

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНОВ

Н. В. ЮДИНА, Н. В. ПОЛЯЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Изучение процесса кристаллизации в парафинодержащих системах проводилось многими исследователями [1, 2]. Но несмотря на это связь между началом кристаллизации и застыванием в одной и той же системе мало изучена. Это объясняется сложной природой нефти, представляющей смесь углеводородов и других органических соединений различного молекулярного веса.

Нами представлены результаты таких исследований для нефтей Западной Сибири в табл. 1 и на рис. 2.

Температура застывания оценивалась по потере текучести [3], когда происходит образование дисперсной структуры, иммобилизующей

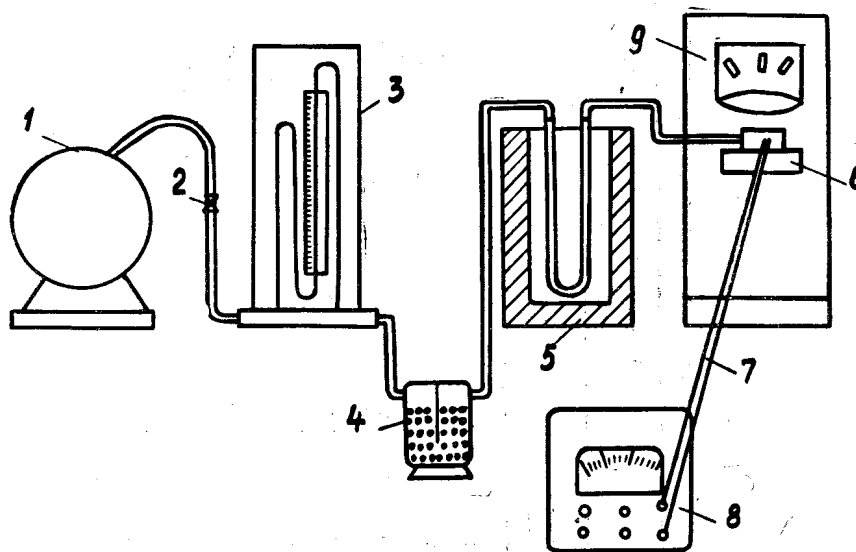


Рис. 1. Схема установки для исследования кристаллизации нефтяных парафинов. 1 — воздушная помпа; 2 — зажим; 3 — реометр; 4 — осушающая склянка; 5 — сосуд Дьюара; 6 — кювета; 7 — термопара; 8 — гальванометр; 9 — микроскоп

весь объем жидкой фазы. Температура массового выделения кристаллов парафина определялась по кривым охлаждения при одновременном наблюдении под микроскопом. Схема установки для исследования кристаллизации парафинов приведена на рис. 1.

Таблица 1

Влияние термообработки и времени выдержки на температуру застывания нефти

| Нефть | Температура застывания при температуре термообработки, °С | | | | | | | | | | Температура застывания при выдержке нефти после термообработки +70°С, сутки | | | | |
|--------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|--|--|
| | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| Никольская | -11 | -13 | -13 | -15 | -24 | -30 | -15 | -18 | -29 | -27 | -12 | -11 | -10 | | |
| Первомайская | -25 | -27 | -26 | -34 | -56 | -53 | -31 | -30 | -49 | -42 | -28 | -28 | -24 | | |
| Озерная | -14 | -12 | -14 | -16 | -24 | -54 | -38 | -30 | -29 | -23 | -20 | -19 | -15 | | |
| Шингинская | -30 | -31 | -32 | -35 | -65 | -68 | -54 | -45 | -68 | -68 | -68 | -65 | -65 | | |
| Варьеганская | -4 | -9 | -11 | -15 | -27 | -45 | -38 | -29 | -45 | -45 | -45 | -45 | -43 | | |

При охлаждении нефти парафины выделяются по определенным температурам в зависимости от молекулярного веса и строения. При этом в первую очередь выделяются углеводороды, имеющие самую высокую температуру плавления. Кристаллическая сетка образуется в момент застывания нефтей. Устойчивость этой температуры зависит от содержания того или иного количества углеводорода и структуры их кристаллов [4].

Кривые охлаждения, приведенные на рис. 2, имеют температурные остановки. Они появляются за счет выпадения твердых углеводородов, имеющих близкие температуры плавления и молекулярный вес. Следует отметить, что температурные остановки лежат несколько выше, чем температуры застывания нефтей. По-видимому, температурные остановки характеризуются серийным выпадением кристаллов парафина, что подтверждается непосредственным наблюдением их под микроскопом. А застывание нефтей обуславливается образованием коагуляционной структуры, которая охватывает всю массу нефти и лишает ее подвижности.

Немаловажное значение при исследовании кристаллизации нефтяных парафинов имеет установление влияния термообработки на температуру застывания. Полагают, что температура застывания нефти уменьшается за счет увеличения активности асфальтено-смолистых веществ при нагреве, или причиной является уменьшение сольватной оболочки кристаллов. Если в результате термообработки нефти удастся получить крупнокристаллическую структуру, неспособную образовать пространственную сетку, то она застывает при более низкой температуре [5]. Кривые охлаждения в этом случае свидетельствуют о снижении температуры выделения кристаллов.

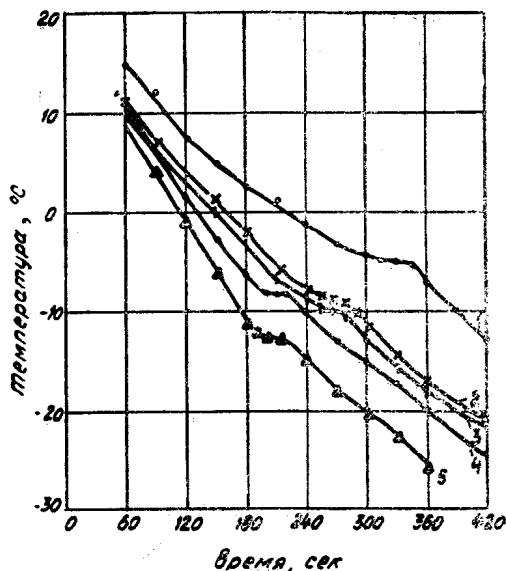


Рис. 2. Кривые охлаждения нефтей. Озерная: 1 — нетермообработанная; 2 — термообработка +50° С; 3 — термообработка +70° С. Первомайская: 1 — нетермообработанная; 2 — термообработка +50° С

Выводы

1. Показано, что температура застывания нефтей обуславливается коагуляцией кристаллической массы парафина в структурную сетку.
2. Установлен механизм застывания нефти с разделенными во времени процессами выделения кристаллов парафина и образования коагуляционной сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Александрова, А. П. Гришин, А. А. Петрова. Исследование температур начала кристаллизации и структурного застывания растворов парафина. Изв. вузов СССР, «Нефть и газ», 1971, № 6, стр. 47—51.
2. Н. И. Черножук, В. В. Вайнштейн, Б. И. Каргинин. О кристаллизации твердых парафинов нефти. ХТТ и М., 1969, № 6, стр. 15—18.
3. Б. М. Рыбак. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1962.
4. Б. У. Уразгалиев, Г. А. Белик, Ж. Е. Кошебек. Реологические свойства товарных нефтей Эмбы и Мангышлака. Тр. ин-та химии нефти и природных солей АН Каз. ССР, т. 1, 1970, стр. 3—9.
5. О. М. Альчикова, В. П. Коновалов. К проблеме снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтей. Тр. ин-та химии нефти и природных солей АН Каз. ССР, т. 3, 1971, стр. 96—99.