

## РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА АСПО АСФАЛЬТЕНОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

© Р. Р. Гумеров<sup>1</sup>, М. Н. Рахимов<sup>2</sup>, С. Р. Сахибгареев<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>ООО «Салым Петролеум Сервис Б.В.»

Россия, 123242 г. Москва, бульвар Новинский, 31.

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

\*Тел.: +7 (967) 788 48 66.

\*Email: samat.sax2014@yandex.ru

Предупреждение образования асфальтосмолопарафиновых (АСПО) отложений является более предпочтительным, чем удаление образовавшихся отложений, так как нивелирует эффект «пилообразного» снижения дебита нефти. Одним из самых эффективных методов борьбы с отложениями асфальтенового типа на сегодняшний день является использование ингибиторов с целью их предупреждения.

Механизм действия ингибиторов основывается на процессах адсорбции, которые происходят на границе раздела фаз «жидкость/твердое вещество». По различию механизма действия можно выделить следующие разновидности ингибиторов: модификаторы, смачивающие агенты и депрессаторы.

Процесс образования АСПО можно ингибировать с использованием веществ-модификаторов, которые позволяют видоизменять и диспергировать парафиновые кристаллы, замедлять процесс кристаллизации. Следует отметить, что различается механизм действия этого типа ингибиторов. К этому можно отнести и воспрепятствование образованию «зародышей» кристаллов при дроблении ассоциатов молекулярного типа, а также предотвращение роста кристаллов из раствора из-за адсорбционных процессов и возможность поддержания их во взвешенном состоянии.

Предотвращение АСПО имеет большую актуальность для нефтехимии. На сегодняшний день самым перспективным направлением для предотвращения АСПО является разработка и применение новых модификаторов. Главное достоинство данных модификаторов-ингибиторов АСПО – это способность удерживать молекулы АСПО во взвешенном состоянии на протяжении всего пути движения нефти. Модификаторы, которые вступают в химическое взаимодействие с кристаллами и парафинистыми молекулами, будут способствовать к уменьшению сил когезии. В некоторых случаях модификатор также уменьшает и силы адгезии между кристаллами парафина и другими поверхностями.

В этой связи целью работы являлась разработка ингибитора АСПО асфальтенового типа на основе  $\alpha$ -олефинов.

В данной работе была показана высокая активность ингибирования  $\alpha$ -олефинов по отношению к АСПО асфальтенового типа. Была выявлена зависимость эффективности ингибирования от количества атомов углерода в составе молекулы. Для этого были проведены сравнительные исследования эффективности опытных образцов и промышленных ингибиторов на примере нефти Приобского месторождения.

В условиях определенных концентраций было показано, что ингибиторы на основе тетрадекана-1 и олефинов  $C_{12}$ – $C_{14}$  эффективнее промышленных аналогов.

**Ключевые слова:** ингибирующая способность, модификаторы,  $\alpha$ -олефины, борьба с твердыми асфальтосмолисто-парафиновые отложениями (АСПО).

### Введение

Для предотвращения образования АСПО используют ингибиторы, у которых механизм действия основывается на адсорбционных процессах. Они происходят на границе раздела фаз между жидкостью и твердым телом. Ингибиторы классифицируются на модификаторы, смачивающие ингибиторы и моющие. В настоящее время популярностью пользуются модификаторы и смачивающие ингибиторы из-за своей эффективной ингибирующей способности [1–4].

Для замедления процесса образования АСПО, то есть его ингибирования, можно использовать

вещества-модификаторы, которые позволяют видоизменять и диспергировать парафиновые кристаллы, замедлять процесс кристаллизации. А в случае смачивающих агентов механизм их действия заключается в следующем: образуется защитная гидрофильная пленка на поверхности нефтепромыслового оборудования, которая препятствует образованию отложений прилипшего парафина в виде слоя, который, в свою очередь, прочно связывается с поверхностью металла. По этой причине, выделившиеся из нефти молекулы парафина, а также и в случаях их осаждения на стенках труб, могут с легкостью смываться потоком нефти [5–9].

### Аналитический обзор

Из литературы [7; 10–15] известно, что  $\alpha$ -олефины способны увеличивать диспергирующее действие растворителей АСПО [16]. Данное явление объясняется тем, что у  $\alpha$ -олефинов благодаря наличию двойной связи наблюдается повышенная адсорбционная способность к молекулам АСПО. Исходя из этого была рассмотрена возможность применения  $\alpha$ -олефинов в качестве ингибиторов АСПО. Исследования, проведенные с этой целью, показали, что компаунды (полимерные смолы) на основе  $\alpha$ -олефинов проявляют более эффективную ингибирующую способность к АСПО асфальтенового типа. Такое свойство  $\alpha$ -олефинов, скорее всего, обусловлено наличием в  $\alpha$ -положении двойной связи, которая обеспечивает большее сродство к полярным частям АСПО. К таким молекулам можно отнести асфальтены.

### Обсуждение результатов

В качестве ингибиторов АСПО были исследованы  $\alpha$ -олефины – гексен-1 ( $C_6H_{12}$ ), тетрадекен-1 ( $C_{14}H_{28}$ ), эйкозен-1 ( $C_{20}H_{40}$ ),  $\alpha$ -олефины  $C_{12}$ - $C_{14}$  в толуольной смеси, а также олефины  $C_{16}$ - $C_{18}$ .

Таблица 1

Эффективность опытных образцов ингибиторов, %

Наименование ингибитора	Дозировка ингибитора, мг/л		
	100	200	500
№1 Ингибитор (гексен-1)	11.1	3.6	2.3
№2 Ингибитор ( $\alpha$ -олефины $C_{12}$ - $C_{14}$ в толуольной смеси)	15.4	36.3	7.0
№3 Ингибитор (тетрадекен-1)	24.1	35.1	8.1
№4 Ингибитор (эйкозен-1)	13.8	18.1	25.0
№5 Ингибитор (олефины $C_{16}$ - $C_{18}$ )	35.8	17.3	10.6

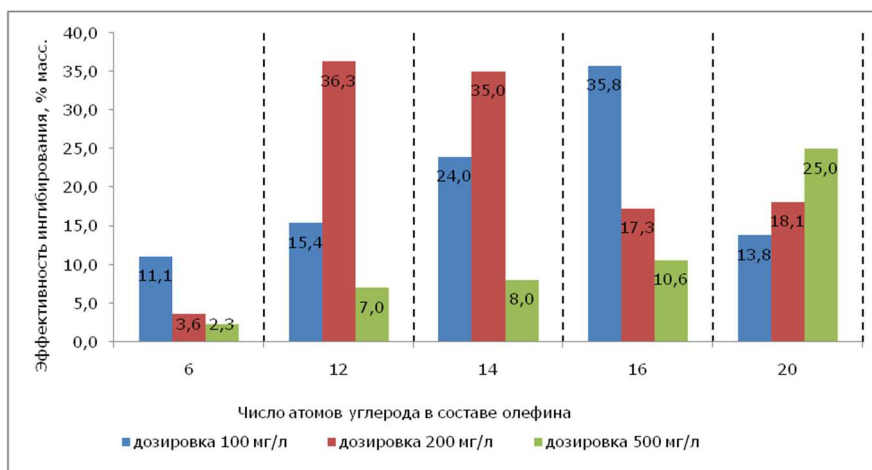


Рис. 1. Зависимость эффективности ингибирования различных  $\alpha$ -олефинов от числа атомов углерода в их составе

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что  $\alpha$ -олефины проявляют эффективную способность ингибирования по отношению к АСПО асфальтенового типа (табл. 1). Было установлено, что такая высокая эффективность зависит от наличия и расположения двойной связи в составе молекул  $\alpha$ -олефинов.

Из табл. 1 видно, что для  $\alpha$ -олефинов симбатность в зависимости эффективного ингибирования от концентрации не наблюдается. При взятых концентрациях у гексена и фракции  $C_{16}$ - $C_{18}$  с увеличением концентрации эффективная ингибирующая способность уменьшается, а абсолютно другое действие наблюдается для эйкозена, для которого с повышением концентрации способность к ингибированию увеличивается. Для оставшихся олефинов эта зависимость имеет максимальное значение при средних концентрациях. Зависимости такого рода, мы предполагаем, связаны тем, что в единичном объеме содержится разное количество молекул  $\alpha$ -олефинов. Таким образом, для каждого  $\alpha$ -олефина необходимо подбирать свои предельные значения концентрации в каждой конкретной ситуации.

В ходе исследований была выявлена зависимость эффективного ингибирования  $\alpha$ -олефинов к отложениям асфальтенового типа от их молекулярной массы (рис. 1). Из рисунка видно, что зависимость эффективного ингибирования от числа атомов углерода в молекуле  $\alpha$ -олефинов имеет экстремумы.

В связи с полученными результатами исследований для опытного ингибитора, который показал наибольшую ингибирующую эффективность ( $\alpha$ -олефины  $C_{12}$ - $C_{14}$  в 50% толуольном растворе), были проведены дополнительные экспериментальные исследования с изменяющимися концентрациями (шаг 50 мг/л). Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Эффективность ингибирования опытного образца №2, %

Наименование ингибитора	Дозировка ингибитора, мг/л							
	50	100	150	200	250	300	350	400
Ингибитор № 4 (олефины C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> ) + толуол	18.4	15.4	23.9	36.3	41.2	15.5	8.3	7.0

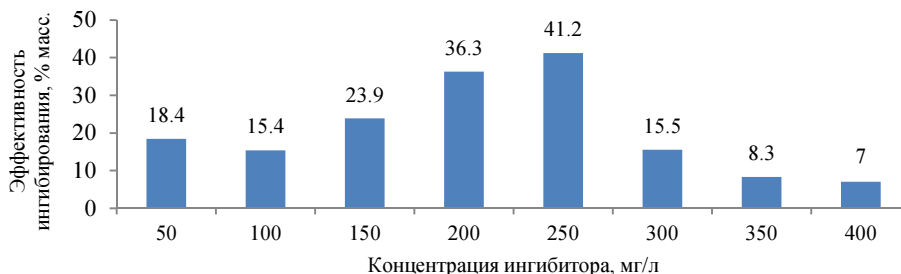


Рис. 2. Зависимость эффективности ингибирования опытного образца №2 от концентрации.

Из рис. 2 видно, что зависимость эффективности ингибирования от концентрации имеет свой экстремум при концентрации 250 мг/л.

Вследствие того, что первоначально для №1 ингибитора (гексен-1) были получены низкие результаты эффективности ингибирования, провели дополнительные экспериментальные испытания при дозировке ингибитора 50, 100, 150 мг/л. Необходимы маленькие значения дозировки ингибитора, поскольку в единице объема число молекул меньше (табл. 3).

Таблица 3

Эффективность опытного ингибитора №1, %

Наименование ингибитора	Дозировка ингибитора, мг/л		
	50	100	150
Ингибитор №1(гексен-1)	24.1	10.9	15.1

Из вышеприведенных табл. 1–3 можно отметить, что самую высокую ингибирующую способность, в зависимости от концентрации ингибитора, при принятых на сегодняшний день промышленных пределах расхода ингибиторов, показывают  $\alpha$ -олефины, у которых число атомов углерода от 12 до 14. Это объясняется теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, где говорится, что существует момент предельного насыщения адсорбционного слоя.

### Выводы

Показана высокая эффективность ингибирования  $\alpha$ -олефинов по отношению к АСПО асфальтового типа. Выявлена зависимость эффективности ингибирования от количества атомов углерода в составе молекулы. Проведены сравнительные исследования эффективности опытных образцов и

промышленных ингибиторов на примере нефти Приобского месторождения.

В условиях определенных концентраций было показано, что ингибиторы на основе тетрадекена-1 и олефинов C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub> в толуольном растворе эффективнее промышленных аналогов.

### ЛИТЕРАТУРА

- Прозорова И. В. Комплексное воздействие виброструйной магнитной активации и присадок различного типа для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. 2000. №11. С. 102–104.
- Мазепа Б. А. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиновых отложений. М.: Недра, 1972. 119 с.
- Персиянцев М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М.: Недра, Бизнесцентр. 2000. 653 с.
- Лялин С. В. Использование твердых ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. 2001. №2. С. 77–78.
- Кудашева Ф. Х. Моющая композиция от органических загрязнителей на основе отходов химического производства // Нефтегазовое дело. 2010. №1. С. 18.
- Ибрагимов Н. Г. Повышение эффективности добычи нефти на месторождениях Татарстана. М.: Недра. 2005. 316 с.
- Лутфуллин Р. Р. Обзор методов борьбы с АСПО в скважинах при добыче нефти // Мат-лы конф. АО «Татнефть» по вопросам борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями при добыче нефти, Альметьевск. 1999. С. 19–22.
- Минеев Б. П. Два вида парафина, выпадающего на подземном оборудовании скважин в процессе добычи нефти // Нефтепромысловое дело. 2004. №12. С. 41–43.
- Оленев Л. М. Исследование оксиалкилированных алкилфенолов в качестве ингибиторов парафиноотложений // Нефтепромысловое дело. 1983. №8. С. 15–16.
- Шаров А. Г. Применение ингибитора отложений парафина на основе сополимера этилена с винилацетатом // Нефтепромысловое дело. 1981. № 7. С. 21–25.
- Кулиев А. М. Опытно-промысловые испытания нефтерастворимых диалкилдиамидитиофосфатов для предотвращения отложений парафина // Нефтепромысловое дело. 1976. №1. С. 30–31.
- Лебедев Н. А. Разработка реагента комплексного действия на основе фенолформальдегидных смол // Нефтепромысловое дело. 2002. №4. С. 34–38.

13. Рахматуллина Г. М. Применение реагента комплексного действия СНПХ-7963 на нефтяных месторождениях России // Нефтяное хозяйство. 2000. №11. С. 36–38.
14. Смолянец Е. Ф. Исследование возможности использования отходов нефтехимии и нефтепереработки в качестве ингибиторов парафиноотложения // Нефтепромысловое дело. 1994. №1. С. 31–33.
15. Рагулин В. А. Влияние попутно добываемой воды на эффективность работы реагентов-ингибиторов парафиноотложения // Нефтепромысловое дело. 1996. №1. С. 44–45.
16. Рагулин В. В. Исследование свойств асфальтосмолопарафиновых отложений и разработка мероприятий по их удалению из нефтепромысловых коллекторов // Нефтепромысловое дело. 2001. №5. С. 33–36.

*Поступила в редакцию 21.12.2020 г.*

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.22

**DEVELOPMENT OF INHIBITOR BASED ON  $\alpha$ -OLEFINS  
FOR INHIBITION OF FORMATION OF ASPHALT-RESIN-PARAFFIN  
DEPOSITS OF ASPHALTEN-TYPE**

© R. R. Gumerov<sup>1</sup>, M. N. Rakhimov<sup>2</sup>, S. R. Sahibgareev<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Salym Petroleum Service B. V.  
31 Novinsky Boulevard, 123242 Moscow, Russia.*

<sup>2</sup>*Ufa State Petroleum Technological University  
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (967) 788 48 66.*

*\*Email: samat.sax2014@yandex.ru*

Prevention of formation of asphalt-resin-paraffin deposits is more preferable than removing the formed ones, since it eliminates the effect of the “sawtooth” decrease in oil production. The most effective method for dealing with asphaltene-type deposits is to prevent their formation by the use of inhibitors. The action of ARPD inhibitors is based on adsorption processes occurring at the interface of liquid/solid phases. According to the mechanism of action, the wetting agents, modifiers, and depressants are distinguished. To inhibit formation of ARPD, modifier substances can be used that modify and disperse wax crystals, slowing down the process of its crystallization. The mechanism of action of inhibitors of this type can differ. They can prevent formation of crystallization centers due to fragmentation of molecular associates or block the growth of crystals when they emerge from the solution by adsorption and thus keeping them in suspension. The development and application of modifiers to prevent formation of ARPD has recently been considered the most promising direction in solving this problem. The main advantage of ARPD inhibitors with modifying action is the retention of ARPD molecules in a suspended state along the entire path of oil movement. Modifiers interacting with crystals and paraffin molecules help to reduce cohesion forces. In many cases, the modifier also reduces the adhesion forces between the wax crystals and other surfaces. In this regard, the aim of the work was to develop an inhibitor based on  $\alpha$ -olefins for inhibition of formation of asphaltene-type ARPD. In this work, a high inhibitory activity of  $\alpha$ -olefins with respect to asphaltene-type ARPD was revealed. It was found that the number of carbon atoms in a molecule affects the inhibitory effect. Comparative study of the effectiveness of prototypes and industrial inhibitors was carried out using the samples of oil from the Priobskoye oilfield. It was shown that inhibitors based on tetradecene-1 and C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub> olefins in certain concentrations are superior to industrial analogs and can be recommended for commercial use.

**Keywords:** inhibitory ability, modifiers,  $\alpha$ -olefins, heavy oil deposits, asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD).

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Prozorova I. V. *Neftyanoe khozyaistvo*. 2000. No. 11. Pp. 102–104.
2. Mazepa B. A. *Zashchita neftepromyslovogo oborudovaniya ot parafinovykh otlozhenii* [Protection of oilfield equipment from paraffin deposits]. Moscow: Nedra, 1972.
3. Persiyantsev M. N. *Dobycha nefi v oslozhnennykh usloviyakh* [Oil production in difficult conditions]. Moscow: Nedra, Biznestsentr. 2000.
4. Lyalin S. V. *Neftyanoe khozyaistvo*. 2001. No. 2. Pp. 77–78.
5. Kudasheva F. Kh. *Neftegazovoe delo*. 2010. No. 1. Pp. 18.
6. Ibragimov N. G. *Povyshenie effektivnosti dobychi nefi na mestorozhdeniyakh Tatarstana* [Improving the efficiency of oil production of the fields of Tatarstan]. Moscow: Nedra. 2005.
7. Lutfullin R. R. *Mat-ly konf. AO «Tatneft» po voprosam bor'by s asfal'tosmoloparafinovymi otlozheniyami pri dobyche nefi, Al'met'evsk*. 1999. Pp. 19–22.
8. Mineev B. P. *Neftepromyslovoe delo*. 2004. No. 12. Pp. 41–43.

9. Olenev L. M. Neftepromyslovoe delo. 1983. No. 8. Pp. 15–16.
10. Sharov A. G. Neftepromyslovoe delo. 1981. No. 7. Pp. 21-25.
11. Kuliev A. M. Neftepromyslovoe delo. 1976. No. 1. Pp. 30–31.
12. Lebedev N. A. Neftepromyslovoe delo. 2002. No. 4. Pp. 34–38.
13. Rakhmatullina G. M. Neftyanoe khozyaistvo. 2000. No. 11. Pp. 36–38.
14. Smolyanets E. F. Neftepromyslovoe delo. 1994. No. 1. Pp. 31–33.
15. Ragulin V. A. Neftepromyslovoe delo. 1996. No. 1. Pp. 44–45.
16. Ragulin V. V. Neftepromyslovoe delo. 2001. No. 5. Pp. 33–36.

*Received 21.12.2020.*