

На правах рукописи

A handwritten signature in black ink on a light gray rectangular background. The signature is written in a cursive style and appears to read "A. N. Grebnev".

ГРЕБНЕВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

**АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ И ИХ
ИНГИБИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ**

02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Тюмень – 2009

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет» на кафедре технологии нефтехимического синтеза.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Агаев Вячеслав Гамидович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Федоров Константин Михайлович

кандидат химических наук, доцент
Свинтицких Лилия Ефимовна

Ведущая организация: Институт химии нефти СО РАН
г. Томск

Защита диссертации состоится «04» декабря 2009 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет по адресу 625003, г.Тюмень, ул. Перекопская, 15, ауд. 410.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «02» ноября 2009г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Ларина Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) на внутрискважинном оборудовании серьезно осложняют добычу нефти и приводят к снижению ее объемов. Для некоторых скважин, если не применяются технологии предупреждения образования АСПО, сокращается межочистной и межремонтный периоды их работы. Интенсивное образование АСПО может приводить к полному перекрытию подземных труб и кольцевых каналов в затрубном пространстве, что вызывает необходимость проведения подземных ремонтов в целях депарафинизации скважин.

Для предупреждения образования АСПО применяются различные технологии и специальное оборудование: устьевые и глубинные дозаторы реагентов, магнитные аппараты, нагревательные кабельные линии и др. Удаление образующихся в скважинах отложений проводится с помощью скребков и с помощью промывок теплоносителями и углеводородными растворителями. Одним из наиболее эффективных способов предупреждения образования АСПО является использование химических реагентов – ингибиторов парафиновых отложений. По некоторым данным использование ингибиторов АСПО приводит к увеличению межочистного периода (МОП) в 2,9 раза.

Цель работы. Работа посвящена сравнительному исследованию физико-химических свойств АСПО и их ингибированию химическими реагентами.

Основные задачи исследований:

- изучить физико-химические свойства и идентифицировать химический состав ряда асфальтосмолопарафиновых отложений из нефтей Западной Сибири;
- изучить влияние природы твердых углеводородов, содержания в них смолистоасфальтеновых веществ и параметров процесса

парафинизации на интенсивность парафинизации металлических поверхностей;

- изучить возможность ингибирования взятых для исследования парафиновых отложений (ПО) с помощью известных химических реагентов; оценить влияние смолистоасфальтовых веществ на эффективность процесса ингибирования ПО;

- синтезировать азотсодержащие химические реагенты взамен известной присадки ДП-65 и на примере Аганского месторождения нефти изучить ингибирующие возможности новых реагентов;

- на основе новых азотсодержащих реагентов разработать композиции присадок, устойчивых к действию смолистоасфальтовых веществ;

- предложить технологию обработки скважин с использованием разработанных композиций химических реагентов.

Научная новизна.

1. Показано, что АСПО из нефтей Западной Сибири характеризуются изменением их физико-химических свойств в широком диапазоне. Установлены аномалии по содержанию углеводородов, образующих комплекс с карбамидом, молярной массе, температуре плавления и плотности.

2. Показано, что чем выше температура плавления исходных твердых углеводородов и их плотность, тем интенсивнее идет процесс парафинизации. Определяющим для накопления твердых углеводородов на внутренних стенках аппаратов, помимо температуры плавления и плотности, является время эксплуатации нефтяного оборудования.

3. Показано, что наиболее высокой адгезией к металлу обладают среднеконденсированные парафино-нафтенновые углеводороды, имеющие алифатические радикалы в качестве заместителей с низкой разветвленностью и молярной массой около 522-663.

Смолистоасфальтеновые вещества не являются определяющими в процессе парафинообразования.

4. Показано, что присутствующие в составе нефтей смолистоасфальтеновые вещества (САВ) дезактивируют действие ингибиторов ПО. Наличие САВ приводит к увеличению расхода присадок. Установлено, что наибольшей устойчивостью к дезактивирующему действию смолистоасфальтеновых веществ обладают азотсодержащие ингибиторы АСПО.

5. Определены основные принципы подбора компонентов композиций. Композиции состояются из депрессорных присадок и азотсодержащих ингибиторов АСПО. К первой группе присадок отнесены присадки Visco-5351, Flexoil-WM-1470 и ТюмИИ-77. Ко второй группе присадок относятся присадки ДП-65, ДП-217 и Seraflux-3153.

Практическая значимость

1. Разработан новый азотсодержащий ингибитор АСПО ДП-217, устойчивый к действию смолистоасфальтеновых веществ. Ингибитор получен на основе отечественного сырья конденсацией стеариновой кислоты и меламина при их мольном соотношении соответственно 3,0:1,0.

2. На основе нового ингибитора ДП-217 разработана высокоэффективная композиция, в состав которой входит также присадка Visco-5351 фирмы Налко. Использование композиции по сравнению с известными ингибиторами повышает степень ингибирования АСПО на ~35%.

3. Предложена комбинированная обработка скважин, включающая их (скважин) горячую промывку высококипящими растворителями - теплоносителями и последующую обработку раствором композиции присадок Visco-5351 и ДП-217. Ориентировочный расчет межочистного периода (МОП) скважин может быть повышен до полугода и более.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на Международ. научно-техн. конференции «Нефть и газ Западной Сибири». Тюмень: ТюмГНГУ, 2005г.; Всероссийской научно-техн. конференции «Нефть и газ Западной Сибири». Тюмень: ТюмГНГУ, 2007г.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 статьи в научно-технических журналах, рекомендованных ВАК РФ, и один патент.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 129 наименований. Работа изложена на 150 страницах и включает 26 рисунков и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, новизна и практическая значимость работы.

В первой главе работы приводится обзор литературы по составу и физико-химическим свойствам асфальтосмолопарафиновых отложений, по основным факторам, определяющим процесс парафинизации, рассмотрены основные способы борьбы с АСПО, в частности с использованием химических ингибиторов. Здесь же дается анализ механизма действия ингибиторов АСПО. Показано, что выбор ингибиторов ПО проводится без учета природы и химического состава твердых углеводородов нефти, без учета свойств самих ингибиторов. Заключение литературного обзора содержит вывод о перспективности способа предотвращения образования АСПО с использованием химических реагентов и в частности, ингибиторов парафиновых отложений депрессорного и модифицирующего действия.

Вторая глава работы посвящена сравнительному исследованию физико-химических свойств парафиновых отложений (ПО) трех нефтей Западной Сибири – Вынгапуровского, Аганского и Верхнесалатского месторождений.

С использованием методов экстракции, жидкостной хроматографии и карбамидной депарафинизации АСПО разделены на механические примеси, твердые углеводороды, десорбированные гексаном, тяжелые ароматические углеводороды и смолистоасфальтеновые вещества. Составлен материальный баланс разделения АСПО. Определены такие физико-химические показатели ПО, как плотность, температура плавления, содержание углеводородов, образующих комплекс с карбамидом, содержание ароматических углеводородов, смол и асфальтенов, показатель преломления, молярная масса и характеристики инфракрасных спектров. Для сравнения изучены физико-химические свойства индивидуальных н-алканов - гексадекана и тетракозана, нефтяного парафина марки Т-1 ($T_{пл} = 54,5^{\circ}\text{C}$), жидких парафино-нафтяных и жидких алкилароматических углеводородов нефтяных масел известного состава, а также церезина-80 ($T_{пл} = 79^{\circ}\text{C}$) промышленного производства, внешне мало отличающегося от ПО. Некоторые данные представлены в таблицах 1 и 2.

Сравнением физико-химических свойств углеводородов АСПО с аналогичными свойствами твердых углеводородов церезина и углеводородами нефтяных масел идентифицирован химический состав фракций углеводородов, выделенных из АСПО. По совокупности физико-химических и ИК-спектроскопических данных АСПО выявлены особенности химического строения углеводородов парафиновых отложений. Аномально высокими молярными массами и температурами плавления характеризуются углеводороды Верхнесалатского месторождения нефти. Молярная масса углеводородов, образовавших комплекс с карбамидом, достигает 911, а температура плавления $95,5^{\circ}\text{C}$. В АСПО Верхнесалатского месторождения нефти самое высокое содержание образовавших комплекс с карбамидом – 61% масс.

Аномально низкими молярными массами (294-370) и аномально высокими плотностями (до 870 кг/м^3) характеризуются углеводороды АСПО Вынгапуровского месторождения нефти. Показано, что по

совокупности физико-химических и ИК-спектроскопических данных высокоплавкие углеводороды АСПО Вынгапуровского месторождения нефти, по сравнению с другими твердыми углеводородами, имеют самую высокую степень ароматизации и самую высокую степень конденсации нафтеноароматических структур с короткими и разветвленными алифатическими радикалами.

Свойства АСПО Аганского месторождения по температуре плавления и плотности ближе других к свойствам церезина. Углеводороды АСПО не образовавшие комплекс с карбамидом имеют аномально низкую температуру плавления ($24,3^{\circ}\text{C}$) и по данным ИК-спектроскопии самую высокую степень разветвленности в алифатических структурах. В АСПО Аганского месторождения нефти самое низкое содержание образовавших комплекс с карбамидом. По данным ИК-спектроскопии углеводороды АСПО Аганского месторождения, образовавшие комплекс с карбамидом, наряду с аналогичными углеводородами Верхнесалатского месторождения нефти имеют самую низкую разветвленность и самую высокую молярную массу алифатических структур. По сочетанию физико-химических свойств компонентов и по количественному содержанию высокоплавких и низкоплавких компонентов АСПО Аганского месторождения отнесены к высокоадгезионным продуктам, способным вовлечь в процесс парафинизации низкоплавкие компоненты и минеральные примеси (песок и глину).

Высказано предположение, что различия физико-химических свойств и химического строения твердых углеводородов, очевидно, сказываются на интенсивности парафинизации скважин Вынгапуровского, Аганского и Верхнесалатского месторождений нефти и должны учитываться при подборе способов борьбы с парафинизацией скважин и, в частности, при подборе ингибиторов парафиновых отложений.

Таблица 1

Физико-химические свойства парафиновых отложений и их углеводородов

Углеводороды		Средняя молярная масса	Плотность при 90°C, кг/м ³	Средняя температура плавления, °С	Содержание Σ САВ/тяжелой ароматики, %масс.	Содержание углеводородов образовавших комплекс с карбамидом, % масс.	Показатель преломления n_D^{100}
Углеводородная часть АСПО Аганского месторождения нефти до разделения на силикагеле		-	803	79,0	0,65/4,72	-	-
Углеводороды АСПО из Аганского месторождения нефти	Углеводороды, десорбированные гексаном	522	787	63,2	отс.	24,3	1,4356
	Образовавшие комплекс с карбамидом	663	813	81,8	отс.	100,0	1,4422
	Не образовавшие комплекс с карбамидом	428	779	24,3	отс.	-	1,4330
Углеводородная часть АСПО Вынгапуровского месторождения нефти до разделения на силикагеле		-	851	65,0	0,15/5,56	-	-
Углеводороды АСПО из Вынгапуровского месторождения нефти	Углеводороды, десорбированные гексаном	313	809	71,4	отс.	37,0	1,4607
	Образовавшие комплекс с карбамидом	370	768	78,6	отс.	100,0	1,4640
	Не образовавшие комплекс с карбамидом	294	870	62,0	отс.	-	1,4538
Исходные ПО Верхнесалатского месторождения нефти		882	801 ^{*)}	91,2	отс. ^{**)}	61,0	1,4492
Углеводороды АСПО из Верхнесалатского месторождения нефти	Образовавшие комплекс с карбамидом	911	807 ^{*)}	95,5	отс.	-	1,4463
	Не образовавшие комплекс с карбамидом	834	764	70,8	отс.	-	1,4497

^{*)} при температуре плавления; ^{**)} в ПО Верхнесалатского месторождения содержится 9%масс. легкой и средней ароматики

Таблица 2

Физико-химические свойства твердых углеводородов нефти и углеводородов масел

Углеводороды		Средняя молярная масса	Плотность при температуре 90°С, кг/м ³	Средняя температура плавления, °С	Содержание ароматических углеводородов, %масс.	n_D^{100}		Содержание углеводородов образовавшихся комплекс с карбамидом, %масс.	Углеводородный состав по сочетанию n_D^{100} и температуры плавления
						без очистки на силикагеле	после очистки на силикагеле		
Церезин и углеводороды церезина	Церезин марки 80	812	799	79,0	2,0	1,4505	1,4419	27	смесь изоалканов и моноциклоалканов
	Образовавшие комплекс с карбамидом	767	769	86,4	0,5	1,4467	1,4457	100	
	Не образовавшие комплекс с карбамидом	832	800	67,8	4,6	1,4510	1,4483	отс.	
Твердый парафин марки Т-1		455	775	54,5	отс.	1,4369	-	95	н-алканы
Парафино-нафтеновые углеводороды	Масла С-220	417	827	-	100,0	1,4641	-	отс.	-
	Депмасла фракции 420-490°С	433	809	-	100,0	1,4561	-	отс.	-
	Остаточного депмасла	557	818	-	100,0	1,4621	-	отс.	-
Легкие ароматические углеводороды	Депмасла фракции 420-490°С	370	857	-	100,0	1,4835	-	отс.	-
	Остаточного депмасла	500	863	-	100,0	1,4898	-	отс.	-
Средние ароматические углеводороды	Депмасла фракции 420-490°С	417	923	-	100,0	-	-	отс.	-
	Остаточного депмасла	552	910	-	100,0	-	-	отс.	-
	Суммарные фенольного экстракта фракции 420-490°С	400	936	-	100,0	-	-	отс.	-

Глава 3 диссертации посвящена экспериментальному моделированию процесса парафинизации на моделях нефти. Использована лабораторная установка, созданная на кафедре ТНХС ТюмГНГУ и основанная на методе холодного стержня. Методика отличается простотой, обеспечивает относительно быстрое проведение опытов, получение воспроизводимых результатов и избирательность выделения твердых углеводородов из модельных растворов в виде ПО.

В качестве модели нефти, использовали раствор в гексане церезина и АСПО, отобранные на Вынгапуровском, Аганском и Верхнесалатском нефтяных месторождениях. Использовались АСПО, очищенные от механических примесей. При выборе исходных парафиновых углеводородов исходили из того, что физико-химические свойства церезина и ПО заметно различаются. Следовательно, можно предполагать, что эти твердые углеводороды будут вести себя неодинаково при выделении на холодном стержне. Выбор церезина диктовался близостью его физико-химических свойств к АСПО, образующихся на многих месторождениях нефти. Кроме того, церезин, не содержащий смолистоасфальтеновых веществ (САВ), позволял оценить их (САВ) роль в процессе парафинизации. Содержание твердых углеводородов в н-гексане варьировали в пределах от 2,5 до 30% масс.

Оценку парафинизации холодного стержня проводили по удельному выходу осадка, который представлял собой выход осадка в граммах, отнесенный к единице смачиваемой поверхности холодного стержня в единицу времени [$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$]. Результаты парафинизации холодного стержня приводятся на рисунке 1. Полученные данные показывают, что удельный выход осадка возрастает с увеличением содержания исходных твердых углеводородов в н-гексане как для церезина, так и для нативных (первичных) парафиновых отложений (НПО) Аганского, Вынгапуровского и Верхнесалатского месторождений нефти. Наиболее интенсивно

удельный выход осадка растет для парафиновых отложений Верхнесалатского месторождения.

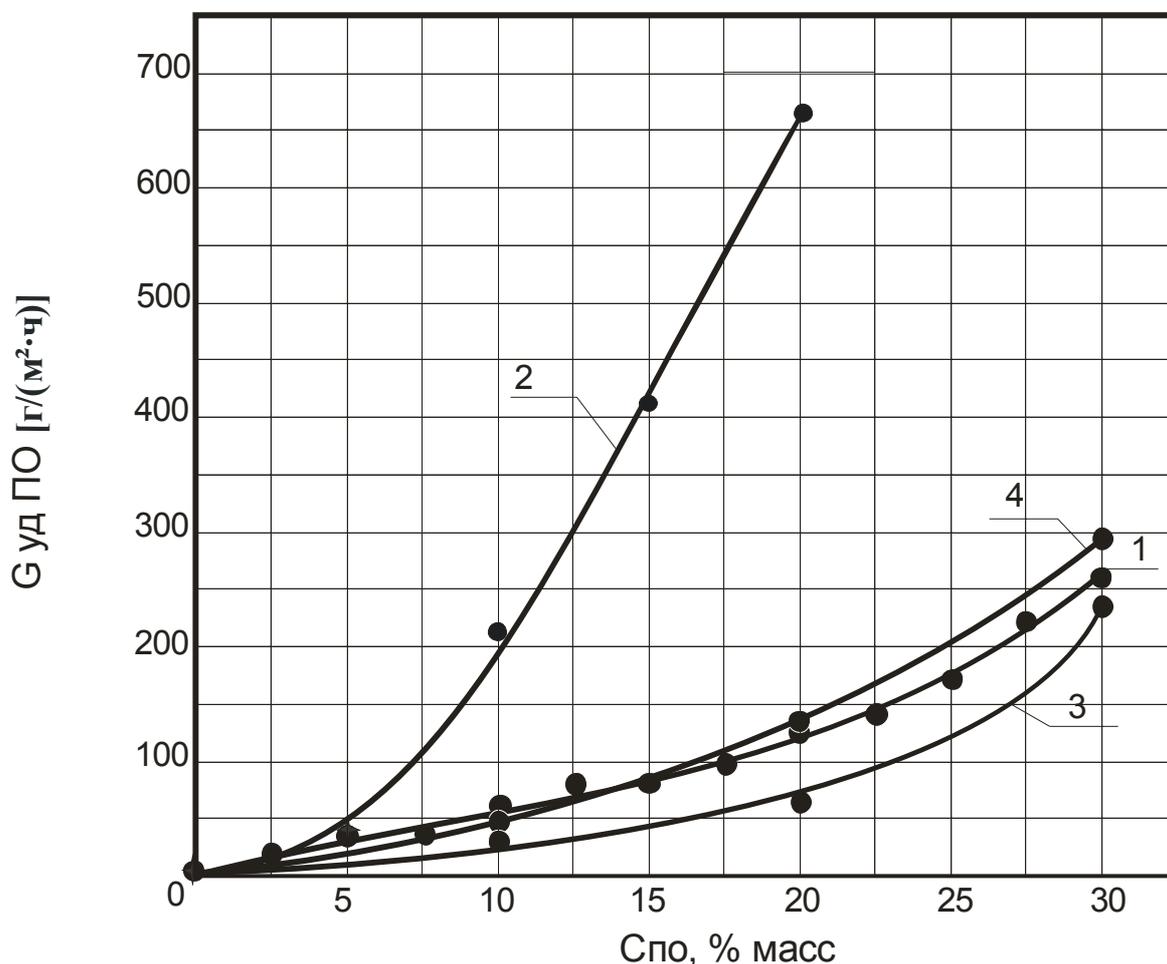


Рисунок 1 - Зависимость удельного выхода ПО (Гуд) от содержания исходных твердых углеводородов (Спо).

Исходные твердые углеводороды: 1 – церезин, 2 – ПО Верхнесалатского месторождения, 3 – ПО Вынгапуровского месторождения, 4 – ПО Аганского месторождения.

По интенсивности парафинизации холодного стержня твердые углеводороды и ПО можно расположить в следующей последовательности: ПО Верхнесалатского месторождения > АСПО Аганского месторождения > церезин > АСПО Вынгапуровского месторождения. Интенсивность парафинизации, очевидно, зависит от температуры плавления исходных нативных углеводородов и их плотности

(см. таблица 1, 2): чем выше температура плавления исходных твердых углеводородов и их плотность, тем интенсивнее идет процесс парафинизации.

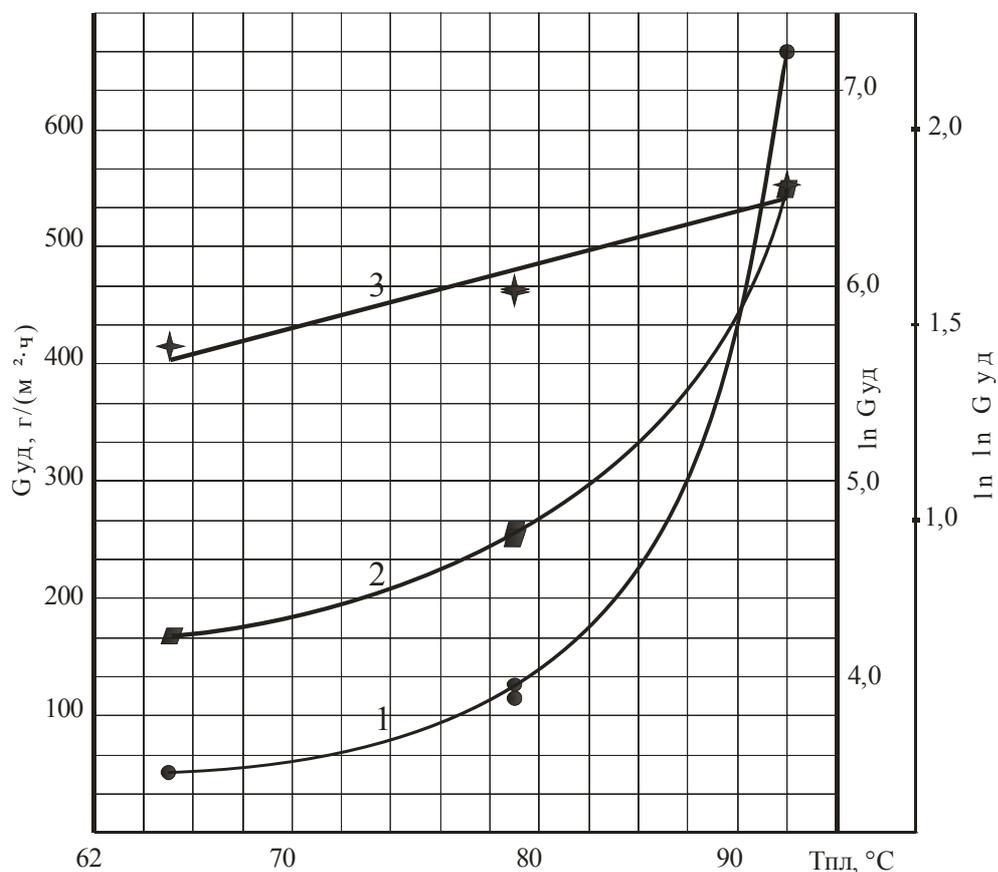


Рисунок 2 - Зависимость удельного выхода вторичных парафиновых отложений $G_{уд}$ от температуры плавления $T_{пл}$ исходных АСПО и церезина (содержание исходных АСПО в гексане 20% масс.)

Зависимости: 1 – $G_{уд}=f(T_{пл})$; 2 – $\ln G_{уд}=f(T_{пл})$; 3 – $\ln \ln G_{уд}=f(T_{пл})$

Данные рисунка 1 показывают, что при равенстве температур плавления церезина и АСПО Аганского месторождения нефти более высокий удельный выход осаждаемых твердых углеводородов дают АСПО. Полученные данные подтверждают сделанный ранее вывод о том, что углеводороды АСПО Аганского месторождения нефти относятся к продуктам с самыми высокими адгезионными свойствами. Действительно, несмотря на то, что исходные АСПО Аганского месторождения нефти имеют такую же температуру плавления, как и церезин ($T_{пл.} 79^\circ\text{C}$), они дают более высокий выход вторичных парафиновых отложений. При этом по температурам плавления углеводородов образующих (УОКК) и не

образующих (УНКК) комплекс с карбамидом, церезин должен быть более жестким продуктом. В церезине УОКК имеют Т.пл. 86,4°C (их содержание 27%), а УНКК имеют т.пл. 67,8°C (их содержание около 73%). АСПО Аганского месторождения имеют Т.пл. УОКК 81,8°C (их содержание 24,3%), а УНКК имеют Т.пл. 24,3°C (их содержание около 75%). Более высокие адгезионные свойства АСПО Аганского месторождения нефти можно было бы отнести на счет содержащихся в их составе смолистоасфальтовых веществ (САВ). Но это не является главным в химическом строении АСПО Аганского месторождения, поскольку приблизительно столько же САВ содержится и в АСПО Вынгапуровского месторождения нефти. При этом последние дают самый низкий выход вторичных парафиновых отложений в процессе парафинизации холодного стержня. Следовательно, главной причиной высокой адгезионной и когезионной способности твердых парафиновых углеводородов Аганского месторождения является их химический состав, а точнее химический состав углеводородов, образовавших комплекс (УОКК) с карбамидом. Это активная часть АСПО. УОКК Аганского месторождения характеризуются таким сочетанием молярной массы (522-663), температуры плавления, степени конденсации в нафтеновых структурах и такой низкой разветвленностью алифатических структур (по данным ИК-спектроскопии коэффициентом β_{1464}^{720} в пределах от 0,96 до 1,03) в молекулах углеводородов, высокой молярной массой этих структур, что это приводит к максимальной адгезионной способности твердых углеводородов нефти Аганского месторождения. В таком случае и не требуется высокого содержания этих углеводородов в нефти. Добыча такой нефти заведомо будет осложняться интенсивным парафинообразованием.

На примере образования ПО из растворов церезина в гексане показано, что определяющим для накопления твердых углеводородов на внутренних стенках аппаратов, помимо их температуры плавления и плотности, является время эксплуатации нефтяного оборудования, а в промышленных условиях, следовательно, и дебит скважин.

Установлено, что температура плавления вторичных парафиновых отложений из нативных парафиновых отложений значительно выше, чем

АСПО и церезина, причем эта температура приближается к температуре плавления углеводов, образовавших комплекс с карбамидом.

Глава 4 посвящена ингибированию АСПО химическими реагентами и их композициями. Влияние смолистоасфальтовых веществ (САВ) на процесс ингибирования изучено с использованием химических реагентов ДП-65, ТюмИИ-77, Sepaflux-3153, Visco-5351 и Flexoil-WM-1470 и АСПО Вынгапуровского и Аганского месторождений нефти (таблица 3). АСПО отличаются значительным содержанием в них смолистоасфальтовых веществ. Для сравнения взят церезин, характеризующийся отсутствием в его составе САВ. В то же время по температуре плавления и по химическому составу церезин близок к парафиновым отложениям, что видно из данных, представленных в таблицах 1, 2.

Эффективность ингибирования присадками зависит от природы твердых углеводов и природы присадок (см. таблицу 3). Все присадки в той или иной степени ингибируют образование парафиновых отложений. Однако эффективность присадок значительно выше для систем церезина в гексане. Очевидно, содержащиеся в АСПО тяжелые ароматические углеводороды и смолистоасфальтовые вещества дезактивируют действие присадок. Возможно, дезактивирующее действие оказывает и природа углеводов наиболее высокоплавкой части АСПО, имеются в виду углеводороды, образующие комплекс с карбамидом. Эти углеводороды характеризуются длинными либо короткими алифатическими радикалами в конденсированных нафтеновых структурах с высокой разветвленностью этих радикалов.

Эффективность присадок зависит и от собственных свойств самих присадок. В моделях, где ингибируется образование АСПО из церезина, наиболее эффективны присадки Sepaflux-3153, Visco-5351 и ДП-65. Присадка Visco-5351 при этом еще характеризуется и низким расходом.

Таблица 3

Ингибирование парафиновых отложений (ПО) с использованием депрессорных присадок на модели церезина и АСПО (10%масс.) в гексане

Твердые углеводороды в модели	Присадка	Степень ингибирования ПО (%) при содержании присадок в растворе церезина или АСПО в гексане, %масс.			
		0,01	0,05	0,1	0,5
Церезин	ДП-65	50,0	59,2	75,0	80,2
	ТюмИИ-77	54,0	56,6	60,5	69,7
	Sepaflux-3153	61,8	64,5	69,7	93,4
	Visco-5351	75,0	80,3	31,6	25,0
	Flexoil-WM-1470	69,7	27,6	25,0	-9,2
АСПО Аганского месторождения нефти	ДП-65	41,6	38,4	38,9	65,6
	ТюмИИ-77	1,8	15,4	31,1	56,3
	Sepaflux-3153	-14,5	31,2	58,2	80,9
	Visco-5351	29,5	42,9	47,1	45,4
	Flexoil-WM-1470	12,6	36,8	27,2	25,9
АСПО Вынгапуровского месторождения нефти	ДП-65	22,5	34,0	62,9	8,3
	ТюмИИ-77	0,1	8,3	36,1	64,1
	Sepaflux-3153	8,3	12,0	16,7	36,1
	Visco-5351	19,2	46,3	69,8	30,6
	Flexoil-WM-1470	21,9	31,8	-0,8	-8,4

В моделях, где ингибируется образование парафиновых отложений из самих АСПО, наиболее эффективны присадки Visco-5351, ТюмИИ-77 и ДП-65. Присадка Sepaflux-3153, по сравнению с системой церезина, значительно утрачивает свои ингибирующие способности. При переходе от церезина к системам АСПО в гексане эффективность присадок снижается более чем на 10-20%. Наиболее устойчива к действию САВ присадка ДП-65. Сохранение эффективности этой присадки к АСПО, содержащих САВ, связано с ее химическим строением. Присадка получена конденсацией полиэтиленполиаминов и жирных кислот и отличается высоким содержанием в ней атомов азота. Атомы азота и придают устойчивость этой присадке к дезактивирующему действию асфальто-смолистых веществ. К сожалению, присадка ДП-65 не обеспечена сырьем.

Для получения присадок, обеспеченных отечественным сырьем, синтезирована серия амидов на основе полиэтиленполиаминов (ДП-203/08 и ДП-204/08), меламина (ДП-208/08, ДП-214 и ДП-217) и стеариновой кислоты при различном мольном соотношении исходных реагентов и при варьировании условий синтеза.

Оценку эффективности синтезированных присадок в качестве ингибиторов проводили на образце АСПО Аганского месторождения нефти. Использовалась углеводородная часть АСПО, полученная из нативных отложений экстракцией бензолом.

В таблице 4 представлены результаты по ингибированию парафиновых отложений (ПО) с помощью присадки ДП-65 и серии новых присадок на основе полиэтиленполиаминов и меламина. Присадки ДП-203 и 204, полученные конденсацией стеариновой кислоты и полиэтиленполиаминов, заметно уступают по эффективности присадке ДП-65. Таким образом, стеариновая кислота в виде продуктов конденсации с полиэтиленполиаминами не может служить равноценной заменой синтетическим жирным кислотам фракции C_{21-25} (присадка ДП-65 является продуктом конденсации СЖК фракции C_{21-25} и полиэтиленполиаминов).

В то же время одновременная замена СЖК C_{21-25} на стеарин, а полиэтиленполиаминов на меламин позволяет получить присадки ДП-208, ДП-214 и ДП-217, которые характеризуются ингибирующей способностью на уровне присадки ДП-65. Причем, присадки на основе меламина превосходят по эффективности присадку ДП-65 в области их содержания 0,01-0,1% масс. Более высокая эффективность присадок на основе меламина может быть связана с более высоким содержанием азота в меламине по сравнению с полиэтиленполиаминами.

В работе на примере церезина и АСПО Аганского и Вынгапуровского месторождений нефти изучено ингибирование процесса парафинизации с помощью композиций присадок. Композиции составлялись из чисто депрессорных присадок и присадок – модификаторов кристаллов твердых углеводородов. К первой группе относятся присадки Visco-5351, Flexoil-WM-1470 и ТюмИИ-77. Ко второй группе относятся присадки Seraflux-3153, ДП-65 и новая азотсодержащая присадка ДП-217.

Таблица 4

Ингибирование парафиновых отложений (ПО) с использованием азотсодержащих депрессорных присадок на модели АСПО Аганского месторождения нефти (10%масс.) в гексане

Присадка	Степень ингибирования АСПО (%) при содержании присадок, %масс.			
	0,01	0,05	0,1	0,5
ДП – 65	41,6	38,4	38,9	65,6
ДП – 203/08	31,7	40,3	28,8	-24,0
ДП – 204/08	12,4	20,1	30,7	40,1
ДП – 208/08	45,9	41,0	55,0	43,2
ДП – 214	44,5	42,9	47,1	45,4
ДП – 217	44,6	45,0	57,5	65,5

В качестве примера в таблице 5 на примере АСПО Аганского месторождения нефти представлены данные по ингибированию парафиновых отложений (ПО) с использованием композиций присадок. Данные таблицы 5 позволяют не только сравнить эффективность композиций по сравнению с отдельными присадками, но и сравнить эффективность новой азотсодержащей присадки ДП-217 в сравнении с известной ранее присадкой ДП-65.

Сопоставление данных таблиц 3, 4 и 5 показывает, что значительный положительный эффект от применения композиций химических реагентов имеют все композиции, включающие с одной стороны присадки, обладающие депрессорным действием, т.е. присадки Visco-5351, Flexoil

WM-1470, ТюмИИ-77, и одну из азотсодержащих присадок ДП-65 и ДП-217. Наибольшим эффектом обладают композиции Visco-5351+ДП-65 и Visco-5351+ДП-217. Достаточно эффективны композиции присадки ТюмИИ-77 с присадками ДП-65 и ДП-217.

Таблица 5

Ингибирование парафиновых отложений (ПО) с использованием композиций химических реагентов на модели АСПО Аганского месторождения нефти

№№ п/п	ДП и композиции ДП	Содержание ДП, %масс.	S _п ,%
1	Visco-5351	0,01	33,6
	ДП-65	0,01	
2	Visco-5351	0,01	51,2
	ДП-217	0,01	
3	Visco-5351	0,05	80,3
	ДП-65	0,01	
4	Visco-5351	0,05	82,4
	ДП - 217	0,01	
5	Visco-5351	0,01	80,7
	ДП -65	0,05	
6	Visco-5351	0,01	82,7
	ДП - 217	0,05	
7	Flexoil WM-1470	0,01	7,6
	ДП-65	0,01	
8	Flexoil WM-1470	0,01	12,4
	ДП - 217	0,01	
9	Flexoil WM-1470	0,05	13,8
	ДП-65	0,01	
10	Flexoil WM-1470	0,05	10,1
	ДП - 217	0,01	
11	Flexoil WM-1470	0,01	42,5
	ДП-65	0,05	
12	Flexoil WM-1470	0,01	40,7
	ДП - 217	0,05	
13	ТюмИИ-77	0,01	14,2
	ДП-65	0,01	
14	ТюмИИ-77	0,01	14
	ДП - 217	0,01	
15	ТюмИИ-77	0,05	69
	ДП-65	0,05	
16	ТюмИИ-77	0,05	68,3
	ДП - 217	0,05	

Но расход последних композиций несколько выше, чем композиций на основе присадки Visco-5351.

Таким образом, для дальнейших исследований и промышленного использования могут быть рекомендованы упомянутые выше композиции. Причем, новая, предложенная нами азотсодержащая присадка ДП-217, оказалась эффективной не только в чистом виде, но и в виде композиции с присадкой Visco-5351. Новая композиция Visco-5351+ДП-217 практически не уступает известной ранее композиции Visco-5351+ДП-65 и при определенном соотношении компонентов (смотри таблицу 5) даже несколько эффективнее прежней.

В пятой главе представлены схемы обработки скважин в нефтепромысловых условиях с использованием разработанной композиции присадок Visco-5351+ДП-217.

Предложена комбинированная схема обработки скважин, включающая две стадии.

1. На первой стадии проводится очистка скважины от накопившихся в ней АСПО. Рекомендуется обработки скважины с применением высококипящих растворителей-теплоносителей на ароматической основе. Технология очистки скважин горячими растворителями или горячей нефтью достаточно хорошо освоена.

2. На второй стадии проводится обработка скважины композицией разработанных нами химических реагентов, закрепляющая эффект очистки от АСПО на первой стадии и пролонгирующая эффект очистки на длительное время. Для обработки скважины предлагается использование агрегата АДПМ-12-150 на базе автомобиля Урал. В качестве растворителя химреагентов используется тяжелая смола пиролиза, имеющая высокую плотность относительно скважинной жидкости. Разность плотностей смолы и скважинной жидкости создает движущую силу, обеспечивающую диффузию химреагентов в насосно-компрессорные трубы (НКТ).

При дебите скважины в $20 \text{ м}^3/\text{сутки}$ расход химреагента составит $0,1 \text{ кг/сутки}$. Разовая закачка реагента в затрубное пространство скважины в количестве 9 м^3 нефти при принятом нами расходе реагента $0,5\%$ на нефть составит 45 кг . Это обеспечивает процесс ингибирования на 450 суток, т.е. на год. В реальных условиях возможны потери реагента, его неравномерный расход, не стопроцентная степень ингибирования. С учетом осложняющих факторов для большинства нефтей Западной Сибири расчетное время работы скважины без ее очистки может быть несколько меньше. С учетом дополнительной добычи нефти из скважин, экономическая эффективность внедрения предлагаемой технологии в расчете на одну скважину составляет ориентировочно 120800 руб.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. С использованием методов экстракции, жидкостной хроматографии и карбамидной депарафинизации изучены физико-химические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений нефтей Аганского, Вынгапуровского и Верхнесалатского месторождений Западной Сибири. По совокупности сравнительных физико-химических и ИК-спектроскопических данных АСПО охарактеризован их химический состав.

2. Показано, что чем выше температура плавления исходных твердых углеводородов и их плотность, тем интенсивнее идет процесс парафинизации. Определяющим для накопления твердых углеводородов на внутренних стенках аппаратов, помимо температуры плавления и плотности, является время эксплуатации нефтяного оборудования.

3. Показано, что при равенстве температур плавления осаждаемых твердых углеводородов более высокой адгезией обладают среднеконденсированные парафино-нафтеновые углеводороды, имеющие молярные массы около $522-663$ и алифатические радикалы в качестве заместителей с низкой разветвленностью, характеризующиеся по данным

ИК-спектроскопии коэффициентом β_{1464}^{720} в пределах от 0,96 до 1,03. Показано, что смолистоасфальтеновые вещества не являются определяющими в процессе парафинообразования на поверхности внутрипромыслового оборудования.

4. Конденсацией стеариновой кислоты и полиэтиленполиаминов, стеариновой кислоты и меламина синтезированы две группы новых азотсодержащих ингибиторов АСПО. Для ингибирования парафиновых отложений, содержащих САВ, рекомендована присадка ДП-217, полученная конденсацией стеариновой кислоты и меламина при мольном соотношении исходных реагентов соответственно 3,0:1,0.

5. Установлено, что смолистоасфальтеновые вещества (САВ) дезактивируют действие ингибиторов ПО. Степень ингибирования ПО в системах, содержащих САВ, снижается на 18-21% масс. Присутствие САВ приводит к увеличению расхода присадок. Наибольшей устойчивостью к дезактивирующему действию смолистоасфальтеновых веществ обладают азотсодержащие присадки ДП-65 и ДП-217.

6. Определены основные принципы подбора наиболее эффективных композиций. К первой группе присадок отнесены чисто депрессорные присадки Visco-5351, Flexoil-WM-1470 и ТюмИИ-77. Ко второй группе присадок отнесены модификаторы кристаллов ДП-65, ДП-217 и Seraflux-3153. Показано, что композиции на основе разработанной присадки ДП-217 не уступают известным композициям на основе присадки ДП-65. Для промышленного использования рекомендована композиция присадок **Visco-5351+ДП-217**.

6. Предложена комбинированная обработка скважин, включающая их (скважин) горячую промывку и последующую обработку раствором предложенных композиций химических реагентов, что повышает межочистной период по сравнению с лучшим зарубежным ингибитором Visco-5351 в 1,86 раза. Рассчитан экономический эффект составляющий 120800руб на одну скважину.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Агаев С.Г. Парафиновые отложения в условиях добычи нефти и депрессорные присадки для их ингибирования/ Агаев С.Г., Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Гультияев С.В., Яковлев Н.С. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. – вып. 8. – С. 1373 – 1378.

2. Агаев С.Г. Ингибиторы парафиновых отложений бинарного действия/ Агаев С.Г., Гребнев А.Н., Землянский Е.О. // Нефтепромысловое дело. – 2008. - № 9. – С. 46-52.

3. Агаев С.Г. Ингибирование асфальтосмолопарафиновых отложений Вынгапуровского и Аганского месторождений нефти Тюменской области/ Агаев С.Г., Гребнев А.Н., Гурова А.А. //Известия вузов. Нефть и газ. – 2009. - № 1. - С. 55 - 61

4. Пат. 2326153 РФ, МПК С1, С09К 8/524. Ингибитор парафиновых отложений// Агаев С.Г., Землянский Е.О., Халин А.Н., Мозырев А.Г., Гребнев А.Н. – 2006134389/03, заявл. 27.09.2006. Опубл. 10.06.2008, Бюл. № 35.

5. Землянский Е.О. Моделирование процесса образования парафиновых отложений нефти на холодном металлическом стержне/ Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Гультияев С.В. // Нефть и газ Западной Сибири: материалы международной научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – Т. 1. - 272с. С. 202-203

6. Землянский Е.О. Ингибиторы парафиновых отложений бинарного действия/ Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Халин А.Н., Агаев С.Г.// Нефть и газ Западной Сибири: материалы всероссийской научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ. – 2007. –Т.1. – 320с. С. 299-302

7. Гребнев А.Н. Ингибирование парафиновых отложений химическими реагентами/ Гребнев А.Н., Землянский Е.О., Халин А.Н., Агаев С.Г.// Нефть и газ Западной Сибири: материалы всероссийской научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ. – 2007. –Т.1. – 320с. С. 223-226.

8. Гребнев А.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения Вынгапуровского месторождения нефти/ Гребнев А.Н., Землянский Е.О., Агаев С.Г.// Нефть и газ Западной Сибири: материалы всероссийской научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ. – 2007. –Т.1. – 320с. С. 292-295.

9. Гребнев А.Н., Землянский Е.О., Халин А.Н., Агаев С.Г. Ингибирование парафиновых отложений химическими реагентами/ Гребнев А.Н., Землянский Е.О., Халин А.Н., Агаев С.Г.// Нефть и газ Западной Сибири: материалы всероссийской научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ. – 2007. –Т.1. – 320с. С. 223-226.

10. Агаев С.Г. О механизме действия ингибиторов парафиновых отложений/ Агаев С.Г. Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Халин А.Н.// Нефть

и газ Западной Сибири: материалы всероссийской научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ. – 2007. –Т.1. – 320с. С. 219-222.

11. Агаев С.Г. Влияние физико-химических свойств асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на парафинизацию скважин/ Гребнев А.Н., // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 45-летию Тюменского топливно-энергетического комплекса и 80-летию Грайфера Валерия Исааковича. Т.2. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. – 392с. С.245-257.

Подписано к печати
Заказ №
Формат 60x84 ¹/₁₆
Отпечатано на RISO GR 3770

Бум. ГОЗНАК
Уч. изд. л.
Усл. печ.л.
Тираж 120 экз.

Издательство государственного образовательного учреждения высшего
профессионального образования
«Тюменский государственный нефтегазовый университет»
625000, г. Тюмень, ул. Володарского 38.

Отдел оперативной полиграфии издательства.
625039, г.Тюмень, ул. Киевская, 52.