УДК 622.276.72

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОДБОР РАСТВОРИТЕЛЕЙ АСПО

THE LABORATORY STUDIES ON EFFECTIVE CHEMICALS SELECTION FOR PARAFFIN AND WAXING PREVENTION AND REMOVAL (ASPHALT, RESIN, AND PARAFFIN DEPOSITS)

Баландин Лев Николаевич
кандидат технических наук, доцент,
Самарский государственный технический университет
l.n.balandin@mail.ru

Елашева Ольга Михайловна
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник, доцент,
Самарский государственный технический университет
ms.elasheva@mail.ru

Дубовицкая Юлия Александровна
ведущий инженер,
Самарский государственный технический университет
firsova_yuliya@mail.ru

Balandin Lev Nikolaevich
Associate professor,
Samara State Technical University
l.n.balandin@mail.ru

Elasheva Olga Mikhaelovna
Associate professor,
Samara State Technical University,
ms.elasheva@mail.ru

Dubovitskaya Yulia Aleksandrovna
Lead engineer,
Samara State Technical University
firsova_yuliya@mail.ru

Аннотация. В статье представлены сравнительные результаты лабораторных исследований по изучению подбора эффективных растворителей АСПО. Предложенные результаты позволяют оценить и подобрать эффективный состав растворителей для обработки глубинного нефтепромыслового оборудования от отложений АСП.

Ключевые слова: АСПО; растворитель; подземное нефтепромысловое оборудование; концентрация растворителя; высокомолекулярные углеводороды; парафины.

Annotation. The article presents comparative results of laboratory studies on the selection of effective paraffin and waxing prevention and removal solvents. Proposed results allow to evaluate and select an effective composition of solvents for downhole oilfield equipment treatment against Asphalt, Resin, and Paraffin deposits.

Keywords: Asphalt, Resin, and Paraffin deposits, solvent, downhole oilfield equipment, solvent concentration, high molecular weight hydrocarbons; wax and paraffins.

Согласно современным физико-химическим представлениям нефтяные дисперсные системы (НДС) относятся к классу коллоидов, в которых дисперсная фаза из асфальтосмолистых веществ (АСВ) диспергирована в углеводородной дисперсной среде. Очевидно, что физико-химические свойства и технологические характеристики нефтей во многом обусловлены межмолекулярным взаимодействием в системах асфальтены-смолы и углеводороды-смолы-асфальтены. В процессе образования и извлечения АСПО лимитирующей стадией является стадия растворения асфальтенов. Как известно, асфальтены обладают сверхакцепторной способностью – захватывают электроны даже с σ-молекулярных оболочек парафинов. В работе [1] выведено уравнение для растворимости АСВ, учитывающее термодинамический фактор процесса растворения:

$$a_{AS} = [S] \cdot \exp\left[\frac{W_A - J_S}{R}\right] \cdot \exp\left[\frac{Q_{AS}}{R} \cdot \frac{1}{T}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S}{R} \cdot \frac{1}{T}\right].$$

Растворимость асфальтосмолистых веществ определяется средним потенциалом ионизации растворителя (J_S), эффективным средством к электрону АСВ (W_A), также средней энергией кулоновского взаимодействия АСВ с растворителем (Q_{AS}), то есть в системе АСВ-растворитель должны реализовываться различные типы взаимодействия. В зависимости от того, принадлежит ли электрон, поставляемый донором, замкнутой π-электронной системе, неподеленной паре электронов или полярной σ-связи, различают π-, n- и σ-доноры. Среди растворителей ароматические и олефиновые углеводороды относятся к π-донорам; спирты, амины, кетоны к n-донорам, а алкилгалогениды – к σ-донорам. Таким образом, оптимальный растворитель АСВ должен удовлетворять следующим требованиям:

– способствовать поливариантности обменного (π-π, π-n, π-σ, σ-n) и кулоновского взаимодействия и минимуму изменения свободной энергии растворения;

– содержать свободные стабильные радикалы и быть поликомпонентными (растворитель должен быть поликомпонентным, т.е. содержать ароматические, парафиновые, нафтеновые и гетероатомные соединения) [3].

Такими свойствами обладают, в большинстве своем, полупродукты и отходы различных химических и нефтехимических производств, использование которых в качестве растворителей АСПО решает одновременно и проблему их утилизации.

Наиболее доступным и известным растворителем АСПО для большинства нефтей является керосин, у которого растворяющая способность принимается за единицу [4]. Используя этот реагент как базовый, относительную эффективность растворения отложений можно представить, как

$$\varphi = \frac{a_1}{a_2},$$

где a_1, a_2 – эффективность растворения АСПО (%) во времени соответственно в исследуемом растворителе и керосине.

В качестве растворителей были исследованы полупродукты и отходы нефтяной и химической промышленности: пиролизная, этилбензольная, гексановая фракция и СвНИИНП (смесь кетонов и высших жирных кислот) (табл. 1, рис. 1). СвНИИНП и Примен 81-R были предложены в качестве растворителей АСПО впервые. Результаты исследований показывают, что более перспективными диспергаторами и растворителями АСПО являются продукты, у которых $\varphi \geq 1$. Такими свойствами по отношению к керосину из исследованных растворителей обладают этилбензольная и пиролизная фракции, Примен 81-R и СвНИИНП. Эти данные согласуются с утверждениями о том, что растворители АСПО должны быть поликомпонентными системами с переносом заряда. Основную долю в этилбензольной и пиролизной фракциях составляют ароматические соединения, представляющие собой π-доноры. СвНИИНП является n-донором за счет содержания в своем составе кетонов, имеющих неподеленную пару электронов при атоме кислорода. Примен 81-R также является n-донорным растворителем и представляет собой смесь высокоразветвленных первичных трет-алкиламинов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами: текучестью в широком диапазоне температур, высокой основностью, устойчивостью к воздействию тепла и окислению. Учитывая то, что Примен 81-R является дорогим импортным реагентом, из экономических соображений он был исследован в качестве присадки к этилбензольной и гексановой фракциям. Добавление 2 % (об.) Примена 81-R к гексановой фракции повышает растворяющую способность последней на 15 % (АСПО III). При добавлении такого же количества реагента к этилбензольной фракции эффективность растворения повышается на 19 % (рис. 2).

Таблица 1 – Зависимость первой производной $df/d\tau$ от τ

Концентрация ПФ, %	Время τ, мин.			
	0,5	10	20	30
100	76	2,7	1,4	1,9
80	66	2,0	1,8	1,8
60	40	2,1	1,9	2,3
50	30	2,1	1,9	2,1
40	26	2,0	2,0	2,8
3	2	2,1	–	–

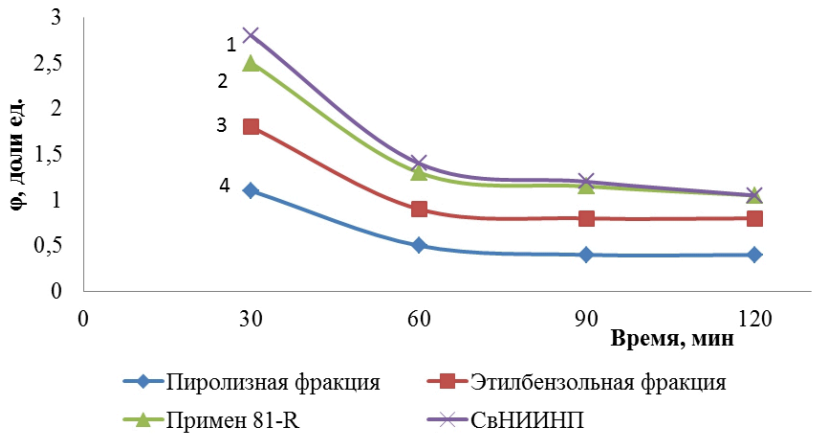

Рисунок 1 – Относительная эффективность растворения АСПО во времени в растворителях

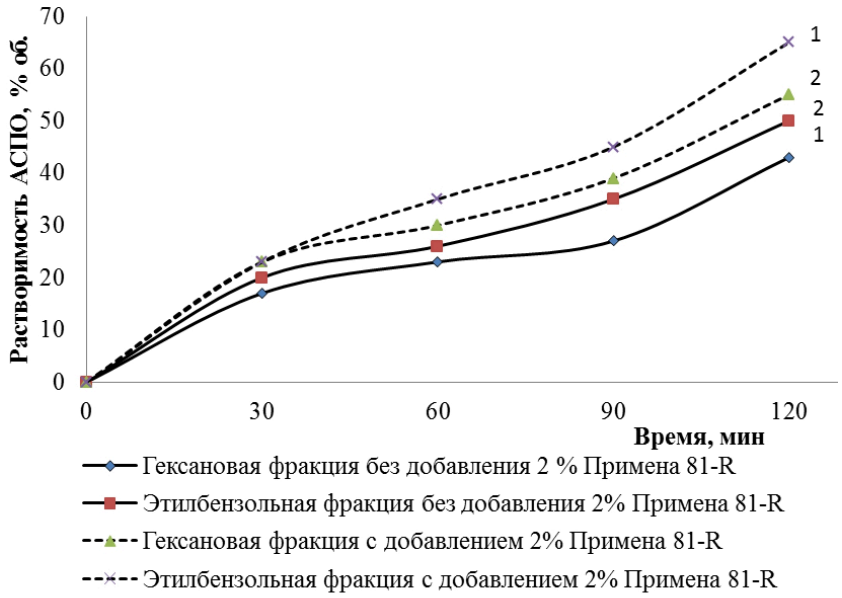

Рисунок 2 – Зависимость растворимости органической части АСПО от времени при 25 °С

В таблице 1 приведены данные по влиянию скорости диспергирования на длительность процесса при различных концентрациях ПФ. На начальном этапе скорость диспергирования на порядок выше, чем в последующий период. При этом $df/d\tau$ линейно зависит от концентрации ПФ. Затем скорость диспергирования резко падает и практически не зависит ни от концентрации ПФ, ни от длительности процесса. Вероятно, это связано с тем, что в начальный период времени (до 10 мин.) растворяются асфальтосмолистые вещества. Практически полного растворения отложений удается добиться только при использовании 100 % раствора ПФ.

Наибольшей эффективностью растворения исследуемых образцов АСПО I–IV обладает СвНИИНП как по отношению к нафтено-парафиновым углеводородам, так и к асфальто-смолистым соединениям (рис. 3), в то время, как остальные растворители обладают избирательной активностью.

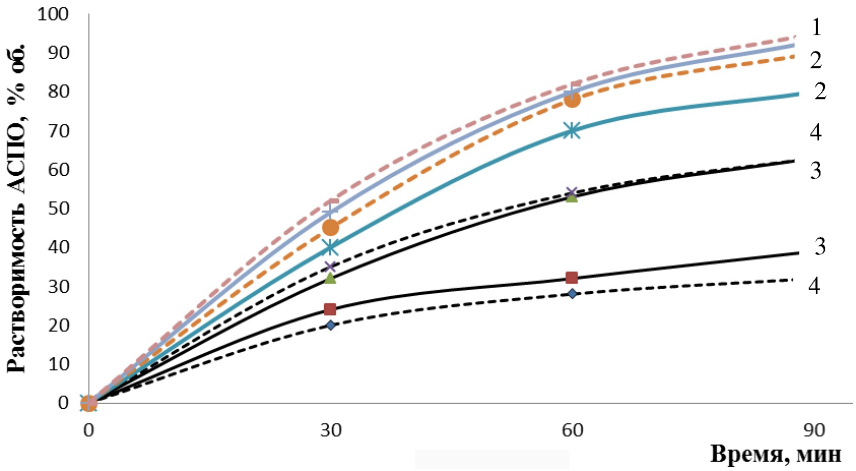

Рисунок 3 – Зависимость растворимости органической части АСПО от времени при 25 °С:
1 – СвНИИНП; 2 – пиролизная фракция; 3 – этилбензольная фракция; 4 – гексановая фракция;
—— – АСПО III, содержание парафинов 61,5 %, асфальтосмолистых 22,1 %;
– – – – АСПО IV, содержание парафинов 55,4 %, асфальтосмолистых 34,6 %

Так, этилбензольная и пиролизная фракции имеют низкую эффективность (~40 и 80 %) для АСПО с высоким содержанием нафтено-парафиновых углеводородов (~77,49 %). При снижении содержания последних (57,72 %) и увеличении смолистых веществ эффективность растворения АСПО в этих фракциях возрастает до ~65 и 90 %. Напротив, для АСПО II с содержанием парафина 77,49 % гексановая фракция обладает высокой растворяющей способностью, но при снижении содержания нафтено-парафинов до 57,72 % и повышении концентрации асфальтосмолистых веществ до 35,9 % эффективность гексановой фракции снижается. Проведенные исследования подтвердили вывод

о том, что растворитель АСПО должен быть комплексным и позволили рекомендовать ранее не применяемые для этих целей растворители СвНИИНП и Примен 81-R к промысловым испытаниям. Апробация названных реагентов была проведена в системе сбора продукции скважин нефтепромысла и в 4-х запарафиненных скважинах НГДУ «Жигулевскнефть» ОАО «Самаранефтегаз».

Результаты испытаний показали, что использование 3,9 %-ного нефтяного раствора Примен 81-R для очистки подземного оборудования скважин позволяет:

– увеличить период между тепловыми обработками в среднем от 1 до 3 месяцев, что указывает на ингибирующие свойства Примена 81-R;

– сократить нагрузку на электродвигатель почти на 12 %.

При испытании в сборном коллекторе установлено, что объем перекачиваемой нефти увеличился от 800 до 1280 $м^3$/сут. при уменьшении давления в трубопроводе. Также были исследованы представительные образцы нефти со скважины до и после обработки Применом 81-R. Отмечено некоторое снижение плотности (с 881 до 876 $кг/м^3$) за счет увеличения доли нормальных парафинов во фракции 250–400 °С с 3,3 до 5,2 % мас.

Таким образом, применение Примена 81-R в качестве растворителя и ингибитора АСПО позволяет обогатить нефть нормальными парафинами в результате вовлечения отложений в нефтяной поток.

Высокую эффективность растворения АСПО в промысловых условиях при обработке призабойной зоны пласта показал также растворитель СвНИИНП. В результате его использования для очистки подземного оборудования в скважинах, остановленных вследствие их запарафинивания, было достигнуто увеличение на 30 % от первоначального дебита жидкости, межочистной период увеличился с 1 до 3 месяцев.

На основании проведенных исследований получен патент на использование СвНИИНП в качестве растворителя АСПО (Патент РФ) [5].

Таким образом, показано, что подбором эффективных растворителей АСПО можно добиться как увеличения дебита нефтяных скважин, так и обогащения нефти ценными высокомолекулярными углеводородами.

Литература:

1. Баландин Л.Н., Титов В.Н., Елашева О.М. и др. Испытание реагента «Primene 81-R» в скважинах и трубопроводе в НГДУ «Жигулевскнефть» // Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 5. – С. 47–48.

2. Доломатов М.Ю., Телин А.Г., Хисамутдинов Н.И., Исмагилов Т.А. Новый подход к направленному подбору растворителей асфальтосмолистых веществ // Нефтепромысловое дело. – 1995. – № 8–10. – С. 63–67.

3. Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Зорина С.Я. Некоторые химические препараты для подготовки нефти к переработке и транспорту // НП и НХ. – 2000. – № 12. – С. 38–42.

4. Ибрагимов Г.З., Хисамутдинов Н.И., Муравленко С.В. и др. Разработка нефтяных месторождений. – М. : ВНИИОУиЭНГ. – 1994. – Т. II – 312 с.

5. Баландин Л.Н., Елашева О.М., Занозина И.И., Шабалина Т.Н. и др. Состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений: Патент № 2185412 РФ, патентообладатель: ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке». – № 2001112029, заяв. 03.05.2002.

References:

1. Balandin L.N., Titov V.N., Elasheva O.M., etc. Test of Primene 81-R reagent in wells and the pipeline in NGDU «Zhigulevskneft» //Oil economy. – 2000. – № 5. – P. 47–48.

2. Dolomatov M.Yu., Telin A.G., Hisamutdinov N.I., Ismagilov T.A. New approach to the directed selection of solvents of asphaltic substances // Oil-field business. – 1995. – № 8–10. – P. 63–67.

3. Movsumzade E.M., Mastobayev B.N., Zorina S.Ya. Some chemical medicines for preparation of oil for processing and transport // NP and NH. – 2000. – № 12. – P. 38–42.

4. Ibragimov G.Z., Hisamutdinov N.I., Muravlenko S.V., etc. Development of oil fields. – M. : VNIIOUiENG. – 1994. – T. II – 312 p.

5. Balandin L.N., Elasheva O.M., Zanozin I.I., Shabalin T.N., etc. Structure for removal the asfaltenosmoloparafinovykh of deposits: Patent No. 2185412 of the Russian Federation, patent holder: JSC The Middle Volga Research Institute on Oil Processing. – No. 2001112029, denunciations. 5/3/2002.