

УДК 622.276

**НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ АСПО БИНАРНОГО ДЕЙСТВИЯ**

Нелюбов Д.В.

*Тюменский государственный университет, г. Тюмень  
e-mail: Nelyubov\_DV@mail.ru*

**Аннотация.** Синтезирован ряд присадок депрессорного и модифицирующего действия, разработаны две высокоэффективные композиции ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) бинарного действия, предложена методика оценки эффективности ингибиторов АСПО, включающая в себя критерии оценки ингибирующей способности, расхода и стоимости реагентов.

**Ключевые слова:** асфальтосмолопарафиновые отложения, присадки, депрессоры, модификаторы, композиционные ингибиторы

Существуют различные способы предотвращения образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) при помощи присадок депрессорного и модифицирующего действия [1]. Доказано, что наибольшей эффективностью обладают бинарные композиции данных присадок [2, 3]. Это объясняется их комбинированным действием на твердые углеводороды (УВ) нефти. Оценка эффективности применения подобных реагентов, чаще всего, проводится по критерию их ингибирующей способности [3 - 6]. При этом расход и стоимость производства полученного реагента не учитываются. Однако именно эти параметры обычно определяют возможность и эффективность применения разработанного реагента.

Например, композиция присадок ДП-65 и ТюмИИ-77 [6], представляющая собой смесь сложных эфиров и аминов синтетических жирных кислот, показала высокие результаты (степень ингибирования 92,1% масс.) при ингибировании АСПО Вынгапуровского месторождения методом холодного стержня [7] из 10% масс. модельного раствора АСПО в гексане. Однако полученный результат наблюдался при концентрации ингибитора в растворе АСПО 0,25% масс., что в пересчете на нефть составляет около 25 гр. на тонну. Такой показатель, в сочетании с высокой расчетной стоимостью (около 190 тыс. руб. за тонну), может стать решающим в вопросе выбора ингибитора АСПО при наличии альтернативы в виде не столь эффективного, но более экономичного реагента. В связи с этим актуальной стала разработка композиционных ингибиторов АСПО из более доступного сырья, которые бы обладали высокой ингибирующей способностью и низким расходом.

Поэтому целью работы стала разработка новых бинарных композиций присадок, обладающих эффектом ингибирования АСПО, а также оценка их эффективности с учетом критериев ингибирующей способности, расхода и стоимости

реагентов. Прототипом разрабатываемых ингибиторов стала композиция ДП65/ТюмИИ77.

Для разработки композиций был синтезирован ряд реагентов, которые смогли бы эффективно заменить и улучшить свойства исходных компонентов прототипа. Например, в состав присадки ДП-65 входит, промышленно не производимая в России, фракция синтетических жирных кислот (СЖК)  $C_{21}-C_{25}$ , что делает её малодоступной. Поэтому в качестве замены была использована стеариновая кислота (СК) технической чистоты, промышленно производимая в России и соответствующая по своей молекулярной массе средней молекулярной массе фракции СЖК  $C_{21}-C_{25}$  – 284 а.е.м. Конденсацию стеариновой кислоты проводили в разных сочетаниях как с полиэтиленполиамидами (ПЭПА), применёнными при создании ДП-65, так и с триэтаноламином, содержащим то же среднее количество аминных групп и обладающим близкой к полиэтиленполиамидам молекулярной массой, но существенно более дешевым продуктом.

Для разработки сложноэфирных присадок, по аналогии с ТюмИИ-77, был применен пентаэритрит (ПЭ) и фталевый ангидрид (ФА) в сочетании со стеариновой кислотой. В состав одной из сложноэфирных присадок также была введена олеиновая кислота (ОК) для улучшения индивидуальных низкотемпературных свойств депрессора с целью наиболее эффективного его взаимодействия с модификатором в композиции. Синтез реагентов проводили в соответствии с методиками [3, 6] и с учетом необходимого молекулярного состава целевых веществ. Температурные характеристики растворов и молекулярный состав полученных реагентов представлен в табл. 1.

В соответствии с [2, 3, 6], присадки ДП-65 и ТюмИИ-77 различаются по механизму действия. При этом ДП-65 оказывает наибольшее воздействие на температуру помутнения твердых углеводородов, снижая её, в то время как ТюмИИ-77 больше влияет на депрессию температуры кристаллизации тех же углеводородов. Характерно, что ДП-65, синтезированная из ПЭПА содержит большое количество аминных групп, за счет которых увеличивается полярность присадки, что позволяет ей образовывать комплексы с твердыми углеводородами и асфальто-смолистыми веществами (АСВ) нефти. В то время как ТюмИИ-77 не содержит полярных групп и является сложноэфирной присадкой с узкой областью коллоидно-дисперсного состояния, что позволяет ей эффективно сокристаллизовываться с зародышами кристаллов АСПО и препятствовать их росту [2]. На основании соответствия молекулярной структуры разработанных нами присадок прототипу, было высказано предположение о возможности их разделения на депрессоры и модификаторы по содержанию в их молекулярной структуре аминных или сложноэфирных групп для последующей компоновки бинарных композиций.

Таблица 1

Мольное содержание исходных веществ в присадке (моль)						Молекулярная масса (а.е.м.)	Температура, °С	
ПЭПА	ПЭ	СК	ФА	ОК	ТЭА		помутнения 0,1 % масс. раствора в керосине	Плавления по ГОСТ 2014618.12-78
1,00	-	1,63	-	-	-	540,24	24	64
-	-	3,00	-	-	1,00	859,00	-3	50
-	1,00	3,00	-	-	-	935,59	0	60
-	2,00	4,00	2,00	-	-	1418,00	-6	54
-	1,00	1,00	-	2,00	-	931,55	-20	5

*ПЭПА – полиэтиленполиамины; ПЭ – пентаэритрит; СК – стеариновая кислота; ФА – фталевый ангидрид; ОК – олеиновая кислота; ТЭА – триэтаноламин*

Присадки для бинарных композиций отбирались в соответствии с методиками, описанными в [8-10], согласно которым наиболее эффективные присадки депрессорного действия отличаются наиболее узким диапазоном температур коллоидно-дисперсионного состояния и температурой плавления ниже температуры начала кристаллизации депрессируемых углеводородов. Модификаторы же должны обладать как можно более низкой температурой плавления и помутнения, для образования молекулярных комплексов с углеводородами и АСВ. Усредненную температуру начала плавления АСПО, которые необходимо ингибировать, в соответствии с [1] примем равной 63 °С, а среднюю температуру плавления 78 °С. Так как определение температуры помутнения синтезированных присадок велось при содержании их в растворе авиационного керосина марки РТ 0,1 % масс., а температуру плавления присадок в чистом виде определяли по ГОСТ 2014618.12-78, то оценку ширины зоны коллоидно-дисперсионного состояния, для присадок депрессорного действия, корректно проводить по разнице температуры помутнения присадок в растворе керосина и температуры плавления чистого реагента. При этом, наиболее узкая зона коллоидно-дисперсионного состояния будет наблюдаться при наибольшей разнице указанных температур.

В соответствии с вышеописанным методом, присадки депрессорного действия были распределены по эффективности следующим образом:

$$3СК:1ПЭ > 4СК:2ПЭ:2ФА > 2ОК:1СК:1ПЭ .$$

Тогда как эффективность модификаторов определяется неравенством:

$$3СК:1ТЭА > 1,63СК:1ПЭПА .$$

Согласно теории комбинированного действия ингибиторов АСПО, описанной в [3], наибольшим эффектом должны обладать композиции наиболее эффективных ингибиторов АСПО депрессорного и модифицирующего действия. Одна-

ко работы [11, 12] демонстрируют эффект синергизма в композиционных нефте-промысловых реагентах, состоящих из компонентов с низкой индивидуальной эффективностью. Поэтому было предложено проверить справедливость обеих теорий применительно к синтезированным реагентам.

Ингибирующая способность возможных бинарных композиций была изучена методом «холодного стержня» [7] на АСПО Аганского месторождения нефти [13] при содержании композиции 0,05 % масс. в 10 % масс. растворе АСПО в гексане. Соотношение присадок в композиции принимали 50/50 % масс. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степень ингибирования АСПО Аганского месторождения (% масс.)			
Мольное отношение компонентов в аминной/эфирной присадках	3СК:1ПЭ	4СК:2ПЭ:2ФА	2ОК:1СК:1ПЭ
3СК:1ТЭА	-23,61	11,22	66,42
1,63СК:1ПЭПА	-2,25	-25,93	-16,82

Затем, композиции, показавшие положительные результаты при ингибировании АСПО Аганского месторождения (табл. 2), по аналогии с [6], были испытаны при двух других массовых соотношениях компонентов в композициях.

Таблица 3

Степень ингибирования АСПО Аганского месторождения (% масс.)						
Мольное отношение компонентов в аминной/эфирной присадке	2ОК:1СК:1ПЭ			4СК:2ПЭ:2ФА		
	Массовое отношение аминной к эфирной присадке в % масс.	50/50	66,6/33,4	33,4/66,6	50/50	66,6/33,4
3СК:1ТЭА	<b>66,42</b>	44,13	57,67	11,22	<b>64,66</b>	-23,86

В соответствии с данными табл. 3 выбрали наиболее эффективные массовые соотношения присадок в композициях и провели исследование ингибирующей способности полученных композиций, методом «холодного стержня, при пяти стандартных концентрациях композиций в 10 % масс. растворе АСПО Аган-

ского месторождения и церезина 75 в гексане, которые моделировали пять вариантов дозировки нефтепромысловых реагентов. Эти результаты приведены в табл. 4 вместе с результатами параллельных испытаний образцов отечественных и зарубежных ингибиторов, а также прототипа разрабатываемых реагентов – композиции ДП-65/ТюмИИ-77. Каждой, разработанной нами, композиции присвоен шифр.

Таблица 4

Твердые УВ и АСПО	Ингибитор	Шифр	Степень ингибирования АСПО (%) при содержании присадок, % масс.				
			0,02	0,05	0,1	0,2	1
АСПО Аганского месторож- дения	ДП-65/ТюмИИ-77		-60,51	-11,52	26,09	<b>80,61</b>	21,43
	3СК:1ТЭА/2ОК: 1СК:1ПЭ	ТОП-31/211	<b>59,9</b>	<b>66,42</b>	<b>64,97</b>	20,35	-39,87
	3СК:1ТЭА/4СК: 2ПЭ:2ФА	ТПФ-3/422	7,48	64,66	22,21	-44,86	-35,82
	СНПХ-4002		7,18	35,4	-59,71	36,04	46,33
	Sepaflux-3153		-19,3	8,73	3,06	<b>50,06</b>	<b>73,75</b>
Церезин марки 75	ДП-65/ТюмИИ-77		24,34	42,97	<b>56,68</b>	32,36	-115,1
	3СК:1ТЭА/2ОК: 1СК:1ПЭ	ТОП-31/211	38,19	-2,55	46,69	35,38	32,14
	3СК:1ТЭА/4СК: 2ПЭ:2ФА	ТПФ-3/422	38,09	<b>67,74</b>	<b>56,05</b>	47,41	46,62
	СНПХ-4002		23,79	-38,13	36,19	15,79	28,01
	Sepaflux-3153		31,37	<b>54,96</b>	<b>68,67</b>	<b>74,12</b>	<b>80,64</b>

Испытания ингибирующих свойств присадок в растворе АСПО моделировали их воздействие на отложение АСПО в нефтедобывающих скважинах, а испытание в растворе церезина марки 75 в гексане, проводилось с целью определить способность разработанных композиций ингибировать АСПО (в при низких температурах (в магистральных нефтепроводах, нефтесборных коллекторах), когда происходит дезактивация смолисто-асфальтеновых веществ и возможно выпадение парафино-нафтеновых углеводородов в несвязанном состоянии).

Чтобы произвести наиболее адекватную оценку эффективности полученных и испытанных ингибиторов АСПО, было предложено применять коэффициент отношения степени ингибирования АСПО и церезина 75 каждым реагентом к расходу этого реагента при испытаниях на «холодном стержне», и к расчетной, либо рыночной стоимости тонны реагента. При этом в расчет принималась степень ингибирования не менее 50% масс. каждого из реагентов, что определяло высокую эффективность реагента при данной концентрации. Стоимость промышленно производимых ингибиторов АСПО была определена исходя из данных предприятий-производителей [14], а коммерческая стоимость разработанных на-

ми композиций и их прототипа – ингибитора ДП-65/ТюмИИ-77, рассчитана в экономическом обосновании создания предприятия по производству данных реагентов мощностью 350 тонн/год. Расчет произведен в соответствии с нормами UNIDO. Данные о коммерческой стоимости реагентов представлены в табл. 5, а сводная диаграмма значения коэффициентов степень ингиб./расход/стоимость для каждого реагента на рис. 1.

Таблица 5

Марка реагента	Seraflux-3153	ДП-65/ТюмИИ-77	ТПФ-3/422	ТОП-31/211	СНПХ-4002
Стоимость реагента руб./тонну	270 000	190 000	173 000	170 000	60 000

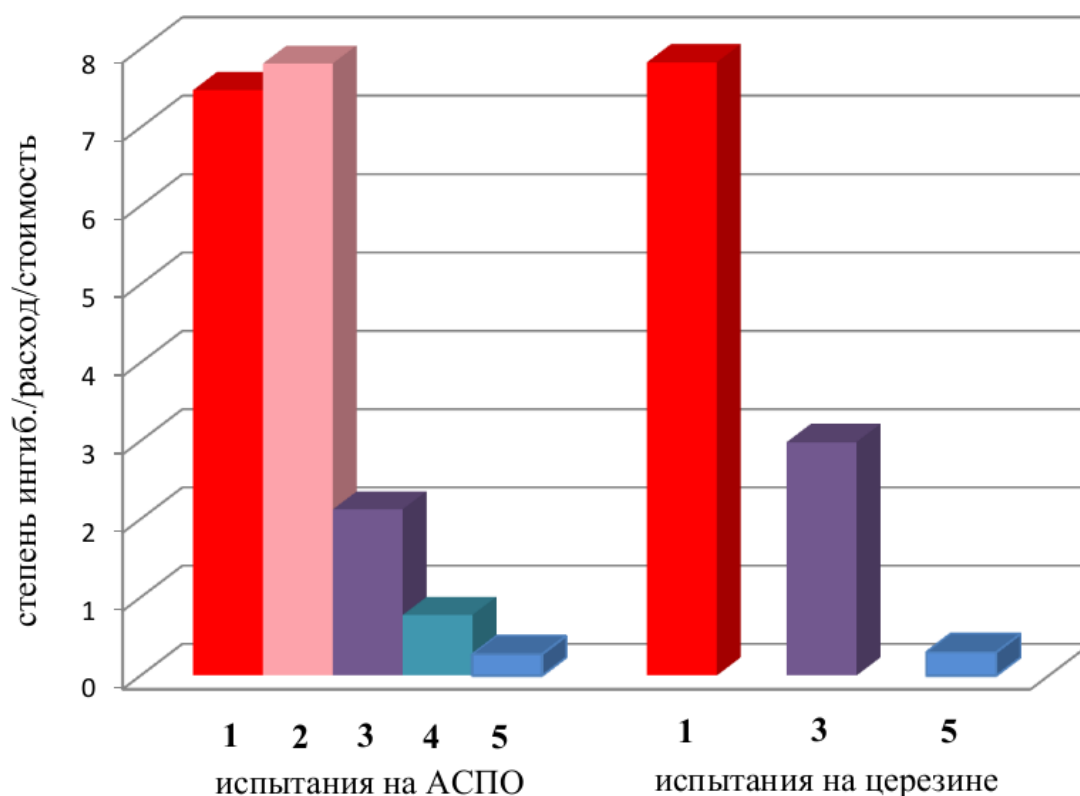


Рис. 1:

1 – ТПФ-3/422; 2 – ТОП-31/211; 3 – ДП-65/ТюмИИ-77; 4 – СНПХ-4002; 5 – Seraflux-3153

Полученные результаты демонстрируют информативность предложенного способа оценки эффективности нефтепромысловых реагентов в целом и ингибиторов АСПО в частности. Это позволяет уже на этапе лабораторных испытаний выявлять наиболее эффективные, с экономической точки зрения, реагенты. Исходя из данных табл. 4, разработанные композиции показали высокие результаты

при испытаниях на АСПО, что в сочетании с экономическими характеристиками рис. 1 в несколько раз увеличивает их конкурентные преимущества при выборе реагента для обработки нефтедобывающих скважин. Техничко-экономические показатели ингибитора ТПФ-3/422 при испытаниях на церезине 75, позволяют рекомендовать его к применению не только во внутрискважинном оборудовании, но и в магистральных нефтепроводах. При этом в состав разработанных композиций вошли не самые эффективные, в индивидуальном плане, депрессоры и модификаторы, что указывает на возможное наличие синергетического эффекта, описанного в [11, 12], и в данных реагентах.

Техническим результатом проведенных исследований стала разработка двух композиционных ингибиторов АСПО бинарного действия с улучшенными технико-экономическими показателями в сравнении с прототипом и промышленными образцами.

### Литература

1. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2011. № 1. С. 268 - 284.

URL: [http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf)

2. Агаев С.Г., Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Халин А.Н. О механизме действия ингибиторов парафиновых отложений // Материалы всероссийской научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». Тюмень: ТюмГНГУ, 2007.

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

4. Патент № 2242503 РФ. Депрессорная присадка / Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Приходько С.И., Антонов И.Г., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Оpubл.: 20.12.2004.

5. Патент № 2208042 РФ. Способ получения депресатора для нефтепродуктов / Агаев С.Г., Глазунов А.М., Гуров Ю.П. Оpubл.: 10.07.2003.

6. Патент № 2326153 РФ. Ингибитор парафиновых отложений / Агаев С.Г., Землянский Е.О., Халин А.Н., Мозырев А.Г., Гребнев А.Н. Оpubл. 10.06.2008.

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

8. Землянский Е.О., Гуров Ю.П., Агаев С.Г. Прогнозирование эффективности депрессорных присадок по показателям их фазовых и структурных переходов в нефтепродуктах // Успехи современного естествознания. 2005. № 7. С. 55 - 56.

9. Агаев С.Г., Гуров Ю.П., Землянский Е.О. Фазовые переходы и структурообразование в модельных системах твердых углеводородов и депрессорных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №9. С. 37-40.

10. Таранова Л.В., Гуров Ю.П., Землянский Е.О., Агаев В.Г. Влияние депрессорных присадок на кристаллизацию твердых углеводородов нефти // Успехи современного естествознания. 2005. №7. С. 81.

11. Патент № 2301253 РФ. Способ выявления синергизма в композиционных деэмульгаторах по низкочастотным диэлектрическим измерениям / Семихина Л.П., Семихин Д.В. Оpubл.: 20.06.2007.

12. Патент № 2416100 РФ. Способ выявления эффекта синергизма в композиционных ингибиторах коррозии по низкочастотным диэлектрическим измерениям. Семихина Л.П. Оpubл.: 10.04.2011.

13. Нелюбов Д. В., Важенин Д. А., Петелин А. Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения Аганского месторождения // Нефтехимия. 2011. №6. С. 410-413.

14. Сейдов А., Рухля И., Косова Н. Анализ рынка нефтепромысловых реагентов // АТ Consulting. 2011. С. 120.



## NEW ASPHALT, RESIN AND PARAFFIN DEPOSITS INHIBITORS WITH DOUBLE ACTION

D.V. Nelyubov

*Tyumen State University, Tyumen, Russia*

*e-mail: Nelyubov\_DV@mail.ru*

**Abstract.** *Underway of work have been synthesized the number of depressor and modifier reagents, whereof two high effective binary compositions with double action have been produced. The value method of efficiency asphalt-resin-paraffin (ARP) sediments inhibitors have been offered, including the value criteria inhibition ability, flow rate and price of the reagents.*

**Keywords:** *asphalt-resin-paraffin sediments, reagents, depressors, modifiers, inhibitor compositions*

1. Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N. Asfal'tosmoloparafinovye otlozheniya v protsessakh dobychi, transporta i khraneniya (Asphaltene-resin-paraffin deposits in the processes of oil production, transportation and storage). *Electronic scientific journal "Neftegazovoe delo - Oil and Gas Business"*, 2011, Issue 1, pp. 268-284. [http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf)

2. Agaev S.G., Zemlyanskii E.O., Grebnev A.N., Khalin A.N. O mekhanizme deistviya ingibitorov parafinovykh otlozhenii (Action mechanism of paraffin deposits inhibitors) *Materialy vserossiiskoi nauchno-tekhn. konf. "Nef't i Gaz Zapadnoi Sibiri" (Proceedings of sci-tech. conf. "Oil and gas in Western Siberia")*. Tyumen, TyumGNGU, 2007.

3. Agaev S.G., Grebnev A.N., Zemlyanskii E.O. Ingibitory parafinootlozhenii binarnogo deistviya (Binary type inhibitors of paraffin deposition). *Nef'tepromyslovoe delo*, 2008, №9. pp. 46-52.

4. Patent № 2425209 of Russian Federation. Depressant. Prozorova I.V., Bondaletov V.G., Kopytov M.A., Loskutova Yu.V., Prikhod'ko S.I., Antonov I.G., Yudin N.V. Appl.: 28.07.2003. Publ.: 20.12.2004.

5. Patent № 2208042 of Russian Federation. Depressant. Method of preparing petroleum derivative depressants / Agaev S.G., Glazunov A.M., Gurov Yu.P. Appl.: 11.02.2002. Publ.: 10.07.2003.

6. Patent № 2326153 of Russian Federation. Inhibitor of paraffin deposits / Agaev S.G., Zemlyanskii E.O., Khalin A.N., Mozyrev A.G., Grebnev A.N. Appl.: 27.09.2006. Publ.: 10.06.2008.

7. Zemlyanskii E.O., Grebnev A.N., Gul'tyaev S.V. Modelirovanie protsessa obrazovaniya parafinovykh otlozhenii nef'ti na kholodnom metallicheskom sterzhne (Simulation of oil paraffin deposits formation on the cold metal rod), *Materialy vserossiiskoi nauchno-tekhn. konf. "Nef't i Gaz Zapadnoi Sibiri" (Proceedings of sci-tech.*

conf. "Oil and gas in Western Siberia"). Tyumen, TyumGNGU, 2005. Volume 1. PP. 202 - 203.

8. Zemlyanskii E.O., Gurov Yu.P., Agaev S.G. Prognozirovaniye effektivnosti depressornykh prisadok po pokazatelyam ikh fazovykh i strukturnykh perekhodov v nefteproduktakh (Prediction of the depressants performance in terms of their phase and structural transitions in oil), *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2005, Issue 7, pp. 55 - 56.

9. Agaev S.G., Gurov Yu.P., Zemlyanskii E.O. Fazovye perekhody i struktu-roobrazovanie v model'nykh sistemakh tverdykh uglevodorodov i depressornykh prisadok (Phase transitions and structure formation in model systems of solid hydrocarbons and depressants), *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2004, Issue 9, pp. 37 - 40.

10. Taranova L.V., Gurov Yu.P., Zemlyanskii E.O., Agaev V.G. Vliyanie depressornykh prisadok na kristallizatsiyu tverdykh uglevodorodov nefi (The influence of depressants on the crystallization of solid petroleum hydrocarbons), *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2005, Issue 7, p. 81.

11. Patent №2301253 of Russian Federation. Method of revealing synergetic effect in composite demulsifiers from low-frequency dielectric measurements / Semikhina L.P., Semikhin D.V. Appl.: 18.01.2006. Publ.: 20.06.2007.

12. Patent №2416100 of Russian Federation. Method of detecting synergetic effect in composite corrosion inhibitors via low-frequency measurements. Semikhina L.P. Appl.: 11.01.2009. Publ.: 10.04.2011.

13. Nelyubov D.V., Vazhenin D.A., Petelin A.N. Asphalt-resin-paraffin sediments of the aganskoe oilfield, *Petroleum Chemistry*, 2011, Vol. 51, Issue 6., pp. 401 - 404. (Transl. from Nelyubov D.V., Vazhenin D.A., Petelin A.N. Asfal'tosmoloparafinovyie otlozheniya Aganskogo mestorozhdeniya, *Neftekhimiya*, 2011, Issue 6, pp. 410 - 413).

14. Seidov A., Rukhlya I., Kosova N. Analiz rynka neftepromyslovykh reagentov (Market analysis of oilfield reagent). AT Consulting, 2011. P. 120.