



ДЕПРЕССОРНАЯ ПРИСАДКА ДЛЯ ВЫСОКОЗАСТЫВАЮЩИХ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

К.И.Матиев*¹, А.Д.Ага-заде¹, М.Э.Алсафарова¹, Ф.М.Ахмедов²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²SOCAR Midstream Operations ОАО, Баку, Азербайджан

Pour-Point Depressant for Pigh Our-Point Paraffinic Oils

K.I.Matiyev*¹, A.D.Agazade¹, M.E.Alsafarova¹, F.M.Akhmedov².

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²SOCAR Midstream Operations Ltd, Baku, Azerbaijan

Abstract

A depressant has been developed to reduce the pour point of highly paraffinic oils. The pour-point depressant contains a non-ionic surfactant, a pour-point reducer and a solvent. The prepared depressants reduce the pour point and the viscosity of oils. The depressor properties of the prepared additives have been investigated for oils of production wells No. 20, 53, 266 and 444 of the OGPD named after N.Narimanov, «Azneft» PU. The paraffin content in these oils is 6.0-20.1%. The highest depressor effect value, as well as the viscosity effect, is noted for oil in well No. 266. A depressant in an amount of 0.02% and 0.04% of oil contributes to the depressant effect, 27-28 °C and 30-31 °C respectively. Viscosity effect for this oil with addition of certain additives at an amount of 0.04% of oil at 35 °C and 40 °C, makes 48.29-51.80% and 51.40-55.71% respectively. It was noted that the amount of paraffin, contained in oil, is of great significance in achieving high values both for depressor effect, and for the viscosity effect.

Keywords:

Pour-point depressant;
Oil;
High pour;
Paraffins;
Depressor effect;
Dynamic viscosity;
Viscosity effect.

© 2018 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

Рациональное использование горюче-смазочных материалов, расширение их ресурсов и улучшение качества являются одними из основных задач современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Часть извлекаемых из месторождений нефтей являются парафинистыми, то есть, содержат значительное количество алканов нормального или малоразветвленного строения. Последний тип отличается повышенной температурой застывания, что обуславливает ухудшение реологических свойств (подвижность, текучесть и др.) как самой нефти, так и продуктов ее переработки. Известно, что нефть при температуре близкой к температуре её застывания, представляет собой неньютоновскую жидкость, вязкость которой изменяется в зависимости от прилагаемого к ней усилия. Причиной этого являются высокоплавкие парафины нормального строения и асфальтеновые вещества,

легко образующие межмолекулярные связи, приводящие к появлению структуры. С другой стороны, смолы, содержащиеся в нефти, препятствуют образованию структуры и улучшают её низкотемпературные свойства. Особенностей собственного состава нефти обычно недостаточно, чтобы обеспечить её удовлетворительную текучесть при низких температурах. Данный факт негативно отражается на процессе добычи и транспортировки нефти и поэтому является предметом для исследований в целях улучшения технологичности нефтяной промышленности.

Применение химических реагентов, типа ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), депрессорных присадок, регуляторов вязкости и др., в последнее время стало оптимальным методом воздействия на реологические свойства нефтей. Ингибиторы АСПО [1] и депрессорные присадки воздействуют на асфальтены и твердые углеводороды нефти путем адгезии и сокристаллизации, препятствуют их агрегации в крупные ассоциаты и снижают тем самым температуру застывания нефтей и интенсивность выпадения

*E-mail: kazim.matiyev@socar.az

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20180300359>

дения АСПО. Регуляторы вязкости действуют схожим образом, образуют в результате адсорбции на агрегатах асфальтеновые коллоиды, благодаря чему энергия их взаимодействия существенно снижается [2].

Депрессорные присадки являются более эффективными реагентами для улучшения низкотемпературных свойств нефтей. Это вещества, за счет введения которых достигается существенное снижение температуры застывания и улучшение текучести в условиях низких температур [3,4]. Депрессорные присадки препятствуют образованию структуры, встраиваясь в неё и делая более слабыми межмолекулярные связи n-парафинов и асфальтенов. Эффективное действие присадок зависит, в первую очередь, от концентрации парафинов, а также асфальтенов, смол и обусловлено физико-химическими свойствами парафинистых нефтей. Вследствие различия структурно-механических свойств нефти, обусловленными разными физико-химическими свойствами, для каждого типа нефти необходима «своя» химическая присадка, длина цепи которой коррелирует с длиной цепи парафиновых углеводородов нефти. Другими словами, специфичность присадок обусловлена взаимодействием углеводородных цепей присадок с парафиновыми цепями.

Цель работы

Целью настоящей работы является создание новой эффективной депрессорной присадки для снижения температуры застывания и вязкостных свойств высокопарафинистых нефтей при их добыче, транспорте и хранении, а также расширение сырьевой базы и ассортимента депрессоров на основе продуктов различного углеводородного сырья.

Практическая часть

Разработана депрессорная присадка для снижения температуры застывания высокопарафи-

нистых нефтей. В состав депрессорной присадки входят неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ), компонент с депрессаторными свойствами и растворитель. В качестве неионогенного ПАВ депрессорная присадка содержит блок сополимер этилен-и пропиленоксида на основе многоатомного спирта-лапрола. Блок сополимера получают известным способом [5]. В качестве растворителя был использован легкий газойль. Для приготовления депрессорной присадки в качестве компонента с депрессаторными свойствами используют реагент Flexoil CW 288, производимый компанией «Champion Technologies».

Введение высокомолекулярного неионогенного ПАВ (лапрол 2500 или лапрол 4003-2-16 или лапрол 4202-2Б-30) снижает поверхностное натяжение на границе АСПО - растворитель, что повышает эффективность растворения и разрушения АСПО. Применяемый в качестве растворителя рафинат бензолного риформинга, проникает в АСПО и ускоряет их диспергирование. Присутствие сольватирующих компонентов в растворителе - легком газойле коксования гудрона приводит к сольватации диспергированных частиц асфальтенов и парафинов, препятствуя их слипанию.

Составы депрессорной присадки готовят перемешиванием компонентов при обычных условиях. Для приготовления присадки в легкий газойль коксования гудрона подается реагент Flexoil CW 288 и перемешивается механической мешалкой в течение часа. Затем в смеси с продолжением перемешивания подается рафинат бензолного риформинга и неионогенное ПАВ. Перемешивание смеси продолжается до образования однородной массы. Результаты приготовления составов приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 выясняется, что суммарное количество неионогенного ПАВ и реагента с депрессаторными свойствами в составе депрессорной

Таблица 1
Результаты приготовления депрессорных составов

№ состава	Flexoil CW-288	Неионогенное ПАВ			Растворитель	
		Лапрол 2500	Лапрол 4003-2-16	Лапрол 4202-2Б-30	Рафинат бензолного риформинга	Легкий газойль коксования гудрона
1	10	4	-	-	15	71
2	15	4	-	-	20	61
3	10	6	-	-	15	69
4	15	6	-	-	20	59
5	10	-	4	-	15	71
6	15	-	4	-	20	61
7	10	-	6	-	15	69
8	15	-	6	-	20	59
9	10	-	-	4	15	71
10	15	-	-	4	20	61
11	10	-	-	6	15	69
12	15	-	-	6	20	59

Таблица 2

Показатели нефтей, отобранные из эксплуатационных скважин
НГДУ имени Н.Нариманова «ПО Азнефть»

№ скважины	Парафины, %	Асфальтены, %	Смолы, %	
			силикательные	акцизные
20	19.8	2.65	5.4	17.9
53	20.1	1.53	15.7	19.44
266	6.0	0.59	10.0	16.4
444	19.8	2.65	5.4	17.9

присадки составляет 14-21%, а остальное (79-86%) растворитель.

Физико-химические показатели приготовленных составов таковы: плотность (при 20 °С) 0.926-0.938 г/см³; кинематическая вязкость (при 20 °С) 191.4-194.2 мм²/С; динамическая вязкость (при 20 °С) 177.3-182.2 мПа·с; температура застывания минус 20-25 °С.

Депрессорные свойства приготовленных присадок определены для нефтей, отобранные из эксплуатационных скважин №20, 53, 266 и 444 НГДУ имени Н.Нариманова «ПО Азнефть». Показатели этих нефтей приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, все нефти, отобранные из скважин являются высокопарафинистыми. Количество парафинов в нефтях от 6.0 до 20.1%. Кроме того, содержание смол в этих нефтях также высокое (16.4-19.44%).

Депрессорные свойства присадок на различных видах нефти испытывали по определе-

нию динамической вязкости (η) и температуры застывания (ГОСТ 20287-74). Каждый образец нефти подогревается до 60 °С, вводится в него депрессорная присадка и перемешивается при той же температуре в течение одной минуты, затем охлаждается до температуры окружающей среды. Депрессорный эффект (ΔT) рассчитывается по формуле $\Delta T = (T_{\text{заст.исх.}} - T_{\text{заст.прис}})$ [6], где $T_{\text{заст.исх.}}$ - температура застывания исходной нефти, °С; $T_{\text{заст.прис}}$ - температура застывания нефти с присадкой, °С. Концентрация присадки составляет 0.02-0.04% от массы нефти.

Результаты проведенных исследований по определению депрессорного эффекта присадок приводятся в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что наиболее высокое значение депрессорного эффекта отмечено в случае нефти скважины №266. После введения в нефть депрессора с концентрацией 0.02% эффект депрессии составляет 27-28 °С. С увели-

Таблица 3

Результаты исследований по определению депрессорного
эффекта приготовленных присадок

№ скважины	$T_{\text{заст.исх.}}$, °С	№ состава	Количество присадки в нефти, %масс.	$T_{\text{заст.прис.}}$, °С	ΔT , °С
20	+15	1	0.02	-2	17
			0.04	-8	23
53	+21	2	0.02	-2	23
			0.04	-5	26
266	+16	3	0.02	-11	27
			0.04	-14	30
444	+10	4	0.02	-3	13
			0.04	-18	28
20	+15	5	0.02	-3	18
			0.04	-9	24
53	+21	6	0.02	-4	25
			0.04	-7	28
266	+16	7	0.02	-13	29
			0.04	-16	32
444	+10	8	0.02	-4	14
			0.04	-19	29
20	+15	9	0.02	-2	17
			0.04	-7	22
53	+21	10	0.02	-2	23
			0.04	-6	27
266	+16	11	0.02	-12	28
			0.04	-15	31
444	+10	12	0.02	-2	12
			0.04	-18	28

чением концентрации присадки до 0.04% от массы нефти депрессорный эффект увеличивается не существенно и достигает значения 30-31 °С. Почти аналогичная картина наблюдается и в случае введения присадки в нефть, отобранной из скважины №53. Как видно из таблицы 3, в случае использования депрессорной присадки с концентрацией 0.02% от массы нефти депрессорный эффект обнаруживается на уровне 23 °С, а в случае применения присадки с концентрацией 0.04% эффект наблюдается на уровне 26-27 °С. Введение депрессорной присадки в нефть, которые были отобраны из скважин №20 и 444, снижает температуру застывания этих нефтей. В случае применения депрессорной присадки с концентрацией 0.02% от массы нефти значение депрессорного эффекта достигает, соответственно, 17 °С и 12-13 °С. Двукратное увеличение концентрации присадки в нефти приводит к значительному повышению значения депрессорного эффекта. Как видно из таблицы 3, эти значения равны, соответственно, 22-23 °С и 28 °С.

Из полученных результатов таблицы 3 выясняется, что депрессорный эффект нефти скважины №266, после введения в нее присадки с концентрацией 0.02% и 0.04% от нефти, по сравнению с остальными нефтями больше. Видимо, при этом существенную роль играет количество парафина, который находится в нефти. Как видно из таблицы 2, наименьшее количество парафина, по сравнению с остальными нефтями, находится именно в нефти из скважины №266.

Вязкость исходной нефти определена при температуре +35 и 40 °С. Определенные вискозиметром «Stabinger Viscometer SVM 300» значения динамической вязкости нефтей приведены в таблице 4.

Проведены исследования по определению изменения динамической вязкости нефтей с использованием 0.04% от нефти депрессорной

жины №20 в присутствии депрессорной присадки при 35 °С от значения 124.03 мПа·с снижается до 65.49-69.68 мПа·с, а при 40 °С от значения 81.61 мПа·с до 40.74-45.30 мПа·с. Эффект вязкости составляет, соответственно 43.82-47.20% и 44.49-50.08%. Присутствие депрессорной присадки в нефти скважины №53 приводит к снижению ее вязкости при 35 °С от 194.42 мПа·с до 103.45-108.49 мПа·с, при 40 °С от 64.53 мПа·с до 32.65-34.67 мПа·с, эффект вязкости составляет, соответственно 44.20-46.79% и 46.27-49.40%. В случае нефтяной пробы скважины №266, депрессорная присадка снижает ее вязкость от 21.08 мПа·с до 10.16-10.90 мПа·с при 35 °С и от 15.33 мПа·с до 6.79-7.45 мПа·с при 40 °С. В этих случаях эффект вязкости составляет, соответственно 48.29-51.80% и 51.40-55.71%. Введение депрессорной присадки в нефть, отобранной из скважины №444, снижает ее вязкость при 35 °С от 11.78 мПа·с до 6.42-6.49 мПа·с, при 40 °С от 10.08 мПа·с до 5.16-5.24 мПа·с и эффекты вязкости, соответственно равны 44.91-45.50% и 48.02-48.81%.

Из полученных результатов таблицы 5 можно прийти к выводу, что и в этих случаях наибольшее значение эффективности вязкости после введения депрессорной присадки при 35 и 40 °С наблюдаются в нефти скважины №266, по сравнению с остальными нефтями. Видимо, как и в случае депрессорного эффекта и здесь важную роль играет количество парафина, который содержится в составе АСПО в нефти. С уменьшением количества парафина в нефти эффект вязкости увеличивается.

Таким образом, разработана депрессорная присадка для снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтей, в состав которой входят неионогенное ПАВ, реагент с депрессорными свойствами и растворитель.

Депрессорные свойства приготовленных присадок исследованы в нефтях эксплуатационных скважин №20, 53, 266 и 444 НГДУ имени Н.Нариманова «ПО Азнефть». Содержание парафина в этих нефтях 6.0-20.1%.

Приготовленные депрессорные присадки способствуют снижению температуры застывания и вязкостных свойств нефтей.

Наиболее высокое значение депрессорного эффекта, а также эффекта вязкости отмечено в нефти скважины №266. Депрессорная присадка в количестве 0.02% и 0.04% от нефти способствует депрессорному эффекту, соответственно 27-28 °С и 30-31 °С. Эффект вязкости для этой нефти, определенный с добавлением присадки концентрацией 0.04% от нефти при 35 и 40 °С, соответственно равен 48.29-51.80% и 51.40-55.71%.

присадки при 35 °С и 40 °С. Результаты проведенных исследований приведены в таблице 5.

Из таблицы 5 видно, что вязкость нефти сква-

№ скважины	Динамическая вязкость исходной нефти, мПа·с	
	35 °С	40 °С
20	124.03	81.61
53	194.42	64.53
266	21.08	15.33
444	11.78	10.08

Таблица 5

Изменения динамической вязкости нефтей с использованием 0.04% от нефти депрессорной присадки при 35 и 40 °С

№ скважины	№ состава	Температура, °С	Динамическая вязкость нефти (η), мПа·с	$\Delta\eta$, %
20	1	35	69.68	43.82
		40	45.30	44.49
53	2	35	108.49	44.20
		40	34.67	46.27
266	3	35	10.90	48.29
		40	7.45	51.40
444	4	35	6.49	44.91
		40	5.24	48.02
20	5	35	67.97	45.20
		40	41.76	48.83
53	6	35	107.30	44.81
		40	33.61	47.92
266	7	35	10.65	49.49
		40	7.06	53.95
444	8	35	6.33	46.26
		40	4.97	50.69
20	9	35	65.49	47.20
		40	40.74	50.08
53	10	35	103.45	46.79
		40	32.65	49.40
266	11	35	10.16	51.80
		40	6.79	55.71
444	12	35	6.42	45.50
		40	5.16	48.81

Литература

1. К.И.Матиев, А.Д.Ага-заде, С.С.Келдибаева. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений различных месторождений //SOCAR Proceedings. -2016. -№.4. -С.64-68.
2. C.Pierri, L.Barre, A.Pina, M.Moan. Composition and heavy oil rheology //Oil & Gas Science and Technology. -2004. -№ 5. -P.489-501.
3. Т.В.Иванова, Е.В.Бешагина. Снижение вязкостно-температурных свойств парафиновой нефти //Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Новочебоксарск, 2013. -С. 200-201.
4. В.Е.Терентьев, А.М.Безгина, А.М.Данилов. Депрессорно-реологическая присадка к нефти ДМН-2005. Описание и руководство по применению. М.: ООО НПФ ДЕПРАН, 2009-2010.
5. Н.Шенфельд. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982.
6. А.З.Ахметжанов, Н.В.Габитова, Р.Г.Карамов и др. Депрессорная присадка комплексного действия и способ транспортирования парафинистосмолистых и малообводненных нефтей с ее использованием. Патент Российской Федерации № 2412233, 2011.

References

1. K.I.Matiyev, A.D.Aga-zade, S.S.Keldibayeva. Removal of asphaltene-resin-paraffin deposits of various fields //SOCAR Proceedings. -2016. -No. 4. -P.64-68.
2. C.Pierri, L.Barre, A.Pina, M.Moan. Composition and heavy oil rheology //Oil & Gas Science and Technology. -2004. -No. 5. -P.489-501.
3. T.V.Ivanova, E.V.Beshagina. Snizhenie vjzkostno-temperaturnyh svojstv parafinostoj nefti //Materialy III Vserossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem «Aktual'nye voprosy himicheskoi tehnologii i zashhity okruzhajushhej sredy». Novocheboksarsk, 2013. - S. 200-201.
4. V.E.Terent'ev, A.M.Bezgina, A.M.Danilov. Depressorno-reologicheskaja prisadka k nefti DMN-2005. Opisanie i rukovodstvo po primeneniju. M.: ООО NPF DEPRAN, 2009-2010.
5. N.Schönfeldt. Surfactants based on ethylene oxide. Moscow: Chemistry, 1982.
6. R.G.Karamov, A.Z.Akhmetzhanov, N.B.Gabitova, et al. Depressant of complex action and procedure for transporting waxy-resin and low-watered oil with usage of this depressant. Patent RU № 2412233, 2011.

Депрессорная присадка для высокозастывающих парафинистых нефтей

К.И.Матиев¹, А.Д.Ага-заде¹, М.Э.Алсафарова¹, Ф.М.Ахмедов²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²SOCAR Midstream Operations ОАО, Баку, Азербайджан

Реферат

Разработана депрессорная присадка для снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтей. В состав депрессорной присадки входят неионогенное поверхностно-активное вещество, реагент с депрессорными свойствами и растворитель. Приготовленные депрессорные присадки способствуют снижению температуры застывания и вязкостных свойств нефтей. Депрессорные свойства приготовленных присадок исследованы в нефтях, эксплуатационных скважин №20, 53, 266 и 444 НГДУ имени Н.Нариманова ПО «Азнефть». Содержание парафина в этих нефтях 6.0-20.1%. Наиболее высокое значение депрессорного эффекта, а также эффекта вязкости отмечено в нефти скважины №266. Депрессорная присадка в количестве 0.02% и 0.04% от нефти способствует депрессорному эффекту, соответственно 27-28 °С и 30-31 °С. Эффект вязкости для этой нефти, определенный с добавлением присадки концентрацией 0.04% от нефти при 35 и 40 °С, соответственно равен 48.29-51.80% и 51.40-55.71%. Отмечено, что достижению высоких значений и в случае депрессорного эффекта, также и в случае эффекта вязкости важную роль играет количество парафина, который содержится в составе нефти.

Ключевые слова: депрессорная присадка; нефть; высокозастывание; парафины; депрессорный эффект; динамическая вязкость; эффект вязкости.

Yüksək donma temperaturulu parafinli neftlər üçün depressor aşqarı

K.İ.Mətiyev¹, Ə.D.Ağa-zadə¹, M.E.Əlsəfərova¹, F.M.Əhmədov²

¹«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;

²SOCAR Midstream Operations MMC, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Yüksək parafinli neftlərin donma temperaturunu azaltmaq üçün depressor aşqarı işlənib hazırlanmışdır. Depressor aşqarın tərkibinə qeyri-ionogen səthi-aktiv maddə, depressor xassəli reagent və həlledici daxildir. Hazırlanmış depressor aşqarları neftin donma temperaturunu və özlülük xassələrini azaltma qabiliyyətinə malikdirlər. Hazırlanmış aşqarların depressor xassələri «Azneft» İB N.Nərimanov adına NQÇİ-nin 20, 53, 266 və 444 №li istismar quyularının neftlərində tədqiq olunmuşdur. Bu neftlərdə parafinin miqdarı 6.0-20.1%-dir. Ən yüksək depressor effekti, həmçinin özlülük effekti qiyməti 266 №li quyuyu neftində qeyd olunmuşdur. Depressor aşqar neftdən 0.02% və 0.04% miqdarda olduqda, müvafiq olaraq 27-28 °C və 30-31 °C depressor effektinin yaranmasına imkan yaradır. Bu neft üçün özlülük effekti neftdən 0.04% qatılıqda aşqar əlavə edilərək 35 °C və 40 °C-də təyin edilmiş və nəticələr müvafiq olaraq 48.29-51.80% və 51.40-55.71% olmuşdur. Qeyd olunmuşdur ki, həm depressor effekti, həmçinin özlülük effekti olan hallarda yüksək qiymətlərə nail olunmaq üçün neftin tərkibindəki parafinin miqdarı əsas rol oynayır.

Açar sözlər: depressor aşqarı; neft; yüksək donma; parafinlər; depressor effekti; dinamik özlülük; özlülük effekti.