

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ ТОМСКИХ НЕФТЕЙ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, Л. Е. ФИЛИПОВА, Н. В. НИКОЛАЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Подвижность нефти при низких температурах имеет огромное значение в процессах перекачки и перевозки ее в зимних условиях. Она может служить также качественной характеристикой на содержание в ней парафина.

Наиболее распространенным и принятым показателем подвижности нефтепродуктов при низких температурах является температура их застывания. В частности, в технологии нефтепереработки температура застывания является основным нормируемым в стандартах и контролируемым в производственных условиях критерием низкотемпературных свойств вырабатываемых продуктов [1].

Необходимые низкотемпературные свойства в ряде случаев достигаются соответствующим снижением температуры застывания взятого в переработку сырья.

Чтобы определить способы понижения температуры застывания нефтепродуктов и нефти, необходимо выяснить, от присутствия каких компонентов и влияния каких факторов этот параметр зависит. Вопрос этот изучен еще недостаточно. Из литературы известно, что температура застывания в значительной степени зависит от предварительной термообработки нефти [2, 3], от содержания парафина и асфальтено-смолистых веществ [4, 5, 6, 7, 8, 9], являющихся естественными депрессаторами.

Настоящая работа посвящена изучению влияния различных факторов (термообработки, состава нефти, содержания воды и солей, времени выдержки и скорости охлаждения) на низкотемпературные свойства некоторых томских нефтей.

Исследованию подвергались нефти Советского, Соболиного, Средне-Нюрольского и Полуденного месторождений.

Физико-химическая характеристика нефтей приведена в табл. 1. Определение температуры застывания проводилось по ГОСТ 1533—42.

Влияние скорости охлаждения определялось следующим образом. Пробы нефти прогревались в термостате при 50°C в течение 10 мин., а затем охлаждались при различных температурах холодильной смеси, что достигалось с помощью смешивания в различных соотношениях жидкого азота и бензина «Галоша».

При установлении зависимости температуры застывания от температуры термообработки испытываемые образцы нефти предварительно выдерживались в термостате при различных температурах, после чего определялась температура застывания.

Таблица 1

## Физико-химическая характеристика нефтей

Месторождение	Удельный вес, $d_4^{20}$	Молекулярная масса	Вязкость кинематическая, сст. при температуре, °С		Содержание, %					Вых. фракц., % об	
			20	50	ас-фальтенов	смола		парафина		до 200°С	до 300°С
						силикагелевых	сернокислотных	выход, %	т-ра пл., °С		
Советское	0,8442	193	6,33	3,54	0,55	8,99	11,4	3,27	47	33,5	56,5
Соболиное	0,8611	209	12,72	4,34	2,21	6,18	22,0	3,30	47	24,1	43,4
Полуденное	0,8498	181	6,89	3,22	1,10	3,58	18,0	4,50	48	32,8	56,4
Средне-Нюрольское	0,8257	184	6,21	3,32	0,25	7,14	20,0	6,88	47	39,4	60,2

Влияние содержания воды на температуру застывания нефтей определялось на пробах, где в обезвоженные образцы нефти добавлялась в необходимых количествах вода при энергичном взбалтывании.

Определение влияния содержания солей на температуру застывания проводилось двумя способами: в первом случае в образцы нефти (обезвоженные) вводилось необходимое количество хлористого натрия и определялась температура застывания, во втором случае вместе с добавлением соли в нефть добавлялась вода.

Определение влияния силикагелевых смол на температуру застывания нефтей исследовалось следующим образом: в качестве опытных образцов брались искусственные смеси, которые были составлены из обессмоленной нефти и силикагелевых смол, выделенных из нефти адсорбционным методом (ГОСТ 11858—66).

При определении влияния парафина на температуру застывания в исходные образцы нефти добавлялся технический парафин, затем определялась температура застывания.

Влияние времени выдержки на термообработанные при 50°С образцы нефти оценивалось путем определения температуры застывания спустя несколько суток.

Полученные данные приведены в табл. 2—5.

Таблица 2

## Влияние времени выдержки после термообработки и скорости охлаждения нефти при термообработке на температуру застывания

Наименование нефти	После термообработки при 50°С	Температура застывания, °С									
		при выдержке в течение суток					при скорости охлаждения град/мин.				
		1	2	5	6	7	1	3	5	7	9 и выше
Советская	-18	-18	-18	-15	-13	-11	-18	-18	-18	-18	-18
Соболиная	-22	-22	-22	-16	-9	-6	-22	-22	-22	-22	-22
Полуденная	-10	-10	-10	-9	-8	-7	-10	-10	-10	-10	-10
Средне-Нюрольская	-4	-4	-4	-5	-7	-8	-4	-4	-4	-4	-4

Как видно из табл. 2, скорость охлаждения в исследованных пределах практически не влияет на температуру застывания нефти, что свидетельствует, по-видимому, о малом влиянии этого фактора в данных условиях на механизмы кристаллизации парафина и структурообразовательных процессов. Указанное обстоятельство имеет определенное практическое значение, поскольку позволяет упростить и ускорить проведение анализа по определению температуры застывания.

Согласно ГОСТ 1533—42 температура охлаждающей бани должна быть на 2—4° ниже температуры застывания. Это требование вынуждает проводить предварительные эксперименты и усложняет технику термостатирования, так как термостатирование при переменной температуре в значительном интервале трудоемко.

Установленная независимость температуры застывания нефтей от скорости охлаждения позволяет работать с баней, имеющей постоянную температуру, независимо от температуры застывания испытуемой пробы. Для этих целей удобно использовать, что и делалось нами, среду жидкого азота.

Увеличение скорости охлаждения за счет понижения температуры бани также сокращает время на проведение анализа.

Таблица 3

Влияние температуры термообработки на температуру застывания нефтей

Температ. термообра- ботки, °С	Температура застывания, °С			
	нефть			
	советская	соболиная	полуденная	средне- нюрольская
20	— 6	— 4	— 6	— 8
30	— 9	— 8	— 8	— 6
40	— 13	— 15	— 9	— 5
50	— 18	— 22	— 10	— 4
60	— 26	— 28	— 18	— 1
70	— 36	— 37	— 35	— 1
80	— 29	— 31	— 30	— 2

По данным табл. 3 можно заметить, что томские нефти вполне отвечают ранее установленным зависимостям по влиянию температуры термообработки на температуру застывания. То есть для нефтей относительно богатых смолами и бедных парафинами, как Советская, Соболиная, Полуденная, предварительный прогрев ведет к понижению температуры застывания, и, наоборот, у нефтей богатых парафинами, как Средне-Нюрольская, температура застывания при термообработке повышается.

Для томских нефтей также наблюдается известная закономерность, согласно которой температура термообработки, соответствующая максимальному понижению температуры застывания, лежит в пределах 30—70°С.

Нами проведены наблюдения под микроскопом кристаллов парафина, выпавших при охлаждении советской нефти без термообработки и с термообработкой. Выяснилось, что парафин в нетермообработанной нефти имеет мелкокристаллическую структуру, а термообработанная нефть при охлаждении образует более крупные кристаллы парафина.

Таким образом, для нефтей трех исследованных месторождений наблюдается значительный эффект понижения температуры застывания при термообработке при 70°С. Этот эффект настолько значителен, что, по-видимому, следует говорить о возможном его практическом значении.

Без учета влияния времени выдержки после термообработки невозможно решить вопрос о перспективах использования эффекта термообработки в практике. Исходя из данных табл. 2, можно отметить, что эффект термообработки сохраняется в течение нескольких дней, затем температура застывания термообработанных нефтей начинает повышаться, доходя до температуры застывания исходных нефтей.

Таким образом, эффект термообработки сохраняется достаточно длительный отрезок времени, что, по-видимому, может быть использовано при транспортировке нефти по трубопроводам.

Таблица 4

## Влияние содержания солей и воды на температуру застывания нефтей

Наименование нефти	Температура застывания, °С											
	Содержание соли в обезвоженной нефти, %				Содерж. соли в необезв. нефти*, %			Содержание воды, % на обезвоженную нефть				
	0,10	0,25	0,50	1,00	0,01	0,1	1,0	0,00	0,25	0,50	1,0	2,0
Советская	-6	-2	-1	4	-1	2	5	-6	-2	0	1	3
Соболиная	-4	-3	-2	1	-3	0	3	-4	-2	-1	0	2
Полуденная	-5	-3	0	6	-4	2	4	-6	-4	-2	-1	1
Средне-нюрольская	-7	-5	0	4	-2	0	3	-8	-5	-3	-1	2

\* В необезвоженной нефти содержание воды 1,0%.

Влияние содержания воды и солей показано в табл. 4. С повышением содержания воды и солей в исследованных пределах температура застывания повышается. К сожалению, вопрос о влиянии воды и солей на температуру застывания не изучен, но можно предположить, что вода и соли также оказывают влияние на механизм кристаллизации парафина.

Таблица 5

## Влияние добавок силикагелевых смол и парафина на температуру застывания нефтей

Наименование нефти	Температура застывания, °С								
	обессмоленная нефть	нефть с добавкой смол в количестве от исходных, % вес.				нефть исходная, термообработанная	нефть с добавкой парафина, % вес. от нефти		
		25	50	75	100		1	2	3
Советская	9	5	2	-2	-5	-18	3	7	13
Соболиная	0	-1	-1	-2	-3	-22	2	9	16
Полуденная	2	0	-2	-3	-4	-10	4	6	9
Средне-нюрольская	1	0	-1	-2	-3	-4	-1	8	10

В табл. 5 показано влияние содержания смол и парафина, откуда видно, что добавление к нефти силикагелевых смол приводит к понижению температуры застывания, так как увеличивается содержание естественных депрессаторов, а увеличение содержания парафина приводит к повышению температуры застывания.

## Выводы

1. Температура застывания нефтей не зависит от скорости охлаждения, что позволяет применять в качестве охлаждающих бань вещества с более низкими температурами и проводить анализ в более короткое время.

2. Для нефтей, относительно богатых смолами, термообработка приводит к понижению температуры застывания, то есть применение термообработки имеет большую целесообразность при перевозке и перекачке нефтей при низких температурах.

3. Минимальная температура застывания достигается термообработкой при 70°С.

4. К естественным депрессаторам в нефтях можно отнести силикагелевые смолы, удаление которых приводит к повышению температуры застывания.

5. Неблагоприятно сказывается на температуре застывания присутствие воды и водорастворимых солей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Наметкин. Химия нефти. М., Изд-во АН СССР, 1955.
2. Л. Г. Гурвич. Научные основы переработки нефти. ОНТИ, 1925.
3. В. Н. Дегтярев. Труды института «Гипровостокнефть», вып. 10, 35—37, 1967.
4. В. И. Черникин. Перекачка вязких и застывающих нефтей. М., Гостоптехиздат, 1958.
5. В. М. Фокеев. Научно-технический сборник по добыче нефти. Вып. 2, 27—31, 1959.
6. В. Г. Котин и Л. Н. Стояновская. Труды Туркменского филиала ВНИИ НП, вып. 5, 8—12, 1962.
7. В. В. Усачев. Карбамидная депарафинизация. М., «Химия», 1967.
8. Л. Г. Гурвич. Научные основы переработки нефти. М., Гостоптехиздат, 1940.
9. К. С. Рамайя. Вязкость жидкостей и полимеров. Т. 2, ОНТИ, 1944.