

УДК 622.276

## ИНДУКТИВНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СОСТАВОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИНГИБИТОРОВ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Семихина Л. П., Нелюбов Д. В.  
ООО «Тюменьнефтехимсинтез» г. Тюмень  
e-mail: Nelyubov\_DV@mail.ru

**Аннотация.** Разработан экспресс-метод оптимизации составов композиционных ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), адекватность которого была подтверждена эмпирическими исследованиями, эффективность полученного композиционного реагента дополнительно оценивали по влиянию его содержания на динамическую вязкость нефти.

**Ключевые слова:** асфальтосмолопарафиновые отложения, присадки, депрессоры, модификаторы, композиционные реагенты, диэлектрические исследования, индуктивный диэлектрический метод.

### Введение

Вещества, снижающие уровень выпадения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) называются ингибиторами АСПО. Действие ингибиторов на процесс выпадения АСПО обусловлено их способностью снижать преимущественно температуру помутнения (реагенты модифицирующего действия) и температуру кристаллизации (реагенты депрессорного действия) нефтяных углеводородов. Согласно [1-2], примерами присадок модифицирующего действия являются реагенты, содержащие полярные, аминные группы, а депрессорного - сложноэфирные реагенты.

Было обнаружено, что более высокой эффективностью обладают композиционные ингибиторы АСПО бинарного действия, состоящие из реагентов как модифицирующего, так и депрессорного действия и обладающие между собой положительным синергетическим эффектом [3]. Подбор составов таких ингибиторов лишь по эффекту действия на процесс выпадения АСПО требует многочисленных длительных экспериментов на образцах АСПО различного состава. Поэтому весьма актуальной является разработка экспресс-методики оптимизации состава композиционных ингибиторов по тем или иным их физико-химическим параметрам.

Целью работы стала разработка такой методики на основе диэлектрических измерений и проверка её адекватности и эффективности стандартными эмпирическими методами. Выбор направления исследований для

решения поставленной задачи обусловлен тем, что возникновение синергетических эффектов в смесях реагентов обязательно должно сопровождаться изменением межмолекулярных взаимодействий. В случае используемых в составе ингибиторов АСПО полярных реагентов выявлять такие изменения в их смесях наиболее просто по диэлектрическим параметрам.

### **Объекты и методы исследования**

В ряде работ [4-7] оценку эффективности нефтепромысловых реагентов проводили по исследованиям их диэлектрических свойств. Как правило, для этой цели используется емкостной диэлектрический метод, в котором исследуемое вещество вводится в измерительный конденсатор. Однако для большинства поверхностно-активных веществ (ПАВ) в области низких частот (менее 10 МГц) этот метод имеет низкую точность из-за очень высоких потерь, снижающих добротность измерительного конденсатора практически до нуля.

В данной работе для поиска составов композиционных ингибиторов АСПО с синергетическим эффектом между его компонентами применен аналогичный разработанному в [6,7] индуктивный диэлектрический метод (L-метод), в соответствии с которым, исследуемое вещество вводится в измерительные соленоидальные катушки индуктивности (L-ячейки).

Возможность регистрации синергетического эффекта в смеси ПАВ таким методом на примере деэмульгаторов и ингибиторов коррозии была установлена в [6,7]. Было показано, что составу смеси с эффективностью, превышающей аддитивную эффективность исходных компонентов, то есть с положительным синергетическим эффектом, соответствует более высокое значение тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ). Данный факт указывает на то, что в синергетической смеси повышаются потери электромагнитного поля на переориентацию макромолекул ПАВ из-за образования между ними неких комплексов.

В какой мере подобный метод пригоден для оптимизации составов композиционных ингибиторов АСПО исследовалось на примере ранее разработанного нами композиционного ингибитора АСПО ТПФ-3/422 [8]. Он был создан на основе двух исходных компонентов: продукта конденсации триэтанолamina (ТЭА) со стеариновой кислотой (СК) при их мольном соотношении 1ТЭА:3СК - модификатора (далее реагент 1) и продукта конденсации СК, пентаэритрита (ПЭ) и фталевого ангидрида (ФА) при их мольном соотношении 2СК:1ПЭ:1ФА - депрессора (далее реагент 2). Для измерения диэлектрических параметров готовились насыщенные растворы этих реагентов и их композиций в изопропиловом спирте при комнатной температуре. Изопропиловый спирт был использован в качестве полярного растворителя, на котором диэлектрические свойства исследуемых веществ регистрируются с достаточной точностью.

Для подтверждения адекватности разрабатываемого метода результаты диэлектрических исследований сопоставлялись с результатами исследований эффективности реагентов в качестве ингибиторов при их испытаниях на АСПО Аганского месторождения и церезине 75 методом холодного стержня [8].

Испытания на АСПО проводились для определения эффективности действия ингибиторов на процессы выпадения АСПО в скважине, в то время как испытания на церезине проводились с целью определения эффективности ингибиторов в условиях низких температур когда механизм выпадения АСПО меняется с адгезионно-адсорбционного на кристаллизационный и содержащиеся в нефти тяжелые парафино-нафтеновые углеводороды выпадают в не связанном со смолисто-асфальтовыми веществами, виде [9].

В ряде работ отмечается влияние динамической вязкости нефти на интенсивность выпадения АСПО [10-13]. Это связано с повышенными силами внутреннего трения, возникающими в парафинистых и высоковязких нефтях, которые вызваны высокой энергией межмолекулярного взаимодействия в макромолекулах высокоплавких парафино-нафтеновых углеводородов и асфальтенов, что является основной причиной выпадения этих веществ в виде АСПО. Поэтому, справедливость определения эффективности ингибитора АСПО разрабатываемым методом дополнительно подтверждали исследованием влияния полученного композиционного ингибитора АСПО на динамическую вязкость нефти Тагульского месторождения в сравнении с образцами различных, промышленно производимых, нефтепромысловых реагентов. Оптимальные концентрации реагентов для введения в нефть предварительно определялись по величине изменения динамической вязкости Тагульской нефти при различных концентрациях введенного реагента в диапазоне от 2,5 до 270 мг/л. Исследование вязкости проводили по аттестованной методике на ротационном вискозиметре Brookfield DV-II-Pro в диапазоне температур от 25 – 50 °С.

Полученные индуктивным диэлектрическим методом частотные зависимости  $\text{tg}\delta$  для исходных реагентов 1 и 2, а также их смесей представлены на рисунке 1. Как видим, у всех исследованных реагентов, как исходных так и их смесей в отличие от изученных в [6,7] нефтепромысловых реагентов, в диапазоне частот от 15кГц до 1,5МГц регистрируются не один, а два максимума  $\text{tg}\delta$ . Для выяснения их природы были оценены размеры комплекса, релаксация которого отвечает за их появление по известному соотношению Дебая  $\tau = 3\eta V/(kT)$  [14]. Были получены следующие размеры комплексов реагентов 1, 2: на 25 кГц – 8,81 нм, а на 45 кГц – 7,24 нм, которые сопоставили с известными кристаллохимическими размерами молекул реагентов 1 и 2, определенными исходя из особенностей строения молекул реагентов и длины химических связей: 6,7 нм (реагент 1), 4,3 нм (реагент 2). Так как указанные величины имеют один порядок, можно утверждать, что экстремумы на данных частотах вызваны релаксацией мономолекулярных структур в окружении молекул растворителя.

Таким образом, значение  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  исследованных реагентов, позволяет судить о величине межмолекулярных взаимодействий.

Сопоставление результатов исследований эффективности реагентов 1, 2 и их композиций методом «холодного стержня» [8] (таблица 1), с частотной зависимостью  $\text{tg}\delta$  тех же реагентов (рисунок 1), показало, что ингибирующая способность исследуемых реагентов наилучшим образом коррелирует со средними значениями  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  двух выявленных экстремумов ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}^{\text{cp}}$ ). Данная корреляция представлена на рисунке 2. Пунктирные линии, соединяющие начальные и конечные точки каждого из графиков соответствуют аддитивной эффективности смесей исследованных реагентов при отсутствии между ними какого-либо синергетического эффекта. Характерно, что для различных композиций исследованных реагентов характерен как положительный, так и отрицательный синергетический эффект. Результаты исследований, представленные на рисунке 2, позволяют выявлять данные эффекты с достаточной точностью.

Было установлено, что положительным синергетическим эффектом обладает композиция ТПФ-3/422, в состав которой входит 66,6% масс реагента 1 и 33,4% масс реагента 2. Особый интерес представляет то, что выявленный по диэлектрическим измерениям оптимальный состав композиционного ингибитора АСПО обладает максимальным ингибирующим эффектом, как на АСПО Аганского месторождения, так и на церезине. Поскольку исследования эффективности ингибиторов АСПО описанным способом не требует значительных ресурсов, а время одного исследования составляет не более 15 минут, то данный экспресс-метод является оптимальным для предварительной оценки и выбора наиболее эффективных составов ингибиторов АСПО.

Таблица 1. Состав исследуемых реагентов, их композиций и степень ингибирования ими выпадения твердых углеводородов нефти определенной методом «холодного стержня»

Шифр реагента	реагент 1	ТПФ-3/422	ТПФ-3/211	ТПФ-3/212	реагент 2
Концентрация реагента 1 в смеси с реагентом 2 (% масс.)	100%	66,6%	50%	33,4%	0%
Степень ингибирования АСПО Аганского м-я, Sn (% масс.)	-64,54	64,66	11,22	-23,86	15,11
Степень ингибирования церезина 75, Sn (% масс.)	-20,3	67,74	31,98	20,35	13,46

Дополнительная оценка эффективности разработанного композиционного ингибитора АСПО ТПФ-3/422 в сравнении с другими, промышленно производимыми нефтепромысловыми реагентами, тем или иным образом снижающими динамическую вязкость нефти, осуществлялась в соответствии с вышеописанной методикой определения влияния реагента на динамическую вязкость нефти, результаты применения которой представлены на диаграмме (рисунок 3).

Видно, что все исследованные реагенты в какой-то мере снижают динамическую вязкость нефти Тагульского месторождения (рисунок 3), но композиция ТПФ-3/422 делает это наилучшим образом. В частности, такие регуляторы вязкости нефти как Пралът 16 (марки А и Б) снижали динамическую вязкость нефти в исследуемом интервале температур на 10-13%, тогда как относительная величина изменения того же показателя динамической вязкости нефти, ингибитором ТПФ-3/422, в среднем, была на уровне 20%, что подтверждает способность разработанного ингибитора АСПО взаимодействовать с молекулами асфальтенов и твердых углеводородов нефти, тем самым, уменьшая силы их межмолекулярного взаимодействия и препятствуя выпадению АСПО. Эффект действия данного ингибитора также чрезвычайно важен и для процесса перекачки нефти, так как снижение динамической вязкости нефти существенно уменьшает энергозатраты на её перекачку.

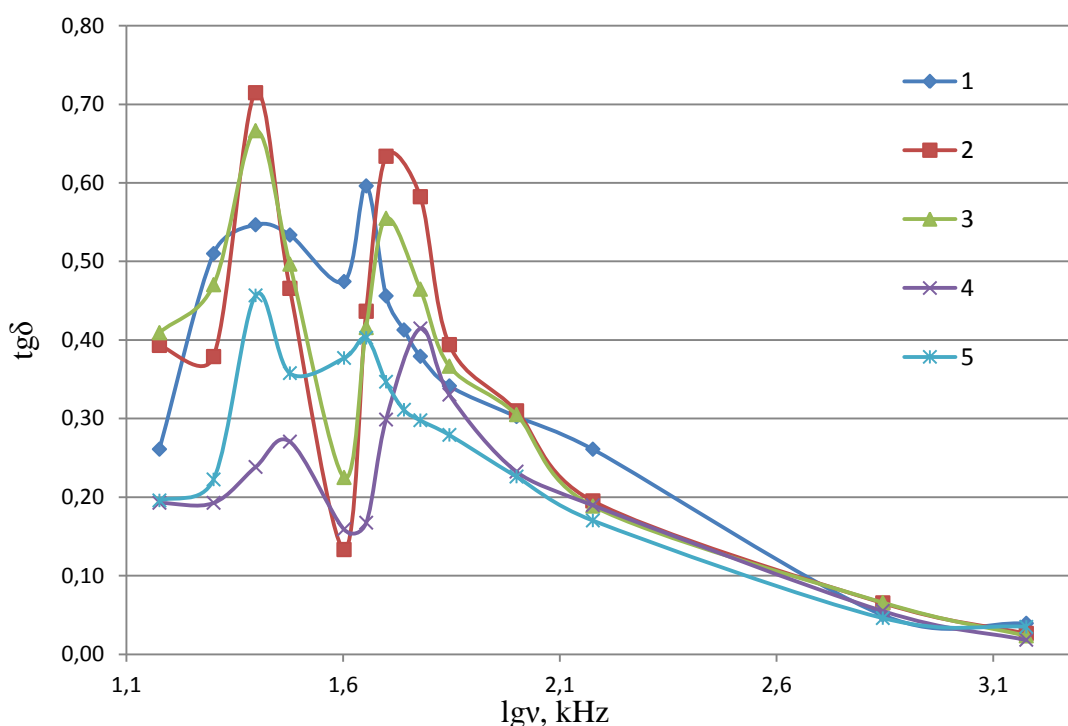


Рисунок 1. Частотная зависимость  $\text{tg}\delta$  для композиций содержащих реагент 1 в смеси с реагентом 2 (% масс.). 1 – 100%; 2 – 66,6%; 3 – 50%; 4 – 33,4%; 5 – 0%.

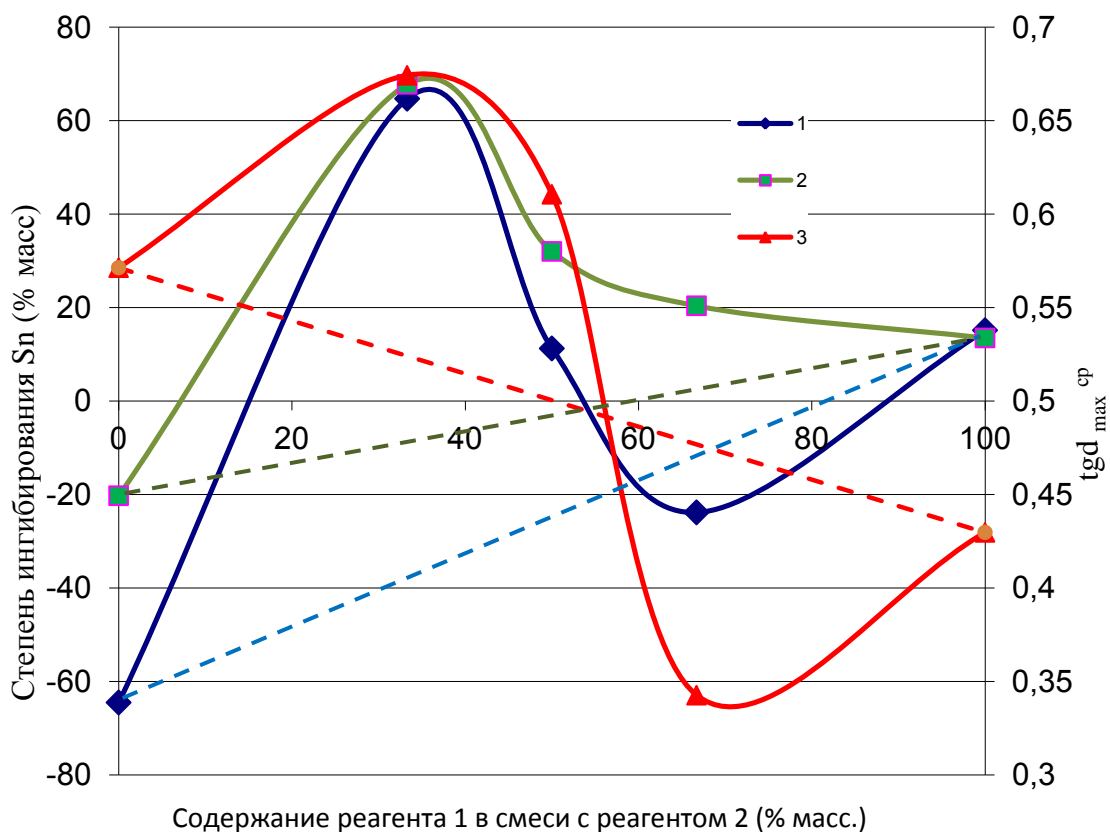


Рисунок 2. Зависимость степени ингибирования АСПО Аганского месторождения и церезина 75, а также  $\text{tg}\delta_{\text{max}}^{\text{cp}}$  от соотношения исходных реагентов в композиции

- 1 – ингибирующая способность реагентов на АСПО Аганского месторождения;
- 2 – ингибирующая способность реагентов на церезине 75;
- 3 – значение  $\text{tg}\delta_{\text{max}}^{\text{cp}}$  для исследуемых реагентов

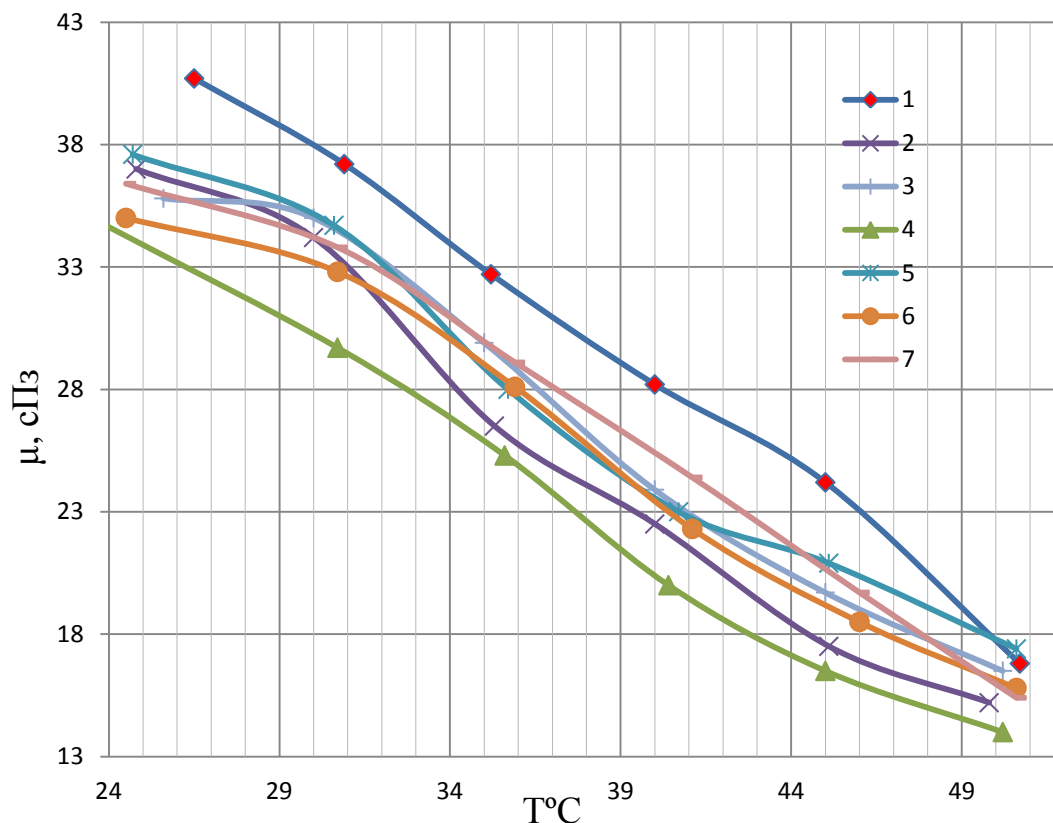


Рисунок 3. Температурная зависимость влияния нефтепромысловых реагентов на динамическую вязкость нефти Тагульского месторождения

1 – нефть Тагульского месторождения; 2 – 2,5 мг/л раствор деэмульгатора ИНТЕКС -720 в нефти; 3 – мг/л раствор деэмульгатора Рекод-118 1М в нефти; 4 – 10 мг/л раствор ингибитора АСПО ТПФ – 3/422 в нефти; 5 – 270 мг/л раствор ингибитора АСПО Dewaхoil – 72 в нефти; 6 – 90 мг/л раствор регулятора вязкости Пралът 16 марка Б в нефти; 7 – 90 мг/л раствор регулятора вязкости Пралът 16 марка А в нефти.

### Выводы

На основе исследования диэлектрических свойств присадок депрессорного и модифицирующего действия, а также их смесей, разработан метод оптимизации составов композиционных ингибиторов АСПО, адекватность которого была подтверждена экспериментально. Композиционный ингибитор АСПО ТПФ-3/422, разработанный данным методом, показал высокие результаты как при ингибировании выпадения АСПО и церезина на холодном стержне, так и при воздействии на динамическую вязкость нефти.

Полученные результаты подтверждают возможность применения метода индуктивной диэлектрической спектроскопии для создания наиболее эффективных композиционных ингибиторов АСПО. Применение данного метода

позволит существенно сократить время разработки композиционных ингибиторов АСПО и оперативно повышать их эффективность путем изменения состава промышленно производимых реагентов.

### Литература

1. О механизме действия ингибиторов парафиновых отложений /Агаев С.Г.и др. // Нефть и газ Западной Сибири: материалы всерос. науч.-техн. конф. Тюмень: ТюмГНГУ, 2007. С. 265-268.
2. Агаев С.Г., Березина З.Н., Халин А.Н. Ингибирование процесса парафинизации скважин и нефтепроводов // Нефтепромысловое дело. 1996. №5. С.16-17
3. Подбор композиционных ингибиторов нефтяных отложений на основе синергетического анализа /Шарифуллин А.В. и др. // Технологии нефти и газа. 2007. №1. С.32-36.
4. Высокочастотная диэлектрическая спектрометрия для подбора и оценки эффективности применения ингибиторов АСПО на месторождениях ОАО «Архангельскгеолдобыча» /Саяхов Ф. Л. и др. // Нефтепромысловое дело. 2002. №2. С. 27-30.
5. Применение высокочастотной диэлектрической спектрометрии для исследования сложных химреагентов /Саяхов Ф. Л. и др. // Нефтепромысловое дело. 2002. №2. С. 31-34.
6. Семихина Л. П., Москвина Е. Н., Кольчевская И. В. Явление синергизма в смесях поверхностно-активных веществ // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. №5. С.85-91.
7. Повышение эффективности деэмульгаторов путем получения их наномодификаций /Семихина Л. П. и др. // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. №6. С. 88-93.
8. Землянский Е.О, Гребнев А.Н., Гультяев С.В. Моделирование процесса образования парафиновых отложений нефти на холодном металлическом стержне // Нефть и газ Западной Сибири: материалы международ. науч-техн. конф. Тюмень. ТюмГНГУ, 2005. Т. 1. С. 202-203.
9. Нелюбов Д. В. Новые ингибиторы АСПО бинарного действия // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн./УГНТУ. 2012. № 5. 10 с.
10. Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В. Новые регуляторы реологических свойств высокосмолистой нефти // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн./УГНТУ. 2007. № 2. 10 с.
11. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных меторождений // Успехи химии. 2007. №10. С. 1034-1052.
12. Григорьев М. Дифференциация НДПИ: группы факторов // Бурение и нефть. 2005. № 11. С. 2-5.



13. Рябинин В.П., Лукьянова И.Э. Некоторые проблемы эксплуатационной надежности вертикальных стальных цилиндрических резервуаров с понтонами с учетом налипаемости хранимого продукта //Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн./УГНТУ. 2006. № 2. 14 с.

14. Ратайчак Г. Орвилл-Томас У. Молекулярные взаимодействия; Под ред. А. М. Бродского. М: Мир. 1986. 598 с.

## INDUCTIVE DIELECTRIC METHOD FOR DESIGNING COMPOSITIONS OF ARP SEDIMENTS INHIBITORS

L. P. Semihina, D. V. Nelyubov  
«Tyumen petrochemical synthesis» Ltd.  
e-mail: Nelyubov\_DV@mail.ru

**Abstract.** Underway of work have been designed express-method for compositions asphalt-resin-paraffin (ARP) sediments inhibitors optimization, which goodness for fit have been satisfied with empirical researches, efficiency of inhibitor composition, which have been made additionally marked by its influence for oil dynamic viscosity.

**Keywords:** asphalt-resin-paraffin sediments, reagents, depressors, modifiers, inhibitor compositions, dielectric researches, inductive dielectric method.

### References

1. O mehanisme deistviya ingibitorov parafinovich otlozveniy / Agaev S. G., // (Paper about the mechanism of inhibitors paraffin sediment activity) // Materiali vserossiskoi nauchno-technicheskoi konferencii "Nef't i gas Zapadnoi Sibiri". Tyumen. TSOGU. 2007. P. 226-230
2. Agaev S. G., Berezina Z. N., Halin A. N. Ingibirovanie processa parafinizacii skvazhin i nefteprovodov (Prevention paraffin sedimentation of oil-wells and oil-pipelines) // Neftepromislovoe delo. 1996. №5. P. 16-17
3. Podbor compositcionnih inhibitorov nefniani otlozheniy na osnove sinergiticheskogo analiza/ Sharifulin A. V. // (Marching compositions of oil-sediments inhibitors on the synergism analyze basis.) // Technologii nef'ti i gasa. 2007. №1. P. 32-36
4. Visokochastotnaya dielectricheskaya spektriskopiya dlya podbora i ozenki effektivnosti primeneniya ingibitorov ASPO na mestorozhdenyah OAO "Arhangel'skgeoldobicha" / Sayahov F. L., // (High-frequency dielectric spectrometry marching and marking practice efficiency ARP sediments inhibitors at the "Arhanlelskgeoldobicha" Corp. deposits.) // Neftepromislovoe delo. 2002. №2. P. 27-30
5. Primenenie visokochastotnoi dielektricheskoi spectrometrii dlya issledovaniya slozhnih himreagentov/ Sayahov F. L. // (High-frequency dielectric spectrometry using for complex reagents reaserch.) // Neftepromislovoe delo. 2002. №2. P. 31-34.
6. Semihina L. P., Moskvina E. N., Kolchevskaya I. V. Iavlenie sinergizma v smesiah povehnostno-aktivnih veshestv (Synergy effect in the compositions of surface

active agents) // Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. 2012. Issue 5. P. 85-91.

7. Povishenie effektivnosti deemulgatorov putem polucheniya ih nanomodifikatsii /Semihina L. P. // Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. 2009. Issue 6. P. 88-93.

8. Zemlyansky E. O., Grebnev A. N., Gulyaev S. V. Modelirovanie processa obrazovaniya parafinoliho otlozheniya na holodnom metallicheskom sterzhne (Modeling of paraffin sediments appearing process at the cold finger) // Neft i gas Zapadnoi Sibiri: materialy mezhdunarodnoi nauchno-technicheskoi konferencii. Tyumen. TSOGU. 2005. B. 1. P. 202-203.

9. Nelyubov D. V. Novie ingibitori ASPO binarnogo deistviya (New ARS sediments inhibitors with binary activity) // Electronnii nauchnii zhurnal "Neftegazovoe delo". 2012. №5. 10p.

10. Fahretdinov P. S., Borisov D. N., Romanov. G. V. Novie regulatory reologicheskikh svoystv visokosmolistoi vefti. (New rheological properties regulators of resin-full oil) // Electronnii nauchnii zhurnal "Neftegazovoe delo". 2007. №2. 10p.

11. Altunina L. K., Kuvshinov V. A. Fiziko-himicheskiye metody uvelicheniya nefteotdachi plastov neftianih mestorozhdenii (Physic-chemical methods of oil deposits reservoir recovery increasing) // Uspehi himii. 2007. №10. P. 1034-1052.

12. Gregoriev M. Differenciatsiya NDPI: gruppi faktorov (APT distribution: groups of factors) // Burenie i neft. 2005. №11. P. 2-5

13. Riabinin V. P., Lukianova I. E. Nekotoree problemi ekspluatatsionnoi nadezhnosti vertikalnih stalnih cilindricheskikh rezervuarov s pontonami s uchedom nalipaemosti hranimogo produkta (Some troubles of vertical steel pot exploitation reliability with pontoons inclusive of balling storage product) // Electronnii nauchnii zhurnal "Neftegazovoe delo". 2006. №2. 14p.

14. Rataichak G., Orwell-Thomas Y. Molekulirnie vzaimodeistviya (Molecular relationships) // pod. red. A. M. Borodinskogo. M: Mir. 1986. 598p.

#### **Сведения об авторах**

Нелюбов Д. В., генеральный директор ООО «Тюменьнефтехимсинтез» г. Тюмень  
D. V. Nelyubov, gen. director of «Tyumen petrochemical synthesis» Ltd.

Семихина Л. П., д-р физ.-мат. наук, зам. ген. директора ООО  
Тюменьнефтехимсинтез» г. Тюмень

L. P. Semihina, dr. phys.- mat.sci., deputy. general manager «Tyumen petrochemical synthesis» Ltd.

e-mail: nelyubov\_dv@mail.ru