

УДК 665.772

Ю.Я. Хлібишин
І.Я. Почапська
О.Б. Гринишин

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПОДІЛУ ТВЕРДИХ ВУГЛЕВОДНІВ У ФРАКЦІЯХ ТВЕРДИХ НАФТОВИХ ВІДКЛАДІВ

Вивчено фізико-хімічні характеристики твердих нафтових відкладів. Дериватографічні дослідження залишкових частин твердих нафтових відкладів та озокериту показали, що залишки зразків характеризуються подібним глибоким ендотермічним ефектом, пік якого припадає на температури від 349 до 359 К. Це свідчить про те, що у залишках містяться групи вуглеводнів, які близькі як за температурою плавлення, так і за молекулярною масою. Підтверджено, що в цих залишках присутні тверді пластичні вуглеводні, смоли та асфальтени, які обмежують область застосування відкладів. На основі проведених досліджень встановлено, що одержані залишкові фракції твердих нафтових відкладів можуть застосовуватись як замітник церезину.

Ключові слова: тверді нафтові відклади, фракція, диференційно-термічний аналіз.

Постановка проблеми При видобутку нафти, а також під час її транспортування, переробки та зберігання відбувається парафінізація обладнання (на стінках труб, резервуарів, ємностей відкладаються тверді компоненти нафти). Парафінізація обладнання - незворотній процес, саме тому все обладнання, зокрема ліфтові труби свердловин, підлягають періодичному очищенню від твердих нафтових відкладів (ТНВ), основою яких є тверді висомолекулярні вуглеводні. В склад ТНВ, крім високоплавких вуглеводнів, входять асфальтени, смоли, рідкі вуглеводні нафти, глина, пісок, неорганічні солі, вода тощо. Таким чином, ТНВ впливають на економічно доцільне використання виробничих потужностей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що дослідження і вивчення ТНВ дасть змогу знайти нові шляхи утилізації та застосування ТНВ, що створить передумови для покращення екологічної обстановки в цілому. [1, 2]

Метою дослідження було вивчення фізико-хімічних характеристик ТНВ та розробка рекомендацій щодо їхнього застосування.

Одним з напрямків застосування залишкових фракцій є одержання із них воскових матеріалів. Від співвідношення вказаних груп вуглеводнів, які плавляться при різних температурах залежать важливі експлуатаційні характеристики восків і їх композицій, такі як пластичність, твердість,

швидкість тверднення, та можливість застосування в широкому чи вузькому діапазоні температур. [3]. Тому дослідження одержаних залишкових фракцій (>773 К) ТНВ та озокериту методом диференційно-термічного аналізу, представляє особливий інтерес для даної роботи [4].

Виклад основного матеріалу і результати. Після вакуумної відгонки від ТНВ і озокериту дистильатних фракцій одержували залишкові фракції, що википають при температурах вище 773 К. Проведеними дослідженнями встановлено, що основним компонентом цих залишків є тверді кристалічні вуглеводні з температурою плавлення від 338 до 348 К. Також в них містяться тверді пластичні вуглеводні з температурою плавлення від 315 до 338 К та смоли.

На рисунку 1 показано термограми залишків (>773 К) зразків ТНВ та озокериту. Початок плавлення для зразків ТНВ коливається в межах від 310 до 323 К. Для всіх зразків ТНВ характерний один ендотермічний ефект, пік якого для різних зразків припадає на температури від 349 до 359 К. Він відповідає температурі плавлення основної групи твердих вуглеводнів. Форма термографічних кривих залишків ТНВ вказує на те, що в залишках концентрується група вуглеводнів з подібною кількістю вуглецевих атомів в молекулі.

Початок плавлення для залишку (>773 К) озокериту відповідає температурі 315 К. На термограмі залишку озокериту

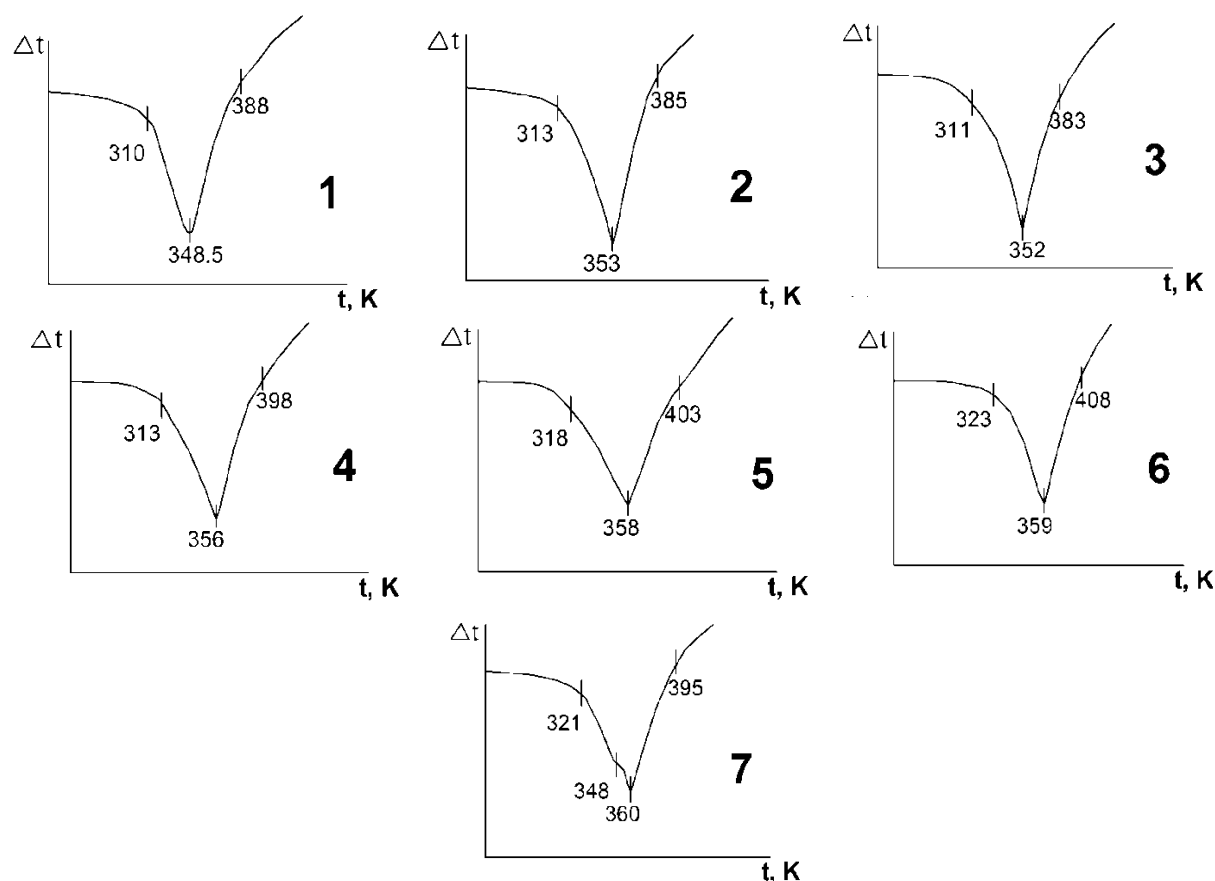
спостерігається два ендотермічні ефекти, піки яких припадають на температури 343 та 353 К. Це вказує на присутність двох груп компонентів, які відрізняються середньою температурою плавлення. Проте інтенсивність першого піку на термограмі є незначною, що свідчить про незначний вміст компонентів із нижчою температурою плавлення. Термограми залишків зразків ТНВ та озокериту подібні за формою та температурою основного ендотермічного ефекту. Тільки наявність піку другого ендотермічного ефекту відрізняє залишок озокериту від залишків ТНВ.

Залишкову фракцію (вище 773 К) хроматографічним методом ділили на 20 фракцій і для кожної визначали структурно-груповий склад. Для дослідження методом диференційно-термічного аналізу, виходячи зі зміни показників заломлення, густини та молекулярної маси, вибрали

хроматографічні фракції від 3 до 13 та 17.

Так як хімічний склад вуглеводневих фракцій змінюється, то важливим є дослідити як будуть мінятися їх термічні властивості. Для дослідження взято хроматографічні фракції, що одержані при хроматографічному розділенні залишку (>773 К) ТНВ. Початок плавлення для фракцій твердих кристалічних вуглеводнів коливається в межах від 305 до 321 К. На термограмах фракцій від 3-ї до 11-ї виявлено два піки ендотермічного ефекту (рис. 2).

Це вказує на присутність двох основних груп компонентів, які відрізняються середньою температурою плавлення, а відповідно і складом. Це можна пояснити тим, що при хроматографічному розділенні залишку, відбувається розділення як за хімічними складом, так і за молекулярною масою.



1-6 – залишки зразків ТНВ, 7 – залишок озокериту.

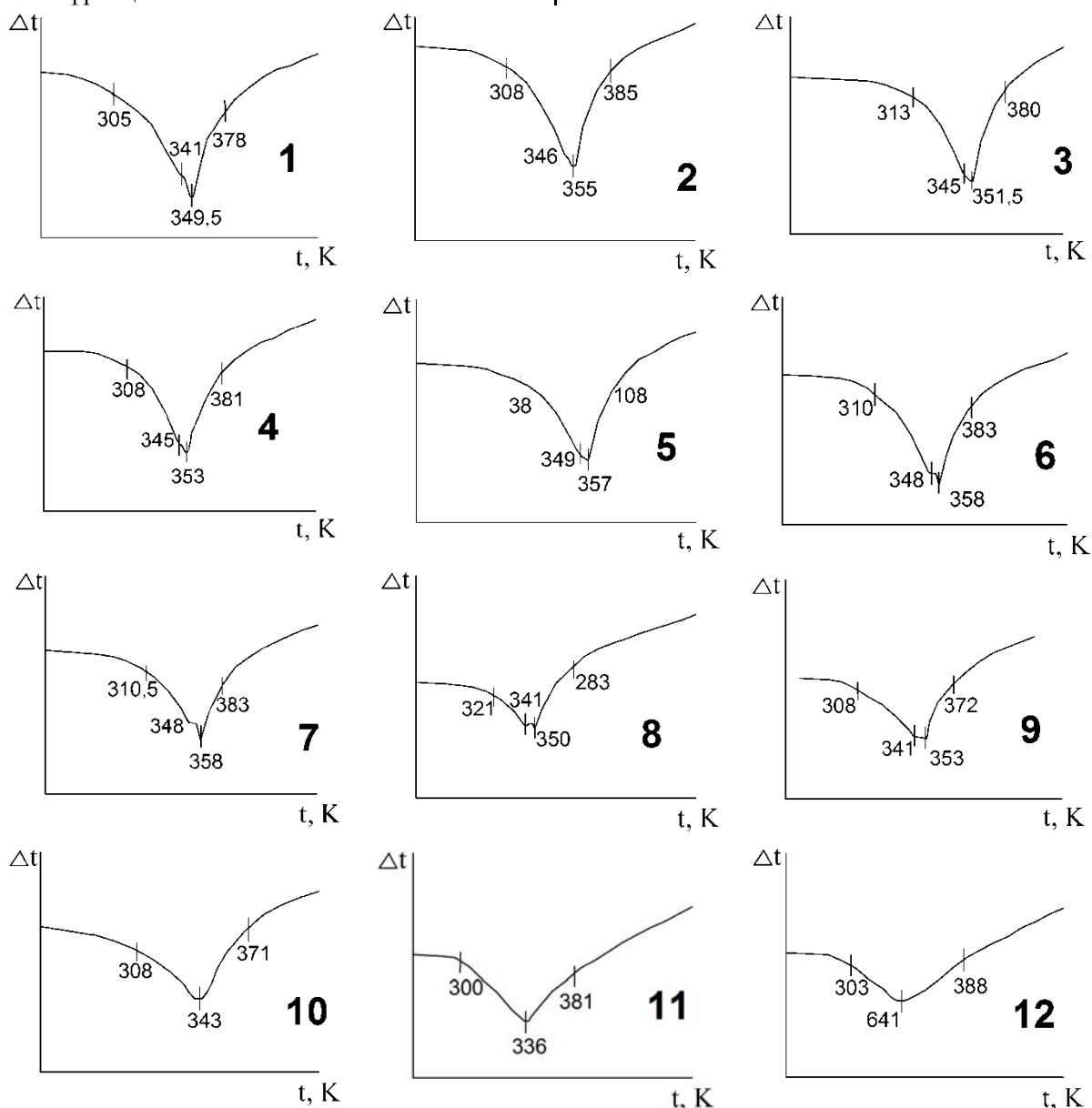
Рис. 1. Термограми залишків (>773 К) зразків ТНВ та озокериту.

Фракції твердих кристалічних вуглеводнів від 3-ї до 9-ї складаються, в основному, із алканових і циклоалканових

вуглеводнів із близькою молекулярною масою. Але нафтові вуглеводні мають температуру плавлення на 8-10о нижчу, ніж

алканові вуглеводні з такою ж молекулярною масою. За рахунок цих двох груп вуглеводнів на термограмах фракцій від 3-ї до 9-ї присутні два ендотермічні ефекти. Зростання температур плавлення, на які припадають ці ендотермічні ефекти фракцій, вказує на зростання молекулярної маси фракцій.

Також для фракцій від 3 до 9 спостерігається перерозподіл інтенсивності піків, що свідчить про зміну співвідношення компонентів: вміст алканів зменшується, а циклоалканів зростає.



1-10 – фракції твердих кристалічних вуглеводнів від №3 до №12, 11 та 12 – фракції твердих пластичних вуглеводнів №13 та №17.

Рис. 2. Термограми фракцій одержаних хроматографічним розділенням залишку ТНВ.

Наступна 10 фракція від 9 відрізняється ендотермічним ефектом меншої інтенсивності та нижчими температурами (341 та 350 K), на які

припадають піки. Такі зміни свідчать про те, що в цій фракції відсутні н-алкани. Натомість температура, на яку припадає пік циклоалканових вуглеводнів у порівнянні з

9 фракцією зростає від 348 до 350 К. Одночасно в цій фракції присутні в значній кількості бі- та поліциклічні циклоалканові вуглеводні та заміщені ароматичні вуглеводні, що мають нижчу температуру плавлення (338 К) та менший тепловий ефект плавлення, що пояснює загальне зниження теплового ефекту фракції. Фракція 11 є ідентична до 10 за формою та інтенсивністю екзотермічного ефекту і відрізняється тільки незначно вищою температурою (353 К), на яку припадає пік теплового ефекту циклоалканових вуглеводнів, що вказує на вищу їх молекулярну масу. Наступна 12 фракція відрізняється від всіх попередніх фракцій твердих кристалічних вуглеводнів тим, що в ній присутній один розмитий пік теплового ефекту. Це свідчить про низький вміст високоплавких циклоалканових вуглеводнів, а основними компонентами є бі- та поліциклічні нафтені та заміщені алкілароматичні вуглеводні, що мають нижчу як температуру плавлення, так і тепловий ефект плавлення.

Фракція 13 за формою ендотермічного ефекту подібна до 12 фракції, але значно нижча його інтенсивність вказує на вищий вміст в ній поліциклічних нафтенів та заміщених аренових вуглеводнів. Також можливе зниження молекулярної маси фракцій, що сприяє зниженню температури, на яку припадає пік (336 К).

У 17 фракції інтенсивність ендотермічного ефекту є нижчою, що можна пояснити зростанням вмісту поліциклічних структур. Але пік припадає на температуру 341 К, що порівняно з 13 фракцією є вищою на 5°C. Зростання температури, на яку припадає пік, може свідчити про зростання молекулярної маси вуглеводнів фракції.

Висновки. Проведені дериватографічні дослідження залишкових частин ТНВ та озокериту показали, що залишки зразків характеризуються подібним глибоким ендотермічним ефектом, пік якого припадає на температури від 349 до 359 К. Це свідчить про те, що у залишках містяться групи вуглеводнів, які близькі як за температурою плавлення, так і за молекулярною масою. Це підтверджується результатами дериватографічного аналізу фракцій одержаних хроматографічним розділенням залишку (>773 К) ТНВ. Так, пік ендотермічного ефекту основної групи

фракцій припадає на температури від 349 до 358 К, тоді як вміст фракцій із нижчими температурами плавлення є незначним. Одночасно дериватографічний аналіз хроматографічних фракцій підтвердив результати структурно-групового аналізу цих фракцій. У фракцій з 3 до 9 зростає вміст циклоалканів і зменшується вміст нафтенів. В наступних фракціях з 10 до 12 окрім моноциклічних нафтенів входять також бі- та поліциклічні, вміст яких зростає. Фракції від 13 до 17 представлені, в основному, поліциклічними нафтенами та заміщеними аренами з довгими алкільними ланцюгами, а молекулярна маса яких по фракціях зростає.

В цих залишках присутні тверді пластичні вуглеводні, смоли та асфальтени, які незначно погіршують фізико-механічні властивості, але обмежують область застосування. Таким чином, на основі проведених досліджень одержані залишкові фракції ТНВ можна використати для виробництва церезину або як його заміник в окремих продуктах.

Список літератури

1.Frenier W. Organic Deposits in Oil and Gas Production / W. Frenier, M. Ziauddin, R. Venkatesan., 2010. – 362 с. – (ISBN: 978-1-55563-291-5).

2.Pacheco-Sanchez, J.H. and Mansoori, G.A. "In Situ remediation of heavy organic deposits using aromatic solvents" Proceedings of the 5th Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, SPE Paper # 38966, 13p, 1997.

3.Хлібишин Ю. Я. Дослідження дистильної частини високосіркової нафти Орховицького нафтового родовища / Ю.Я Хлібишин, Шакір Абд Ал-Амері Мохаммад, О.Б Гринишин, І.Я Почапська // Вісник НУ "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – №761. – С. 462–465.

4.Хлібишин Ю. Я. Вивчення твердих нафтових відкладів методом диференційно-термічного аналізу / Ю. Я. Хлібишин, В. І. Антонишин. // Вісник ДУ "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. – №388. – С. 125–129.

References

1.Frenier W.(2010), Organic Deposits in Oil and Gas Production / W. Frenier, M. Ziauddin, R. Venkatesan., 362 p., ISBN: 978-1-55563-291-5.

2.Pacheco-Sanchez, J.H. and Mansoori, G.A. (1977), "In Situ remediation of heavy organic deposits using aromatic solvents" Proceedings of the 5th Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, SPE Paper # 38966, 13p.

3.Khlibyshyn Yu.Ya., Shakir Abd Al-Ameri Mohammad, Hrynyshyn O.B., Pochapska I.Ya. (2013), "Investigation of distillation part of high-sulfur oil of Orhovitsy oil field", ["Doslidzhennia dystyliatnoi

chastyny vysokosirkovoi nafty Orkhovytskoho naftovoho rodovyshcha”], *Visnyk NU "Lvivska politekhnika": Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*, No761, pp.462-465. (in Ukrainian)

4. Khlbyshyn Yu.Ya., Antonyshyn V.I. (2000) "Studying of solid oil deposits by the method of differential-thermal analysis"["Vyvchennia tverdykh

naftovykh vidkladiv metodom dyferentsiino-termichnoho analizu”], *Visnyk NU "Lvivska politekhnika": Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*, No388, pp.125-129. (in Ukrainian)

Надійшла до редакції 05.11.2017

Рецензент д-р. геолог. наук, проф. В.І. Альохін

Хлібишин Юрій Ярославович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка» (пл.Св. Юра, 2, 8 -й н.к., м.Львів, 79013, Україна)

E-mail: yuriy_h@polynet.lviv.ua

Почапська Ірина Ярославівна – кандидат технічних наук доцент кафедри цивільної безпеки, Національний університет «Львівська політехніка» (пл. Св. Юра, 1, 3 -й н.к., м.Львів, 79013, Україна)

E-mail: pochapska@lp.edu.ua

Гринишин Олег Богданович – доктор технічних наук, професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка» (пл.Св. Юра, 2, 8-й н.к., м.Львів, 79013, Україна)

E-mail: ogrynyshyn@ukr.net

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ФРАКЦИЯХ ТВЕРДЫХ НЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Аннотация. Произведены исследования по изучению физико-химических свойств твёрдых нефтяных отложений. Дифференционно-термическим анализом высококипящих частей твёрдых нефтяных отложений и озокерита установлено, что остатки образцов характеризуются похожим глубоким эндотермическим эффектом, пик которого приходится на температуры 349 - 359 К. Это свидетельствует о том, что в остатках содержатся группы углеводородов, которые близки по температуре плавления и молекулярной массе. Результаты исследований показали, что в остатках присутствуют твёрдые пластические углеводороды, смолы и асфальтены, которые ограничивают сферы применения нефтяных отложений. Экспериментальным путём установлено сходность характеристик церезина и высококипящих фракций, поэтому полученные высококипящие фракции твёрдых нефтяных отложений можно использовать как заменитель церезина.

Ключевые слова: твёрдые нефтяные отложения, фракция, дифференционно-термический анализ.

STUDYING OF THE DISTRIBUTION OF SOLID CARBOHYDRATE IN THE FRACTIONS OF SOLID OIL DEPOSITS

Abstract. The main physical and chemical properties of solid oil deposits are studied. The differential-thermal analysis of the high-boiling parts of solid oil sediments and ozocerite is conducted. In result, the remnants of the samples are characterized by a similar deep endothermic effect, the peak of which is at temperatures from 349 to 359 K. At the same time, the differential-thermal analysis of chromatographic fractions confirmed the results of their structural-group analysis. This results indicate the residues consist of hydrocarbons groups that are similar by melting point and molecular weight. The applications of solid oil deposits are limited, because these residues contain hard plastic carbohydrates, resins and asphaltenes. The result of investigations showed similar properties of the obtained fractions of solid oil deposits and ceresin. Therefore, these solid oil deposits can be used as ceresin.

Key words: solid oil deposits, fraction, differential-thermal analysis.