

УДК 621.892:622.276.72

ВЫБОР МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НАКОПЛЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Бешагина Е.В., Попок Е.В.

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: evgensan@tpu.ru*

Накопление асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в процессах подготовки и транспортировки парафинистых и высокопарафинистых нефтей приводит к серьезным затруднениям в работе нефтедобывающих и нефтеподготавливающих предприятий с точек зрения технологии, экологии и экономики. В связи с этим актуальным является подбор наиболее эффективного способа предотвращения и удаления нефтяных отложений с поверхности нефтепромыслового оборудования. В данной работе был выбран химический способ предотвращения образования АСПО с использованием многофункциональных ингибиторов и их композиций. Оценку их эффективности проводили на модельной системе (парафин-керосин) и четырех образцах нефтей, различных по составу. В ходе исследований были сделаны выводы о лучшем действии композиций ингибиторов, причем отмечено, что максимальную эффективность они показывают на нефти с высоким содержанием парафиновых углеводородов и низким, по сравнению с другими образцами, содержанием смол и асфальтенов.

Ключевые слова: нефть, асфальтосмолопарафиновые отложения, «холодный стержень», ингибитор

THE CHOICE OF MULTIFUNCTIONAL COMPOSITION FOR PREVENTING ACCUMULATION OF WAX DEPOSITS

Beshagina E.V., Popok E.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: evgensan@tpu.ru

Accumulation of asphaltene deposits (AFS) in the processes of preparation and transportation of paraffinic and high-viscosity oils leads to serious difficulties in the oil-producing and oil-refinery companies from the viewpoints of technology, environment and economy. In this regard, an actual selection of the most effective methods to prevent and remove oil deposits from the surface oilfield equipment. In this work, the chemical method was chosen to prevent the formation of the AFS using multifunctional inhibitors and their compositions. Efficiency rating of inhibitors was performed on a model system (paraffin – kerosene) and four oil samples of different composition. During the research was concluded about the best action of the inhibitors composition. Stated that inhibitors show a maximum efficiency at a high content of paraffin hydrocarbons oil and low content tar and asphaltenes.

Keywords: petroleum, wax deposits, «cold finger», inhibitor

Рациональное использование нефти невозможно без применения современных ресурсосберегающих методов ее транспортировки, снижающих энергозатраты и экономичных расходных материалов.

Очень важна и актуальна проблема накопления нефтяных отложений при подготовке и транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтей. Проблема усугубляется, прежде всего, тем, что большинство добываемых нефтей содержат, наряду с алканами разветвленного строения, значительное количество парафинов нормального строения, которые характеризуются более высокими значениями температур застывания. Это и определяет накопление твердой органической фазы – асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). При этом образование отложений может происходить либо за счет сцепления с поверхностью уже готовых, образовавшихся в потоке частиц твердой фазы, либо за счет возникновения и роста

кристаллов непосредственно на поверхности оборудования [1, 2].

Улучшение низкотемпературных свойств нефти и ингибирование АСПО на данный момент являются одними из самых актуальных проблем в области подготовки и транспортировки нефти.

Как показывает практика, одним из наиболее экономически эффективных и экологически безопасных способов является предупреждение накопления АСПО, так как при этом достигается устойчивая и безаварийная работа нефтепромыслового оборудования, а также снижаются затраты на добычу и перекачку нефти.

Перспективным способом предотвращения запарафинивания скважин и трубопроводов является химический метод – добавление ингибиторов, так как он имеет высокую эффективность, относительно простую технологию работ, а также эффект действия ингибиторов является долгосрочным [3]. В основе механизма

действия ингибиторов парафиноотложений лежат адгезионно-адсорбционные процессы, происходящие на границах раздела фаз: нефтяная система – металлическая поверхность, нефтяная система – дисперсная фаза.

Основным же достоинством применения ингибиторов парафиноотложений является стабильность улучшения реологических свойств нефти и АСПО на всем пути движения от забоя скважины до нефтеперерабатывающих заводов даже в суровых климатических условиях.

Целью данного исследования является подбор многофункциональных композиций – ингибиторов для предотвращения накопления нефтяных отложений и определение их эффективности на различных образцах высокопарафинистых нефтей.

Основные задачи исследования:

- исследование свойств образцов нефтей;
- исследование процесса образования парафиновых отложений из модельной системы с использованием ингибиторов и их композиций;

- исследование действия ингибиторов и их композиций на процесс образования АСПО из нефтяных систем;

- определение наиболее эффективных ингибиторов АСПО.

Количественную оценку процесса образования твердой фазы проводили на установке для оценки эффективности ингибиторов парафиноотложений, разработанной на основе метода «холодного стержня» [6]. Установка состоит из четырех охлаждаемых металлических стержней, помещенных в анализируемые пробы, температуры которых составляли – нефть 30 °С, температура стержня 10 °С. Перемешивание испытуемой среды одновременно в четырех емкостях (металлических стаканах) позволяло проводить испытания с учетом динамических условий накопления нефтяных отложений. Количество твердых парафинов, осажденных на стержне, определяли гравиметрически.

Ингибирующую способность композиций рассчитывали по формуле

$$I = \frac{(W_0 - W_1) \cdot 100}{W_0}, \quad (1)$$

где I – ингибирующая способность, %; W_0 – выход осадка для исходной нефти, г; W_1 – выход осадка для нефти с присадкой, г.

В качестве объектов исследования были выбраны модельная система парафин – авиационный керосин и нефти четырех месторождений: НМ1, НМ2, НМ3, НМ4 различных составов. Добыча нефти на всех месторождениях осложнена образованием АСПО на нефтепромысловом оборудовании.

Основные физико-химические свойства нефтей представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что исследуемые нефти относятся к различным типам – от особо легких до средних. Но несмотря на достаточно «легкий» состав нефти, их добыча осложняется образованием АСПО на нефтепромысловом оборудовании. Исследуемые нефти отличаются по температурам застывания и количеству образующихся на трубопроводах и аппаратах отложений. Прямой зависимости между данными показателями не наблюдается, что может свидетельствовать о разных механизмах накопления отложений.

На первом этапе ставилась задача выбрать эффективные реагенты для предотвращения образования АСПО в системах подготовки и транспорта нефти. Для решения этой задачи использовали набор многофункциональных ингибиторов АСПО и их композиций.

Оценку их эффективности проводили в модельной среде, которая представляет собой 20% масс. раствор парафина в авиационном керосине. Ингибиторы вводили в нефть при температуре 50 °С (тепловая обработка, используемая в реальных условиях) в виде растворов в количестве 50–500 г/т.

Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 1

Основные характеристики нефтей

Характеристики	Нефтяные месторождения			
	НМ1	НМ2	НМ3	НМ4
Плотность при 20 °С, кг/м ³ (ГОСТ 51069-97)	0,831	0,819	0,824	0,861
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с (ГОСТ 33-2000)	4,69	5,08	5,27	9,33
Массовое содержание, %				
– смол (Методика ВНИИ НП)	3,11	7,01	4,13	2,27
– асфальтенов (Методика ВНИИ НП)	2,60	2,53	3,38	1,84
– парафинов (Методика ВНИИ НП)	8,1	12,2	10,5	18,0
Температура застывания (ГОСТ 20287-91)	+1,4	+4,2	+2,1	+8,0

Таблица 2

Характеристика ингибиторов

Маркировка	Тип основного компонента	Назначение (помимо ингибирования АСПО)
ДсТ	Аминоспирт	Ингибитор АСПО (Моющая присадка)
DTMCH	Полиэфир	Ингибитор АСПО (Депрессор)
ЭКС-2	Аминоспирт	Ингибитор АСПО (Моющая присадка)
См-Ст	Полиэфир	Ингибитор АСПО (Депрессор)
DTM-30	Аминоспирт	Ингибитор АСПО (Моющая присадка)

Таблица 3

Результаты исследования эффективности ингибиторов в модельной системе

Ингибиторы АСПО и их композиции (масс.)	Ингибирующая способность, %			
	50 г/т	100 г/т	250 г/т	500 г/т
ДсТ	24,0	52,7	52,7	52,3
DTMCH	26,2	30,2	38,6	41,2
ЭКС-2	30,0	32,3	50,3	52,3
См-Ст	28,3	28,4	30,1	48,4
DTM-30	27,3	29,6	43,2	58,3
ДсТ + DTMCH 50:50	30,0	31,1	31,0	31,0
ЭКС-2 + DTMCH 50:50	30,12	17,2	44,6	59,9
См-Ст + DTMCH 50:50	19	30,2	32,1	60,3
DTM-30 + DTMCH 50:50	33,5	77,1	40,2	33,5
ДсТ + DTMCH 70:30	33,1	35,2	37,4	40,2
ЭКС-2 + DTMCH 70:30	57,1	52,0	52,1	50
См-Ст + DTMCH 70:30	30,1	35,2	32,4	44,2
DTM-30 + DTMCH 70:30	60,3	59,4	66,8	75,2
ДсТ + DTMCH 30:70	33,5	47,1	40,2	33,5
ЭКС-2 + DTMCH 30:70	73,5	60,4	62,1	63,4
См-Ст + DTMCH 30:70	40,1	37,2	32,4	42,2
DTM-30 + DTMCH 30:70	46,6	38,6	55,1	43,4

Таблица 4

Результаты исследования эффективности ингибиторов в нефтяных системах

Маркировка месторождения	Ингибирующая способность, %				Ингибиторы АСПО и композиции
	50 г/т	100 г/т	250 г/т	500 г/т	
НМ1	52,1	52,1	53,4	53,0	ЭКС-2 + DTMCH 70:30
НМ2	54,1	55,4	65,6	55,6	
НМ3	52,4	52,1	61,8	62,0	
НМ4	76,3	78,0	78,2	78,2	
НМ1	53,0	58,3	54,4	53,0	DTM-30 + DTMCH 70:30
НМ2	72,2	72,2	70,0	70,0	
НМ3	53,0	55,2	55,2	55,0	
НМ4	77,4	78,9	83,1	84,0	
НМ1	52,3	53,0	53,0	54,9	ЭКС-2 + DTMCH 30:70
НМ2	53,0	53,0	54,3	52,0	
НМ3	74,1	72,1	70,0	70,0	
НМ4	84,0	84,7	86,2	86,8	

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что композиции из ингибиторов обладают сверхаддитивным эффектом взаимодействия исходных реагентов в смесях и являются эффективны-

ми по сравнению с самыми активными исходными ингибиторами (ДсТ 250–500 г/т, ЭКС-2 100–500 г/т). Установлено, что наибольшую активность из рассмотренных многофункциональных композиций

проявляют двухкомпонентные смеси при соотношении реагентов 70:30 и 30:70 (ЭКС-2 + ДТМСн 70:30, ДТМ-30 + ДТМСн 70:30, ЭКС-2 + ДТМСн 30:70). Все остальные композиции обладают низкой эффективностью и не представляют практической ценности.

Вторым этапом исследования являлась оценка действия ингибиторов, показавших максимальный ингибирующий эффект на модельной системе, на количество образующегося осадка из нефтей четырех месторождений различного состава (табл. 4).

Из результатов исследования эффективности ингибиторов в нефтяных системах следует, что все выбранные многофункциональные композиции проявляют высокую ингибирующую способность – более 50%.

Эффективность композиций ЭКС-2 + ДТМСн, ДТМ-30 + ДТМСн объясняется их двойным действием: первое – как ингибитор она работает в объеме нефтяной системы, блокируя рост кристаллов парафиновых углеводородов, второе – как моющая присадка – на поверхности раздела фаз нефтяная система – «холодный стержень». При этом присадка образует на стержне монослой защитной пленки, препятствующей адгезии парафина [4, 5].

Выявлено, что все композиции максимально эффективны для нефти месторождения НМ4, это объясняется составом нефти, который характеризуется высоким содержанием парафиновых углеводородов и меньшим содержанием, чем в других образцах нефтей, смол и асфальтенов (2,27 и 1,84% масс.), которые усиливают процесс накопления АСПО на стенках нефтепромыслового оборудования.

Выводы

1. Используя модельную систему парафин – керосин, определены композиции ингибиторов АСПО в различных соотношениях, проявляющих максимальный ингибирующий эффект – ЭКС-2 + ДТМСн 70:30, ДТМ-30 + ДТМСн 70:30, ЭКС-2 + ДТМСн 30:70.

2. Выявлено, что эффективность композиций ЭКС-2 + ДТМСн, ДТМ-30 + ДТМСн объясняется механизмом их двойного действия: во-первых, они блокируют рост кристаллов парафиновых углеводородов в нефтяной системе, а во-вторых, как моющие вещества препятствуют адсорбции парафина на холодной металлической поверхности.

3. Установлено, что максимальное ингибирующее действие проявляется при добавлении композиций ЭКС-2 + ДТМСн, ДТМ-30 + ДТМСн в нефть с высоким содержанием парафиновых углеводородов

и меньшим содержанием смолистоасфальтеновых веществ, по сравнению с другими образцами нефтей. При этом ингибирующая способность составляет 76–86%, что считается эффективным, и исследуемые композиции рекомендованы к применению для предотвращения нефтяных отложений на месторождении НМ4.

Список литературы

1. Зевакин Н.И., Мухаметшин Р.З. Парафиноотложения в пластовых условиях горизонта Д1 Ромашкинского месторождения // Сборник научных трудов ТатНИИПИНефть. – ВНИИОЭГ, 2008.
2. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 1. – С. 268–284. – URL: http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf.
3. Каюмов М.Ш., Тонов В.П., Гуськов И.А., Липаев А.А. Учет особенностей образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки нефтяных месторождений // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 3. – С. 48–49.
4. Мисник В.В., Галикеев Р.М. Методика прогнозирования глубины образования асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинах // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 6. – С. 345–349. – URL: http://ogbus.ru/authors/Misnik/Misnik_1.pdf.
5. Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Бешагина Е.В. Состав и реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 2. – С. 69–71.
6. Beshagina E.V., Loskutova Y.V., Yudina N.V., Krut'ey A.A. Paraffin Blockage Specificsin Model Petroliferous Systems // Procedia Chemistry. – 2014. – Vol. 10. – P. 229–235.

References

1. Zevakin N.I., Muhametshin R.Z. Parafinootlozheniya v plastovykh usloviyakh gorizonta D1 Romashkinskogo mestorozhdeniya. Sbornik nauchnykh trudov TatNiPiNef't'. VNIIOJeG [Paraffin in situ horizon D1 Romashkinskoye field, Collection of scientific papers], 2008.
2. Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N. *Electronic scientific journal – Oil and gas business*, 2011. No.1. available at: www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf.
3. Kajumov M.Sh., Tronov V.P., Gus'kov I.A., Lipaev A.A. *Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry*, 2006. no 3. pp. 48–49.
4. Misnik V.V., Galikeev R.M. *Electronic scientific journal – Oil and gas business*, 2011. No.6. available at: www.ogbus.ru/authors/Misnik/Misnik_1.pdf.
5. Yudina N.V., Loskutova Ju.V., Beshagina E.V. *Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry*, 2012. no. 2. pp. 69–71.
6. Beshagina E.V., Loskutova Y.V., Yudina N.V., Krut'ey A.A. Paraffin Blockage Specificsin Model Petroliferous Systems // *Procedia Chemistry*. 2014. Vol. 10. pp. 229–235.

Рецензенты:

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, кафедра «Общая химическая технология», ИПР, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Гончаров И.В., д.г.-м.н., к.т.н., профессор, заведующий лабораторией пластовых нефтей, ОАО «ТомскНИПИнефть», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 10.03.2015.