

На правах рукописи



ГУМЕРОВ РАМИЛЬ РУСТАМОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
АСФАЛЬТЕНОВОГО ТИПА**

05.17.07 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа - 2018

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель

Рахимов Марат Наврузович

доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» / декан технологического факультета, профессор кафедры «Технология нефти и газа»

Официальные оппоненты:

Волошин Александр Иосифович

доктор химических наук, старший научный сотрудник, ООО «РН-УфаНИПИнефть», г.Уфа / департамент инжиниринга добычи нефти, эксперт по направлениям добычи

Хамидуллин Ренат Фаритович

доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» / кафедра «Общая химическая технология», профессор

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (г. Самара)

Защита состоится «19» сентября 2018 года в 15-30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2018 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Основным регионом нефтедобычи России на сегодняшний день является Западная Сибирь. Характерными осложнениями в процессе добычи нефти являются асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) в колоннах лифтовых труб и во внутрискважинном оборудовании. Проведённый анализ компонентного состава отложений АСПО из внутрискважинного оборудования добывающих скважин Южной лицензионной территории Приобского месторождения показывает преобладание в них асфальтенов, содержание которых в среднем составляет около 30 %, а вместе со смолами более 50 %.

В настоящее время эффективность работ по борьбе с АСПО асфальтенового типа невысока. Самыми распространёнными методами борьбы с АСПО в силу своей дешевизны и простоты реализации являются «горячая» обработка лифта скважины (нефтью либо паром) и метод механической очистки скребками разнообразной конструкции. Однако из-за высокой степени плотности и высокой температуры плавления отложений асфальтенового типа эти методы теряют эффективность с ростом доли асфальтенов в составе отложений. В этом случае, а также в случае борьбы с АСПО в насосном оборудовании и в призабойной зоне пласта более эффективным становится применение химических методов защиты.

Химические методы защиты делятся на две группы: удаление (растворители) и предотвращение (ингибиторы). Опыт борьбы с отложениями АСПО показывает, что предупреждение образования отложений является более целесообразным, чем борьба с уже образовавшимися. Этот подход позволяет избежать «пилообразного» снижения продуктивности скважины между циклами удаления отложений.

На рынке нефтепромысловой химии имеется широкий ассортимент ингибиторов АСПО как отечественного, так и зарубежного производства. В основном они представляют собой компаунды, состоящие из ароматических

углеводородов и ПАВ. Цены на них варьируются в широких пределах. Однако, как показывает сравнительный анализ опыта проведения работ по предупреждению и удалению АСПО нефтедобывающих предприятий, обзор литературы, а также проведённые в рамках диссертационной работы лабораторные исследования, по отношению к нефтям разных месторождений химические реагенты проявляют различную эффективность.

Таким образом вопросы борьбы с образованием асфальтосмолопарафиновых отложений, а также расширение ассортимента ингибиторов АСПО асфальтенового типа имеют важное значение, как с точки зрения оптимизации затрат на добычу нефти, так и в рамках импортозамещения продукции нефтехимического сектора страны.

Степень разработанности

Проблеме совершенствования методов борьбы с отложениями на нефтяном оборудовании асфальтосмолопарафиновых посвящены работы многих российских и зарубежных ученых, так как Н.Н. Непримеров, В.П. Тронов, Б.А. Мазепа, А.Ю. Намиот, Т. Мугум, S. Thumma, В.А.Волков, В.А. Муслаев, Ч.Г. Пирумов, А.Г. Телин, М.Ю. Доломатов, М.К. Рогачев, Н.А.Черемисин, Ф.Г. Унгер, А.И. Волошин, В.В. Рагулин, Ф.С. Гарифуллин и многих других.

Цель работы

Целью настоящей работы является разработка эффективных реагентов - ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений с преобладанием в составе отложений асфальтенов. Для достижения поставленной цели решался ряд научных и технических задач, из которых наиболее важными являлись следующие:

- 1 Анализ особенностей образования АСПО асфальтенового типа и способов борьбы с ними.

- 2 Изучение компонентного состава отложений, температуры начала их структурообразования их в нефти.

3 Анализ эффективности промышленно выпускаемых ингибиторов АСПО для отложений с высоким содержанием асфальтенов.

4 Разработка эффективных ингибиторов АСПО с высоким содержанием асфальтенов в составе отложений.

5 Проведение сравнительных испытаний эффективности предложенных ингибиторов для установления возможности импортозамещения.

Методы решения поставленных задач

Решение поставленных задач выполнено путём систематизации и анализа литературного материала, проведения экспериментальных исследований с использованием стандартных и общепринятых методов исследования нефти и нефтепродуктов.

Научная новизна

1 Установлена ингибирующая способность α -олефинов образования АСПО с преобладанием в составе отложений асфальтенов. Установлена зависимость эффективности ингибирования от числа атомов углерода в молекулах олефина.

2 Установлена высокая ингибирующая способность эфиров щавелевой кислоты образования АСПО с преобладанием в составе отложений асфальтенов и её зависимость от молекулярной массы соединения.

Положения, выносимые на защиту

1 Высокая ингибирующая способность α -олефинов и эфиров щавелевой кислоты образования АСПО асфальтенового типа. Зависимость эффективности ингибирования α -олефинов и эфиров щавелевой кислоты от числа атомов углерода в молекулах реагентов.

2 Эффективные ингибиторы АСПО асфальтенового типа для условий добывающих скважин и нефтесборных трубопроводов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 25.00.15 - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», а именно пункту 1 - Общие научные основы и

закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования.

Практическая ценность работы

1 Предложены эффективные ингибиторы АСПО асфальтенового типа, активной основой которых являются α -олефины и эфиры щавелевой кислоты.

2 В соавторстве разработан методический документ «Порядок выполнения работ по предотвращению и удалению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на месторождениях Компании», применяемый как методическое руководство в ПАО «Газпром нефть» при подборе методов предотвращения и удаления АСПО.

3 Результаты научных исследований используются в лабораторном практикуме студентами направления подготовки 240100 (18.03.01) «Химическая технология» Уфимского государственного нефтяного технического университета (Приложение А).

Вклад соискателя

Вклад соискателя состоит в постановке задач исследования, проведении экспериментальных исследований, анализе, обработке и обобщении полученных результатов.

Апробация результатов работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на научных конференциях: «Нефтепереработка - 2008» — Уфа: ИНХП, 2008 г.; IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи - 2014» — Уфа: УГНТУ, 2014 г.; IX Международной конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии 2015» - Уфа: АН РБ, 2015 г.; а также на X Международной научно-практической конференции молодых ученых. Актуальные проблемы науки и техники-2017. –Уфа: Нефтегазовое дело, 2017 г.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 7 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, основных выводов, списка использованной литературы, включающего 126 наименований. Текст работы изложен на 125 страницах, включая 31 рисунок, 24 таблицы, 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая ценность.

В первой главе на основе анализа литературных данных представлен обзор проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений, методов борьбы с ними и выбор оптимального метода борьбы с АСПО. Сделан сравнительный анализ опыта проведения работ по предупреждению и удалению АСПО в нефтедобывающих компаниях России.

В результате проведенной патентной проработки и литературного обзора установлено, что ингибиторы АСПО по принципу действия делятся на 3 группы: смачивающие агенты, депрессаторы и модификаторы. Смачивающие агенты создают на поверхности нефтепромыслового оборудования защитную гидрофильную пленку, которая препятствует прилипанию органических кристаллов парафина и образованию слоя АСПО. Действие депрессоров основано на изменении условий формирования АСПО. Модификаторы позволяют удерживать составные части АСПО во взвешенном состоянии на всем пути движения нефти.

Ингибиторы АСПО в основном представляют собой композиции на основе ароматических углеводородов с длинными цепочками и ПАВ. Механизм действия

таких композиций сводится к внедрению углеводородов в структуру АСПО за счёт сходства молекулярных структур и в дальнейшем предотвращении ассоциации молекул АСПО за счёт ориентации на них молекул ПАВ. В зарубежной практике широко используют низкомолекулярный полиэтилен в сочетании с другими ингибиторами. Механизм его действия обуславливается сходством молекулярных структур парафина и полимера, за счет чего молекула полиэтилена легко внедряется в кристалл парафина и снижает силы когезии и адгезии.

Следует обратить внимание на то, что отложения асфальтенового типа в мировой практике признаются наиболее сложным случаем образования АСПО. В случае образования асфальтеновых отложений принципиально неприменимы любые способы предотвращения, основанные на поддержании высоких температур нефтяного потока (теплоизоляция и нагрев насосно-компрессорных труб (НКТ) и др.). Установка магнитных активаторов снижает интенсивность образования отложений, однако, данный метод не применим для защиты скважин с установками электроцентробежных насосов, поскольку питающий установку электрический кабель создаёт своё магнитное поле, влияние которого значительно снижает эффективность магнитного активатора. Широко используемое скребкование менее эффективно, чем удаление парафинов по причине высокой плотности асфальтенов, прочности и вязкой консистенции. Удаление плотных АСПО асфальтенового типа механическим способом может привести к аварийной ситуации, связанной с обрывом проволоки и оставлением скребка в скважине.

Предупреждение образования асфальтосмолопарафиновых отложений является более предпочтительным, чем удаление образовавшихся, поскольку исключает эффект «пилообразного» снижения дебита нефти.

Таким образом, наиболее эффективным методом борьбы с отложениями АСПО асфальтенового типа является их предупреждение путем применения ингибиторов.

Во второй главе приведены характеристики объектов исследований и методы испытаний.

Объектами исследования являются нефть и АСПО добывающих скважин Приобского месторождения. Компонентный состав пластовой нефти и свойства дегазированной нефти представлены в таблице 1. Компонентный состав отложений асфальтосмолопарафинов, отобранных из НКТ и установок электроцентробежных насосов нефтяных скважин Приобского месторождения представлены в таблице 2.

Таблица 1 - Состав и свойства пластовой и дегазированной нефти

Компоненты	Состав пластовой нефти, % мол.	
	АС ₁₀	АС ₁₂
Пласт		
Азот+редкие	0,33	0,27
Двуокись углерода	0,32	0,39
H ₂ S	0,00	0,00
Метан	20,62	18,58
Этан	1,88	3,45
Пропан	4,66	6,42
Изобутан	1,59	1,34
н-Бутан	5,04	4,65
Изопентан	2,05	1,75
н-Пентан	3,04	2,85
C ₆ ⁺ высшие	60,47	59,72
Параметры	Дегазированная нефть	
Молекулярная масса, г/моль	232,00	236,00
Плотность, кг/м ³	879,00	867,00
Рпл., атм.	257,00	268,00
Т пл., °С	90,00	92,00
Химический состав, % масс.		
- асфальтенов	3,00	2,20
- парафинов	3,00	2,70
- силикагелевых смол	12,80	10,40

Таблица 2 - Компонентный состав АСПО из НКТ и УЭЦН

Показатель	Количество проб	Диапазон значений, %масс.	Среднее значение, %масс.
Асфальтены	22	7,7 – 60,0	30,8
Смолы		8,0 – 27,0	16,7
Парафины		7,0 – 41,3	14,9

В таблице 3 приведены нормативно-технические условия и стандарты на применяемые при исследованиях реагенты.

В рамках диссертационной работы изучались свойства исходных нефтей, ингибиторов и отложений. Проводились следующие лабораторные исследования:

- исследование состава АСПО по методу Маркуссона;
- реологические исследования проб нефти на реометре MARS (Haake, Германия) с использованием системы воспринимающих элементов «цилиндр - цилиндр», включающие расчёт по модели Гершеля-Балкли и определение температуры структурирования нефти на основании исследования влияния температуры и скорости сдвига на эффективную вязкость и напряжение сдвига;
- исследование эффективности ингибирования АСПО методом «Холодного стержня».

Таблица 3 - Нормативно-технические условия на реагенты

№	Исследуемое вещество	Нормативно-технические условия
1	α -олефины C ₆	ТУ 2411-059-05766801-96
2	α -олефины C ₈ -C ₁₀	ТУ 2411-057-05766801-96
3	α -олефины C ₁₂ -C ₁₄	ТУ 2411-058-05766801-96
4	α -олефины C ₁₆ -C ₁₈	ТУ 2411-058-05766801-96
5	α -олефины C ₂₀	ТУ 2411-068-05766801-97
6	толуол	марка «Ч» по ГОСТ 5789-78
7	Щавелевая кислота	ГОСТ 22180-76
8	Изомасляная кислоты	ТУ 6-09-1657-87 чистотой не ниже 98%
9	н-гептанол	ТУ-6-09-2649-78
10	н-нонанол	ТУ-6-09-3331-78
11	н-бутанол	ГОСТ 5208-81
12	н-пентанол	ГОСТ 5830-79
13	2-этилгексанол	ГОСТ 26624-85
14	Этиленгликоль	ГОСТ 19710-83

В третьей главе представлены результаты статистического анализа, расчётов и экспериментов.

С целью выявления основных причин и механизмов образования твёрдых отложений, проведен анализ осложнённого фонда, а также твёрдых отложений со скважинного оборудования. Основными компонентами исследованных отложений из погружного оборудования отказавших скважин (46 %) являются органические компоненты (АСПО), доля неорганических компонентов (соли и механические примеси) составляет 38 % исследованных образцов, в 15 % образцов примерно равное соотношение органической части к минеральной (таблица 4).

Таблица 4 - Компонентный состав отложений с ЭЦН Приобского месторождения

Преобладание компонентов	Количество проб, шт.	Доля проб, %
органических	6	46
минеральных	5	38
равное соотношение	2	15

Компонентный анализ отложений с рабочих органов электроцентробежных насосов (ЭЦН) Приобского месторождения показал, что преобладающим компонентом в составе АСПО являются асфальтены, которые, как известно, являются парамагнетиками. ЭЦН выступает как источник магнитного поля, что провоцирует выпадение асфальтенов на рабочих органах.

Проведенный анализ фонда добывающих скважин Южной лицензионной территории Приобского месторождения показывает, что осложненным АСПО является 65 % скважин. Наибольшие проблемы с выпадением АСПО присущи скважинам с дебитами 10 - 20, 20 - 30, 30 - 40 м³/сут., составляющими в долях 75,3; 80,8 и 81,5 % от скважин эксплуатационного фонда, соответственно. С ростом обводненности до 50 %, доля скважин осложненного фонда резко снижается.

Отложения АСПО наблюдаются как на подземном оборудовании, так и в призабойной зоне пласта. К проблемам, связанным с формированием отложений АСПО Приобского месторождения, относится высокое содержание асфальтенов в нефти и благоприятные условия для их агрегации из-за низкой обводненности скважинной продукции. В результате взаимодействия асфальтенов с механическими примесями, формирующимися в пластовых условиях, такими как глинистые частицы, кальцит и т.д., образуются труднорастворимые отложения. Исходя из того, что пластовая температура на скважинах составляет порядка 95 °С, что гораздо выше температуры насыщения нефти парафином (21 - 22 °С), можно сделать предположение, что причиной снижения дебитов добывающих скважин является выпадение в призабойной зоне пласта асфальтенов. Это подтверждается химическим анализом состава АСПО. Основным составляющим компонентом органической части отложений являются асфальтены. Их доля в АСПО в некоторых случаях достигает до 60 %. На наш взгляд, высокую эффективность удаления и предотвращения АСПО в призабойной зоне пласта, а также внутри установок ЭЦН возможно достичь только химическими методами, используя растворители и ингибиторы АСПО.

С учетом результатов проведенных исследований разработан «Методический документ «Порядок выполнения работ по предотвращению и удалению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на месторождениях Компании»», применяемый в качестве методического руководства на объектах ПАО «Газпром нефть» при подборе методов предотвращения и удаления АСПО. Методический документ разработан с целью установления единых требований к выбору технологического процесса и методов борьбы с АСПО на нефте- и газодобывающих объектах Компании и устанавливает основные положения и порядок ведения работ по защите от АСПО скважинного оборудования.

Для определения температуры, ниже которой начинают развиваться процессы формирования АСПО в нефти Приобского месторождения, исследованы реологические показатели 6 проб нефти.

В качестве примера на рисунке 1 приведена зависимость влияния температуры и скорости сдвига на эффективную вязкость исходной нефти ЮЛТ Приобского месторождения (проба скв. №15635). На рисунке 2 приведена зависимость напряжения сдвига нефти от скорости сдвига в температурном интервале от -10 до 40 °С.

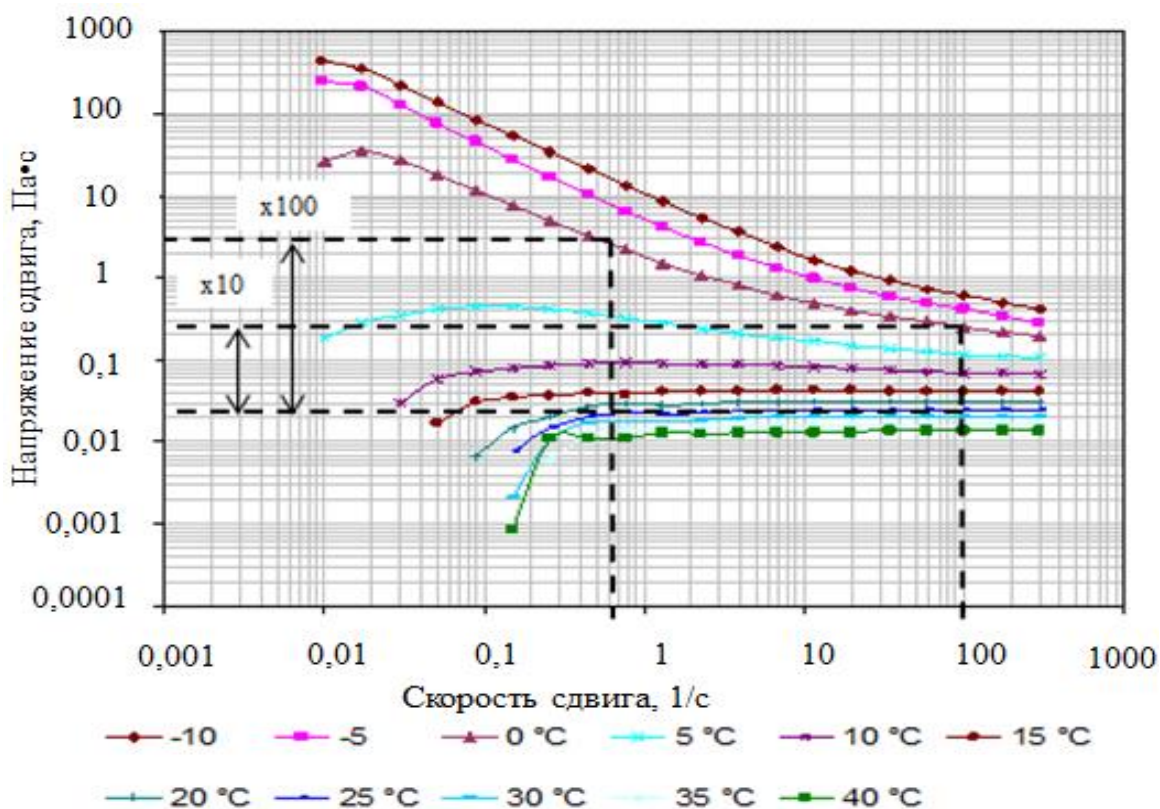


Рисунок 1 – Зависимость эффективной вязкости нефти (скв. №15635) от скорости сдвига в температурном интервале от -10 до 40 °С

При сопоставлении значений эффективной вязкости нефти скв. № 15635 при 0 °С и 30 °С можно заметить, что с повышением температуры происходит уменьшение вязкости почти в 100 раз в области низких скоростей сдвига ($\gamma = 0,9 \text{ с}^{-1}$) и примерно в 10 раз в области высоких скоростей сдвига ($\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$). Различие на порядок свидетельствует о значительном содержании АСПО в нефти.

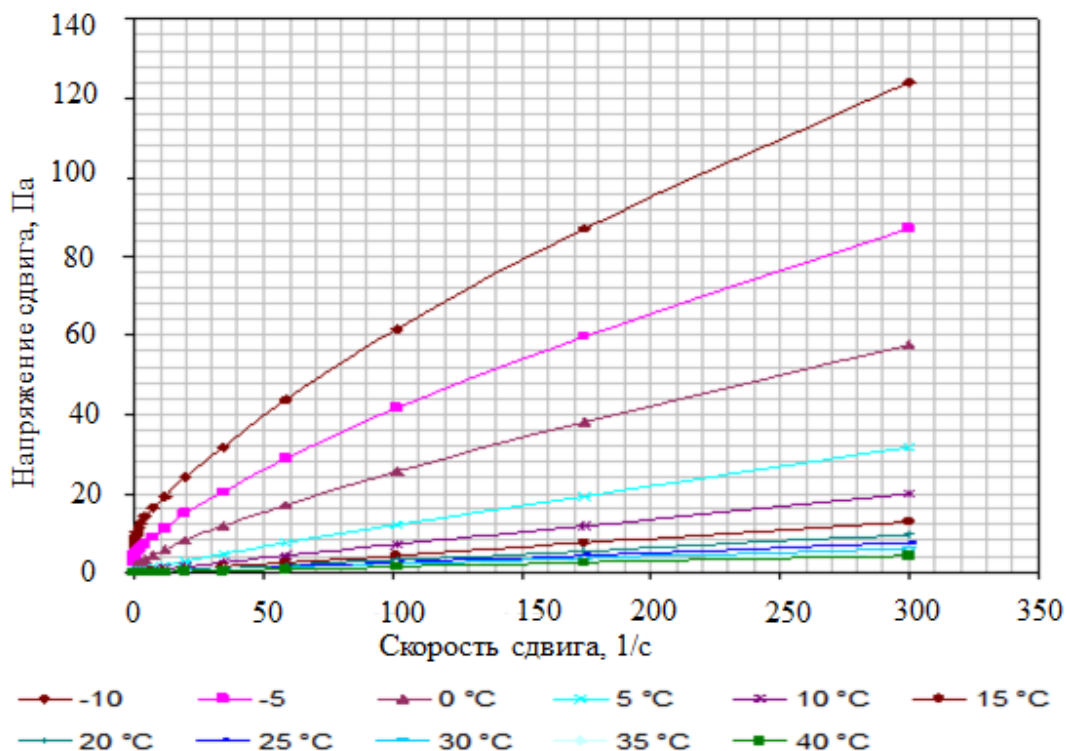


Рисунок 2 – Зависимость напряжения сдвига нефти (скв. № 15635) от скорости сдвига в температурном интервале от – 10 до 40 °C

Как видно из рисунков 1 и 2, реологические свойства нефти существенно зависят от температурного воздействия. Так резкое увеличение вязкости происходит при температуре ниже 20 °C, т.е. в диапазоне этих температур происходит структурирование компонентов нефти.

Результаты расчета реологических характеристик проб нефти по модели Гершеля-Балкли показали, что в среднем выше 15 - 25 °C нефть ведёт себя как ньютоновская жидкость. Столь широкий температурный диапазон перехода нефти в состояние ньютоновской жидкости обусловлен различным содержанием асфальтеновых и парафинистых веществ. Парафинистые вещества имеют более высокую температуру кристаллизации, по сравнению с асфальтенами. Содержание смолистых веществ, как правило, на реологическую природу нефти не влияет.

В таблице 5 приведены результаты определения температуры начала структурирования АСПО для нефти ЮЛТ Приобского месторождения.

Таблица 5 - Значения температуры начала структурирования АСПО в нефти ЮЛТ Приобского месторождения

Пласт	Компонентный состав, % масс.			Температура начала образования АСПО, °С
	парафины	смолы	асфальтены	
АС ₁₀	2,2 – 3,8	10,5 – 15,2	2,4 – 3,7	14,9
АС ₁₂	2,5 -3,0	8,7 – 12,9	1,2 – 4,2	18,0
Среднее				16,5

Таким образом, по реологическим данным определена температура, ниже которой начинают развиваться процессы структурирования АСПО в нефти ЮЛТ Приобского месторождения, которая в среднем составляет 16,5 °С.

С целью определения зависимости состава АСПО от температурных характеристик процесса формирования отложения были получены АСПО при разных параметрах их осаждения, а именно при разных температурах хладагента и теплоносителя на установке «Холодный стержень». В экспериментах температура теплоносителя составляла 40 °С, а температура хладагента (холодного стержня) -10, 0 и 10 °С. Другими словами, разница в температурах теплоносителя и хладагента составляла 50, 40 и 30 °С. Компонентный состав отложившихся на холодных стержнях АСПО определялся по методу Маркуссона. Результаты представлены графически на рисунках 3 - 5.

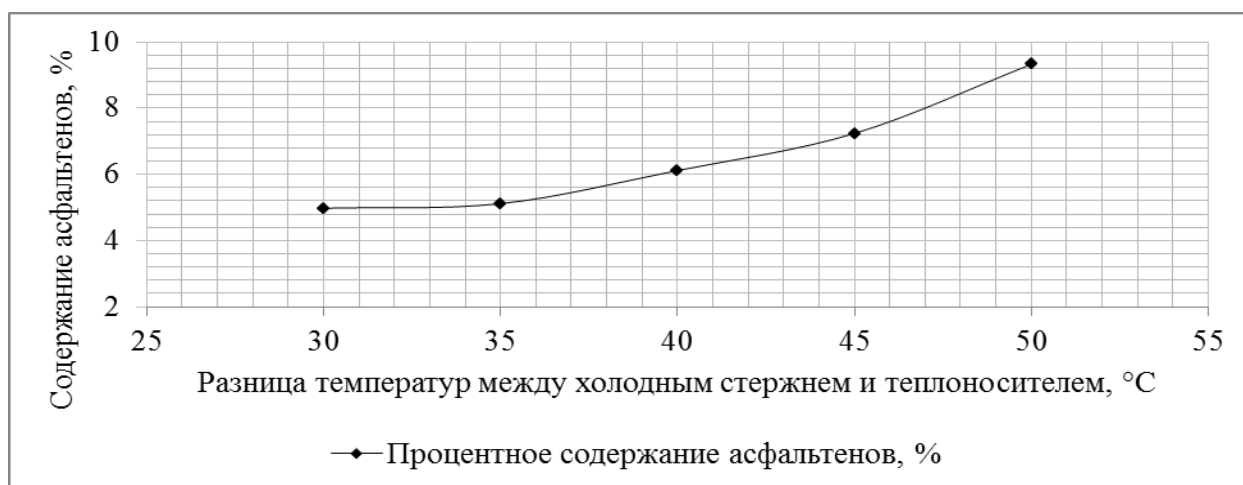


Рисунок 3 – График зависимости процентного содержания асфальтенов от разницы температур

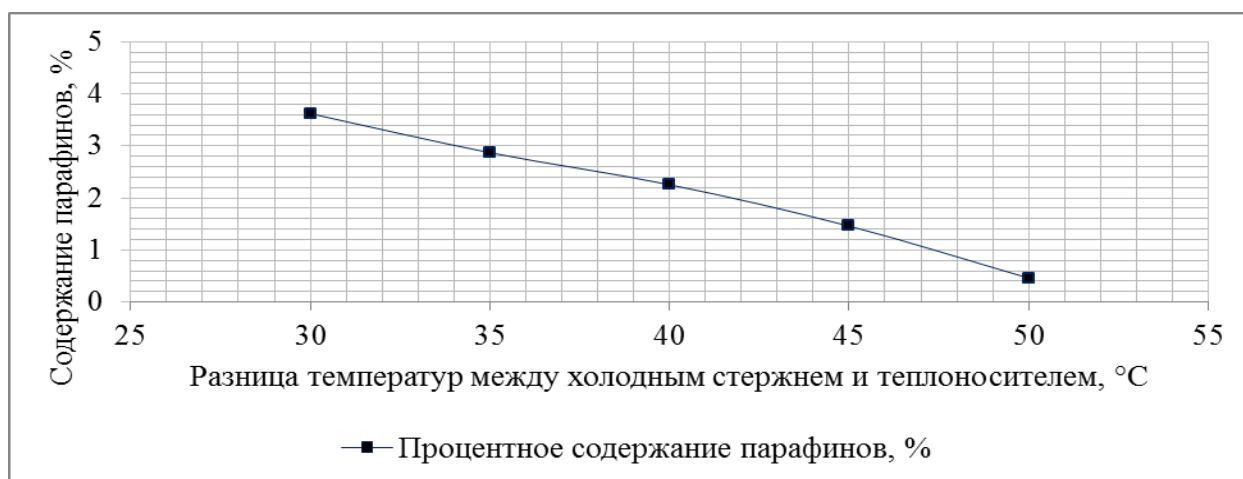


Рисунок 4 – График зависимости процентного содержания парафинов от разницы температур



Рисунок 5 – График зависимости процентного содержания смол от разницы температур

По результатам проведённых исследований можно сделать вывод, что с увеличением разницы температур холодного стержня и теплоносителя от 30 до 50 °C, наблюдается увеличение процентного содержания асфальтенов в АСПО, а содержание парафинов и смол уменьшается. С учётом этого, для определения ингибирующей способности реагентов по отношению к асфальтенам на установке «Холодный стержень» целесообразно устанавливать разность температур между стержнями и нефтью как можно выше. В наших экспериментах разность температур составляла 50 °C.

В четвертой главе приведены результаты исследования ингибирующей способности по отношению к отложениям асфальтенового типа ряда кислородсодержащих гетероатомных соединений. Для исследований выбраны данные вещества, поскольку они обладают высокой степенью адгезии к металлическим поверхностям, образуя сплошную, трудноудаляемую плёнку, что должно препятствовать образованию АСПО на стенках оборудования. Среди исследованных соединений высокую активность показали карбоновые кислоты и эфиры щавелевой кислоты.

В таблице 6 представлены результаты исследования ингибирующей активности эфиров щавелевой кислоты на пробах нефти Приобского месторождения.

Таблица 6 - Результаты исследования эффективности ингибирования АСПО эфиров щавелевой кислоты

Эфиры	Эффективность ингибирования при дозировке 200 мг/л, %
Моноэтилоксалат ($C_4H_6O_4$)	61
Диэтилоксалат ($C_6H_{10}O_4$)	59
Дипропилоксалат ($C_8H_{14}O_4$)	69
Дибутилоксалат ($C_{10}H_{18}O_4$)	73
Диамилоксалат ($C_{12}H_{22}O_4$)	84
Диизоктилоксалат ($C_{18}H_{34}O_4$)	82

Результаты проведённых исследований показывают, что эфиры щавелевой кислоты обладают высокой эффективностью ингибирования по отношению к АСПО исследованной нефти. Кроме того, установлено, что эффективность эфиров зависит от структуры их молекул и числа атомов углерода в молекуле. Как следует из рисунка 6, максимальную эффективность эфиры проявляют при числе атомов углерода в составе молекул равном 12, что, на наш взгляд, объясняется теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, в соответствии с которой существует момент предельного насыщения адсорбционного слоя.

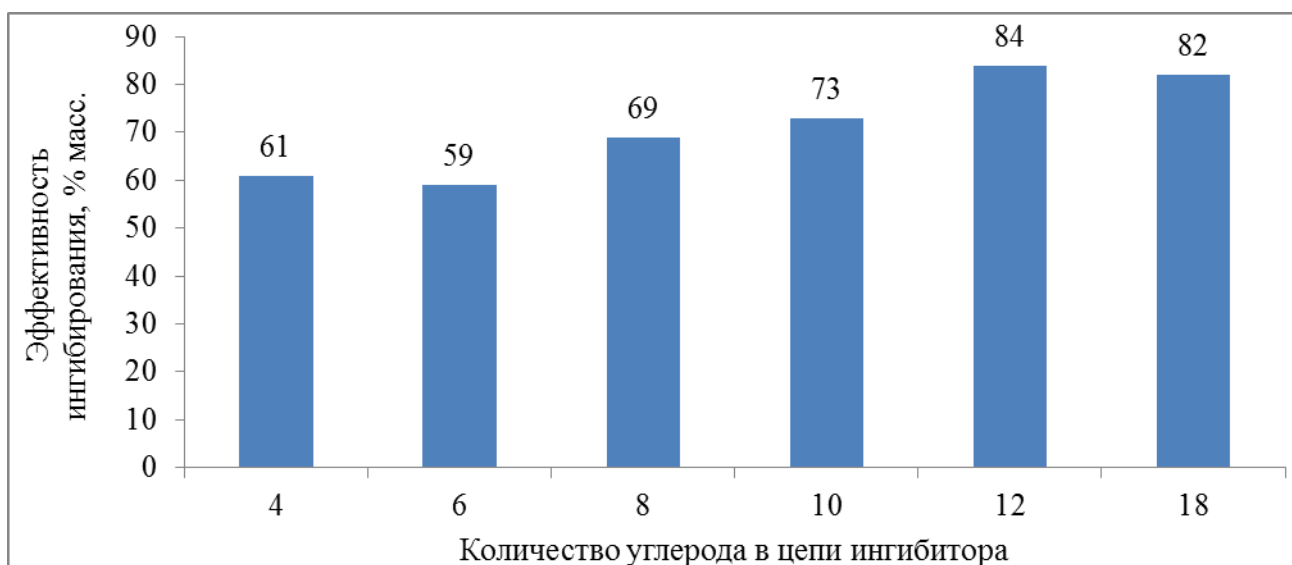


Рисунок 6 – Зависимость ингибирующей способности АСПО от числа атомов углерода в эфире при дозировке 200 г/т

Известно, что при введении α -олефинов в состав удалителей АСПО их диспергирующая способность повышается. Высокая диспергирующая активность α -олефинов объясняется их повышенной адсорбционной способностью к поверхности АСПО за счет двойной связи. Было также выявлено, что данное свойство α -олефинов позволяет применять их в качестве ингибиторов модифицирующего действия. Проведенные исследования показали, что композиции на основе α -олефинов обладают ингибирующими свойствами особенно эффективно по отношению к АСПО асфальтенового типа. Указанное свойство α -олефинов обусловлено наличием двойной связи в α -положении, обеспечивающей высокое сродство к полярным частицам АСПО, какими являются асфальтены.

В таблице 7 представлены результаты определения ингибирующей способности α -олефинов по отношению к АСПО нефти Приобского месторождения.

Как следует из таблицы 7, зависимости эффективности ингибирования от концентрации для α -олефинов не симбатны. При принятых концентрациях, если для гексена с увеличением концентрации эффективность падает, то для эйкозена и фракции $C_{16} - C_{18}$, наоборот, с повышением концентрации она растет. Для

остальных олефинов эта зависимость проходит через экстремум. Такие зависимости связаны с разным числом молекул олефинов в единичном их объеме. Таким образом, и в случае с α -олефинами в каждом конкретном случае, необходимо подбирать свои пределы концентрации.

Таблица 7 - Эффективность опытных образцов ингибиторов, %

Наименование ингибитора	Дозировка ингибитора, мг/л		
	100	200	500
Ингибитор №1 (гексен-1)	11,1	3,6	2,3
Ингибитор №2 (α -олефины $C_{12} \dots C_{14}$ в смеси с толуолом)	15,4	36,3	7,0
Ингибитор №2 (тетрадекен-1)	24,0	35,0	8,0
Ингибитор №3 (эйкозен-1)	13,8	18,1	25,0
Ингибитор №5 (олефины $C_{16}-C_{18}$)	30,8	17,3	10,6

В ходе исследований были выявлены зависимости эффективности ингибирования α -олефинов по отношению к отложениям асфальтенового типа от их молекулярной массы (рисунок 7). Как следует из рисунка 7, зависимость эффективности α -олефинов по отношению к отложениям асфальтенового типа от числа атомов углерода в молекуле носит экстремальный характер.

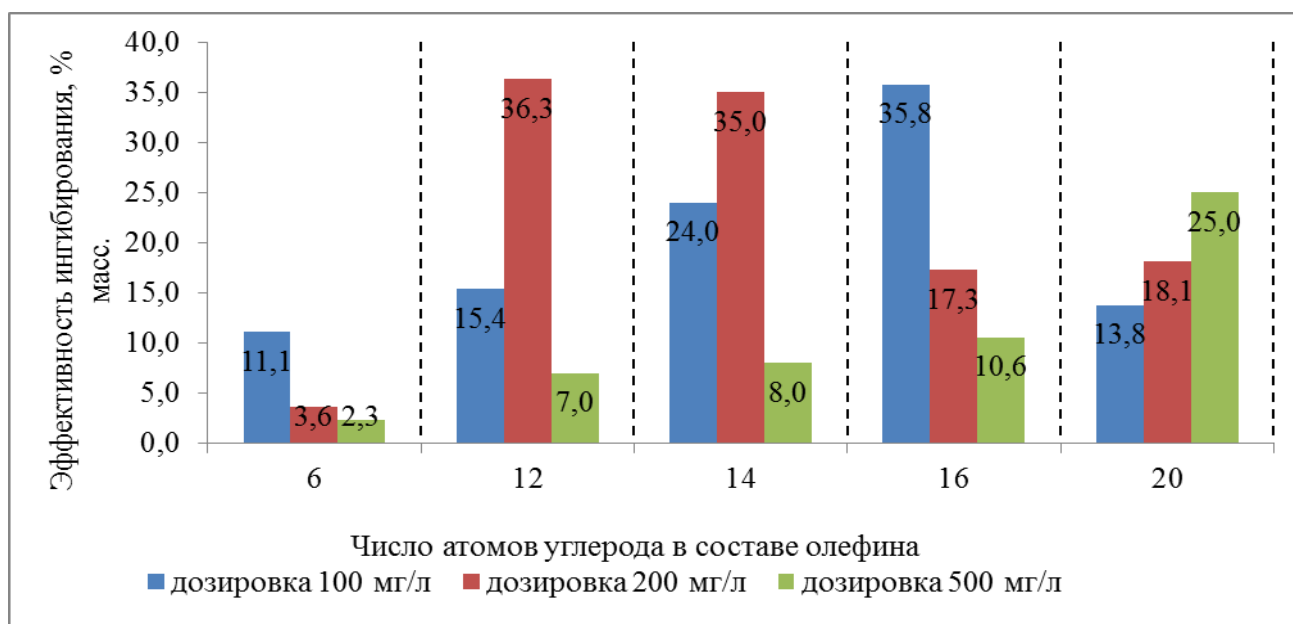


Рисунок 7 - Эффективность опытных ингибиторов в зависимости от числа атомов углерода

С учетом полученных результатов исследований для опытного ингибитора, показавшего наиболее высокие результаты (α -олефины $C_{12} \dots C_{14}$ (50 % раствор в толуоле)), были проведены дополнительные испытания с более мелким шагом 50 мг/л. Результаты исследований представлены на рисунке 8.

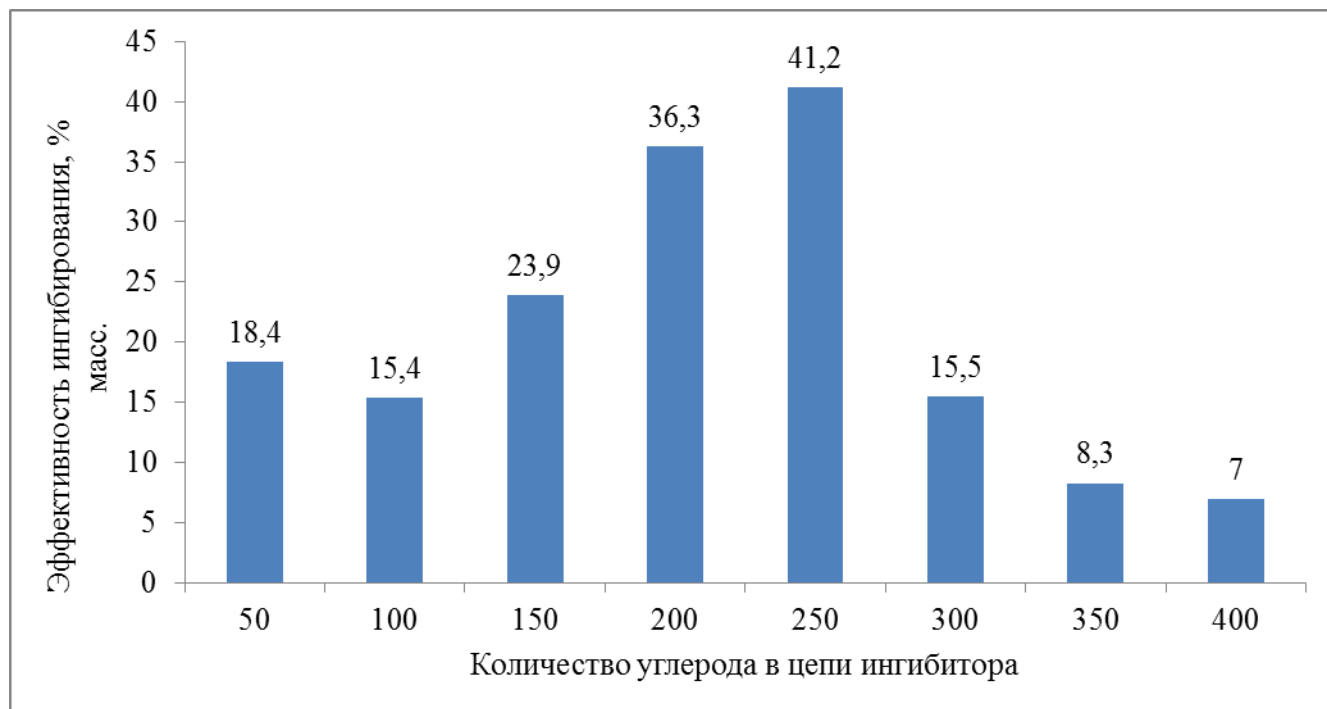


Рисунок 8 – Зависимость эффективности опытного ингибитора (олефины $C_{12} - C_{14}$ в смеси с толуолом) от концентрации

Как следует из рисунка 8, зависимость эффективности ингибирования от концентрации носит экстремальный характер с максимумом при концентрации 250 мг/л.

Также приведены результаты сравнительных исследований эффективности экспериментальных и промышленных ингибиторов в пробах нефти Приобского месторождения. Исследования проводили по методу «Холодного стержня» при принятых в настоящее время промышленных пределах расхода ингибиторов (100 – 500 мг/л).

Тестировались 6 промышленно выпускаемых ингибиторов: АСПО – депрессорная присадка ВЭС-410, ингибитор АСПО ЕС 3019 «NALCO», СНПХ-7941, ХПП-004, ХПП-007, реагент компании BakerPetrolite, а также Диэтилбензол,

кубовый остаток ректификации этилбензола (КОРЭ) в смеси с толуолом. Результаты экспериментов представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Эффективность ингибирования промышленными ингибиторами

Ингибиторы	Эффективность ингибирования при дозировке, %		
	100 мг/л	200 мг/л	500 мг/л
ДП ВЭС-410 (50 % раствор в бензоле)	5	13	18
Ингибитор АСПО ЕС 3019 "NALCO"	19	48	22
СНПХ-7941	18	34	73
ХПП-004	5	9	42
ХПП-007	14	34	25
Импортный ингибитор	21,1	3,0	16,4
КОРЭ+толуол	4,5	24,4	24,4
Диэтилбензол	10,6	8,1	12,1

Как следует из таблицы 8, между эффективностью ингибирования и дозировкой промышленных ингибиторов нет одинаковой зависимости. Для большинства ингибиторов с повышением дозировки эффективность возрастает или проходит через максимум. По этой причине в каждом конкретном случае подбираются свои пределы эффективной концентрации.

Как следует из таблиц 7 и 8, ряд опытных композиций показывает эффективность ингибирования АСПО асфальтенового типа на уровне лучших промышленных образцов ингибиторов.

С учетом полученных результатов лабораторных исследований разработан проект технических условий на ингибитор ОЛАС-12. Основные физико-химические свойства ингибитора ОЛАС-12 приведены в таблице 9.

Сравнительные лабораторные исследования ингибитора ОЛАС-12 с промышленными ингибиторами на примере нефти Южно-Приобского месторождения показали его высокую эффективность по отношению к АСПО асфальтенового типа.

Таблица 9 - Основные физико-химические свойства ингибитора ОЛАС-12

Наименование показателя	Норма	Метод анализа
Плотность, кг/м ³	750...780	ГОСТ 18995.1
Внешний вид	Прозрачная жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета	По п.5.3.
Массовая доля активной основы, г брома/ на 100 г продукта, не менее	80	ГОСТ Р ИСО 3839-2009
Содержание механических примесей	Отсутствует	ГОСТ 10577-78
Массовая доля воды %, не более	0,02	ГОСТ 14870
Температура застывания °С, не выше	-30	ГОСТ 20287-91

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1 Химический анализ групповых компонентов отложений со скважинных установок электроцентробежных насосов Приобского месторождения показал преобладание в составе АСПО из внутрискважинного оборудования асфальтенов (до 60 % масс. органической части отложения).

2 По реологическим данным в рамках модели Гершеля-Балкли определена температура, ниже которой начинают развиваться процессы образования АСПО в нефти ЮЛТ Приобского месторождения, которая в среднем составляет 16,5 °С.

3 Выявлено, что эфиры щавелевой кислоты показывают высокую эффективность ингибирования по отношению к АСПО исследованной нефти. С увеличением числа атомов углерода в составе молекул эфира ингибирующая эффективность повышается, достигая максимального значения при числе атомов углерода, равном 12. Данные вещества могут быть рекомендованы к промышленному применению в качестве активного вещества ингибиторов АСПО.

4 Выявлена высокая ингибирующая активность α -олефинов по отношению к АСПО асфальтенового типа. Установлено, что эффект ингибирования зависит

от числа атомов углерода в составе молекул.

5 Сопоставительными исследованиями эффективности опытных образцов и промышленных ингибиторов на примере нефти Приобского месторождения, показано, что ингибиторы на основе тетрадекена-1 и олефинов C_{12} - C_{14} в определенных концентрациях превосходят промышленные аналоги и могут быть рекомендованы к промысловому применению. Разработан проект технических условий на опытный ингибитор АСПО ОЛАС-12.

6 Результаты, полученные в ходе проведенного анализа технологий борьбы с АСПО, а также лабораторных исследований, вошли в Методические указания по защите внутрискважинного оборудования от АСПО (М-01.06.05.02), которые являются частью Стандарта Компании СК-01.06.05.02 «Планирование, организация и контроль за реализацией работ по удалению и предотвращению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО)» ПАО «Газпром нефть».

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих научных трудах:

Ведущие рецензируемые научные журналы

1 Гумеров, Р.Р. Сравнительный анализ технологий по предупреждению и удалению АСПО и матрица их применения на месторождениях ОАО «Газпромнефть»/ Р.Р. Гумеров, М.Н. Рахимов, В.В. Рагулин // Нефтегазовое дело, 2011, Т.9, № 2. С.87 - 90.

2 Гумеров, Р.Р. Влияние олефинов и органических эфиров на отложения асфальто-смолопарафинов асфальтенового типа / Р.Р. Гумеров, А.М. Кунакова, М.Н. Рахимов, А.Р. Филиппова // Нефтегазовое дело, 2015. № 3. С. 759 - 770.

3 Гумеров, Р.Р. Мониторинг солеобразования в скважинном оборудовании и технологии его предупреждения в ООО «Газпромнефть-Хантос» / А.М. Кунакова, Р.К. Файзуллин, Р.Р. Гумеров, В.В. Сидоренко, А.Г. Сулейманов // Нефтяное хозяйство, 2011, № 12. С. 66 - 67.

Другие статьи и материалы конференций

4 Гумеров, Р.Р. Система удаления АСПО в резервуарах / А.Я. Маджид, М.Н. Рахимов, Р.Р. Гумеров // Материалы Межд. Конф. «Нефтепереработка-2008». – Уфа: ИНХП, 2008. С. 356.

5 Гумеров, Р.Р. Анализ причин образования асфальтосмолопарафиновых отложений на Приобском месторождении / Р.Р. Гумеров, М.Н. Рахимов, А.Р. Филиппова // Материалы IV Межд. научно-практ. конф. с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи - 2014», Сборник научных статей. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2014. С. 85-86.

6 Гумеров, Р.Р. Исследование эффективности ингибирования АСПО олефинами и органическими эфирами / Р.Р. Гумеров, М.Н. Рахимов, А.Р. Филиппова // Материалы V Всеросс. научно-практ. конф. с межд. участием «Практические аспекты нефтепромысловой химии». Сборник тезисов докладов. – Уфа: изд. БашНИПИнефть, 2015. С. 102 - 105.

7 Гумеров, Р.Р. Разработка ингибиторов АСПО асфальтенового типа / Д.Ф. Гибадуллина, Р.Р. Гумеров, Е.Ф. Трапезникова // Материалы X Международной научно-практической конференции молодых ученых. Актуальные проблемы науки и техники-2017. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2017, Т.1. С. 117 - 119.