

УДК 622.276

РЕАГЕНТ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДОВ И АМИНОВ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

¹Данилин И.К., ¹Рахимкулов А.Г., ¹Коркушко Д.А., ²Сыркин А.М.

¹ООО ИПФ «Нефттехимтехнологии», Стерлитамак, e-mail: i-danilin@mail.ru;

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

В сообщении приведены результаты лабораторных исследований синтеза многофункционального реагента комплексного действия, способного одновременно проявлять свойства ингибитора коррозии, наводороживания металла, ингибиторов парафиноотложения, демульгаторов, депрессорных присадок и растворителей, который позволяет упростить технологию и повысить технико-экономические показатели процесса добычи нефти. Реагент получен на основе синтеза масляного альдегида, диметиламина и высокомолекулярных серо-, кислород- и азотсодержащих поверхностно-активных веществ. Установлены оптимальные условия реакции конденсации диметиламина с альдегидом: температура 315 К, продолжительность реакции 6 часов, молярное соотношение диметиламин/альдегид 2:1. В результате реализации опытно-промышленных испытаний реагента на скважинах Баклановского месторождения ОАО «Оренбургнефть» получены высокие результаты эффективности: достигнуто увеличение дебита скважин по нефти до 55%, снижены удельные затраты на обеспечение добычи нефти. Реагент рекомендован к промышленному применению на объектах нефтедобычи.

Ключевые слова: реагент, растворитель, демульгатор, ингибитор коррозии, ингибитор парафиноотложения, скважина, водонефтяная эмульсия

THE REAGENT WITH COMPLEX EFFECT ON BASIS OF THE ALDEHYDES AND AMINES FOR OIL PRODUCTION

¹Danilin I.K., ¹Rakhimkulov A.G., ¹Korkushko D.A., ²Syrkin A.M.

¹LLC «Oil and gas technology», Sterlitamak, e-mail: i-danilin@mail.ru;

²Ufa State Petroleum Technological University, Ufa

The work reports the results of laboratory studies of synthesis of multifunctional reagents with complex effect capable simultaneously to show corrosion inhibitor, hydrogenation metal, paraffin inhibitor, demulsifiers, depressors additives and solvents properties. This reagent allows to simplify the technology and to increase the technical and economical indices of oil production process. The reagent was prepared by synthesis of butyl aldehyde, diethylamine and macromolecular sulfur-, oxygen- and nitrogen-containing surface-active substances. The optimal conditions of the condensation reaction of diethylamine and aldehyde were established: temperature is 315 K, reaction duration is 6 hours, mole ratio of diethyl amine / aldehyde = 2:1. The pilot tests of the reagent in the wells of Baklanove field JSC «Orenburg oil» showed the best results of effectiveness: increasing of oil well debit till 55% and decreasing of unit costs at ensuring of oil production were achieved. The reagent is recommended for industrial application on the objects of oil production.

Keywords: reagent, solvent, demulsifier, corrosion inhibitor, paraffin inhibitor, well, oil-water emulsion

Нефть, газ и вода – основные компоненты продукции нефтяных скважин. Относительное содержание их в различные периоды разработки и эксплуатации нефтяных месторождений может колебаться от долей процентов до 90 % и более.

В начальный безводный период эксплуатации месторождений продукция скважины представлена в основном нефтью и газом. Главные проблемы, возникающие в этот период при сборе и подготовке извлекаемых из недр флюидов, связаны с решением вопросов сепарации нефти и газа [5].

Присутствие пластовой воды приводит к существенному удорожанию транспортировки скважинной продукции по трубопроводам и дальнейшей переработки нефти в связи с образованием водонефтяных эмульсий.

В переходный период, предшествующий повышению общей обводнённости продукции нефтяных скважин по всему ме-

сторождению на первый план выдвигается необходимость решения технологических вопросов, связанных с коррозией оборудования, с предотвращением образования стойких водонефтяных эмульсий, с выбором и применением эффективных методов обезвоживания и обессоливания нефти.

Дальнейшее увеличение обводнённости приводит к повышению вязкости водонефтяных эмульсий, что на некоторых месторождениях вызывает серьёзные осложнения в системе сбора в связи с увеличением в них давления перекачки [3].

Одним из путей повышения эффективности технологии добычи нефти и технико-экономических показателей работы промыслов и установок подготовки нефти является сокращение технологических операций и приложении дешёвых и качественных химических реагентов. Для этого требуется создание новых эффективных

химических реагентов, позволяющих без существенных затрат совершенствовать процессы добычи и транспорта нефти, особенно в осложнённых условиях эксплуатации скважин.

В настоящее время многие скважины Республики Башкортостан, Оренбургской и Ульяновской областей эксплуатируются с обводненностью, доходящей до 90%. Это приводит к образованию устойчивой водонефтяной эмульсии, высокой коррозии оборудования, осложнению в результате осаждения минеральных солей и АСПО на внутренней поверхности скважины, насосов и нагнетательных линий.

Указанные осложнения приводят к повышению динамического давления в коллекторах, снижению межочистных и межремонтных периодов.

Применение большого количества технологических операций и химических реагентов существенно осложняет технологию добычи и транспорта нефти.

Разработка и применение многофункциональных реагентов комплексного действия (РКД), способных одновременно проявлять свойства ингибитора коррозии, наводороживания металла, ингибиторов парафиноотложения, деэмульгаторов, депрессорных присадок и растворителей, позволяет упростить технологию и повысить технико-экономические показатели производства.

Как правило, рабочие растворы ингибиторов коррозии, парафиноотложения, деэмульгаторы и депрессоры водонефтяной эмульсии состоят на 50–80% из растворителя, остальное – активная основа. Растворители придают высокомолекулярной активной основе и рабочему раствору подвижность, текучесть в широком температурном интервале рабочей и окружающей сред.

В сообщении приведены результаты лабораторных исследований синтеза многофункционального реагента комплексного действия, способного одновременно проявлять свойства ингибитора коррозии, наводороживания металла,

ингибиторов парафиноотложения, деэмульгаторов, депрессорных присадок и растворителей, который позволяет упростить технологию и повысить технико-экономические показатели процесса добычи нефти.

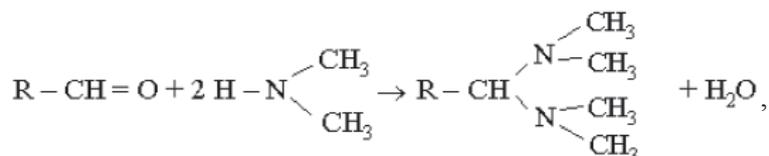
Реагент получен на основе синтеза масляного альдегида, диметиламина и высокомолекулярных серо-, кислород- и азотсодержащих поверхностно-активных веществ. Установлены оптимальные условия реакции конденсации диметиламина с альдегидом: температура 315 К, продолжительность реакции 6 часов, мольное соотношение диметиламин/альдегид 2:1.

При промышленном внедрении РКД в производство рассматриваются не только технологичность при применении, но и экономичность при их производстве и использовании у потребителя. Исходные реагенты должны быть доступными, дешевыми и не связанными с большими транспортными расходами. Технология синтеза и подготовки товарной продукции не должны быть связаны с высоким давлением, температурой, аппаратное оформление процесса должно быть простым с использованием традиционных стандартных химических реагентов и оборудования, исключить или довести до минимума образование побочных продуктов и отходов производства.

Таким высоким требованиям отвечает технология синтеза ингибиторов коррозии и активного растворителя марки РКД на базе реакции синтеза Шиффова основания, где исходными реагентами являются альдегиды и амины [4].

В качестве альдегидов использовали смесь масляных и изомасляных альдегидов и 2-этилгексаналя с содержанием основного вещества не менее 85%. Для аминирования альдегидов использовали диметиламин (ДМА) с содержанием основного вещества 95%.

Реакция альдегидов с ДМА протекает количественно при атмосферном давлении и 25 °С с высоким тепловым эффектом с образованием реакционной воды:



где R – $CH_3-CH_2-CH_2-$; $CH_3-CH_2-CH_2-CH=C \begin{array}{l} | \\ CH_2-CH_3 \end{array}$

Наличие в молекулах альдегидных групп, непредельных связей и атомов азота делает активные растворители и ингибиторы многофункциональными, обладающими высокой адсорбционной способностью и, как следствие, высокими защитными свойствами. Кроме того, наличие непредельных связей и альдегидных групп в молекуле ингибитора при контакте с поверхностью металла могут каталитически гидрироваться, тем самым снижается концентрация растворенного водорода в кристаллической структуре железа и, как следствие, уменьшается водородное охрупчивание технологического оборудования.

Оптимальная производительность промышленного реактора зависит от скорости реакции и продолжительности вспомогательных операций. При этом достигается максимальная степень превращения сырья, а продукты синтеза обладают максимальным защитным действием (рис. 1) [2].

фазы и смещение равновесия в сторону продуктов синтеза.

Видно, что активный растворитель марки РКД обладает защитным действием от коррозии металлов в жидкой и газовой фазах. На основе РКД и активных основ синтезирован многофункциональный реагент РКДв и определены потребительские свойства.

Так, в лабораторных условиях осуществлена оценка защитных действий ингибитора РКДв марки В электрохимическим методом по ГОСТ 9.514-99 и по стандарту АНК – «Башнефть».

Лабораторные испытания оценки защитного действия ингибиторов коррозии проводили на модели пластовой воды, насыщенной сероводородом (содержание сероводорода составляет 100 ± 10 мг/л). Состав приготовленного раствора: $\text{Ca}^{2+} = 1100$ мг/л, $\text{Mg}^{2+} = 380$ мг/л, $\text{HCO}_3^- = 976$ мг/л, $\text{Cl}^- = 14045$ мг/л.

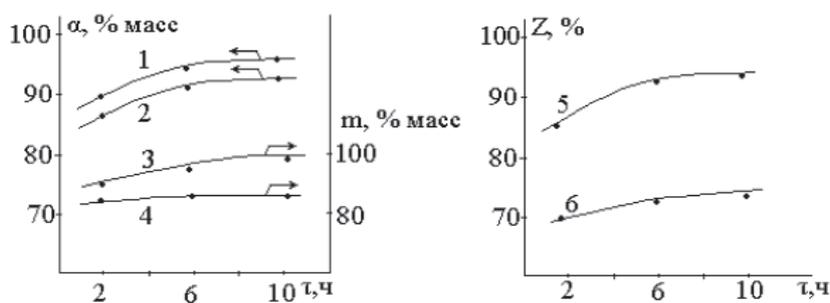


Рис. 1:

a – зависимость степени превращения масляных альдегидов (1), 2-этилгексенала (2), выхода реакционной воды от теоретического (3), массы органической фазы (4); *б* – защитного эффекта (*Z*), от общей коррозии в жидкой (5) и в газовой (6) фазах от продолжительности опыта.

Условия: $T = 315$ К, обороты мешалки 60 мин^{-1} , соотношение ДМА/альдегид = 2, продолжительность вспомогательных операций 2 часа

Установлено, что в растворе Нейса растворитель РКД при расходе 100 мг/л обладает защитным эффектом 75%. Видно, что реакция в основном заканчивается в течение 3–4 часов и увеличение продолжительности опыта до 10 часов не оказывает существенного влияния на степень превращения альдегидов. Высокий защитный эффект достигается за 6 часов непрерывного перемешивания реакционной массы и указанные параметры рекомендованы для практической реализации.

Таким образом, оптимальным условием реакции конденсации ДМА с альдегидом является температура 315 К, продолжительность реакции 6 часов, мольное соотношение ДМА/альдегид 2,0, интенсивность вращения мешалки 60 об/мин, что обеспечивает разделение реакционной массы на

Результаты исследования кинетики коррозии при расходе ингибитора РКДв марки В приведены на рис. 2. Видно, что за 6 часов испытания образцов происходит резкое снижение скорости коррозии, особенно за первый час испытания. Это указывает на высокую адсорбционную способность реагентов и блокировку активных центров поверхностных атомов металла. При концентрации активной основы 45% масс. скорость коррозии снижается до 0,02 мм/год, что в 5 раз ниже нормы (0,1 мм/год).

Из результатов, приведенных на рис. 2, 3, следует, что для достижения защитного эффекта 90% при расходе 25 мг/л необходимо содержание активной основы должно быть не менее 30% масс.

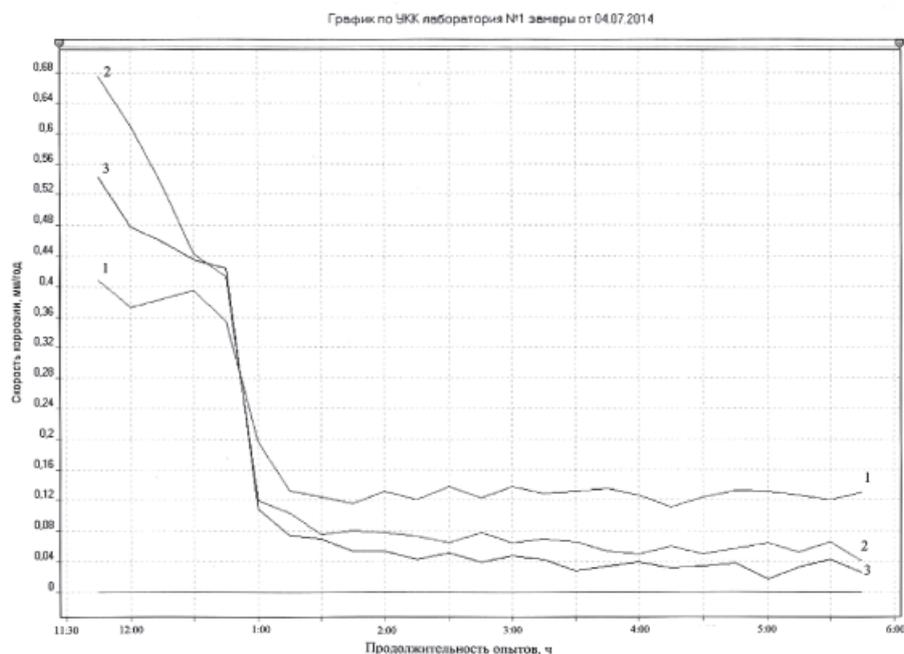


Рис. 2. Кинетика коррозии металла в присутствии ингибитора РКДдв при дозировке 50 мг/л и содержании активной основы, % масс.: 20 (1), 30 (2) и 45 (3)

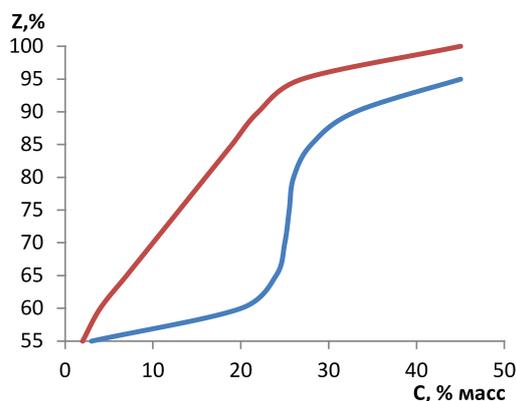


Рис. 3. Влияние концентрации активной основы (С) на эффективность защиты (Z) при расходе ингибитора коррозии 25 мг/л (1) и 50 мг/л (2)

Таким образом, реагент РКДдв марки В обладает высоким защитным действием при минимальных расходах.

Основными физико-химическими параметрами нефти, определяющими осложнения при ее добыче, являются высокое содержание парафинов, смол и асфальтенов а также температура застывания нефти и плавления парафинов (табл. 1).

Проведена оценка РКДдв марки А и В в качестве ингибитора парафиноотложения для предотвращения отложений АСПО на поверхности НКТ скважин Южно-Лыжского месторождения. [1]

Эффективность реагента в качестве ингибитора парафиноотложения определена методом «холодного стержня» (табл. 2).

Таблица 1

Физико-химические свойства нефти скважин Южно-Лыжского месторождения

Определяемый показатель	НД на метод испытания	Результат	Ед. изм.
Массовая доля воды	ГОСТ 2477-89	0,03	%
Массовая доля смол	М 01-12-81	5,70	%
Массовая доля асфальтенов	М 01-12-81	0,64	%
Массовая доля парафина	М 01-12-81	20,24	%
Температура застывания	ГОСТ 20287-74	Плюс 34,5	°С
Температура застывания	РД 39-0148311-328-88	Плюс 26,0	°с
Температура плавления парафина	ГОСТ 23683-89	Плюс 57,0	°с

Таблица 2

Влияние дозировки реагентов на эффективность ингибирования

Наименование реагента	Эффективность, %					
	дозировка, г/т					
	350	500	600	700	800	1000
РКДдв марки В	11,3	38,2	40,6	44,1	46,9	48,1
РКДдв марки А	8,1	35,9	38,7	41,6	43,9	44,1

Из табл. 2 видно, что оба реагента проявляют достаточно высокие депрессорные свойства и при расходе 1000 г/т достигают более 44 %.

Осуществлена оценка диспергирующих свойств реагентов по отношению к АСПО методом дисперсии АСПО. В соответствии с методикой эффективными считаются ингибиторы, обеспечивающие однородное диспергирование отложений в горячей воде (70–80 °С) до величины частиц 0,1–3,0 мм и чистоту отмытки поверхности 70–80 % (рис. 5, 6).



Рис. 4. Проба без реагента

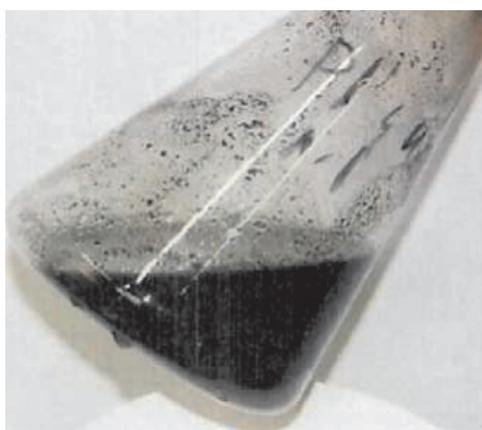


Рис. 5. РКДдв марки В, результат «отличный»

Видно, что реагент РКДдв марки В проявляет отличные диспергирующие свойства по отношению к АСПО.

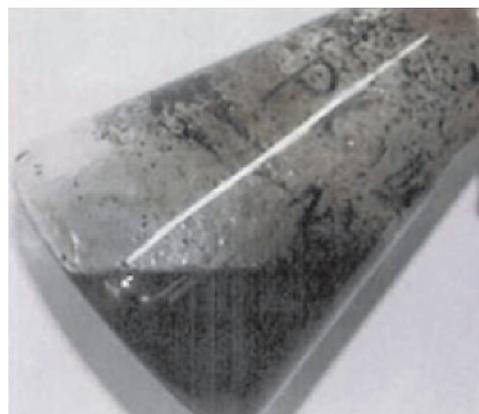


Рис. 6. РКДдв марки А, результат «удовлетворительный»

Были проведены сравнительные испытания РКДдв марки А и В в качестве деэмульгаторов водонефтяной эмульсии НГДУ-2 ОАО «Белкамнефть» с содержанием воды 40 %, отобранных со скважин 306, 482, 1386 Бурановского месторождения и смешанных в одинаковых пропорциях. Для сравнения испытаны образцы деэмульгаторов, применяемые на предприятии.

В ходе исследований моделировались процессы путевой деэмульсации (термостатирование при 10 °С в течение 3 часов), предварительного сброса воды (термостатирование при 30 °С в течение 2 часов) и подготовки нефти (термостатирование при 50 °С в течение 2 часов) (рис. 7).

Видно, что при расходе 300 г/т за 6 часов испытания РКДдв марки В так же, как и деэмульгатор СНПХ-4114П, осуществляют разрушения водонефтяной эмульсии. Содержание отстойной воды не превышает 0,5 % масс.

Таким образом, РКДдв марки В проявляет высокое деэмульгирующее свойство, одновременно снижает скорость коррозии, парафиноотложения, обладает депрессорным диспергирующим и моющим свойствами.

Для подтверждения результатов лабораторных исследований организовано промышленное производство реагентов РКДдв – марки А и В на ООО ИПФ «Нефтехимтехнологии», г. Стерлитамак, и осуществлены опытно-промышленные испытания на скважинах.

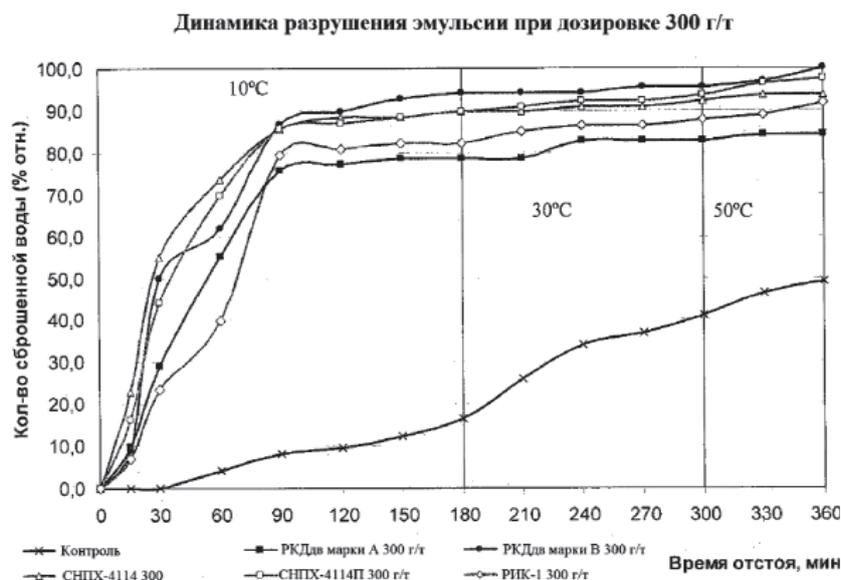


Рис. 7. Динамика разрушения эмульсии при дозировке 300 г/т

В соответствии с утвержденной программой опытно-промышленных испытаний (ОПИ) на скважинах № 704, 708, 712 Баклановского месторождения НДГУ «Сорочинскнефть» в период с 20 декабря 2012 по 21 января 2013 года были проведены работы для оценки эффективности реагента «РКДдв» марки В в промышленных условиях.

На скважинах № 704, 708 Баклановского месторождения дозирование реагента проводили на прием насоса УЭЦН по капиллярному рукаву. На скважине № 712 Баклановского месторождения капиллярный рукав

не был спущен на прием УЭЦН, и БРХ был подключен в затрубное пространство скважины через капиллярный рукав.

Для определения максимальной эффективности оценки влияния реагента РКДдв марки В было произведено отключение греющего кабеля на скважинах № 704, 708, 712, а также прекращение подачи толуола в выкидную для снижения вязкости на скважине № 712. Результаты опытно-промышленных испытаний реагента «РКДдв» марки В на Баклановском месторождении приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты опытно-промышленных испытаний реагента «РКДдв» марки В

№ п/п	Параметр	Скважина № 704		Скважина № 708		Скважина № 712	
		До ОПИ	После ОПИ	До ОПИ	После ОПИ	До ОПИ	После ОПИ
2	Ток двигателя, А	20,2	20,1	26,5	26,5	22,8	23,8
3	Температура двигателя, °С	85,3	91,9	71,4	75,8	84,42	82,8
4	Давление приёма, кгс/см ³	50,0	39,6	140,5	138,6	87,2	80,8
5	Устьевое давление, атм.	36,1	35,0	40,6	45,7	40,4	32,6
6	Коэффициент загрузки, %	40,4	47,0	46,9	46,5	64,3	68,1
7	$Q_{\text{жид}}$, м ³ /сут	50,0	55,0	25,0	26,8	61,0	74,4
8	H ₂ O, %	5,0	3,0	3,0	1,0	27,0	6,0
9	$Q_{\text{н}}$, т/сут	42,0	47,0	21,2	23,1	37	56
10	Греющий кабель	есть	—	есть	—	есть	—
11	Закачка толуола, л/сут	—	—	—	—	200	—
12	Внутрисистемные потери нефти, т	4	0	28,4	0	7	0

Таким образом, применение данного реагента в период проведения ОПИ способствовало улучшению показателей работы скважин. В период дозировки реагента «РКДдв» марки В режим работы скважины оставался стабильным.

Отключение греющего кабеля и прекращение дозирования толуола в выкидную линию показало, что при использовании реагента РКДдв на Баклановском месторождении в качестве депрессанта нет необходимости в применении альтернативных методов химизации добычи нефти.

На скважинах № 704, 708, 712 Баклановского месторождения ОАО «Оренбургнефть» получены следующие результаты:

– полный отказ от применения «Греющего кабеля»;

– полный отказ от подачи толуола в нефтесборный коллектор;

– увеличение дебита скважин по нефти: скважина № 704 на 12%; № 708 на 9%; № 712 на 55%;

– снижение удельных затрат на обеспечение добычи нефти по скважинам № 704, 708, 712 минус – 1692 руб/сут (–56,4 \$/сут).

– Экономический эффект от внедрения технологии подачи реагента «РКДдв» по импульсной трубке на прием насоса только по скважинам № 708, 712 составит экономию минус 1 220 тыс. руб. (40 тыс. \$) в месяц.

В результате реализации опытно-промышленных испытаний реагента на скважинах Баклановского месторождения ОАО «Оренбургнефть» получены высокие результаты эффективности: достигнуто увеличение дебита скважин по нефти до 55%, снижены удельные затраты на обеспечение добычи нефти.

В период проведения ОПИ реагент комплексного действия «РКДдв» марки В показал положительные результаты. Реагент рекомендован к промышленному применению на объектах нефтедобычи.

Список литературы

1. Акт 1: О проведении лабораторных работ по подбору ингибиторов парафиноотложений для скважины 30 Южно-Льжского месторождения. Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПечорНИПИнефть» в городе Ухте. – 2014.

2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.

3. Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти / О.Ф. Глаголева, В.М. Капустин, Т.Г. Гюльмисарян. – М.: Химия Колос С, 2007. – 400 с.

4. Рахимкулов Р.А. Разработка технологии производства ингибиторов коррозии на основе альдегидов и аминов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2005. – 22 с.

5. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.

References

1. Akt 1: O provedenii laboratornyh rabot po podboru inhibitorov parafinootlozhenij dlja skvazhiny 30 Juzhno-Lyzhskogo mestorozhdenija. Filial ООО «LUKOIL-Inzhiniring» «PechorNIPIneft» v gorode Uhte. 2014.

2. Ahmetov S.A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefti i gaza: uchebnoe posobie dlja vuzov. Ufa: Gilem, 2002. 672 p.

3. Glagoleva O.F. Tehnologija pererabotki nefti / O.F. Glagoleva, V.M. Kapustin, T.G. Gjulmisarjan. M.: Himija Kolos S, 2007. 400 p.

4. Rahimkulov R.A. Razrabotka tehnologii proizvodstva inhibitorov korrozii na osnove aldegidov i aminov: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. Ufa, 2005. 22 p.

5. Tehnologija i oborudovanie processov pererabotki nefti i gaza: uchebnoe posobie / S.A. Ahmetov, T.P. Serikov, I.R. Kuzeev, M.I. Bajazitov; pod red. S.A. Ahmetova. SPb.: Nedra, 2006. 868 p.

Рецензенты:

Мастобаев Б.Н., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой транспорта и хранения нефти и газа, ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа;

Грудников И.Б., д.т.н., профессор кафедры нефтехимии и химической технологии, ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа.

Работа поступила в редакцию 18.03.2015.