

УДК 621.892:622.276.72

## НЕФТЯНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ В ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЯХ И МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

© 2024 г. Н. В. Юдина<sup>1,\*</sup>, Ю. В. Лоскутова<sup>1</sup><sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия, 634055

\* E-mail: natal@ipc.tsc.ru; reoloil@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023

После доработки 26.01.2024

Принята к публикации 13.05.2024

Исследовано влияние температурного градиента на формирование нефтяных отложений, их состав и прочность. Показано, что с понижением температуры нефти и температуры поверхности в составе отложений увеличивается содержание масляной фракции и доля низкомолекулярных парафиновых углеводородов, уменьшается количество смол и асфальтенов. При формировании асфальтосмолопарафиновых отложений в нефти, не содержащей асфальтенов, с понижением температуры в них возрастает количество смол и снижается — масляной фракции. Результаты модельных экспериментов свидетельствуют, что наибольшую ингибирующую способность при формировании парафиновых отложений проявляют асфальтены в количестве 0.5–1.0 мас% за счет стерического эффекта ароматических колец, нарушающих возникновение парафиновой сети. За счет этого модельные парафиновые отложения, образованные с добавками асфальтенов, характеризуются меньшей прочностью по сравнению с образцами, полученными при добавках бензольных и спиртобензольных смол.

**Ключевые слова:** отложения; состав; парафины; асфальтены; смолы; реология

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-99; EDN: ISIZGZ

В общем объеме добываемого углеводородного сырья увеличивается доля нефтей, характеризующихся высоким содержанием парафиновых углеводородов (ПУ), смол и асфальтенов. Одной из важных проблем, вызывающих осложнения в работе скважин различных месторождений, а также нефтепромыслового оборудования и трубопроводных коммуникаций при добыче нефти, является образование в них асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО).

По мнению ряда авторов [1–4], образование отложений определяют два механизма: молекулярная диффузия и температурный градиент. В работе [5] показано, что быстрые темпы роста отложений наблюдаются, когда в нефти присутствуют взвешенные кристаллы парафина и происходит охлаждение стенки канала ниже температуры их кристаллизации. Отложения образуются на стенках трубопроводных коммуникаций за счет существования радиального температурного градиента, приводящего к появлению градиента концентрации растворенного парафина [6, 7]. С увеличением глубины залегания

нефти и времени формирования отложений в его составе увеличивается доля высокомолекулярных ПУ, ближе к поверхности возрастает содержание более низкомолекулярных гомологов [8].

Рост и прочность парафинового отложения зависят от градиента температур между температурами окружающей среды и нефтяного потока, его скорости, свойств поверхности раздела фаз и состава нефти [9–12]. Количество отложений увеличивается с уменьшением скорости сдвига, повышением времени и скорости охлаждения [13, 14]. Показателем прочности отложений является предельное напряжение сдвига, представляющее собой величину усилия, которое необходимо приложить для преодоления силы взаимодействия между кристаллами парафина. Авторы [12] показали, что предельное напряжение сдвига отложений модельной системы экспоненциально зависит от содержания твердых парафинов. При добавлении асфальтенов в модельную парафиновую систему возрастает количество осадка и снижается величина предельного напряжения сдвига [15].

Парафиновые отложения часто содержат окклюдированную нефть, количество которой характеризует прочность и пористость парафиновых отложений. Пористость отложения зависит от типа нефти, режима течения и степени турбулентности. Формирование плотных и хрупких отложений наблюдается при высоких скоростях сдвига, при низких скоростях сдвига образуются более мягкие и эластичные отложения. Уменьшение толщины отложения и увеличение в нем доли твердых парафинов отмечается при высоких скоростях нефтяного флюида [16].

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса формирования отложений в высокопарафинистых нефтях Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции при различных градиентах температуры и в модельной парафиновой системе с установлением их количества, состава и реологических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *n*-гептан (АО «ЭКОС-1», х.ч.), *n*-гексан (ГОСТ 25828-83), толуол (АО «ЭКОС-1», х.ч.), этиловый спирт (АО «ВЕКТОН», х.ч.), керосин осветительный (компания «АРИСА»), силикагель АСК (компания СОРБИС ГРУПП), нефтяной парафин П2 (компания «Азимут-Химгрупп»).

В работе исследовались высокопарафинистые нефти месторождений Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции, различающиеся по содержанию насыщенных (НУВ), твердых парафиновых ПУ и ароматических углеводородов (АУВ), смол и асфальтенов. В нефтях отсутствуют механические примеси и вода. Характеристика нефтей приведена в табл. 1. В нефти Верхне-Салатского месторождения (Н1) отмечается высокое количество НУВ, незначительное — смол и отсутствие асфальтенов. Нефть Арчинского месторождения (Н2) отличается повышенным содержанием АУВ. Значения температуры застывания этих нефтей близки между собой. Нефть Фестивального месторождения (Н3) характеризуется значительным содержанием ПУ и смол, высокой температурой застывания.

Асфальтены (А) выделяли из нефтей *n*-гептаном, методом адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК (0.25–0.50 мм) элюировали бензолные смолы (БС) толуолом, силикагелевые смолы (СС) — этанол:толуол (1:1), парафиновые углеводороды — по ГОСТ 11851-2018 (Нефть. Методы определения парафинов. М.: Стандартиформ, 2018).

Модельные системы (МС) представляли собой 20 мас% раствор парафина нефтяного в керосине с добавками, выделенных из нефти (НЗ) БС, СБС и А. Содержание отдельных нефтяных компонентов БС, СБС и А и композиций на их основе в МС варьировали от 0.5 до 2.0 мас%.

Температуру застывания ( $T_з$ ) нефтей определяли по ГОСТ 20287-91 (Методы определения температур текучести и застывания. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1992), температуру начала кристаллизации в МС — на приборе-измерителе низкотемпературных показателей нефтепродуктов «Кристалл» (Томск). Принцип измерения основан на просвечивании пробы инфракрасным светом в ближнем диапазоне волн и определении оптической плотности образца. Обработка результатов измерения осуществляется встроенным микропроцессором. Температура поддерживалась температурным модулем на элементах Пелтье.

Для получения отложений использовали лабораторный аппарат «холодного пальца». Он состоит из термостатированного стального цилиндра, погруженного в герметичный термостатированный сосуд, содержащий нефть. Температура стенки «холодного пальца» ( $T_{ст}$ ) 30, 20 и 15°C, а температура нефти ( $T_n$ ) — 30, 40 и 50°C. Время формирования отложений составляло 1 ч. Формирование отложений в МС проводили при градиенте температур 30/15°C, позволяющем получить достаточное количество образца для последующих исследований. Ингибирующую способность рассчитывали:

$$I = \frac{m_{исх} - m_{инг}}{m_{исх}} \times 100\%,$$

где  $m_{исх}$  — исходная масса АСПО;  $m_{инг}$  — масса АСПО с добавкой АСВ.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых нефтей

Месторождение	$T_з$ , °C	Содержание в нефти, мас%			
		НУВ/ПУ	АУВ	Смолы	Асфальтены
Н1	11.0	75.2/10.5	8.2	6.1	Отс.
Н2	12.1	64.1/10.2	17.3	6.4	2.0
Н3	17.0	50.1/22.0	2.8	23.0	2.1

Индивидуальный состав *n*-алканов определяли методом высокотемпературной газожидкостной хроматографии с помощью хромато-масс-спектрометра HP 6890 (США) на капиллярной колонке НТ-5. Режим хроматографирования: в диапазоне от 50 до 150°C температуру повышали со скоростью 3°C/мин, от 150 до 410°C — со скоростью 3°C/мин, далее режим — изотермический в течение 30–40 мин. Калибровка газохроматографического метода проводилась с использованием стандарта *n*-C<sub>20</sub>.

Относительное содержание структурных фрагментов в АСВ рассчитывали с использованием данных ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 с использованием пластин из KBr в соотношении 1:300 в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation.

Исследование реологических свойств отложений осуществляли с помощью реометра HAAKE Viscotester iQ с измерительным устройством плоскость-конус и системой управления HAAKE RheoWin. Температура 15°C поддерживалась температурным модулем на элементах Пельтье. Измерения вязкости осадков проводили при скорости деформации в интервале 1.7–80 с<sup>-1</sup>. Для определения предельного напряжения сдвига τ<sub>c</sub> используется уравнение Кэссона [17].

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta^{1/2} \cdot (dy/dt)^{1/2},$$

где τ — напряжение сдвига, Па; η — кажущаяся вязкость, мПа·с; зависящая от скорости сдвига *dy/dt*; τ<sub>c</sub> — предельное напряжение сдвига, Па.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание и состав АСПО в высокопарафинистых нефтях зависят от температурного градиента при формировании отложений (табл. 2). При градиенте 50/30°C во всех нефтях образуется минималь-

ное количество АСПО. С понижением температуры нефти до 30°C и стенки до 15°C количество АСПО возрастает в 25 раз и изменяется его компонентный состав. В нефти Н1, не содержащей асфальтенов, с понижением температуры в составе АСПО значительно снижается количество масляной фракции и увеличивается содержание твердых парафинов и смол. Смолы концентрируются в АСПО, возможно, за счет сокращения кристаллизации с молекулами парафинов. Количество твердых парафинов в АСПО нефти Н1 при градиенте 30/15°C выше, чем в АСПО нефти Н3, содержащей в 2 раза больше парафиновых УВ в нефти.

Для нефтей Н2 и Н3 наблюдается иная картина: в АСПО с понижением температуры возрастает содержание твердых парафинов и уменьшается количество смол и асфальтенов, что свидетельствует о значительной роли асфальтенов в формировании АСПО. При соотношении содержания асфальтены : ПУ в нефтях Н1 — 0 : 10.5 и Н2 — 2 : 10.2 количество ПУ в АСПО Н2 снижается в 1.8 раза.

В табл. 3 показано влияние добавок компонентов АСВ в МС на количество образующихся отложений, температуру начала кристаллизации *T*<sub>нк</sub> и температуру застывания *T*<sub>з</sub>. Равновесие жидкости и твердой фазы в парафиновой модельной системе зависит от количества и химической природы компонентов АСВ.

Все компоненты при концентрации 0.5–2.0 мас% проявили ингибирующую способность при формировании АСПО, составляющую 42–53%. Было обнаружено, что добавки асфальтенов в количестве 0.5 и 1 мас% почти в 2 раза снижают температуру начала кристаллизации. В работе [18] на примере модельной парафиновой системы, включающей 15 мас% углеводородов (*n*-C<sub>24</sub>, *n*-C<sub>28</sub>) и 0.5 мас% асфальтенов установлено, что асфальтены препятствуют процессу нуклеации и росту парафиновой сети.

С увеличением концентрации компонентов АСВ до 2.0 мас.% снижается ингибирующий эффект и возрастает *T*<sub>нк</sub> (табл. 3). Температура застывания

**Таблица 2.** Влияние температурного градиента на содержание и состав АСПО в нефтях

Содержание мас%	АСПО Н1			АСПО Н2			АСПО Н3		
	Температурный градиент, °C								
	50/30	40/20	30/15	50/30	40/20	30/15	50/30	40/20	30/15
АСПО	0.4	3.5	12.5	0.5	4.8	12.2	0.7	7.8	18.8
Масляная фракция/ПУ	59.7/31.6	48.0/43.2	40.1/48.4	63.2/21.8	64.0/23.8	63.0/26.7	35.7/34.3	39.5/36.1	39.9/41.3
Смолы	6.7	8.8	11.5	11.1	9.5	8.6	25.2	22.3	17.5
Асфальтены	Отс.	Отс.	Отс.	3.9	2.7	1.7	2.3	1.3	1.2

**Таблица 3.** Влияние компонентов АСВ в МС на количество отложений, температуру начала кристаллизации и температуру застывания

Образец	Концентрация АСВ, мас%	Количество АСПО, мас%	$T_{нк}$ , °С	$T_з$ , °С
МС + БС	0	14.5	50	21
	0.5	7.5	32	18
	1.0	10.0	35	18
	2.0	11.0	40	19
МС + СБС	0.5	8.5	+37	+18
	1.0	11.1	+39	+18
	2.0	11.6	+42	+19
МС + А	0.5	6.9	+26	+17
	1.0	9.5	+27	+18
	2.0	11.3	+40	+20

МС практически не зависит от добавок компонентов АСВ в указанных концентрациях.

Методом высокотемпературной ГЖХ определен состав *n*-алканов в АСПО нефтей Н1, Н2 и Н3, сформированных при разных градиентах температур. В табл. 4 приведено содержание *n*-алканов  $\Sigma C_8-C_{15}$ ,  $\Sigma C_{16}-C_{40}$ ,  $\Sigma C_{41}-C_{70}$  и изопреноидов  $\Sigma C_{13}-C_{22}$  в отложениях нефтей и МС. С повышением температуры нефти до 50°С в АСПО снижается содержание *n*-алканов  $\Sigma C_8-C_{15}$  и изопреноидов и возрастает —  $\Sigma C_{16}-C_{70}$ . Центрами кристаллизации при температуре 50°С являются высокомолекулярные тугоплавкие УВ. Появление заместителей в молекулах *изо*-алканов снижает их температуру плавления, поэтому их

содержание выше при градиенте 30/15°С. В АСПО нефти Н2 при разных температурных градиентах заметно снижается доля *n*-алканов  $\Sigma C_{16}-C_{40}$ , что может быть связано с более высоким содержанием АУВ, по сравнению с нефтями Н1 и Н3, способствующих ингибированию образования кристаллов парафина [18].

По результатам ГЖХ состав *n*-алканов растворителя (керосина) в МС представлен УВ с числом атомов углерода  $C_8-C_{18}$ , парафина нефтяного —  $C_{19}-C_{70}$ . В табл. 4 приведено содержание низко- и высокомолекулярных *n*-алканов в отложениях из МС. Добавки 0.5 мас% компонентов БС, СБС и А в МС повышают в отложениях количество *n*-алканов

**Таблица 4.** Содержание *n*-алканов и изопреноидов  $\Sigma C_{13}-C_{22}$  в отложениях нефтей и МС

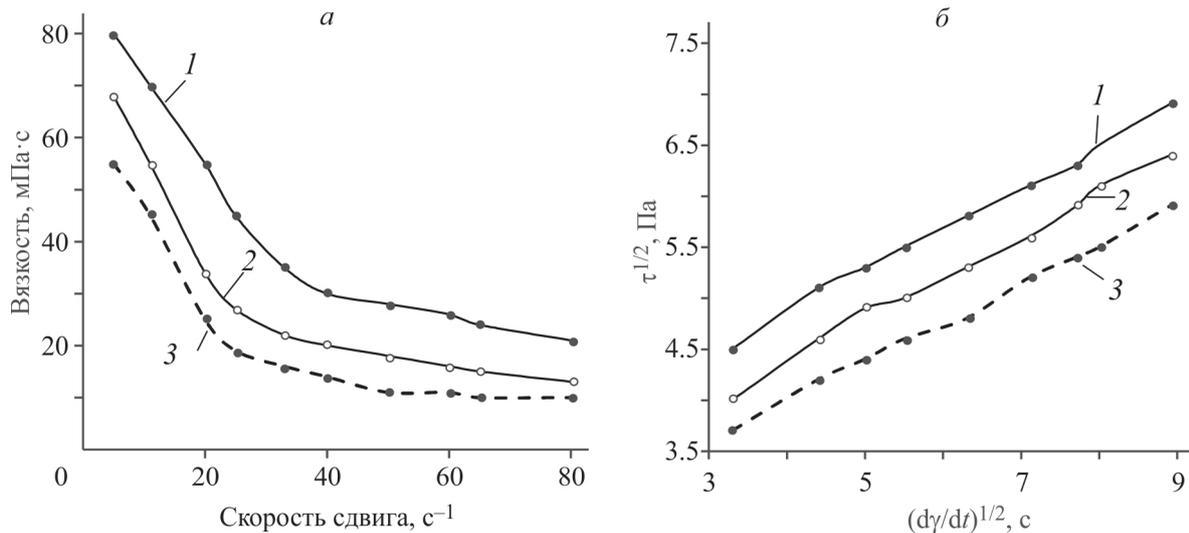
Образец	Содержание <i>n</i> -алканов, мас%			Содержание изопреноидов, мас%	$\Sigma C_8-C_{15}/\Sigma C_{16}-C_{70}$
	$\Sigma C_8-C_{15}$	$\Sigma C_{16}-C_{40}$	$\Sigma C_{41}-C_{70}$		
Н1 30/15	7.3	30.4	0.2	1.01	0.24
Н1 40/20	3.9	40.3	2.0	0.93	0.09
Н1 50/30	2.0	41.3	6.4	0.72	0.04
Н2 30/15	11.0	20.2	0.5	1.15	0.53
Н2 40/20	7.5	22.1	0.7	1.03	0.32
Н2 50/30	2.9	24.3	1.5	0.95	0.12
Н3 30/15	8.3	32.3	0.9	1.07	0.25
Н3 40/20	8.7	33.3	1.6	1.23	0.25
Н3 50/30	6.2	36.2	4.2	0.87	0.15
МС	3.7	75.7	0.8	1.1	0.03
МС + 0.5 мас% БС	6.7	69.1	0.2	1.0	0.10
МС + 0.5 мас% СБС	4.7	70.7	0.4	1.1	0.07
МС + 0.5 мас% А	15.1	59.6	0.06	1.3	0.25

состава  $\Sigma C_8-C_{15}$  и снижают —  $\Sigma C_{41}-C_{70}$  по сравнению с отложением в МС без добавок АСВ. Наиболее значительное увеличение доли низкомолекулярных *n*-алканов отмечается в отложении МС с добавкой 0.5 мас% асфальтенов.

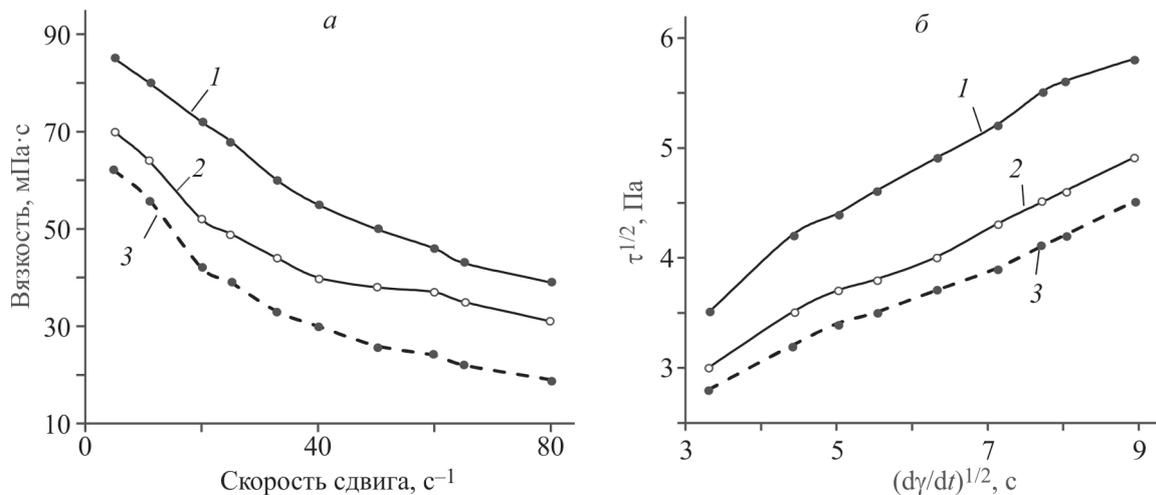
На рис. 1–4 приведены зависимости вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига для АСПО нефтей и МС. Отложения нефтей Н1 и Н2 характеризуются невысокими значениями вязкости, плавно снижающимися в исследуемом интервале скоростей сдвига 1.7–80 с<sup>-1</sup> (рис. 1, *a* и 2, *a*). Течение АСПО нефти Н1, сформированных при градиенте 30/15°С и включающих большее количество легких УВ, приобретает ньютоновские свойства при скорости сдвига 50 с<sup>-1</sup> (рис. 1, *a*).

Максимальные значения вязкости для АСПО нефти Н3 объясняются значительным содержанием в них парафинов и смол (рис. 3, *a*). Резкое падение значений вязкости в интервале скорости сдвига 1.7–20 с<sup>-1</sup> связано с разрушением объемной парафиновой структуры в АСПО [19]. Дальнейшее увеличение скорости сдвига приводит к ньютоновскому течению в АСПО.

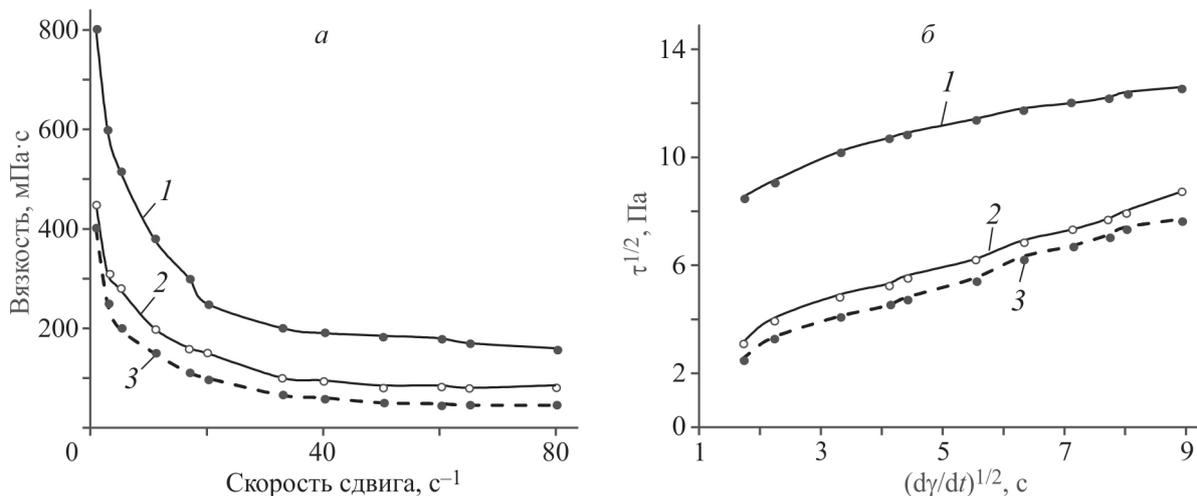
Отложения в парафиновой МС при малых скоростях сдвига характеризуются высокой вязкостью и неньютоновским течением (рис. 4, *a*). Добавки компонентов АСВ в МС формируют отложения, вязкость которых при малых скоростях сдвига на 200–370 мПа ниже, чем вязкость отложений из МС без добавок. С увеличением скорости сдвига вяз-



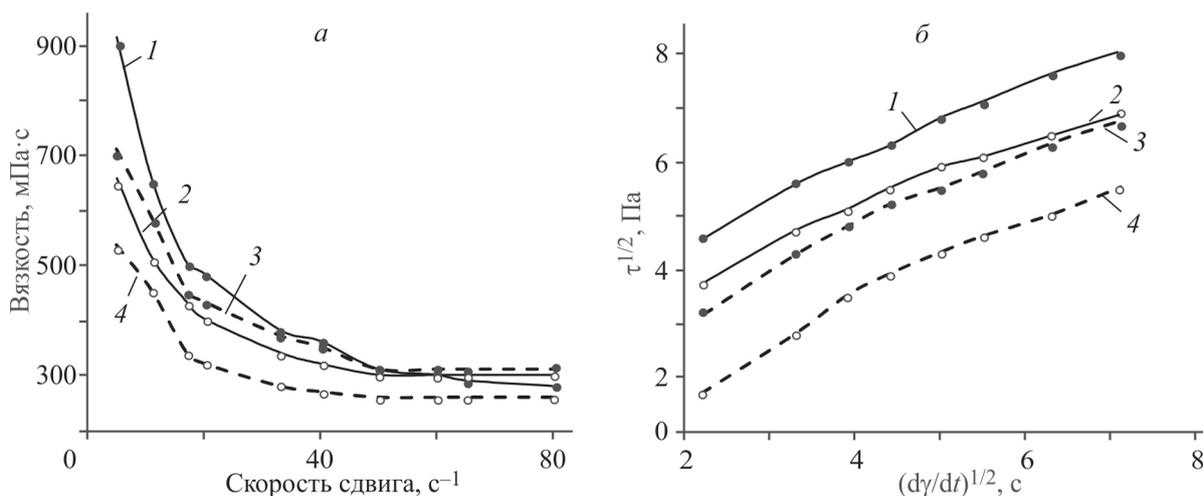
**Рис. 1.** Зависимость вязкости (*a*) и напряжения сдвига (*б*) отложений, выделенных из нефти Верхне-Салатского месторождения, от скорости сдвига: 1 —  $T_H/T_{CT}$  50/30°С; 2 —  $T_H/T_{CT}$  40/20°С; 3 —  $T_H/T_{CT}$  30/15°С.



**Рис. 2.** Зависимость вязкости (*a*) и напряжения сдвига (*б*) отложений, выделенных из нефти Арчинского месторождения, от скорости сдвига: 1 —  $T_H/T_{CT}$  50/30°С; 2 —  $T_H/T_{CT}$  40/20°С; 3 —  $T_H/T_{CT}$  30/15°С.



**Рис. 3.** Зависимость вязкости (а) и напряжения сдвига (б) отложений, выделенных из нефти Фестивального месторождения, от скорости сдвига: 1 —  $T_H/T_{CT}$  50/30°C; 2 —  $T_H/T_{CT}$  40/20°C; 3 —  $T_H/T_{CT}$  30/15°C.



**Рис. 4.** Зависимость вязкости (а) и напряжения сдвига (б) отложений, выделенных из МС, от скорости сдвига: 1 — МС; 2 — МС + 0.5 мас% СБС; 3 — МС + 0.5 мас% БС; 4 — МС + 0.5 мас% А.

кость отложений из МС с добавками 0.5 мас% компонентов АСВ резко снижается, течение приобретает ньютоновский характер при скорости сдвига 50 с<sup>-1</sup>. При добавке в МС 0.5 мас% асфальтенов вязкость формирующихся отложений значительно снижается по сравнению с вязкостью отложений с добавками 0.5 мас% БС и СБС, что объясняется значительным повышением содержания *n*-алканов состава  $\Sigma C_8-C_{15}$ .

Кривые течения, приведенные на рис. 1, б-4, б, иллюстрируют нелинейное вязкопластическое поведение отложений и характеризуются наличием предела текучести. Для оценки предела текучести использовали уравнение Кэссона. В табл. 5 приведены значения предельного напряжения сдвига  $\tau_c$  для АСПО нефтей. Независимо от значения температурного градиента, для АСПО характерны доволь-

но высокие значения  $\tau_c$ . В АСПО, полученных при градиенте 50/30°C значение  $\tau_c$  возрастает за счет увеличения в них доли высокомолекулярных *n*-алканов  $\Sigma C_{41}-C_{70}$  по сравнению с отложениями, полученными при градиентах 40/20 и 30/15°C (табл. 3). Предел текучести  $\tau_c$  в АСПО НЗ резко возрастает при градиенте 50/30°C за счет снижения в отложени-

**Таблица 5.** Предел текучести АСПО нефтей, сформированных при разных градиентах температур

Градиент температур, °С	Предельное напряжение сдвига $\tau_c$ , Па		
	Н1	Н2	Н3
30/15	12.2	7.3	7.0
40/20	14.0	9.3	13.0
50/30	19.4	13.0	64.0

ях количества масляной фракции и повышения смол и асфальтенов. Более высокое содержание масляной фракции в АСПО Н2, по сравнению с отложениями Н1 и Н3, снижает его предел текучести в исследуемом интервале температур.

Максимальное значение  $\tau_c$  отложений парафиновой МС значительно снижается при добавках в МС 0.5 мас% асфальтенов (табл. 6). Эти результаты согласуются с данными углеводородного состава отложений МС с добавками компонентов АСВ (табл. 4). В составе отложений МС + 0.5 % А в 2.5–5 раз возросла доля жидких углеводородов  $\Sigma C_8-C_{15}$  и снизилось содержание высокомолекулярных *n*-алканов  $\Sigma C_{41}-C_{70}$ . Предел текучести отложений увеличивается при повышении концентрации компонентов АСВ в МС до 1–2%.

Реологические свойства и прочность отложений зависят не только от содержания смол и асфальтенов, но и от особенностей их строения. В табл. 7 приведены спектральные коэффициенты для асфальтенов, выделенных из нефтей и АСПО Н2, Н3 при градиенте 30/15°С, отражающих их структурно-групповой состав. Согласно данным ИК-спектроскопии состав асфальтенов в АСПО обеих нефтей характеризуется снижением содержания ароматических ( $D_{1610}/D_{1465}$ ), конденсированных ( $D_{750}/D_{725}$ ) структур и увеличением алифатических длинных цепей ( $D_{725}/D_{1380}$ ) с меньшим коэффициентом разветвленности ( $D_{1380}/D_{1465}$ ) по сравнению с асфальтенами в нефтях. Алифатические цепи асфальтенов взаимодействуют с ПУ, что приводит к их включению в кристаллическую парафиновую сеть и формированию АСПО. В нефти остаются асфальтены с более конденсированными ароматическими структурами с меньшим количеством разветвленных алкильных заместителей, которые ингибируют образование АСПО, снижают температуру начала кристаллизации парафина.

По данным ИК-спектроскопии состав СС из АСПО Н1, Н2 и Н3 характеризуется повышением содержания алкильных ( $D_{725}/D_{1465}$ ) длинных це-

**Таблица 6.** Предел текучести отложений модельной системы

Концентрация компонентов АСВ, мас%	Предельное напряжение сдвига $\tau_c$ , Па		
	МС + БС	МС + СБС	МС + А
0	20.2	20.2	20.2
0.5	14.4	10.9	3.2
1.0	16.0	17.5	4.9
2.0	18.4	19.4	10.5

**Таблица 7.** Нормированные оптические плотности полос поглощения асфальтенов, выделенных из нефтей и АСПО Н2, Н3 при градиенте 30/15°С

Коэффициенты	Н2		Н3	
	нефть	АСПО	нефть	АСПО
$D_{1710}/D_{1465}$	0.25	0.29	0.28	0.30
$D_{1610}/D_{1465}$	0.51	0.48	0.73	0.53
$D_{1380}/D_{1465}$	0.56	0.35	0.48	0.41
$D_{750}/D_{725}$	0.82	0.78	0.92	0.85
$D_{725}/D_{1465}$	0.21	0.30	0.27	0.32
$D_{725}/D_{1380}$	0.25	0.29	0.23	0.28

пей, –C=O заместителей ( $D_{1710}/D_{1465}$ ) и снижением коэффициента разветвленности по сравнению с СС нефтей (табл. 8), что свидетельствует о возможности их сокристаллизации с ПУ. Различие в составе СС при формировании АСПО в нефтях Н1, Н2 и Н3 заключается в количестве алкильных цепей и ароматических структур. Содержание длинных алкильных цепей и –C=O заместителей в СС из АСПО Н1 значительно выше, чем в СС АСПО Н2, Н3. Доля ароматических структур в АСПО Н1 возрастает по сравнению с СС нефти Н1. Очевидно, подобная структура СС Н1 не способна удерживать молекулы парафинов в нефти при градиенте 30/15°С. При

**Таблица 8.** Нормированные оптические плотности полос поглощения смол СС, БС, СБС выделенных из нефтей и АСПО при градиенте 30/15°С

Коэффициенты	Н1 СС		Н2 СС		Н3 СС		Н3 нефть	
	нефть	АСПО	нефть	АСПО	нефть	АСПО	БС	СБС
$D_{1710}/D_{1465}$	0.49	0.63	0.14	0.22	0.35	0.37	0.32	0.35
$D_{1610}/D_{1465}$	0.44	0.53	0.58	0.53	0.42	0.39	0.43	0.35
$D_{1380}/D_{1465}$	0.60	0.55	0.42	0.40	0.60	0.55	0.64	0.59
$D_{725}/D_{1465}$	0.42	0.47	0.39	0.47	0.38	0.45	0.32	0.41
$D_{725}/D_{1380}$	0.60	0.82	0.29	0.35	0.23	0.28	0.35	0.29

взаимодействии *n*-алканов  $\Sigma C_{16}-C_{40}$  с алкильными заместителями СС Н1 формируются отложения, в которых возрастает содержание парафиновых УВ и смол.

В табл. 7 и 8 приведены оптические плотности функциональных групп и фрагментов в структуре А, БС и СБС в нефтях и отложениях, используемых в качестве добавок в модельной системе. По соотношению оптических плотностей можно судить об изменениях в структуре смолистоасфальтеновых компонентов в АСПО по сравнению с нефтью. Асфальтены и смолы по способности снижать температуру начала кристаллизации парафина в модельной системе, ингибировать образования отложений и уменьшать их прочность располагаются в ряд: А > БС > СБС. Относительное содержание алифатических и  $-C=O$  заместителей в асфальтенах, по результатам ИК-спектроскопии, меньше, чем в БС и СБС (табл. 7, 8). Снижение температуры начала кристаллизации парафина в модельной системе в присутствии асфальтенов может быть связано с большим количеством ароматических фрагментов, препятствующих формированию зародышей кристаллов за счет стерического эффекта.

Молекулы БС нефти НЗ характеризуются более высоким относительным содержанием ароматических структур, меньшим — алифатических длинных цепей и  $-C=O$  заместителей по сравнению с молекулами СБС, что способствует снижению количества отложений в МС и увеличению в них доли жидких углеводородов, определяющих структуру, прочность и предел текучести.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ формирования отложений в высокопарафинистых нефтях свидетельствует, что значительное влияние на количество и состав АСПО оказывают температурный градиент, содержание и состав асфальтенов и смол. При температуре нефти выше температуры плавления парафина образуется минимальное количество АСПО с большей долей высокомолекулярных *n*-алканов  $C_{16}-C_{70}$ . С понижением температуры нефти и температуры поверхности в составе отложений увеличивается содержание масляной фракции, доля низкомолекулярных *n*-алканов и *изо*-алканов, уменьшается количество смол и асфальтенов, за счет этого снижается их вязкость и предел текучести. При отсутствии в нефти асфальтенов формируется АСПО, в составе которого возрастает количество смол и снижается — масляной фракции, увеличивается предел текучести.

Содержание в модельной системе асфальтенов в небольших концентрациях оказывает значитель-

ное влияние на фазовый переход жидкость–твердое вещество, существенно снижая температуру начала кристаллизации. Влияние асфальтенов на осаждение парафинов зависит от их структуры. Асфальтены, с меньшим количеством атомов углерода в алифатических заместителях и гетероатомов, с большим содержанием ароматических фрагментов, проявляют более высокую ингибирующую способность при образовании отложений по сравнению с БС и СБС. Прочность отложения, сформированного при добавках БС ниже, чем с СБС за счет увеличения в нем количества низкомолекулярных  $C_8-C_{15}$  и снижения — высокомолекулярных *n*-алканов  $C_{16}-C_{70}$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юдина Наталья Васильевна, вед. науч. сотр., зав. лабораторией

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7380-6668>

Лоскутова Юлия Владимировна, стар. науч. сотр.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7853-3024>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bern P. A., Withers V. R., Cairns R. J. R. Wax deposition in crude oil pipelines in european offshore petroleum conference & exhibition. 1980. London, England. <https://doi.org/10.2118/206-1980-MS>.
2. Singh P., Venkatesan R., Fogler H. S., Nagarajan N. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels // *AIChE Journal*, 2000. V. 46. N 5. P. 1059. <https://doi.org/10.1002/aic.690460517>
3. Quan Q., Wang W., Wang P., Yang J. Effect of oil temperature on the wax deposition of crude oil with composition analysis // *Brazilian J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. N 4. P. 1055–1061. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160334s20150023>
4. Huang Z., Yingda Lu., Hoffmann R., Amundsen L. The effect of operating temperatures on wax deposition // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. N 11. P. 5180–5188. <https://doi.org/10.1021/ef201048w>

5. *Cabanillas J. P., Leiroz A. T., Azevedo L. F. A.* Wax deposition in the presence of suspended crystals // *Energy Fuels*. 2016. V. 30 N 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02344>
6. *Bidmus H. O., Mehrotra A. K.* Solid deposition during «Cold flow» of wax-solvent mixtures in a flow-loop apparatus with heat transfer // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. N 6. P. 3184–3194. <https://doi.org/10.1021/ef900224r>
7. *Bin X.* Influencing factors governing paraffin wax deposition of heavy oil and research on wellbore paraffin remover // *Petrol. Sci. Tech.* 2018. V. 36. P. 1635–1641. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1496113>
8. *Lee J., Zahir L. H. A., Larsson R. G.* Experimental Investigation of time dependent thickness and composition of multicomponent wax deposits on cold surfaces. *Energy Fuels*. 2020. V. 34. N 10. P. 12330–12339. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02184>
9. *Visintin R. F. G., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P.* Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels // *Langmuir*. 2005. V. 21. N 14. P. 6240–6249. <https://doi.org/10.1021/la050705k>
10. *Vignati E., Piazza R., Visintin R. F. G., Lapasin R., D'Antona P., Lockhart T. P.* Wax crystallization and aggregation in a model crude oil // *Physics: Condensed Matter*. 2005. V. 17. N 45. P. 3651–3662. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/45/061>
11. *Zhao Y., Kumar L., Paso K., Safieva J.* Gelation behavior of model wax-oil and crude oil systems and yield stress model development // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. N 10. P. 6323–6331. <https://doi.org/10.1021/ef3012454>
12. *Venkatesan K., Nagarajan N. R., Paso K., Yi Y.-B.* The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions // *Chem. Eng. Sci.* 2005. N 60. N 13. P. 3587–3598. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.045>
13. *Haj-Shafiei S., Mehrotra A. K.* Achieving cold flow conditions for ‘waxy’ mixtures with minimum solid deposition. // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 1092–1099. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.102>
14. *Ehsani S., Mehrotra A. K.* Effects of shear rate and time on deposit composition in the cold flow regime under laminar flow conditions // *Fuel*. 2020. V. 259. N 1. P. 116238–116245. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116238>
15. *Mehrotra A. K., Ehsani S., Haj-Shafiei S., Kasumu A. S.* A review of heat-transfer mechanism for solid deposition from «waxy» or paraffinic mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2020. V. 98. N 12. P. 2463–2469. <https://doi.org/10.1002/cjce.23829>
16. *Mahir L. H. A., Favero C. V. B., Ketjuntawa T. H., Scott Fogler, Lanson Ronald G.* Mechanism of wax deposition on cold surfaces: gelation and deposit aging. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. N 5. P. 3776–3786. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03139>
17. *Hasan S. W., Ghannam M. T., Esmail N.* Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation // *Fuel*. 2010. V. 89. N 5. P. 1095–1100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>
18. *Alcazar-Vara L. A., Buenrostro-Gonzalez E.* Experimental study of the influence of solvent and asphaltenes on liquid–solid phase behavior of paraffinic model systems by using DSC and FT-IR techniques // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2012. V. 107. N 3. P. 1321–1329. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1592-8>
19. *Venkatesan K., Nagarajan N. R., Paso K. et al.* The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions // *Chemical Engineering Science*. 2005. V. 60 P. 3587–3598. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.045>