки отечественных нефтей – мылонафт в качестве депрессорной присадки для улучшения вязкости высокопарафинистых и высоковязких нефтей.

В свете этого данная работа является актуальной.

**Цель исследования** – улучшение вязкости (текучести) высоковязких нефтей с применением поверхностно – активного вещества в качестве депрессатора.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

– на основе анализа литературных источников по работам отечественных и зарубежных ученых и по данным Интернета составить обстоятельный литературный обзор по теме диссертации;

– рассмотреть альтернативные способы разжижения высокопарафинистых и высоковязких нефтей и определить пути выполнения данной работы;

– выявить среди отходов и побочных продуктов нефтепереработы оптимальный природный депрессант – ПАВ, определить его характеристики и способ введения в парафинистую нефть;

– определением физико – химических показателей местных нефтей согласно принятым Государственным стандартам, избрать в качестве объекта исследования вязкую нефть с высоким содержанием парафинов;

– введением ПАВ в качестве депрессанта в Мингбулакскую нефть установить оптимальную концентрацию его введения, дать механизм улучшения вязкости (текучести) этой нефти.

**Научная и практическая значимость работы.** Впервые рекомендован мылонафт – поверхностно – активное вещество анионно – активного характера, имеющий гидрофобные и гидрофильные участки.

Установлена концентрация введения разработанного депрессанта, температура и другие рабочие условия его введения.

Показано, что его введение не ухудшает качество нефти, как это происходит с некоторыми синтетическими депрессантами.

Механизм улучшения вязкости высокопарафинистой и высоковязкой нефти заключается в следующем: при добавлении мылонафта в среде нефти образуются «дырки», при этом разрушается «жесткий» каркас парафиновых углеводородов, что в конечном счете приводит к снижению температуры застывания, и следовательно, улучшается её текучесть.

В данном случае имеет место понижение температуры застывания вязкости нефти порядка 6°С.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 – х глав, заключения (основные выводы) и списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 72 страницах компьютерного текста, включает 11 таблиц и 10 рисунков. Список использованной литературы состоит из 62 наименований.

# ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

## 1.1. Основные понятия.

В принципе, любое вещество, понижающее поверхностное натяжение, является поверхностно – активным, однако термином ПАВ обозначают вещества с определенными свойствами, строением и адсорбционной способностью.

Выделяют два больших класса ПАВ, различающихся характером адсорбции и механизмом стабилизации дисперсных систем.

К первому классу относятся низкомолекулярные соединения дифильного характера, т.е. соединения, имеющие гидрофильную «голову» (одну или несколько полярных групп, например, – OH, – COOH, – SO<sub>3</sub>H, – OSO<sub>3</sub>H, – COOMe, – N<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Г, – NH<sub>2</sub>) и гидрофобный «хвост» (как правило, алифатическую цепь, иногда включающую и ароматическую группу). По своему применению ПАВ данного класса делятся на смачиватели, солюбилизаторы, эмульгаторы, моющие агенты, ценнообразователи и т.д. По химическим свойствам они разделяют на: 1) анионоактивные (например, соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты); 2) катионоактивные (например, четвертичные аммониевые основания, соли аминов); 3) неионогенные (спирты, эфиры и т.д.).

Ко второму классу относятся высокомолекулярные ПАВ, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи. От них следует отличать высокомолекулярные соединения, построенные из двух или трех отрезков, каждый из которых состоит из гидрофильных или гидрофобных блоков мономеров. В качестве примера можно назвать плуроник, состоящий из гидрофильной цепи оксиэтилена и гидрофобной цепи оксипропилена. По механизму адсорбции и эмульгирующим свойствам такие соединения следует

относить к поверхностно – активным веществам первого класса.

Примерами высокомолекулярные ПАВ могут служить поливиниловые спирты, желатина, казеин, полиакриламид и т.д.

## 1.2. Классификация свойств веществ

Физические и химические свойства органических соединений зависят от массы молекул, расположения в ней атомов, взаимодействия молекул друг с другом (межмолекулярные силы или связи) и атомов в молекуле (внутримолекулярные силы и связи).

Обычно выделяют три вида свойств.

1. Свойства, которые зависят только от большего числа молекул – коллигативные. Для грамм – моля эти свойства постоянны. К ним относятся: объем моля газа, давление идеальных газов, осмотическое давление, повышение температуры кипения и понижение температуры затвердения.

2. Свойства, величина которых может быть выражена как сумма величин свойств отдельных атомов или групп атомов, входящих в молекулу, – аддитивные. В качестве примера можно привести молекулярную рефракцию, парахор, теплоту сгорания и т.д.

3. Свойства, обусловленные наличием определенных атомов или групп атомов и их расположением в пространстве, – конститутивные. Характерно, что они проявляются только при определенном соединении атомов между собой. Примером могут служить дипольные моменты, но только в том случае, если молекуле один диполь. Другим примером является окраска соединения благодаря наличию определенных хромофорных групп.

Коллигативные свойства веществ являются функцией кинетической энергии  $RT$ , а аддитивные свойства – функцией массы молекулы и молекулярных сил.

Чтобы понять связь физических свойств веществ с их строением, необходимо знать природу сил, действующих между молекулами. До сих пор

не существует строгой теории межмолекулярных сил. Суть современных теорий сводится к тому, что выявлены три наиболее вероятные причины, обуславливающие межмолекулярное взаимодействие неионогенных соединений (вандерваальсовы силы) – взаимодействие постоянных диполей (ориентационные силы Кeesома); взаимодействие наведенных диполей (индукционные силы Дебая); взаимодействие мгновенных диполей, образованных благодаря определенному положению электронов в молекуле (дисперсионные силы Лондона). К этим трем видам сил можно добавить силы слабого химического взаимодействия типа водородных связей и слабых комплексообразных взаимодействий. Иногда водородные связи не выделяют из ориентационных сил, отмечая их одинаковую природу. Мелвин – Хьюз относится к молекулярным силам взаимодействие между ионами, хотя в равной степени их можно отнести к внутримолекулярным связям.

Иногда при расчетах исследователи не разделяют межмолекулярные вандерваальсовы силы на составляющие, а используют полуэмпирические примеры, дающие сумму сил.

В настоящее время во всех областях промышленности, народного хозяйства и биологии применяют поверхностно – активные вещества, (ПАВ). По объему производства, ассортименту на мировом рынке важности в хозяйстве ПАВ стоят на одном уровне с каучуками, красителями, взрывчатыми веществами и др.

ПАВ применяют для самых различных целей: в качестве моющих агентов, для стабилизации дисперсных систем – эмульсий, пен, суспензий, для понижения прочности обрабатываемых материалов покрытия поверхностей, например, с целью гидрофобизации или защиты от испарения, для флотации и т.д.

Основные объекты применения связаны с использованием тех физических свойств ПАВ, которые обуславливают их адсорбционную

способность. Несмотря на это именно физические свойства ПАВ изучены недостаточно и неполно разработана теория применения ПАВ.

Теоретически любое химическое соединение, имеющее в молекуле гидрофильные и гидрофобные участки, будет поверхностно – активным. Однако в действительности только некоторые из них являются эффективными моющими средствами, стабилизаторами эмульсий и пен, пленкообразователями и т.д.

Взаимосвязь строения молекул и тех свойств ПАВ, которые определяют их применение и для данных соединений наиболее важны. К таким свойствам относятся когезионные и адгезионные, являющиеся функцией конституции молекул и межмолекулярных сил: поверхностные и адсорбционные, испарение, растворение, мицеллообразование и т.д.

Как известно, новое нефтяное и нефтегазоконденсатное сырье заметно отличается от старых нефтей [2,3] по химическому составу, что значительно снижает выход целевых продуктов, таких как бензин, керосин и т.д., усложняет их переработку [4]. Весьма актуальным в этом аспекте является принципиально новый подход к исследованию состава и свойств новых нефтей.

В связи с вышеизложенным, далее будут освещены вопросы растворения и распределения компонентов сложных смесей в жидкой среде, таких как парафиновые углеводороды которые определяют низкотемпературные свойства высоковязких нефтей, и карбоновых кислот.

### **1.3. Термодинамические параметры явлений растворения, распределения и межмолекулярного взаимодействия ПАВ и органических растворителей**

В таблице 1.3.1. приводятся значения термодинамических параметров: скрытой теплоты испарения  $\Delta H_{и}$ , определенной калориметрическим методом, для парафиновых углеводородов состава  $C_5 - C_9$  и на рис.1.3.1 – зависимость

свободной энергии испарения  $\Delta G_{\text{и}}$  от числа С – Н связей парафиновых углеводородов состава  $C_4 - C_{24}$  и их монозамещенных соединений.

**Величины  $\Delta H_{\text{и}}$  парафиновых углеводородов состава  $C_5 - C_9$**

Таблица 1.3.1.

Парафиновые углеводороды	$\Delta H_{\text{и}} 10^{-6}$ Дж/кмоль	Значения инкрементов $\Delta H_{\text{и}}$ метильной группы для гомологического ряда парафиновых углеводородов
пентан	26,7	
гексан	31,5	5,8
гептан	36,5	5,0
октан	41,4	5,9
нонан	46,5	5,7

Как видно из приведенных данных, значения инкрементов энтропии растворения для метильной группы гомологического ряда парафиновых углеводородов составляет порядка 5 – 6 Дж / кмоль.

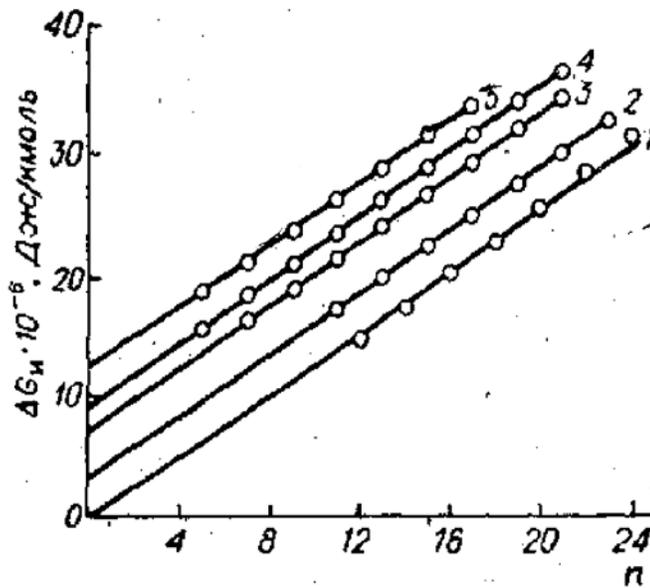


Рис. 1.3.1. Зависимость  $\Delta G_{\text{и}}$  от числа С – Н-связей ( $n$ ) в алифатической цепи:

1 – алканы; 2 – алкилфториды; 3 – алкилхлориды; 4 – алкилбромиды; 5 – алкилиодиды; 6 – спирты.

Из таблицы и рисунка следует, что указанные термодинамические функции увеличиваются в гомологическом ряду парафиновых углеводородов.

В таблице 1.3.2 приводятся значения термодинамических параметров, приходящиеся на С – Н – связь парафиновых углеводородов и на полярную группу карбоновых кислот и их солей.

Эти данные могут охарактеризовать межмолекулярное взаимодействие различных веществ в такой сложной смеси, как высоковязкая и высокопарафинистая нефть при введении в неё разжижителя – солей нафтенных кислот и объяснить механизм улучшения низкотемпературных свойств таких нефтей.

Значения  $\Delta H'_{и}$  и свободная энергии испарения отдельной функциональной группы  $\Delta G'_{и}$ , приходящиеся на полярную группу (X) и С – Н–связь, определялись [5] составлением для нескольких членов ряда систем уравнений вида:

$$\Delta H'_{и/X} + n \Delta H'_{и/CH} = \Delta H_{и}$$

$$\Delta G'_{и/X} + n \Delta G'_{и/CH} = \Delta G_{и}$$

где n – число С – Н–связей в цепи (рис.1.)

В таблице 2 приведены значения  $\Delta H'_{и}$ ,  $\Delta G'_{и}$  и  $\Delta S'_{и}$  энтропии приходящие на полярную группу и на С – Н–связь для 25 гомологических рядов. Из данных таблицы видно, что аддитивность выполняется не только внутри одного ряда. Значения  $\Delta G'_{и/CH}$ ,  $\Delta H'_{и/CH}$  и  $\Delta S'_{и/CH}$  одинаковы во всех гомологических рядах, кроме нескольких случаев, отклоняющихся по одной или нескольким функциям.

**Термодинамические функции различных групп органических соединений**

Таблица 1.3.2

Группа	$\Delta H'_{г} \times 10^{-6}$ Дж/кмоль	$\Delta G'_{г} \times 10^{-6}$ Дж/кмоль	$\Delta S'_{г} \times 10^{-4}$ Дж/(кмольК)	$\Delta H'_{г/CH} \times 10^{-6}$ Дж/кмоль	$\Delta G'_{г/CH} \times 10^{-6}$ Дж/кмоль	$\Delta S'_{г/CH} \times 10^{-4}$ Дж/(кмольК)
CH	2,30	1,256	0,356	2,30	1,256	0,356
I	20,2	12,6	2,64	2,30	1,256	0,356
Br	15,9	9,2	2,28	2,30	1,30	0,344
Cl	13,2	7,1	2,10	2,30	1,30	0,344
F	7,30	3,34	1,34	2,30	1,28	0,348
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	31,8	1,2	4,65	2,09	1,256	0,293
C C	2,92	0,84	0,71	2,30	1,30	0,344
C C	9,20	5,26	1,34	2,30	1,256	0,356
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	25,1	14,2	3,72	2,30	1,29	0,344
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	29,0	17,0	4,12	2,30	1,256	0,356
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	–	32,7			1,17	
NH <sub>2</sub>	15,0	7,95	2,45	2,30	1,30	0,344
NH	8,38	4,19	1,46	2,30	1,256	0,356
N	2,09	1,256	0,293	2,30	1,256	0,356
SH	15,9	8,79	2,43	2,30	1,256	0,356
OH	30,5	15,6	5,20	2,38	1,17	0,41
CO	15,0	8,79	2,14	2,30	1,256	0,356
CHO	18,0	10,5	2,57	2,30	1,256	0,356
COOH	45,2	37,2	2,72	2,38	1,46	0,314
O	6,27	2,93	1,09	2,09	1,21	0,302
S	15,5	8,79	2,26	2,09	1,13	0,331
COOR	18,4	10,0	2,86	2,09	1,13	0,331
ONO <sub>2</sub>	26,8	15,5	3,85	2,09	1,05	0,356
NO <sub>2</sub>	27,6	16,7	3,73	2,30	1,256	0,356
CN	26,2	16,7	3,23	1,93	1,00	0,314

Энтропия же алифатической цепи имеет то же значение, что и другие алканы.

Исследователи давно заметили, что разветвленные изомеры углеводородов имеют более низкие значения температуры кипения и теплоты испарения, чем нормальные углеводороды. Это объясняется тем, что у последних больше площадь соприкосновения между молекулами, а следовательно, и межмолекулярные силы. Помимо этого, в разветвленных изомерах действуют внутримолекулярные вандерваальсовы силы.

Ниже представлены разности ( $\Delta$ ) величин свободных энергий испарения между нормальными парафиновыми углеводородами  $\Delta G_{\text{н}}$  и их изомерами  $\Delta G_{\text{н}}^{\text{изом}}$ :

Группа и ее положение	$\Delta 10^{-6}$ Дж / кмоль	Группа и ее положение	$\Delta 10^{-6}$ Дж / кмоль
3 – метил	0,92	2,2 – Диметил	2,51
2 – метил	1,17	2,3,3 – Триметил	1,80
4 – метил	1,26	2,3,4 – Триметил	1,80
2 – этил	1,13	2,2,3 – Триметил	2,18
3 – этил	1,46	2,2,4 – Триметил	3,38
3 – пропил	3,58	2,3,3,4 – Тетраметил	1,92
2,3 – Диметил	1,38	2,2,3,3 – Тетраметил	2,09
3,3 – Диметил	2,05	2,2,3,4 – Тетраметил	2,92
2,5 – Диметил	2,18	2,2,4,4 – Тетраметил	4,10
2,4 – Диметил	2,30		

Изомеры, имеющие, например, метальную группу в положении 2 (или 3, или 4), обладают одинаковой величиной  $\Delta G_{\text{н}}$  во всем гомологическом ряду. Из приведенных данных видно, что с увеличением разветвленности цепи  $\Delta G_{\text{н}}^{\text{изом}}$  понижается, однако зависимости не всегда простые.

По вышеприведенной таблице 1.3.2 можно рассчитать значения  $\Delta G_{\text{н}}$ , содержащих несколько различных функциональных групп. В таблице 1.3.3

сопоставлены расчетные и экспериментальные значения  $\Delta G_{\text{И}}$  таких соединений. Совпадение, как видно, вполне удовлетворительное, т.е. правила аддитивности выполняются хорошо и для полифункциональных производных алифатического ряда.

### Значения $\Delta G_{\text{И}}$ полифункциональных соединений при 20°C

Таблица 1.3.3

Соединение	$\Delta G_{\text{И}} 10^{-6}$ Дж / кмоль	
	экспериментальное	рассчитанное по данным табл. 2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	31,0	29,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\    \\ \text{O} \end{array}$	35,2	34,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	38,9	39,3
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)-\text{OH}$	38,5	37,6
$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	36,8	36,5
$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	37,2	38,5
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	26,4	27,6

В работе [6] приведены значения  $\Delta G'_{\text{И}}$  гомологического ряда парафиновых углеводородов с числом атомов водорода от 8 (пропан) до 76 (гептатиоконтан) в температурном интервале – 100 – 550°C. Результаты представлены на рис.1.3.2, из которого видно, что при всех температурах величина  $\Delta G_{\text{И}}$  аддитивна по числу C – H– связей, входящих в молекулу, и все прямые пересекаются в точке, лежащей в начале координат. Тангенс угла наклона прямых есть значение свободной энергии, приходящей на C – H – связь ( $\Delta G'_{\text{И/СН}}$ ).

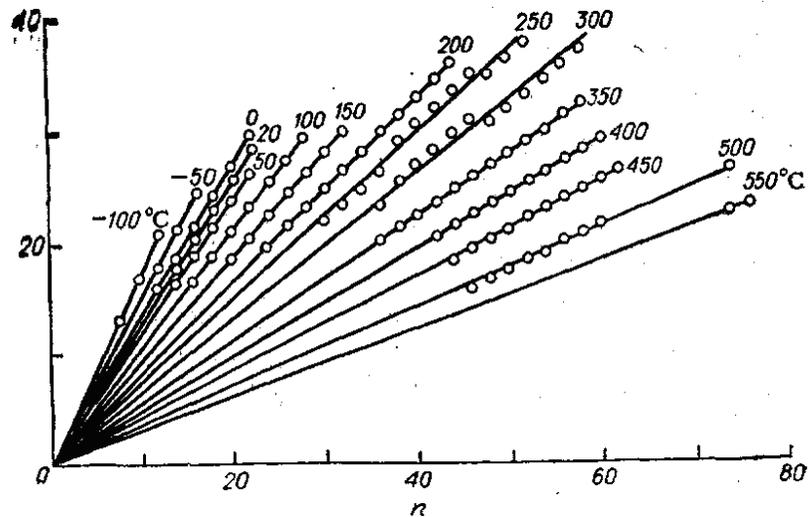


Рис. 1.3.2. Зависимость  $\Delta G_H$  от числа C – H – связей в гомологическом ряду парафиновых углеводородов в диапазоне температур – 100 550°C.

### Растворение

Растворение, как и другие процессы равновесного распределения, подчиняется условию равенства химических потенциалов:

$$\mu_1 = \mu_2; \mu = \mu^\circ + RT \ln N$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{\Delta\mu^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta G_p}{RT}\right)$$

Если вещество 1 слабо растворяется в жидкости 2 и слабо растворяет жидкость, то  $N_2 = 1$  и

$$N_1 = \exp\left(\frac{\Delta G_p}{RT}\right)$$

Свободная энергия растворения жидкости ( $\Delta G_p$ ) равна разности между ее свободной энергией в растворителе ( $\Delta G_o$ ) и в собственной фазе ( $\Delta G_H$ ) [7]:

$$\Delta G_p = \Delta G_o - \Delta G_H$$

В общем случае при растворении одного вещества в другом [8]

$$\Delta G_p = -RT \ln Y_i$$

где  $Y_i$  – коэффициент активности  $i$  – го компонента в растворе, который определяется по формуле (в чистой жидкости  $Y_i = 1$ )

$$Y_i = \frac{P_i}{P_i^{\text{II}} N_i^{\text{P}}} = \frac{P N_i^{\text{II}}}{P_i^{\text{II}} N_i^{\text{P}}}$$

$P$  – общее давление насыщенного пара обоих компонентов;  $P_i^{\text{II}}$  – давление пара чистого  $i$  – го компонента;  $N_i^{\text{P}}$  и  $N_i^{\text{II}}$  – мольные доли  $i$  – го компонента в растворе и паре;  $P_i^{\text{II}} = P N_i^{\text{II}}$  – давление  $i$  – го компонента над раствором.

На рис.1.3.3 приведены зависимости  $\Delta G_p$  от числа С – Н–связей алифатической цепи различных гомологических рядов. Из представленных данных видно, что  $\Delta G_p$  аддитивно увеличивается с ростом числа С – Н–связей на  $1,7610^6$  Дж/кмоль как в незамещенных, так и в монозамещенных парафиновых углеводородах. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение  $\Delta G_p$  функциональной группы.

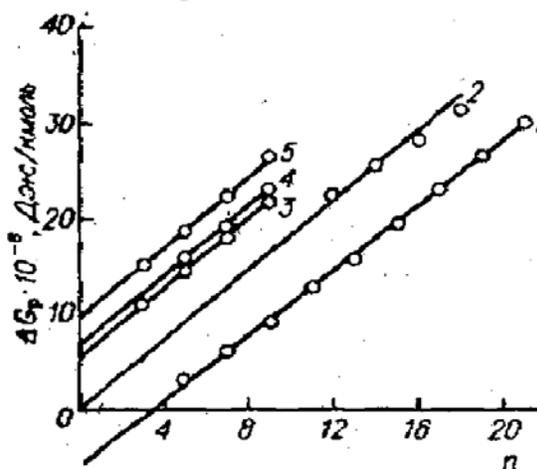


Рис. 1.3.3. Зависимость  $\Delta G_p$  в воде от числа С – Н–связей в алифатической цепи:

1 – спирты; 2 – алканы; 3 – алкилхлориды; 4 – алкилбромиды; 5 – алкилиодиды.

Энергии активации вязкости и самодиффузии при введении в соединение метиленовой группы увеличиваются на  $(0,9 - 1,3) \cdot 10^6$  Дж/кмоль как для самых парафиновых углеводородов, так и для их замещенных. Аддитивность  $E$  и  $E_S$ , проливают свет на механизм процесса переноса.

Известно [8], что  $E_{II}/E_{\eta} (E_S) \approx 4$ . Так как энергия, активации испарения  $E_{II}$  – энергия, необходимая для разрыва всех межмолекулярных связей, то при вязком течении и самодиффузии  $E_r (E_S)$  происходит разрыв 1/4 всех межмолекулярных связей. Данные табл. 1.3.4 свидетельствуют, что те соединения,  $E_{\eta}$  и  $E_S$  которых отклоняются от аддитивности, дают более низкое, чем ~4, отношение  $E_{II}/E_{\eta} (E_S)$ .

Эйринг с сотрудниками [9–11] для объяснения случаев отклонения вводят понятие «единицы течения», т.е. наименьшего образования, перемещающегося как единое целое при вязком течении. Это образование в некоторых случаях, может представлять собой часть сложной молекулы, а в других – несколько молекул. С помощью единицы течения объясняется отклонение от аддитивности значений  $E_{\eta}$  и  $E_S$  высокомолекулярных парафиновых углеводородов, которые при вязком течении свертываются и соприкасаются только определенными участками. Однако не все случаи отклонения от аддитивности могут быть объяснены с помощью единицы течения.

### Значения энергии активации вязкого течения и самодиффузии

Таблица 1.3.4

Вещество	$E_{\eta} \cdot 10^{-6}$ , Дж/кмоль	$\frac{E_{II}}{E_{\eta}}$	$E_S 10^{-8}$ , Дж/кмоль	$\frac{E_{II}}{E_S}$
Парафиновые углеводороды:				
пентан	6,27	4,20	6,45	4,10
гексан	7,07	4,45	7,54	4,15
гептан	7,75	4,67	9,15	4,00
октан	8,65	4,80	–	–

нонан	10,0	4,60	12,5	3,70
декан	10,7	4,75	14,5	3,50
Галогенпроизводные:				
иодметан	6,27	4,50	10,2	2,76
иодэтан	6,83	4,80	8,30	4,0
1 – иодпропан	7,83	4,50	8,34	4,3
1 – иодбутан	8,58	4,60	8,42	4,65
хлорэтан	6,10	4,05	–	–
1 – хлорпропан	7,07	4,10	–	–
1 – хлорбутан	7,37	4,50	–	–
1 – хлорпентан	8,37	4,50	–	–
Кислоты:				
муравьиная	15,6	2,3	–	–
уксусная	12,1	3,5	–	–
пропионовая	10,8	4,3	–	–
масляная	13,3	3,9	–	–
валериановая	14,6	3,9	–	–
капроновая	15,4	–	–	–
энантовапя	16,4	–	–	–

Значения  $E_{\eta}$  и  $E_S$  рассчитаны по температурным зависимостям коэффициентов вязкости и самодиффузии.

Иная картина наблюдается в случае органических кислот, димеризованных в жидкости с образованием циклических структур. Усиленная связь между такими циклами возможна лишь для муравьиной кислоты из – за наличия атома водорода у карбоксильного углерода.

Интересно сопоставить влияние изомерии молекул парафиновых углеводородов на энергию активации вязкости  $E$  и энергию активации самодиффузии  $E_S$ .

Из данных табл. 1.3.5 видно, что с увеличением разветвленности алифатической цепи значения  $E_{\eta}$  и  $E_S$  возрастают, а  $E_{\text{и}}$  понижаются. Следовательно, хотя межмолекулярные связи и ослабляются, энергия активации вязкого течения и самодиффузии увеличивается. Видимо, стерические препятствия при движении вызывают повышение энергии активации переноса. При сопоставлении значений энергий активации

самодиффузии и вязкого течения во многих случаях наблюдается небольшое превышение  $E_S$  над  $E_\eta$ .

### Влияние изомерии на энергию активации (Дж / кмоль)

Таблица 1.3.5

Вещество	$E_{II} \cdot 10^{-6}$	$E_\eta \cdot 10^{-6}$	$E_S \cdot 10^{-6}$
Пентан	26,5	6,27	6,45
2-Метилбутан	24,8	7,15	7,10
2,2-Диметилпропан	21,9	10,0	10,9
Гексан	31,5	7,08	7,54
2-Метилдантан	29,9	7,05	7,45
3-Метшшентан	30,3	7,15	7,3,
2,3-Диметилбутан	29,0	7,95	8,8
2,2-Диметилбутан	27,7	8,38	8,9

Процесс диффузии более сложен, чем процессы вязкости и самодиффузии, так как при диффузии возникает вопрос о влиянии концентрации переносимого компонента и взаимодействия молекул растворителя между собой и с молекулами диффундирующего вещества. Показано [12], что энергия активаций диффузии  $E_D$  остается практически постоянной величиной при концентрации раствора 0,05 – 1 кмоль/м<sup>3</sup>. При высоких концентрациях  $E_D$  может существенно изменяться [13].

В общем случае энергия активации диффузии складывается [14] из энергии образования «дырки» в растворителе и энергии, необходимой для отрыва диффундирующей молекулы от соседней и перехода ее в вакансию.

Определены энергии активации различных соединений, которые могут встречаться в нефтях, в некоторых органических растворителях, предполагая, что они моделируют систему «вещества нефть» [15] (таблица 1.3.6)

## Энергия активации диффузии веществ в органических растворителях

Таблица 1.3.6

Диффундирующее соединение	Ед. $10^{-6}$ , Дж/кмоль
В ацетоне	
ацетон	8,38
муравьиная кислота	8,38
уксусная кислота	8,80
бензойная кислота	7,11
В 96% этаноле	
этанол	19,2
глицерин	21,4
резорцин	21,4
– бромнафталин	20,5
камфора	18,0
адобензол	18,0
В бензоле	
бензол	13,0
метанол	11,3
муравьиная кислота	12,6
уксусная кислота	11,7
бензойная кислота	12,1
дифенил	12,6
В этилбензоле	
кумол	13,4
цимол	13,0
В гептане	
гептан	9,20
толуол	8,38

Из вышеизложенного материала можно сделать некоторые заключения о зависимости межмолекулярных сил от межмолекулярного расстояния.

Значения свободных объемов для парафинов и диапазоне – 50 350°C приведены в табл. 1.3.7.

**Значения свободных объемов  $V_C \cdot 10^3$  (м<sup>3</sup>/кмоль) в зависимости от температуры для парафиновых углеводородов**

Таблица 1.3.7

Соединение	Температура, °С									
	- 50	0	20	50	100	150	200	250	300	350
Гексан	28,3	35,0	39,3	45,0	56,3	65,8	81,8	104,2	–	–
Гептан	28,6	36,2	39,6	44,8	57,6	67,6	84,6	106,6	131,6	–
Октан	28,9	37,4	40,9	45,6	58,4	70,4	87,4	110,4	139,4	178,4
Нонан	–	38,2	41,7	46,4	59,2	73,7	89,2	113,2	142,2	195,2

Зависимость  $\Delta G_{и}$  от свободного объема для алканов (рис. 1.3.4) выражается формулой:

$$\Delta G_{и} = n \cdot 1,85 \left( \frac{1}{V_C} \right)^{0,5}$$

Для молекул, имеющих постоянный дипольный момент, в соответствии с формулой Кeesома, межмолекулярное взаимодействие должно быть функцией как температуры, так и межмолекулярного расстояния.

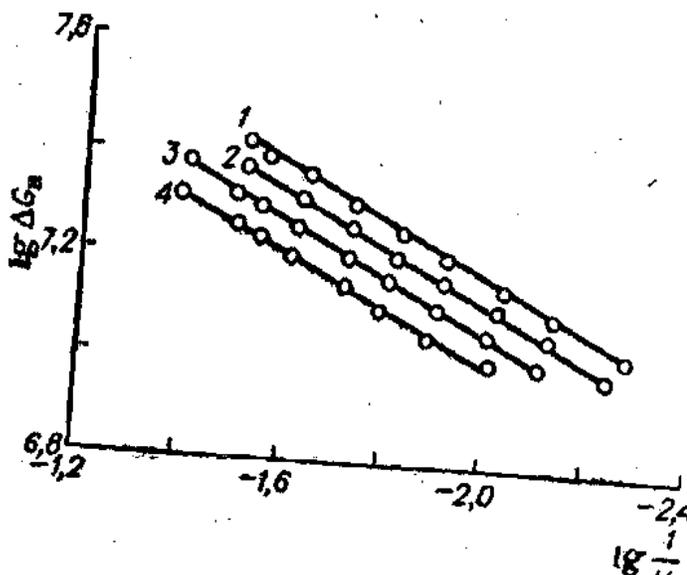


Рис. 1.3.4. Зависимость  $\Delta G'_{и}$  в воде от свободного объема молекулы для алканов: 1 –  $C_9H_{20}$ ; 2 –  $C_8H_{18}$ ; 3 –  $C_7H_{16}$ ; 4 –  $C_6H_{14}$ .

Основной вывод из изложенных источников в вопросе использования поверхностно – активных веществ для улучшения текучести (вязкости) высокопарафинистых нефтей состоит в том что нет практически никакой информации. Есть только смоделированные системы: растворимость органических веществ в себе побочных, т.е. подтверждается известный вывод подобно растворяется в подобном.

Знание закономерностей адсорбции и поверхностной активности помогает глубже понять свойства реальных и практически важных систем: эмульсий, пен, суспензий, микрокансул, биомембран и т.д.

Строение молекул ПАВ – полярная группа («голова») и неполярная («хвост») – облегчает исследование их свойств: такие соединения рядом аддитивных свойств, которые наиболее просто интерпретируются и поддаются теоретическому расчету. При адсорбции ПАВ необходимо знать, как взаимодействуют с различными фазами отдельные функциональные группы молекул, причем аддитивность свойств в этом случае играет особо важную роль.

Такие процессы явлений распределения как испарение (система жидкость – пар), дистилляция (система раствор – пар), растворение (система конденсированная фаза – жидкость) и экстракция (распределение компонента между двумя жидкими фазами), весьма важны для изучения свойств поверхностно – активных веществ.

Для восполнения этого продела в данной работе будет рассмотрена возможность улучшения текучести высокопарафинистых и высоковязких нефтей с использованием поверхностно – активных вещества на основе побочного продукта отечественной нефтепереработки и проведено его сравнение с известным эталоном, синтезированным в государственной Академии нефти и газа им. Губкина (Москва).

#### **1.4. ПАВ для системы нефть – вода для повышения нефтедачи пластов**

Исходя из обзора литературы по использованию поверхностно – активных веществ для улучшения вязкости высокопарафинистых, и соответственно, высоковязких нефтей сведений нет. Есть только информация по повышению нефте одачи пластов при использовании ПАВ.

По данным Интернета [12] есть краткая информация, что важное значение приобретает определение условий, при которых обеспечивается достижение той или иной композиционной системой сверх низкого межфазного натяжения.

В США с целью правильного выбора ПАВ разработана концепция эквивалентных алкановых углеводородных чисел (ЭАУЧ). Согласно этой концепции, разработанной, как указывается, на основании более 100 тыс. измерений, каждой нефти должно быть приписано свое ЭАУЧ, т.е. ее поведение при измерении межфазного натяжения может быть точно смоделировано чистым нормальным углеводородом, длина углеводородной цепи которого и есть ЭАУЧ для данной нефти. ЭАУЧ нефти в свою очередь рассчитывается по результатам измерения межфазного натяжения смесей данной нефти с чистыми углеводородами, для которых ЭАУЧ известно, на границе с раствором хорошо изученного ПАВ, взятого в качестве стандарта при строго заданных условиях. Таким образом, если ЭАУЧ данной нефти известно, то при подборе ПАВ можно ограничиться результатами измерений межфазного натяжения их на границе с углеводородом, моделирующим нефть.

Отмечается, что при подборе ПАВ располагают гомологическим рядом образцов ПАВ, внутри которого имеется продукт, наиболее подходящий для данной системы нефть – вода.

Приведем несколько изобретений с использованием микроорганизмов, относящихся к снижению вязкости нефти в условиях низкотемпературных

месторождений на основе нефтewытесняющей композиции, содержащей аммиачную селитру, поверхностно-активное вещество - ПАВ, карбамид и воду, где в композицию добавляют водный экстракт уробактерий.

Технический результат - повышение эффективности нефтеотдачи высоковязкой нефти в условиях нефтяной залежи высоковязкой нефти с низкой пластовой температурой ( $+10\div+50^{\circ}\text{C}$ ), снижение затрат при исключении паротеплового воздействия.

Это изобретение и несколько других, которые будут приведены ниже, относится к нефтедобывающей промышленности, а именно к составам для снижения вязкости нефти для повышения нефтеотдачи в условиях низкотемпературного нефтяного пласта с применением уреазной группы микроорганизмов.

В настоящее время добыча вязкой нефти осуществляется на месторождениях при помощи площадной закачки пара в пласт или пароциклическое воздействие, при этом в пласт под давлением закачивается пар при температуре  $300 - 350^{\circ}\text{C}$ , что экономически затратно, поскольку связано с установкой паротепловых генераторов.

Известен состав для повышения нефтеотдачи только на поздней стадии разработки с применением микроорганизмов [16]. Состав для повышения нефтеотдачи пластов в качестве источника микроорганизмов содержит активный ил, в качестве питательных веществ, стимулирующих рост и активность микробных клеток – кубовые остатки производства синтетического глицерина, дополнительно содержит полидиметилдиаллиламмоний хлорид. Указанный состав обладает биохимической активностью с выделением метана и  $\text{CO}_2$ , что способствует снижению вязкости нефти и повышению нефтеотдачи пластов.

Известен способ добычи высоковязкой нефти, включающий введение в пласт вытесняющего агента и разжижающего состава [17]. В качестве

разжижающего состава используют углеводородокисляющие бактерии с питательными солями в водном растворе. Закачку разжижающего состава производят циклически.

Известен микробиологический способ увеличения нефтеотдачи пластов с применением штамма бактерий *Erwinia species* с высокой деструктивной активностью при контакте с углеводородами нефти, растительным сырьем и отходами животноводства [18]. Недостатком предлагаемого способа является сложный и дорогостоящий процесс селекционирования и накопления биомассы для технологического процесса. Штамм в большей степени селекционирован для разложения органических субстратов в растительном сырье и отходах животноводства. В процессе биодеструкции углеводородов нефти данным штаммом, выделение газообразных продуктов незначительно.

Известен способ повышения нефтеотдачи при введении в пласт популяции аэробных бактерий [19]. Вода, закачиваемая в пласт содержит кислород и питательные вещества. Микроорганизмы адаптируются и размножаются, используя нефть в качестве основного источника углерода, растворенный в воде кислород – в качестве основного источника кислорода. При биоокислении углеводородов нефти образуются продукты метаболизма, способствующие десорбции нефти с пористой породы пласта. Данный способ технологичен в условиях залежи легкой нефти.

Известен микробиологический способ повышения извлечения углеводородного сырья с помощью введения биопрепарата, содержащие микроорганизмы, активно утилизирующие нефть с образованием продуктов метаболизма, способствующих вытеснению нефти [20]. Данный способ эффективен в течение короткого времени. Его применение также рассчитано для месторождений легкой нефти.

Известен ферментативный способ снижения вязкости нефти [21] (тяжелых нефтей и битумов) с применением биокатализатора, включающего

микроорганизмы *Rhodococcus rhodochrous* ATCC No.53968 и их энзимы. Спектр действия биотехнологии, основанной на использовании одного штамма, ограничен.

Из выше приведенного обзора международных патентов – России, Великобритании, США и др. Следует, что рекомендуемые способы разжижения вязкости высоковязких нефтей пригодны только для случаев увеличения нефтеотдачи пластов и могут использоваться при добыче нефти из скважин.

### **1.5. Снижение вязкости и температуры застывания парафинистых нефтей при добыче и транспорте нефти различными реагентами**

Пропускная способность и экономическая эффективность нефтепровода зависят от свойств перекачиваемой по нему нефти [22]. Основным препятствием для обеспечения необходимой скорости перекачивания является вязкость. Снижение вязкости перекачиваемой нефти уменьшает гидравлическое сопротивление трубопроводной сети, что уменьшает энергозатраты на перекачку. В районах добычи нефти с низкой температурой окружающей среды вязкость перекачиваемой жидкости достигает таких значений, что энергозатраты на перекачку значительно повышают стоимость добываемой нефти, а в некоторых случаях делают ее перекачку практически невозможной. Для увеличения эффективности процесса транспортировки вязкие и высоковязкие нефти подвергают предварительной обработке. Известно множество способов обработки нефти с целью уменьшения ее вязкости [23]. Все известные способы можно разделить на несколько групп:

1. Термический нагрев.
2. Создание эмульсии нефти в воде при помощи веществ-эмульгаторов.
3. Воздействие на жидкость различными видами электромагнитного излучения и их комбинациями.

4. Обработка нефти с помощью ультразвуковых колебаний высокой интенсивности.

Одним из основных способов снижения вязкости нефти является ее термический нагрев [24]. Нагрев осуществляется с помощью:

- котлов выделяющих тепло при сжигании угля, природного газа или нефти, отбираемой из этого же нефтепровода;
- отвод теплоты выделяемой при работе насосов при перекачке нефти на нефтеперекачивающих станциях;
- электрический обогрев нефтепровода.

Процесс термообработки заключается в нагреве нефти до температуры, при которой растворяются содержащиеся в ней твердые парафиновые углеводороды, и охлаждении с заданной скоростью в определенных условиях (в движении или покое).

Для парафинистых нефтей существует оптимальная температура подогрева, при которой эффект термообработки наибольший. Эта температура всегда выше температуры плавления парафинов, находящихся в нефти. С ростом температуры нагрева температура застывания сначала увеличивается, затем уменьшается, становясь минимальной при определенной температуре термообработки.

На свойства термообработанных нефтей большое влияние оказывают условия охлаждения нефти [25]. Размер, число и форма кристаллов парафинов зависят от соотношения двух скоростей: скорости возникновения центров кристаллизации парафиновых углеводородов и скорости роста уже выделившихся кристаллов. Если скорость возникновения центров кристаллизации выше скорости роста кристаллов, то получается система с большим числом мелких кристаллов, в противном случае в системе образуются крупные кристаллы и прочность такой структуры значительно меньше мелкокристаллической. Для высокопарафинистой нефти

оптимальный темп охлаждения в статических условиях составляет 10–20°С/ч [26]. При этой скорости создается благоприятное соотношение скорости возникновения центров кристаллизации и скорости роста образовавшихся кристаллов парафина, и большая часть парафина идет на построение небольшого числа крупных кристаллов, образующих рыхлые скопления. В результате достигается значительный эффект улучшения свойств текучести нефти.

Следующим методом снижения вязкости является добавление химических реагентов (депрессорных присадок) [27–32]. Депрессорные присадки к нефтям и тяжелым нефтепродуктам — это нефтерастворимые синтетические полимерные продукты, которые при введении в небольших количествах в нефть с повышенным содержанием парафина способны изменять ее вязкость и напряжение сдвига [33]. Введение присадки существенно изменяет процесс кристаллизации в парафинистых нефтях [34]. Снижение прочности и увеличение пластичности нефти с депрессором следует объяснить образованием комплексов из молекул присадки и парафина, создающих пространственное препятствие формированию контактов кристаллического геля и уменьшающих их упорядоченность. В этом случае образуются смешанные кристаллы депрессор-парафин, что мешает объединению частиц в пространственную сетку.

Необходимая концентрация депрессора в нефти зависит от цели и конкретных условий применения [35]. Так, для успешной перекачки нефти по магистральному трубопроводу в нее достаточно ввести присадку с массовой концентрацией 0,1 – 0,2 %. В случае транспорта смеси высокозастывающей нефти с маловязкими эта концентрация может быть снижена. Разработка и применение новых, более эффективных и дешевых присадок может в значительной степени способствовать техническому прогрессу

трубопроводного транспорта высокопарафинистых нефтей и тяжелых нефтепродуктов.

Отличительная особенность высокочастотного электромагнитного воздействия от других тепловых методов - возникновение в толще залежи объемных источников тепла. Вследствие диэлектрических потерь в среде энергия электромагнитных волн преобразуется в тепловую энергию, в результате происходит повышение температуры и уменьшение вязкости жидкости в пласте [36].

Широкий класс жидкостей обнаруживают свойство менять свою вязкость под действием внешней нагрузки, обнаруживая при этом вязкоупругие свойства, так называемые неньютоновские жидкости [37]. В таких жидкостях, как правило, вязкость среды уменьшается с ростом прикладываемых напряжений – среда скользит вдоль твердой поверхности. Этот эффект оказывается полезным для снижения вязкости нефти при ее перекачке по трубопроводу. Дело в том, что в условиях севера нефть быстро застывает и приобретает желеобразную структуру. При этом нефть ведет себя как упругое тело – деформируется пропорционально приложенному напряжению. Перепад давления, создаваемый перекачивающим насосом расходуется на статическую деформацию застывшей нефти. В таких условиях становится невозможным использование стандартной перекачки – насосы не могут справиться с загустевшей нефтью, поскольку сильно возрастают вязкие потери при движении желеобразной массы по трубе. Этот способ, в отличие от применяемых в настоящее время, различных видов разогрева трубопровода, намного экономичнее и существенно менее трудоемок. В самом деле, воздействие акустическими колебаниями на трубопровод в одной точке с незначительной мощностью позволяет практически мгновенно существенно уменьшить вязкость в тонком, прилегающем к стенкам трубопровода, слое желеобразной нефти на десятках и сотнях метров его

длины вследствие высокой скорости распространения акустических колебаний по трубопроводу [38]. По существу, происходит разжижение тонкого пристеночного слоя под действием ультразвука.

Предложен реагент для снижения вязкости тяжелой нефти [39] этот продукт представляет собой новый тип эмульсионного разжижителя тяжелой нефти. Введение данного реагента на стадии формирования водо – нефтяной эмульсии снижает вязкость системы. Особенно эффективно использование данного продукта для нефтяного сырья, вязкость которого измеряется десятками Пас и снижается под действием реагента на 90 %. Рекомендации к применению: продукт отлично адаптирован к использованию при нормальных или пониженных температурах. Он может применяться в качестве понизителя вязкости, депрессанта, добавки при термических способах добычи и пр. Перед применением готовится 1 – 2% – ный водный раствор реагента, который в дальнейшем дозируется в нефть. Оптимальное соотношение между нефтью и раствором реагента – 7:3. Оптимальная добавка реагента определяется по результатам плотного теста. Реагент нагнетается непосредственно в скважину или в трубопровод дозировочным насосом.

Упаковка и хранение: поставляется в металлических бочках массой нетто 200 кг, хранить в сухом, прохладном, затемненном, проветриваемом помещении. Гарантийный срок хранения – 1 год.

Показатели	Требуемые значения
Внешний вид	Жидкость желтого или светло – желтого цвета
Растворимость	Растворима в воде
Показатель	рН
1% – ного	водного
раствора	6 – 8

Регуляторы вязкости нефти Пралът – 16 предназначены для снижения вязкости и температуры застывания высокопарафинистых нефтей [40]. Реагенты используются для снижения вязкости и температуры застывания при добыче и транспорте нефти. Помимо основного назначения регуляторы вязкости эффективно предотвращают образование парафиноотложений на поверхности нефтепромыслового оборудования, трубопроводов и бойлеров для перевозки высоковязких нефтей. При использовании в качестве присадки при трубопроводном транспорте регулятор вязкости снижает рабочее и пусковое давление нефтепроводов, а также энергозатраты на перекачку нефти.

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Гелеобразная жидкость от бесцветной до желтой окраски
Плотность при 30°C, кг/м <sup>3</sup> , не менее	852
Вязкость кинематическая при 50°C, мм <sup>2</sup> /с, не более	45
Температура застывания, °C, не выше	25

Вязкость нефти значительно снижается с увеличением температуры, особенно в интервале 30 – 80С [41]. С повышением температуры вязкость нефти уменьшается более интенсивно, чем вязкость воды, что также положительно влияет на повышение нефтеизвлечения. Снижение вязкости нефти при ее нагреве приводит к увеличению коэффициента подвижности нефти, что существенно влияет на коэффициент охвата пласта вытесняющим агентом как по толщине пласта, так и по площади [42]. Нефть – неидеальная система. С точки зрения химии углеводороды и гетероатомные соединения взаимодействуют друг с другом, за счет физического, Ван – дер – Ваальсов – ского взаимодействия – кулоновское, диполь – дипольное, ориентационное, индукционное, дисперсионное. С точки зрения математики все наблюдаемые макропараметры нефтяных систем нельзя рассчитывать по принципу

аддитивности. Параметр вязкость наиболее тесно отражает эти взаимодействия и коррелирует со степенью их проявления [43].

Вязкость (абсолютная, динамическая) характеризует силу трения (внутреннего сопротивления), возникающую между двумя смежными слоями внутри жидкости или газа на единицу поверхности при их взаимном перемещении. Снижение вязкости нефти методом гидродинамической кавитации.

Важнейшей составляющей сырьевой базы нефтяной отрасли не только России, но и ряда других нефтедобывающих стран мира являются запасы тяжелых и битумных нефтей [44]. По оценкам специалистов, их мировой суммарный объем оценивается в 810 млрд. тонн, что почти в пять раз превышает объем остаточных извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости, составляющий лишь 162,3 млрд. тонн [45].

Высокий ресурсный потенциал данного вида углеводородного сырья обуславливает тот факт, что его разработке нефтяные компании уделяют все большее внимание. К настоящему времени среднегодовой суммарный объем производства таких нефтей в мире приближается к 500 млн. тонн, а накопленная добыча превышает 14 млрд. тонн [46].

В связи с этим совершенствование технологий добычи тяжелых нефтей приобретает всё большую актуальность. По мнению отечественных и зарубежных специалистов, наиболее перспективными методами воздействия на нефть являются воздействие физическими полями (магнитными, ультразвуковыми, вибрационными и др.), которые приводят к разрушению структур нефтяных ассоциатов и тем самым снижают вязкость нефти [47–50].

Использование упругих механических колебаний в нефтехимической технологии является весьма перспективным. Во многих случаях оно обеспечивает исключительно высокую интенсивность технологического процесса, недостижимую с помощью остальных методов. Анализ

исследований по применению ультразвука для интенсификации различных технологических процессов показывает перспективность этого метода.

К категории наиболее действенных приёмов, улучшающих реологические свойства вязких нефтей и нефтепродуктов, следует отнести комплексные методы воздействия, например совмещение введения растворителя или реагента и кавитационной обработки нефти, что позволит увеличить получаемый эффект от каждого способа отдельно [51].

Рекомендованы режимные параметры работы установки, позволяющие дополнительно снизить вязкость нефти на 20%.

Для нефтей с высоким содержанием парафиновых углеводородов и асфальтеновых компонентов (более 25%), пониженным содержанием смол рекомендовано комплексное воздействие ксилола и кавитационной обработки.

Для нефтей со средним содержанием парафиновых углеводородов и асфальтеновых компонентов (до 20%), пониженным содержанием смол рекомендовано комплексное воздействие бутилацетата и кавитационной обработки.

Реагент Глейд – антитурбулентная, депрессорная присадка (снижение динамической вязкости и температуры застывания) нефти [9]. Эффективно снижает давление при транспортировке парафинистых нефтей на 40 – 50%. Депрессорные свойства присадки обеспечивают устойчивое снижение температуры застывания на 15 – 30°C. Реагент обладает высоким диспергирующим эффектом. Реагент «Глейд» имеет модификацию, разработанную специально для использования при добыче и транспорте нефти с высоким содержанием смол. Рабочая концентрация от 50 до 350 г/тн. Продукт сертифицирован, имеет допуск в технологические процессы добычи и транспорта нефти. Безопасен для нефтепромыслового оборудования.

## ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методы исследования

Были использованы классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, находить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность [51–56].

#### Кислотность топлива

Определяли спиртовым КОН согласно ГОСТу. Кислотность титруемого образца выражали в мг. КОН на 100 мл и вычисляли по формуле:

$$K = \frac{V * T * 100K}{50}$$

где, V – объем 0,05 н раствора КОН, установленное титрованием, в мл;

T – титр 0,05 н раствора КОН, выраженный в мг; 100 – коэффициент для выражения кислотности в 100 мл фракции.

#### Температура застывания

Температура, при которой продукты в стандартных условиях теряют подвижность, называется температурой застывания. Нефть, из-за многокомпонентности состава, не имеет столь четкой точки температуры застывания, как для температуры кристаллизации индивидуальных веществ. Температура застывания изменяется в довольно широких пределах: от –62 до +35°C.

На температуру застывания нефть и ее продуктов существенное значение оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно n-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, и соответственно с утяжелением фракций (бензиновая → дизельная → масляная → достаточная) повышается его температура

застывания. С позиций физико–химической механики дисперсных систем температура застывания продукта определяется как переход из свободнодисперсного в связанно дисперсное (твердое) состояние. На формирование и устойчивость надмолекулярных структур в фракциях топлив при низких температурах можно влиять веществами, называемыми депрессаторами. К природным депрессаторам относятся смолисто-асфальтеновые вещества.

В химмотологии температуру, при которой в образце невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы (твердые углеводороды), называют температурой начала кристаллизации.

Температуру застывания рекомендуется определять только после термообработки для исключения «тепловой предыстории» пробы и выявления зависимости ее от химического состава. При определении температуры застывания предварительную термообработку продукта проводят при 50°C. Эта температура соответствует в среднем температуре плавления твердых углеводородов (парафина), выделенных из различных исходных топлив. Таким образом, проводя термообработку, мы приводим исходные пробы топливных дисперсных систем в одинаково стабильное состояние.

Сущность метода заключается в предварительной термообработке пробы анализируемого топлива с последующим охлаждением до температуры, при которой проба теряет подвижность.

Обезвоженную пробу топлива или ее фракции наливают в сухую чистую стеклянную пробирку высотой  $160 \pm 10$  мм и внутренним диаметром  $20 \pm 1$  мм до кольцевой метки (на расстоянии 30 мм от дна пробирки) так, чтобы она не растекалась по стенкам пробирки. Затем в пробирку с помощью пригнанной корковой пробки вставляют соответствующий термометр (но

предполагаемой температуре застывания). При этом термометр должен проходить по оси (середине) пробирки, а его резервуар – находиться на расстоянии 8 – 10 мм от дна пробирки. Неподвижность термометру придает вторая корковая пробка, надетая примерно на середину нижней части термометра.

Пробирку с анализируемой пробой и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ , пока проба не примет эту температуру. Затем пробирку вынимают из бани, вытирают насухо и вставляют с помощью корковой пробки в пробирку-муфту, высотой  $130 \pm 10$  мм и внутренним диаметром  $40 \pm 2$  мм. Если температура застывания анализируемого вещества ниже  $0^\circ\text{C}$ , то в пробирку-муфту предварительно наливают 0,5-1,0 мл серной кислоты, олеума или другого осушителя. Осушитель в пробирке-муфте необходим для поглощения влаги воздуха и предупреждения появления на стенках росы при охлаждении. Собранный прибор закрепляют в штативе в вертикальном положении. Когда анализируемая проба охладится до  $35 \pm 5^\circ\text{C}$ , прибор опускают в охлаждающую смесь. В качестве охлаждающей смеси применяют этанол с твердым диоксидом углерода или другие реагенты, обеспечивающие необходимую температуру. Температура охлаждающей смеси должна быть на  $5^\circ\text{C}$  ниже предполагаемой температуры застывания пробы. Температуру охлаждающе смеси поддерживают с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Когда анализируемая проба примет предполагаемую температуру застывания, прибор наклоняют под углом  $45^\circ$  и выдерживают в таком положении, не вынимая охлаждающей смеси, в течение 1 мин. Затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за смещением мениска анализируемой пробы. Если мениск сместится, то пробирку с пробой отсоединяют от пробирки – муфты, снова нагревают на водяной бане до  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ . Новое определение проводят при температуре на

4°C ниже предыдущей. Исследование продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск жидкости не перестанет смещаться. Затем пробирку с продуктом отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ . Новое определение проводят при температуре 4°C выше предыдущей. Анализ продолжают до тех пор, при некоторой температуре мениск пробы перестанет смещаться.

Установив границу температуры застывания анализируемой пробы с точностью до 4°C, определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания. Исследование продолжают до тех пор, пока мениск не перестанет смещаться. Зафиксированная при этом температура и есть температура застывания анализируемой пробы. При повторном (проверочном) испытании при температуре на 2°C выше установленной температуры застывания мениск нефти (нефтепродукта) должен смещаться.

Для определения температуры застывания нефти или ее продуктов проводят два параллельных испытания. Среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний принимают за температуру застывания анализируемого продукта. Расхождения между результатами не должны превышать 2°C.

#### **Определение содержания воды по методу Дина и Старка**

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах. В нашей стране определение воды проводят по этому методу.

*Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы*

*Колбонагреватель или электроплитка;*

*Приемник-ловушка;*

*Обратный холодильник;*

*Колба круглодонная вместимостью 0,5 л;*

*Мерный цилиндр на 1 л;*

*Бензин марки БР – 1;*

*Кипелки (кусочек пемзы, фарфора, стеклянных капиллярных трубок).*

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин - растворитель для резиновой промышленности марки БР-1, выкипающей при 80 – 120°С и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие продукты предварительно нагревают до 40 – 50°С. Из перемешанной пробы берут навеску 100 г в чистую сухую. Предварительно взвешенную стеклянную колбу 1, затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора (рис. 2.1.1).

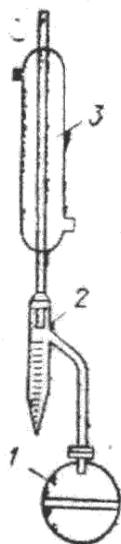


Рис. 2.1.1. Прибор Дина и Старка: 1 – колба; 2 – приемник – ловушка; 3 – холодильник.

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника – ловушки 2, а к верхней части приемника–ловушки на шлифе присоединяют

холодильник 3. Приемник – ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

**Проведение анализа.** Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2 – 4 капли в секунд. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их стаскивают в приемник – ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20 – 30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике – ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды  $X$ , %, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{100 * V}{G}$$

где  $V$  – объем воды, собравшейся в приемнике – ловушке мл;  $G$  – навеска нефти или нефтепродукта, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника – ловушки.

## Определение механических примесей весовым методом

### Реактивы, лабораторная посуда, материалы

Бензол или бензин марки Б – 70 или БР–1 Этиловый спирт–ректификат

Смесь этилового спирта и этилового эфира в соотношении 4:1 (по объему.)

Стаканчик с крышкой

Стакан высокий с носиком

Воронка стеклянная

Палочка стеклянная с оплавленным концом

Промывалка с резиновой грушей

Бумажные фильтры беззольные

Бумажный фильтр предварительно высушивают в стаканчике до постоянной массы при 105 – 110°С.

Навеску берут с погрешностью до 0,05 г и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем. Горячий раствор навески фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на 3/4 высоты фильтра. Раствор наливают на фильтр по стеклянной палочке с оплавленным концом. Стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

После окончания фильтрования фильтр промывают горячим раствором при помощи промывалки до тех пор, пока на нем не останется следов топлива, а фильтрат не будет совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр переносят в стаканчик, в котором сушился чистый фильтр, и сушат в течение 1 ч в термостате при 105 – 110°С. После этого стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Операцию повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле:

$$M = [(m_1 - m_2) / m_3] \cdot 100,$$

где,  $m_1$  – масса стаканчика с фильтром после фильтрования, г;  $m_2$  – масса стаканчика с чистым фильтром, г;  $m_3$  – масса навески продукта, г.

Содержание механических примесей вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если механических примесей содержится не более 0,005%, то это рассматривается как их отсутствие.

### **Метод испытания на медной пластинке**

Настоящий стандарт распространяется на метод определения воздействия на медную пластинку содержащихся в нефти активных сернистых соединений или свободной серы, заключающийся в фиксировании изменения цвета медной пластинки, погруженной в исследуемое вещество.

#### ***Подготовка к испытанию***

1. Пластинки из электролитной меди обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала № 180 до чистоты поверхности V8; новые пластинки предварительно обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала № 150.

После шлифовки пластинки промывают в фарфоровой чашке спиртом и эфиром и просушивают на фильтровальной бумаге.

Не допускается касание руками больших поверхностей пластинок.

#### ***Проведение испытания***

2. Испытуемое вещество наливают в пробирку до высоты около 60 мм и опускают в него щипцами свежее очищенную пластинку.

Предварительная фильтрация образца через бумажный фильтр не допускается.

3. Пробирку с пластинкой, предварительно закрыв корковой пробкой, помещают в водяную баню, где выдерживают при температуре  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Уровень воды в бане должен быть выше уровня образца в пробирке.

4. По истечении срока испытания пластинку извлекают из пробирки и промывают в фарфоровой чашке подогретым ацетоном или спирто – бензольной смесью.

5. Для каждого образца проводится два испытания.

#### ***Уст ановление показаний***

6. Образец считается не выдержавшим испытание в том случае, если хотя бы при одном испытании пластинка покрылась черными, темно – коричневыми или серо – стальными налетами и пятнами.

При всех других изменениях или отсутствии изменений цвета пластинки продукт считается выдержавшим испытание.

### **Методы определения плотности**

Плотность измеряется массой тела, заключенной в единице его объема, и в системе единиц см, г, сек, имеет размерность  $\text{г/см}^3$ . Удельный вес представляет собой отношение веса тела к весу воды в том же объеме и является отвлеченным числом, не имеющим размерности. Так как, в системе единиц см, г, сек за единицу массы принимается масса  $1 \text{ см}^3$  воды при температуре  $4^\circ\text{C}$ , то плотность, выраженная в  $\text{г/см}^3$ , будет численно равна удельному весу по отношению к воде при температуре  $4^\circ\text{C}$ .

Плотность нефтепродукта относится к нормальной температуре  $20^\circ\text{C}$  и к плотности воды при температуре  $4^\circ\text{C}$ , принятой за единицу. Эта плотность (в  $\text{г/см}^3$ ), обозначаемая  $\rho_4^{20}$ , численно равна удельному весу (представляющему собой отвлеченное число) по отношению к воде при температуре  $4^\circ\text{C}$ .

В тех случаях, когда плотность нефтепродукта, по условиям опыта, определяется не при температуре  $20^\circ\text{C}$ , а при другой температуре  $t^\circ\text{C}$ , ее

значение  $\rho_4^t$  может быть пересчитано в нормальное значение  $\rho_4^{20}$  указанным ниже способом.

Плотность нефтепродуктов определяют при заводском контроле, при сдаче приемке с целью определения количества нефтепродукта по его объему (или для обратного пересчета) и в научно-исследовательских работах.

Плотность нефти определяют ареометрами (нефтеденсиметрами), гидростатическими весами Вестфала и с помощью пикнометров.

В нашем случае так как нефть была тяжелая, высокопарафинистая и вязкая, определение проводили нефтеденсиметрами.

### **Определение плотности нефтеденсиметрами**

Применение нефтеденсиметров основано на законе Архимеда, согласно которому на тело, погруженное в жидкость, действует выталкивающая сила, направленная вертикально вверх и равная весу вытесненной жидкости в объеме погруженной части тела. Устройство нефтеденсиметров показано на рис.2.1.2. Иногда в среднюю часть нефтеденсиметра (поплавок) впаивают термометр, ртутный шарик которого одновременно является частично и грузом. За счет груза и симметричной формы нефтеденсиметр всегда находится в жидкости в вертикальном положении. Нефтеденсиметры выпускаются с ценой деления шкалы от 0,0005 до 0,005, с термометрами и без термометров.

Вес нефтеденсиметров подбирается таким образом, чтобы при погружении в испытываемые жидкости они не тонули и не всплывали бы выше той части, где нанесена градуировочная шкала плотности. Таким образом, по закону Архимеда, плавающая в жидкости, нефтеденсиметр будет погружаться на большую глубину в более легкой жидкости и на меньшую – в более тяжелой. В равновесном состоянии по верхнему краю мениска отсчитывают на шкале плотность жидкости.



Рис.2.1.2. Нефтеденсиметр

### Методика определения

В стеклянный цилиндр, диаметр которого в два и более раз больше диаметра поплавка нефтеденсиметра, осторожно по стенке или по стеклянной палочке наливают испытуемый нефтепродукт, причем в таком количестве, чтобы при погружении в него нефтеденсиметра уровень жидкости не поднялся выше края цилиндра. Чистый и сухой нефтеденсиметр берут за верхний конец и осторожно помещают в жидкость. После того как нефтеденсиметр установится и прекратятся его колебания, производят отсчет по верхнему краю мениска. Глаз наблюдателя при этом должен находиться на уровне мениска. Одновременно с этим отмечают температуру нефтепродукта. Если плотность определяют не при 20°C, а при какой-нибудь другой температуре, то полученную так называемую видимую плотность пересчитывают по формуле в  $\rho^{20}_4$ .

В очень вязкие нефтепродукты – более 200 мм<sup>2</sup>/с (более 200 сСт), при 50°C – нефтеденсиметр не погружается. Предварительное нагревание нефтепродукта выше 40°C не дает должного эффекта, так как погрешность при вычислении действительной плотности по формуле может превысить

допускаемую. Поэтому перед определением плотности очень вязкие нефтепродукты предварительно разбавляют равным объемом тракторного или осветительного керосина. Плотность разбавителя должна быть определена тем же нефтенсиметром.

Принимая, что плотности испытуемого вязкого продукта  $\rho_1$  и разбавителя  $\rho_2$  подчиняются правилу аддитивности, т.е. плотность смеси  $\rho_3$  равна среднему арифметическому из плотности  $\rho_1$  и  $\rho_2$   $\rho_3 = (\rho_1 + \rho_2) / 2$ , находим  $\rho_1$  по формуле:

$$\rho_1 = 2 \rho_3 - \rho_2$$

Однако следует отметить, что при значительной разнице в плотностях испытуемого нефтепродукта и разбавителя результат определения плотности получается недостаточно точным.

Определение плотности нефтенсиметром относится к экспресс – анализам, так как на его выполнение требуется всего несколько минут. Для определения необходимо иметь не менее 300мл испытуемого нефтепродукта.

### **Определение кинематической вязкости**

#### ***Приборы***

Вискозиметр стеклянный типа ВПЖТ, ВНЖТ или ВПЖ, ВНЖ

Термостат

Резиновая трубка

Водоструйный насос или резиновая груша

Секундомер

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с. При этом используют вискозиметры типов ВПЖТ-1, ВПЖТ-2, ВНЖТ (ГОСТ 10028 –

81). Допускается использование вискозиметров типов ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ – 4, ВНЖ (ГОСТ 10028 – 81). В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ – 4 и ВПЖТ – 2.

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого на отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтью (нефтепродуктом) и засасывают нефть (нефтепродукт) с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом до метки  $M_2$ , следя за тем, чтобы в нефти (нефтепродукте) не образовалось пузырьков воздуха. Вынимают вискозиметр из сосуда и быстро возвращают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на его конец резиновую трубку.

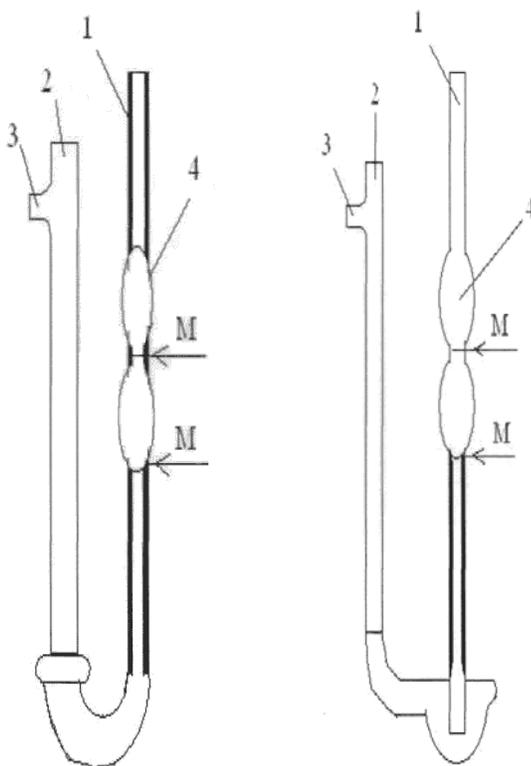


Рис.2.1.3. Вискозиметры Пинкевича а – тип ВПЖТ – 4; б – тип ВПЖТ – 2; 1,2 – колено; 3 – отводная трубка; 4 – расширение капиллярной трубки.

Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 4 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 1, примерно до  $V_3$  высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки  $M_1$  до  $M_2$  (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2%, кинематическую вязкость  $\nu$ , мм/с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C\tau,$$

где,  $C$  – постоянная вискозиметра, мм/с;  $\tau$  – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

Допускаемые расхождения последних определений кинетической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений:

Температура измерения, С: 60 – 30; 30 – 15; 15 – 150

Допускаемое расхождение, %: +2,5; +1,5; +1,2.

## **II.2. Объекты исследования**

1. Высокопарафинистая и высоковязкая нефть Мингбулакского месторождения.

2. Мылонафт (смесь натриевых солей карбоновых (нафтеновых) кислот и свободных нафтеновых кислот) побочный продукт переработки нефтей, который является поверхностно – активным веществом анионноактивного характера и обладает гидрофобным и гидрофильными участками в составе молекул.

3. Гомологический ряд парафиновых углеводородов.

4. Дизельное топливо, в качестве растворителя

## ГЛАВА III. ХАРАКТЕРИСТИКА МИНГБУЛАКСКОЙ НЕФТИ И ЕЁ ПАРАФИНОВ

### 3.1. Физико-химическая характеристика высокопарафинистой и высоковязкой нефти

Месторождение нефти Мингбулак находится в Наманганской области и относится к Ферганско – Андижанскому нефтяному складу и вытянуто с юго–запада на северо–восток. В таблице 3.1.1. приведены физико – химические свойства и групповой состав Мингбулакской нефти.

#### Физико – химические свойства и групповой состав Мингбулакской нефти

Таблица 3.1.1.

№	Показатели	Результаты
1	Плотность, при 20°С кг/м <sup>3</sup>	875
2	Вязкость кинематическая, при 20°С, сСт при 50°С, сСт	0,9 3,9
3	Кислотность, мг КОН на 100 мл	2,16
4	Коксуемость, % масс.	1,01
5	Содержание серы, % масс.	0,25
6	Содержание хлористых солей, мг/л	825
7	Содержание воды, % масс.	2,2
8	Температура застывания с термообработкой, °С без термообработкой, °С	+27 +25
9	Групповой состав, % масс. карбены и карбоиды асфальтены смолы парафин температура плавления парафина	0,1 9,47 9,36 14,58 54,8
10	°С Фракционный состав АРН – 29 температура начала перегонки, °С Н.к. до 100°С перегоняется, % масс. до 120°С перегоняется, % масс.	68 0,8 2,4

до 150°С перегоняется, % масс.	6,4
до 160°С перегоняется, % масс.	8,8
до 180°С перегоняется, % масс.	15,0
до 200°С перегоняется, % масс.	19,0
до 220°С перегоняется, % масс.	26,0
до 240°С перегоняется, % масс.	31,0
до 260°С перегоняется, % масс.	36,0
до 280°С перегоняется, % масс.	42,0
до 300°С перегоняется, % масс.	48,0
до 320°С перегоняется, % масс.	53,0
до 340°С перегоняется, % масс.	58,0
до 350°С перегоняется, % масс.	60,0
до 360°С перегоняется, % масс.	64,0

Как видно из представленных данных исследования, Мингбулакская нефть является высокопарафинистой – содержание парафинов 14,58% масс., температура застывания самой нефти с термообработкой +27°С, без термообработки +25°С. Нефть сравнительно тяжелая – плотность её 875 кг/м<sup>3</sup>, малосернистая, содержание серы – 0,25% масс., смолистая – 9,36% масс. смол. Некислая, кислотность 2,16 мг КОН/100 мл, содержание хлористых солей – 825 мг/л, воды 2,2% масс.

Выход бензиновой фракции до 180°С – 15%, светлых фракций до 300°С – 42% масс.

Элементарный состав нефти (% масс.):

H – 14,54; C – 84,93; N – 0,64.

Мингбулакская нефть относится к парафино–нафтеново–ароматическому типу, но с большим содержанием парафиновых углеводородов.

На рис.3.1.1. приведен график разгонки нефти и изменение показателя преломления и плотности фракции.

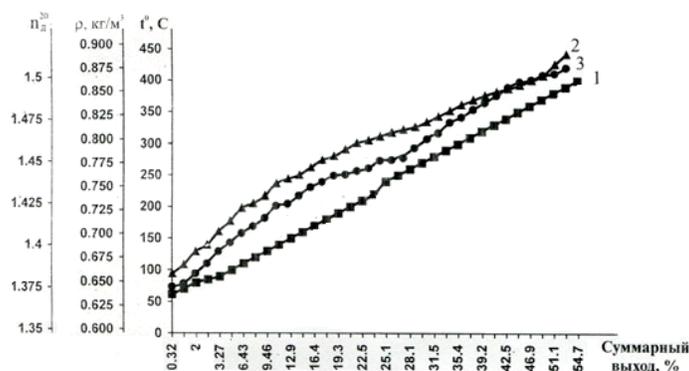


Рис.3.1.1. График разгонки Мингбулакской нефти  
1 – температура разгонки; 2 – плотность; 3 – показатель преломления

Как видно из приведенных данных, плотность фракции изменилась от 658 до 875 кг/м<sup>3</sup>,  $P_{Д}^{20}$  от 1,3750 до 1,5060, выход бензина до 180°С составляет до 20%, а светлых фракции 38%.

Большое число максимумов и их высокое значение на кривой изменения показателей преломления свидетельствуют о значительном содержании парафиновых углеводородов. Причем, в соответствии с температурами кипения фракций первый пик соответствует, по видимому, в основном гексану и бензолу, далее идет пологий участок, который соответствует изомерам в основном парафиновых, ароматических и нафтеновых углеводородов. Это возможно н – октан, н – нонан, этилбензол и т.д.

Дальнейший подъем на кривой с 11 до 24 г на оси абсциссы (предел выкипания бензиновой фракции – 180°С) отвечает, видимо, более высокомолекулярным соединением.

### 3.2. Влияние количества парафинов на вязкость нефти и их характеристика

Физические свойства нефтей, а также их качественная характеристика зависят от преобладания в них отдельных углеводородов или их различных групп. Нефти с преобладанием сложных углеводородов (тяжелые нефти) содержат меньшее количество бензиновых и масляных фракций, содержание

в нефти большого количества смолистых и парафиновых соединений делает ее вязкой и малоподвижной, что требует применения особых мероприятий для извлечения ее на поверхность и последующей транспортировки.

В зависимости от состава или некоторых свойств, нефти классифицируются на классы, типы, группы, подгруппы и виды. Это облегчает сортировку нефтей по качеству при сборе, транспортировке, а также при ее переработке.

По содержанию парафина нефти делается на три вида – малопарафинистые – с содержанием парафина до 1,5%, парафинистые – с содержанием парафина от 1,5 до 6,0% и высокопарафинистые – с содержанием парафина свыше 6% Мингбулак. Иногда встречается нефти с очень большим содержанием парафина (мангышлакские нефти Казахстана содержат до 28 – 30% парафина).

Кроме того, нефти подразделяют по основным качественным показателям – содержанию светлых бензиновых, керосиновых и масляных фракций.

Фракционный состав нефтей определяют путем лабораторной разгонки, которая основана на том, что каждый углеводород, входящий в ее состав, имеет свою определенную точку кипения. Легкие углеводороды имеют низкие точки кипения. Например, у пентана ( $C_5H_{12}$ ) точка кипения равна  $36^{\circ}C$ , у гексана ( $C_6H_{14}$ ) –  $69^{\circ}C$ . У тяжелых углеводородов точки кипения более высокие и доходят до  $350^{\circ}C$ . Поэтому при подогревании нефти выкипают и испаряются сначала ее более легкие фракции, с повышением температуры начинают кипеть и испаряться более тяжелые углеводороды.

Если пары нефти, подогретой до определенной температуры, собрать и охладить, то они снова превратятся в жидкость, представляющую собой группу углеводородов, выкипающих из нефти в данном интервале температур. Таким образом, в зависимости от температуры подогрева нефти

из нее сначала испаряются самые легкие – бензиновые фракции, затем более тяжелые – керосиновые, затем солярные и т.д.

Процентное содержание в нефти отдельных фракций, выкипающих в определенных температурных интервалах, характеризует фракционный состав нефти. Обычно в лабораторных условиях разгонку нефти производят в интервалах температур до 100, 150, 230, 250, 300 и 350°C.

Простейшая переработка нефти основана на том же принципе: это и лабораторная разгонка. Это прямая перегонка нефти с выявлением из нее в условиях атмосферного давления и нагрева до 300 – 350°C различных удельных фракций.

Нефть не должна иметь соприкосновения с наружным воздухом.

Одним из основных свойств нефти является плотность и вязкость.

Плотностью называется физическая величина, определяемая массой вещества в единице объема. Отношение плотности двух веществ называется относительной плотностью. Для жидкостей и твердых веществ она определяется по отношению к плотности воды при 4°C, а для газов – по отношению к плотности воздуха при 0°C и давлении 0,1 МПа. Относительная плотность нефти и нефтепродуктов обычно определяется при 20°C и обозначается как  $\rho_{15}^{15}$ .

Плотность зависит от температуры. На рис.3.2.1. приведены температурные зависимости плотности алканов – углеводородов, определяющих удельную массу и эксплуатационные свойства нефтепродуктов, получаемых из нефти.

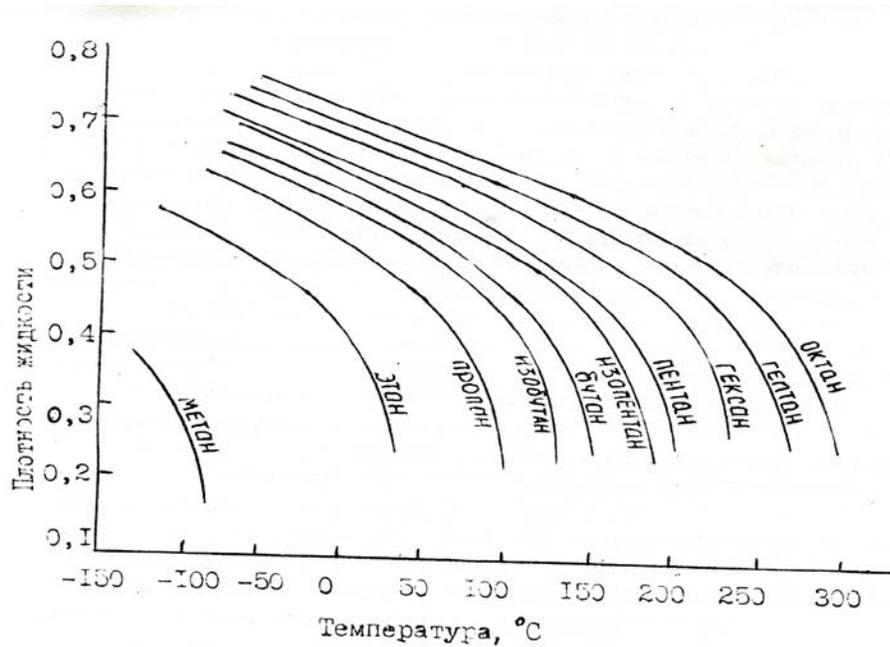


Рис.3.2.1. Зависимость плотности алканов от температуры

Плотность нефтей и нефтепродуктов можно определить по формуле:

$$\rho_{t_2} = \rho_{t_1} - a (t_2 - t_1)$$

где  $\rho_{t_2}$  и  $\rho_{t_1}$  — плотности при температурах  $t_2$  и  $t_1$  ( $t_2 > t_1$ ),  $a$  — средняя температурная поправка.

Вязкость, как и плотность — важной физико — химический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектировании разработки нефтяных месторождений, выбора способа транспорта и схемы переработки нефти, в химмотологии.

Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость. Динамическая вязкость  $\eta$  — это отношение действующего касательного напряжения к градиенту скорости при заданной температуре. Единица измерения динамической вязкости паскаль — секунда Па·с, на практике используют обычно мПа·с. Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

В основе определения динамической вязкости путем измерения времени истечения жидкости через капиллярные трубки лежит формула Пуазейля:

$$\Pi = \pi \cdot P \cdot r^2 \cdot \tau \cdot 8V \cdot L$$

где  $P$  – давление, при котором происходит истечение жидкости из капилляра;  $V$  – объем жидкости, протекающей через капилляр,  $\tau$  – время истечения жидкости в объеме;  $L$  – длина капилляра;  $r$  – радиус капилляра.

Для определения динамической вязкости требуется источник постоянного давления (постоянно приложенного напряжения) на жидкость. Это условие предопределяет дополнительные технические трудности, сложность воспроизведения и трудоемкость анализа.

Кинематическая вязкость  $V$  – это отношение динамической вязкости жидкости к плотности при той же температуре:

$$V = \eta/\rho$$

Единица кинематической вязкости  $\text{м}^2/\text{с}$ , на практике используют обычно  $\text{мм}^2/\text{с}$ . Согласно унифицированной программе исследования для нефтей, определяют кинематическую (или динамическую) вязкость при температурах от 0 до 50°C (через 10°C). Для маловязких нефтей определение начинают с – 20°C. Для керосиновых дистиллятов определяют кинематическую вязкость при 20 и – 40°C. Для дизельных – при 20°C. Для масляных – при 40 – 50 и 100°C. Для остатков, выкипающих выше 350°C, определяют условную вязкость при 50, 80 и 100°C.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно – температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее пологой кривой вязкости обладают алифатические углеводороды. Наибольшей вязкостью и наиболее крутой кривой вязкости – ароматические (особенно би- и полициклические) углеводороды.

Важные эксплуатационным показателем в химмотологии топлив и масел является прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для

газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости. Например, количества бензина с вязкостью  $0,65 \text{ мм}^2/\text{с}$ , поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина вязкостью  $10 \text{ мм}^2/\text{с}$  – 95 г. В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вязкости. Так, топлива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при  $20^\circ\text{C}$  в пределах  $1,5 - 6,0 \text{ мм}^2/\text{с}$ .

Нефти подразделяют на три класса по динамической вязкости в пластовых условиях: с малой (менее  $5 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ ), повышенной ( $5 - 30 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ ) и высокой (более  $30 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ ) вязкостью. Нефти с вязкостью до  $30 - 50 \text{ мПа} \cdot \text{с}$  эффективно добываются традиционными методами (естественный режим, обычное заводнение). Для добычи высоковязких нефтей необходимо использование тепловых, физико – химических и других методов воздействия на нефтяной пласт (например, закачки пара внутрислоевого горения, закачки серной кислоты). Верхний предел вязкости высоковязкой нефти  $10000 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ . IX Мировой нефтяной конгресс (1984 г.) рекомендовал по этому значению вязкости разделять углеводородное сырье на нефти и природные битумы.

Так как в данной работе будет уделено внимание высокопарафинистой нефти, кратко остановимся на парафинистых высокомолекулярных углеводородах.

**Твердые парафиновые углеводороды.** Гексадекан  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  плавится при  $18,1^\circ\text{C}$ . По мере увеличения молекулярной массы углеводородов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  – нормального строения, их температуры кипения и плавления плавно увеличиваются (табл. 3.2.1 и 3.2.2.).

### Физические свойства твердых парафиновых углеводородов

Таблица 3.2.1.

Углеводороды	Формула	Температура °С		Углеводороды	Формула	Температура °С	
		кипе- ния	плав- ления			кипе- ния	плав- ления
Гексадекан (цетан)	$C_{16}H_{34}$	287	18,1	Триакоктан	$C_{30}H_{62}$	446,4	65,8
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	303	21,7	Генттриакоктан	$C_{31}H_{64}$	455,0	67,9
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	317,5	28,1	Дотриакоктан	$C_{32}H_{66}$	463,0	69,7
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	331,7	32,0	Тритриакоктан	$C_{33}H_{68}$	471,0	71,4
Эйкокан	$C_{20}H_{42}$	345,3	36,7	Тетратриа- коктан	$C_{34}H_{70}$	478,0	73,1
Генэйкокан	$C_{21}H_{44}$	355,1	40,5	Пентатриа- коктан	$C_{35}H_{72}$	486,0	74,7
Докован	$C_{22}H_{46}$	367,0	44,4	Гексатриа- коктан	$C_{36}H_{74}$	493,0	76,2
Трикозан	$C_{23}H_{48}$	373,3	47,6	Гептатриа- коктан	$C_{37}H_{76}$	500,0	77,7
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	389,2	50,9	Октатриа- коктан	$C_{38}H_{78}$	513,0	79,0
Пентоказан	$C_{25}H_{52}$	399,7	53,7	Нанатриа- коктан	$C_{39}H_{80}$	52,0	80,3
Гексакозан	$C_{26}H_{54}$	409,7	56,4	Тетракоктан	$C_{40}H_{82}$	–	81,5
Гептакозан	$C_{27}H_{56}$	419,7	59,0	Пентакоктан	$C_{50}H_{102}$	–	93,0
Октакозан	$C_{28}H_{58}$	428,7	61,4	Гексакоктан	$C_{60}H_{122}$	–	98,5
Нонакозан	$C_{29}H_{60}$	437,7	63,7	Гептакоктан	$C_{70}H_{142}$	–	105,0

Разветвление молекул, особенно при перемещении боковой цепи к центру, а также при увеличении числа заместителей и удлинении боковой цепи, значительно снижает температуру плавления изомеров по сравнению с углеводородом нормального строения. Это видно из следующих примеров в (табл. 3.2.1. и 3.2.2.).

$C_{20}H_{42}$	$T_{пл}, ^\circ C$	$C_{26}H_{54}$	$T_{пл}, ^\circ C$
Эйкозан	36,7	Гексакозан	56,4
2–метилнонадекан	18,3	13 – метилпентакозан	29,0
9,10–диметилоктадекан	5,5	11 – амилгенэйкозан	9,1
$C_{43}H_{88}$		$T_{пл}, ^\circ C$	
Тритетракопан		85	
22 – метилдотетракопан		66,5	

Твердые парафины присутствуют во всех нефтях, но чаще в небольших количествах (от десятых долей до 5%). В типично парафинистых нефтях их содержание повышается до 7 – 12%. Таковы, например, нефти: грозненская парафинистая, горагорская (Грозный), бориславская (Западная Украина). Исключительно высокой по содержанию парафина является нефть месторождения Озек – Саут в Грозненской области. В автоловом дистиллате этой нефти 30% парафина, а в самой нефти – от 18 до 26,6%.

Парафины в нефтях находятся в растворенном, либо во взвешенном кристаллическом состоянии. При перекачке мазута в масляные фракции попадают парафины, имеющие состав от  $C_{17}$  до  $C_{35}$ . В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды  $C_{36}$  –  $C_{53}$ . Все углеводороды нормального строения до  $C_{36}$  найдены в различных нефтях. Так, Карпитер с помощью вакуумной перегонки и перекристаллизации выделил из Бирманской нефти углеводороды  $C_{21}$  –  $C_{34}$ . Яценко и Черножуков, комбинируя селективное комплексообразование с мочевиной, с хроматографией на угле, выделили и идентифицировали в битковской и долинской нефтях Украины все углеводороды от  $C_{16}$  до  $C_{35}$ . Исследования твердых углеводородов, выделенных из масляных фракций различных нефтей, показали, что в них преобладают углеводороды ряда:  $C_nH_{2n+2}$  нормального и малоразветвленного строения [57].

Академик Наметкин и Нифонтова, нитруя по методу Коновалова,

грозненский парафин, получили до 65% вторичных нитропроизводных, что и указывает на нормальное строение основной массы исследованных углеводородов. В дальнейшем, Вознесенская и Жердева тщательно изучили 11 фракций твердых парафинов из туймазинской нефти с т. пл. 70°C. Эти фракции характеризовались по микрокристаллической структуре, физическим константам и по результатам нитрования. Авторы показали, что исследованные твердые углеводороды относятся к ряду  $C_nH_{2n+2}$  (от  $C_{23}$  до  $C_{36}$ ) [57].

На рис.3.2.2. приведены температурные кривые вязкости различных российских нефтей: самотлорской, осинской, арланской, ножлевской, и казахстанской узеньской нефти. Они по этим показателям располагаются в следующий ряд:

Ножлевская > узеньская > арланская > осинская > самотлорская

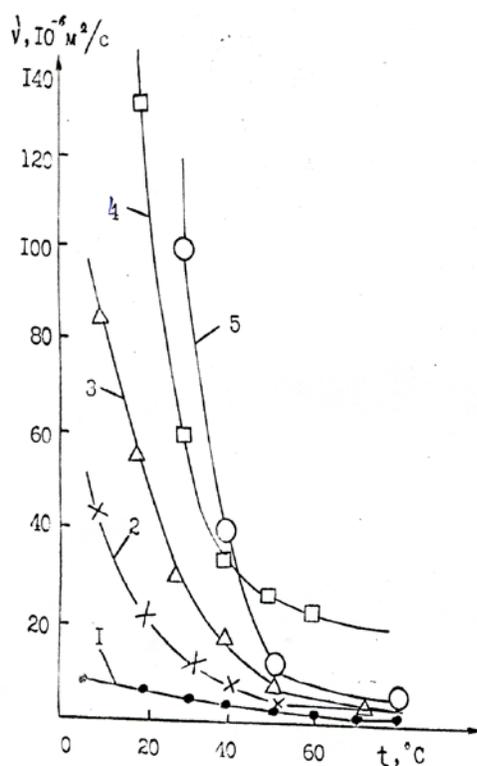


Рис.3.2.2. Температурные кривые вязкости нефтей: 1. Самотлорской; 2. Осинской; 3. Арланской; 4. Ножлевской; 5. Узеньской.

Следовательно, высокая вязкость нефти обусловлена высоким содержанием в ней парафиновых углеводородов. Характеристика физико – химических свойств н – парафиновых углеводородов приведена в табл. 3.2.2.

Таблица 3.2.2.

№	Название	Эмпир. формула	М, Масса	Состояние	$d_{20}^n$	$n_D^{20}$	$t_{кип}$ 760 мм.рт. ст.	$t_{крист}$
1	н-гексан	$C_6H_{14}$	86	Ж	065937	1,37486	68,740	-95,320
2	н-гептан	$C_7H_{16}$	100	Ж	068376	1,38764	98,428	-90,605
3	н-октан	$C_8H_{18}$	114	Ж	070252	1,39743	125,665	-56,798
4	н-нонан	$C_9H_{20}$	128	Ж	071763	1,40542	150,798	-53,535
5	н-декан	$C_{10}H_{22}$	142	Ж	073005	1,41189	174,123	-29,673
6	н-ундекан	$C_{11}H_{24}$	156	Ж	074024	1,41725	195,890	-25,590
7	н-додекан	$C_{12}H_{26}$	170	Ж	074876	1,42152	216,278	-9,595
8	н-тридекан	$C_{13}H_{28}$	184	Ж	075622	1,42560	235,434	-5,383
9	н-тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	198	Ж	076275	1,42892	253,515	5,863
10	н-пентадекан	$C_{15}H_{32}$	212	Ж	076830	1,43188	270,614	9,930
11	н-гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226	Ж	077344	1,43250	286,793	18,155
12	н-гептадекан	$C_{17}H_{36}$	240	Тв	077802	1,43662	302,7	21,980
13	н-октадекан	$C_{18}H_{38}$	256	Тв	$d_{4/30}0773$	$n_D^{30}1,4$	317,4	28,180
14	н-нонадекан	$C_{19}H_{40}$	268	Тв	$d_{4/40}0772$	$n_D^{40}1,4$	331	31,82
15	н-эйкозан	$C_{20}H_{42}$	282	Тв	$d_{4/40}0775$	$n_D^{40}1,4$	345	36,4
16	н-генейкозан	$C_{21}H_{44}$	296	Тв	$d_{4/70}0758$	$n_D^{70}1,4$	358,4	40,2
17	н-доказан	$C_{22}H_{46}$	310	Тв	$d_{4/50}0774$	–	370	44,0
18	н-трикозан	$C_{23}H_{48}$	324	Тв	$d_{4/70}0764$	$n_D^{70}1,4$	382	47,5
19	н-тетракозан	$C_{24}H_{50}$	338	Тв	$d_{4/70}0766$	$n_D^{70}1,4$	394	50,6
20	н-пентакозан	$C_{25}H_{52}$	352	Тв	$d_{4/70}0769$	–	405	53,5
21	н-гесакозан	$C_{26}H_{54}$	366	Тв	$d_{4/70}0771$	$n_D^{70}1,4$	416	56,3
22	н-гептакозан	$C_{27}H_{56}$	380	Тв	$d_{4/70}0773$	–	427	58,9
23	н-октакозан	$C_{28}H_{58}$	394	Тв	$d_{4/62}0779$	$n_D^{62}1,4$	437	61,3

Вместе с тем, сейчас уже не подлежит сомнению, что наряду с углеводородами  $C_nH_{2n+2}$ , в нефтях имеются твердые, способные к кристаллизации органические вещества с циклической структурой. Однако эти углеводороды, главным образом, входят в состав не парафинов, а

церезинов. Церезином называется смесь более высокомолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяются либо из остаточных нефтепродуктов, либо из горючего минерала озокерита. Озокерит (земляной воск, горный воск) представляет собой минерал, образованный пористой породой, пропитанной смесью твердых углеводородов с небольшими количествами высококипящих жидких углеводородов и смол. Месторождения озокерита редки.

**Реологические свойства нефти.** В отличие от индивидуальных жидкостей, вязкостные, точнее, реологические свойства нефтей следует рассматривать как свойства коллоидно – дисперсных систем, склонных при определенных условиях к образованию объемных структур с четко выраженной тиксотропией [58]. Вязкостные характеристики нефтей зависят от некоторых факторов: количественного содержания высокоплавких парафиновых и асфальто – смолистых веществ и их состояния в нефти, наличия растворенного газа и полярных поверхностно – активных компонентов и т.д. Основные факторы, приводящие к резкому изменению реологических свойств нефтей, это температура и давление (для газированных нефтей), содержание, дисперсный состав и агрегативная устойчивость глобул воды для обводненных эмульсионных нефтей.

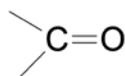
## ГЛАВА IV. УЛУЧШЕНИЕ ТЕКУЧЕСТИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ МИНГБУЛАКСКОЙ НЕФТИ

### 4.1. Подбор поверхностно–активного вещества для улучшения вязкости Мингбулакской нефти

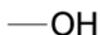
В настоящей работе в качестве поверхностно – активного вещества для улучшения вязкости нефти рассматривается мылонафт – натриевая соль нафтеновых кислот, как имеющий в молекуле как гидрофильный, так и гидрофобный участок, следовательно являющийся анионоактивным ПАВ [59].

Как известно, при классификации свойств веществ необходимо рассматривать как физические, так и химические свойства.

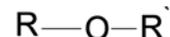
Нафтеновые кислоты относятся к кислородсодержащим веществам и к карбоновым кислотам [57,60]. Кислород в нефти, соответственно и в нефтепродуктах встречается в следующих функциональных группах и соединениях: карбонильная группа (в основном кетоны), простые эфиры, сложные эфиры, фенолы, спирты, кислоты, смолисто – асфальтеновые вещества.



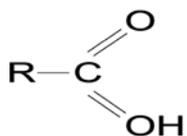
карбонильные соединения  
(в основном кетоны)



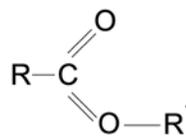
фенолы, спирты



простые эфиры

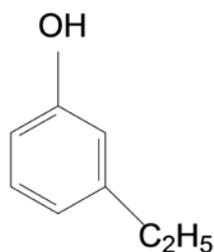


кислоты

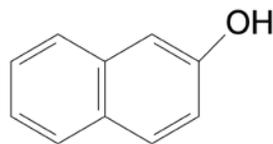
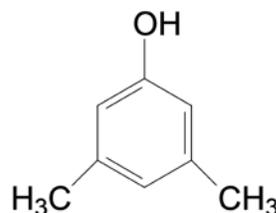
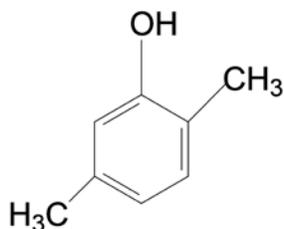


сложные эфиры

Подавляющее количество кислорода содержится в нефти в фенолах (особенно много фенолов в смолистых нефтях), нафтеновых и алифатических кислотах.



мета – этилфен

 $\beta$  – нафтенол

Ксиленолы

Алифатические кислоты представлены в нефтях кислотами нормального и изомерного строения, в том числе изопреноидного. Как отмечено в [61], в составе кислородсодержащих соединений нефти и нефтепродуктов имеются кроме нафтеновых и жирных кислот, фенолы, а также другие кислородсодержащие соединения, как спирты, кетоны, альдегиды, простые и сложные эфиры и т.д.

#### 4.2. Улучшение вязкости высокопарафинистой нефти путем добавки ПАВ

Исходя из анализа литературных и собственных экспериментальных данных в качестве разжижителя высокопарафинистой и высоковязкой нефти с целью улучшения ее низкотемпературных свойств взят мылонафт.

Мылонафт – технический продукт, состоящий в основном из смеси натриевых солей нафтеновых кислот. Мылонафт является побочным продуктом нефтепереработки: из щелочных отходов щелочной промывки дистиллятов, очищенных серной кислотой и обработкой соответствующих дистиллятов нефти (керосинового, солярового) раствором щелочи (едкого натра): при этом основная часть нафтеновых кислот переходит в натриевые

соли по следующей реакции:



Полученный раствор натриевых солей нафтеновых кислот и частично не вступившие в реакцию нафтеновые кислоты концентрируют упариванием, после чего высаливают с NaCl.

Мылонафт используют в качестве эмульгатора в различных областях экономики.

В настоящей работе мылонафт использован в качестве депрессорной присадки для улучшения вязкости высокопарафинистой нефти и имел следующие физико – химические показатели: Мылонафт имел мазеобразную консистенцию, коричневого цвета, раствор мылонафта обладает поверхностно – активными свойствами – поверхностное натяжение 0,5% – ных растворов 36,9 г/см<sup>2</sup>, смачивающая способность по краевому углу смачивания COS – 0,7623, хорошей эмульгирующей способностью и устойчивостью к элементам жесткости воды.

В таблице 4.2.1. приводятся результаты исследования мылонафта.

#### Физико – химическая характеристика мылонафта

Таблица 4.2.1.

Наименование	Значения показателей
Содержание нафтеновых кислот, % масс.	67
Содержание неомыляемых веществ (масла), % масс.	15
Кислотное число, мг КОН на 1 г нафтеновых кислот	190
Содержания минеральных солей, % масс.	1,0
В том числе хлоридов	0,3

Предварительно проверялась растворимость мылонафта в органических растворителях. Наилучший результат был получен при его растворении в дизельном топливе.

Мылонафт в количестве 0,5% вносился в небольшое количество

дизельного топлива для растворения, затем – в Мингбулакскую нефть.

После тщательного перемешивания мешалкой смесь охлаждалось до комнатной температуры 20°C, и определялась ее температура застывания. При этом, температура застывания была равна 14°C, т.е. введение мылонафта снижало температуру застывания нефти – депрессия температуры застывания составляла 6°C.

Следовательно, мылонафт как поверхностно – активное вещество возможно использовать в качестве разжижителя (депрессаторной присадки) для улучшения текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей, в частности, для нефти Мингбулакского месторождения.

#### **4.3. Механизм улучшения текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей**

Как известно, состав нефтей сложен и разнообразен. Основные классы соединений в составе нефти нафтеновые, ароматические и парафиновые углеводороды. Причем, последние играют большую роль в составе новых нефтей, т.к. их количество велико. Это связано с тем, что нефти добывают на больших глубинах. Наличие большого количества парафиновых углеводородов обуславливает их высокую температуру застывания, что отрицательно влияет на их транспортировку и переработку.

В связи с этим актуальной задачей нефтепереработки является разработка разжижителей (депрессантов), желательна на базе отечественного сырья.

Анализ литературных источников показал, что депрессантов для высокопарафинистых и высоковязких нефтей практически нет. Нам известна единственная присадка ДПН – 1250, разработанная Государственной Академией нефти и газа, предложенная для улучшения реологических свойств (г. Москва) таких нефтей.

В Казахстане [24,25,37] как один из способов улучшения реологических

свойств нефтей и нефтесмесей были выявлены природные депрессанты на основе изучения физико – химических характеристик, компонентного и группового состава низкотемпературных нефтей. Суть разработки заключалась в смешении высокопарафинистых нефтей с низкопарафинистыми. Было установлено, что низкозастывающие нефти, используемые как разбавители высоковязких нефтей значительно снижают вязкость и температуру застывания и это облегчает транспортировку, что дает возможность перекачки таких нефтей в летнее время без подогрева и получения качественных нефтепродуктов.

В настоящей работе в качестве улучшения текучести высокопарафинистых и, соответственно, высоковязких нефтей предлагается депрессант на основе отечественного побочного продукта нефтепереработки – мылонафта, являющегося поверхностно – активным веществом.

Непременным условием проявления депрессорной активности присадки является перевод тугоплавких парафиновых углеводородов высокопарафинистой нефти из твердого состояния в жидкое. При этом образуется новая дисперсная нефтяная система, которая застывает при более низких температурах.

При введении мылонафта в жидкой фазе высокопарафинистой нефти образуются «дырки» в растворителе (нефти) с разрушением решетки кристаллического каркаса, образованного тугоплавкими парафинами и это приводит к улучшению текучести, т.е. понижению вязкости высокопарафинистых и высоковязких нефтей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ)

1. На основе анализа отечественных и зарубежных литературных источников и данных Интернета составлен литературный обзор по теме диссертации. Установлено, что практически нет работ, рекомендующих поверхностно – активные вещества для улучшения текучести высокопарафинистых и высоковязких нефтей, каковыми являются новые нефти.

2. В качестве объектов исследования была выбрана высоковязкая и высокопарафинистая новая нефть Мингбулакского месторождения, а в качестве депрессатора – мылонафт, побочный продукт переработки нефтей, который является поверхностно – активным веществом анионно – активного характера и обладает гидрофобным и гидрофильными участками.

Установлено в составе мылонафта наличие натриевых солей карбоновых (нафтенных) кислот с примесью самих кислот.

3. Согласно принятым Государственным стандартам определены физико – химические характеристики выбранной Мингбулакской нефти и поверхностно – активного вещества – мылонафта.

4. Нефть была высоковязкая из – за наличия высококипящих парафиновых углеводородов (содержание их было 14,58% масс.) с температурой застывания +24°C. Определены рабочие условия введения депрессора: температура, концентрация, условия подготовки смеси нефти с разжижителем. При этом, депрессия температуры застывания нефти составила 6°C.

5. Механизм улучшения текучести высоковязкой нефти при добавке поверхностно – активного вещества заключается в следующем: при попадании депрессатора в среду жидкой фазы, в данном случае нефти, он образует «дырку», разрушая при этом «твердый каркас» парафиновых углеводородов, что в конечном счете приводит к снижению температуры застывания нефти, и следовательно улучшается её текучесть.

**ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. И.А. Каримов Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана. Ташкент, Узбекистан, 2000, 48с.
2. Абрамзон А.А., Славин А.А. ЖФХ, .1970, т. 44, № 3, с. 564 – 560.
3. Абрамзон А.А. ЖПХ, 1967, т. 40, №,11, с. 2598 – 2602.
4. Славин А.А., Абрамзон А.А. Там же, 1974, т. 47, № 9, с. 1995 – 2000.
5. Френкель Д.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., «Наука», 1959. 450 с.
6. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. Пер. с англ. Под ред. А.А. Баландина М., ИЛ, 1948. 584 с.
7. Абрамзон А.А., Островский М. В. ЖПХ, 1968, т. 41, № 7, с. 1526 – 1535.
8. Ewell R. H., Eyring H. J. Chem. Phys., 1937, v. 5, № 9, p. 726 – 736.
9. Kouzmann W., Eyring H. J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 62, № 11, p. 3113 – 3125.
10. Gladden J.K., Dole M. Ibid., 1953, v. 75, № 8, p. 3900 – 3904.
11. Славин А.А. Автореф. канд. дисс.Л., ЛХФИ, 1974.
12. Славин А.А., Абрамзон А.А. ЖФХ, 1972, т. 46, № 7, с. 1823 – 1826.
13. (патент РФ №2180390)
14. (патент РФ №2180396)
15. (патент РФ №2195549)
16. (патент РФ №2103389)
17. (патент WO №9213172)
18. (патент GB №2450502)
19. (патент US №5529930)
20. Ершов М.А. Снижение вязкости нефти методам гидродинамической кавитации, М., Автореф... канд. техн. наук, 2011г., 24 с.

21. Юсупова Д. Реагент Глейд для снижения вязкости нефти, Татарстан (Россия). [www: www. xenos – kzn.ru](http://www.xenos-kzn.ru).
22. Абрамзон А.А. Поверхностно – активные вещества. Свойства и применение. Ленинградское отделение изд – во «Химия», 1975, 246 с.
23. Надиров Н.К. Нефть вчера, сегодня, завтра. Алма – Ата, Наука, 1984, 254 с.
24. Кириллова Н.Г. Нефть и природный газ. Журн. «Нефтегазовые технологии», Москва, 2002, № 4, с. 15 – 20.
25. Медеубаева Д.И. Температурная зависимость вязкости западно – Казахстанских нефтесмесей, там же, с. 199 – 206.
26. Медеубаева Д.И., Джукова А.А. О влиянии реологических свойств нефтяных смесей на их транспортировку и переработку, там же, с. 206 – 211.
27. Туманян Б.П. Регулирование фазовых переходов в процессах транспорта и первичной переработки высокозастывающего нефтяного сырья. Автореф... доктора техн. наук, М., 1993, 48 с.
28. Ахметов И.М., Байдилов Ю.Н., Рузин Л.М., Добыча тяжелых и высоковязких нефтей. М., Недра, 1985, 206 с.
29. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти, Знание, 1984, 360 с.
30. Ребиндер П.А., Влодовец И.Н. Высокомолекулярные нефтяные системы. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М., Наука, 1978, с. 61 – 73.
31. Девликамов В.В., Хайбуллин З.А., Кабиров И.М. Аномальные нефти. М., Недра, 1975, 165 с.
32. Стахина Л.Д., Савиных Ю.В. Проблемы химии нефти. Новосибирск, Наука, Сиб. отд. РАН, 1992, С. 255 – 261.

33. Гусинская С.Л. Нефти южного Узбекистана, Ташкент изд – во АНРУз ССР, 1972. 256 с.
34. Ауезов Б.А., Жумадилова Г.Т., Карабаева Б.А., Габсагтарова Г.А., Бижанов Ж.А. Природные депрессаторы на основе Казахстанских нефтей. В матер. Вторых Международных научных Надировских чтений «Научно – технологическое развитие нефтегазового комплекса», Алматы – Кызылорда, 2004, с. 194 – 199.
35. Абузова Ф.О., Алиев Р.А., Новоселов В.Ф. и др. Техника и технология транспорта и хранения нефти и газа. Учебное пособие для ВУЗов. Под редокц. Новоселова В.Ф. М., Недра, 1992, 320 с.
36. Ибрагимов Л.Х., Мищенко И.Т. Интенсификация добычи нефти. М., нефть и газ, 1996, 478 с.
37. Алтунина Л.К., Кувгигенов В.А., Булдакова Е.П. Межмолекулярные взаимодействия и электронные процессы в растворах. Новосибирск, Наука, Сиб. отд. АН СССР, 1987, с. 18 – 22.
38. Юсупова Т.Н., Петрова Л.М., Фахрубдинов Р.З. Проблемы химии нефти., 1992, 340 с.
39. Крючков В.В. Интенсификация процесса депарафинизации остаточного сырья с помощью магнитных полей. Автореф... дисс. канд. Наук., М., 1991, 23 с. Минг им. И.М. Губкина.
40. Сюняев Р.З. Исследование и регулирование межмолекулярных взаимодействий при обратимых фазовых переходах в нефтяных дисперсных системах., Автореф... дисс. канд. хим. наук, М., 1982, 24 с. МИНХ и ГП им. И.М. Губкина
41. Степанова Г.С. Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа., М., Недра, 1983, 170 с.
42. Антониади Д.Г. Научные основы разработки нефтяных месторождений термическими методами, М., Недра, 1995, 313 с.

43. Сборник трудов Межд. конф. «Проблему комплексного освоения трудно извлекаемых запасов нефти (добыча и переработка)», Казань, ИОФХ КАИ, РАН, 1994, 495 с.
44. Панченков Г.М. Теория вязкости жидкостей. М., Гостоптехиздат, 1947, 454 с.
45. Патент Франции № 2588877, 1987.
46. Непримеров Н.Н., Шарачин А.Г. Исследование скважин и разработка перспективных методов борьбы с парафином., Казань, изд – во КГУ, 1967, с. 117 – 125.
47. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М., Химия, 1976, 310 с.
48. Фукс И.Г. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. М. Знание, 1984, 61 с.
49. Петров А.А. Химия алканов, М., Наука, 1974, 243 с.
50. Тешабаев С.А., Сайдахмедов Ш.М. Совместная переработка нефти и нефтегазоконденсатного сырья Узбекистана. В матер. Межд. конф. «Актуальные проблемы переработки нефти и перспективы производства смазочных материалов в Узбекистане», Ташкент – Фергана, 1996, 57 с.
51. Ходжаев Г.Х., Дмитриев П.П., Рябова Н.Д. Нефти Узбекистана,
52. Бабалян Г.А. Физико – химические процессы в добыче нефти., М., Недра, 1974, 196 с.
53. Нефтепродукты. Методы испытаний. М., Стандартгаз, 1961, 1 и 2 том, 396 с.
54. Нефтепродукты. Методы испытаний. М., Стандартгаз, 1961, 1 и 2 том, 980 с.
55. Нефтепродукты. Методы испытаний. М., Стандартгаз, 1966, 1 и 2-ой том, 416 с.
56. Химия нефти. Практическое руководство. Ленинград. 1990, 260 с.

57. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов., М. – Л., Гостоптехиздат, 1962, 880 с.
58. Эрех В.Н. Химия нефти и газа, Л. Химия. 1966, 282с.
59. Сафиева Р.С. Физико – химия нефти, М., Химия, 1998, 448 с.
60. Абранзон А.А. Поверхно – активные вещества. Свойства и применение. Изд – во Химия, Ленинградское отд., 1975, 246 с.
61. Нарметова Г.Р., Хамидов Б.Н., Рябова Н.Д., Арипов Э.А. Очистка, идентификация и применение нафтеновых кислот. Ташкент, 1989, 144 с.
62. Каримов О.К., Ахмедов У.К. Влияние количества парафинов на вязкость нефти и их характеристика.
63. Каримов О.К., Ахмедов У.К. Подбор поверхностно – активного вещества для улучшения текучести высоковязкой нефти.

# ПРИЛОЖЕНИЕ