

DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2024.2.220-232>

EDN XCMRYX

УДК 622.276.72

**Сравнительный анализ эффективности ингибиторов,
предотвращающих формирования высокомолекулярных
углеводородных отложений**

Ахметшина Д.Т., Рыбаков А.А., Закиров Р.Р., Миронов М.П.

*ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт»,
Альметьевск, Россия*

**Comparative analysis of the effectiveness of inhibitors preventing
the formation of high molecular hydrocarbon deposits**

D.T. Akhmetshina, A.A. Rybakov, R.R. Zakirov, M.P. Mironov

Almetyevsk State Petroleum Institute, Almetyevsk, Russia

E-mail: Dianka.ismagilova.2015@mail.ru

Аннотация. Процессы выпадения асфальтенов специфичны ввиду неоднородности нефтяной пластовой системы и нестационарности протекающих процессов. Поэтому для проектирования технологий закачки растворителей в нефтяной пласт с целью увеличения нефтеизвлечения необходимы детальные и комплексные исследования коллоидной устойчивости нефтяных дисперсных систем. Важной задачей является подбор оптимальной рецептуры и состава ингибиторов, использование которых обеспечило бы снижение выпадения асфальтенов и увеличение устойчивости нефтяной дисперсной системы каждой отдельной скважины, планируемой для внедрения технологии.

В работе проведен обзор используемых ингибиторов асфальтенов. Установлено, что несмотря на большое число работ, посвященных подбору ингибиторов, предотвращающих процесс осаждения высокомолекулярных углеводородных отложений, отсутствует методика подбора ингибиторов для каждого потенциального объекта внедрения, в связи с чем, это перспективное направление для проведения исследований. Применение спектрофотометрии позволяет с высокой точностью оценить способность ингибиторов удерживать асфальтеновые кластеры или агрегаты во взвешенном состоянии и не

осаждаться из раствора. Данный метод может быть использован для выбора типа ингибиторов.

Ключевые слова: *осаждение асфальтенов, эффективность ингибиторов, высокомолекулярные углеводородные отложения, спектрофотометрия, концентрация, эффективность, нефтяная дисперсная система, коэффициент светопоглощения*

Для цитирования: Ахметшина Д.Т., Рыбаков А.А., Закиров Р.Р., Миронов М.П. Сравнительный анализ эффективности ингибиторов, предотвращающих формирования высокомолекулярных углеводородных отложений // Нефтяная провинция.-2024.-№2(38).-С. 220-232. - DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2024.2.220-232>. - EDN XCMRYX

Abstract. The processes of asphaltene precipitation are specific due to the heterogeneity of the oil reservoir system and the non-stationary nature of the ongoing processes. Therefore, to design technologies for injecting solvents into an oil reservoir in order to increase oil recovery, detailed and comprehensive studies of the colloidal stability of petroleum dispersed systems are required. An important task is the selection of the optimal formulation and composition of inhibitors, the use of which would ensure a reduction in asphaltene precipitation and an increase in the stability of the dispersed oil system of each individual well planned for the implementation of the technology.

The work provides a review of the asphaltene inhibitors used. It has been established that despite the large number of works devoted to the selection of inhibitors that prevent the process of deposition of high molecular weight hydrocarbon deposits, there is no methodology for selecting inhibitors for each potential object of implementation, and therefore this is a promising area for research. The use of spectrophotometry makes it possible to accurately assess the ability of inhibitors to keep asphaltene clusters or aggregates in suspension and not precipitate from solution. This method can be used to select the type of inhibitors.

Key words: *asphaltene precipitation, inhibitor effectiveness, high molecular weight hydrocarbon deposits, spectrophotometry, concentration, efficiency, petroleum dispersed system, light absorption coefficient*

For citation: D.T. Akhmetshina, A.A. Rybakov, R.R. Zakirov, M.P. Mironov Sravnitel'nyy analiz effektivnosti ingibitorov, predotvrashchayushchikh formirovaniya vysokomolekulyarnykh uglevodorodnykh otlozheniy [Comparative analysis of the effectiveness of inhibitors preventing the formation of high molecular hydrocarbon deposits]. Neftyanaya Provintsiya, No. 2(38), 2024. pp. 220-232. DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2024.2.220-232>. EDN XCMRYX (in Russian)

Проблема формирования АСПО носит комплексный, системный характер. Один из методов предотвращения АСПО - ингибиторная защита. Действие ингибиторов основано на адсорбционных процессах, происходящих на стадии фазового перехода компонентов нефти из жидкого состояния в твердое [1, 2, 3].

Синтетические ингибиторы представлены различными продуктами органического синтеза, природные ингибиторы пока не представлены на рынке, имеются данные лишь о небольшом количестве ПАВ, полученных из растительного сырья, однако их эффективность весьма спорна [4,5]. По механическому воздействию на АСПО ингибиторы разделяются на смачивающие, модифицирующие, депрессаторы и диспергаторы, а также реагенты комплексного действия [6].

Известно достаточно много марок ингибиторов высокомолекулярных углеводородных отложений. Многие ингибиторы имеют идентичные составы и рекомендованы к применению в одних и тех же условиях. То есть, к конкретной скважине подходят несколько ингибиторов, согласно их паспортам. Однако, важно подобрать тот ингибитор, который будет эффективен на конкретном объекте применения. Для этого может быть предложено использование сравнительного анализа коллоидной устойчивости проб нефтей до и после взаимодействия с ингибиторами осаждения асфальтенов методом спектрофотометрических исследований.

Объектами исследований являлись две марки ингибитора АСПО – ингибитор №1 и ингибитор №2 соответственно. Исследуемые ингибиторы идентичны по составу, отличаются количеством активной основы и соотношением растворителей. Ингибиторы представляют собой композиции из блоксополимеров и ПАВ в смеси органических растворителей. Компоненты: полимер окисей этилена и пропилена с этиленгликолем (полиэфир), додецилбензолсульфоновая кислота,

керосин и метилбензол. Внешний вид растворов ингибиторов осаждения асфальтенов и н-гептана представлен на рис. 1.



а) б)

Рис. 1. Внешний вид растворов ингибиторов осаждения асфальтенов:

а) ингибитор № 1;

б) ингибитор № 2

Спектрофотометрические исследования ингибиторов проводились на спектрофотометре UV-1800 фирмы «SHIMADZU», который позволяет проводить измерения коэффициента пропускания и поглощения при анализе органических и неорганических веществ [7]. Стандартное программное обеспечение UVProbe позволяет обрабатывать результаты фотометрических и спектральных измерений и производить расчёты для многокомпонентного анализа. По полученным значениям оптической плотности в зависимости от выбранного значения длины волны определялся коэффициент светопоглощения образцов нефти по формуле (1) из соотношения Бугера-Ламберта-Бера:

$$K_{\text{СП}} = \frac{D}{0,4343 \cdot C \cdot l}, \quad (1)$$

где $K_{\text{СП}}$ – коэффициент светопоглощения, см^{-1} ;

D – оптическая плотность вещества, д.ед.;

C – концентрация измеряемого вещества, д.ед.;

l – длина кюветы, см.

В результате предварительного анализа спектров поглощения образцов нефти использовались значения K_{cn} при длинах волн 410 нм., 540 нм., 630 нм. (динамика изменения более выражена при длине волны 410 нм.) [8].

Предварительно устьевые пробы нефти для удаления воды центрифугировались в течение 60 минут со скоростью 4000 об./мин при температуре 40°C. В качестве контрольной пробы использовался раствор дегазированной нефти с толуолом (1:1). Дестабилизация контрольной пробы нефти проводилась добавлением 10 мл н-гептана. Применение н-гептана связано с тем, что он является сильным дестабилизатором и значительно влияет на нарушения равновесия и разделение нефтяной дисперсной системы [9, 10, 11]. Проба термостатировалась в течение 30 мин при температуре 40°C, и центрифугировалась при 1500 об/мин в течение 2 мин. Проводилось определение $K_{сп}$ дестабилизированной пробы, а также проб нефти с добавлением ингибиторов №1 и №2. Определялось отношение коэффициента светопоглощения исходной нефти к показателю светопоглощения верхнего слоя нефти после выпадения асфальтенов.

Эффективность ингибиторов оценивалась с помощью следующего уравнения:

$$\mathcal{E} = (K_{cнк} - K_{cни}) / K_{cнк} \cdot 100, \quad (2)$$

где \mathcal{E} – эффективность ингибиторов, %

$K_{cнк}$ – коэффициент светопоглощения дестабилизированной пробы, см⁻¹;

$K_{cни}$ – коэффициент светопоглощения пробы с ингибитором, см⁻¹.

Объектом исследования являются образцы нефти со скважин месторождения X. Промышленно нефтеносными на месторождении X являются карбонатные отложения башкирского яруса среднего карбона, семилукского, кыновского и пашийского горизонтов верхнего девона. Все продуктивные отложения в разрезе месторождения отличаются неоднородностью по

площади и разрезу. Залежи по своему строению относятся к пластово-сводовыми массивным. Коллекторы отложений кыновского и пашийского горизонтов сложены песчано-алевролитовыми породами, семилукского и башкирского возрастов – преимущественно известняками с прослоями доломитов, характеризующихся кавернозностью микро- и макротрещиноватостью хаотичного и субвертикального направления, преимущественно трещинно-порового типа [12].

Результаты исследований представлены в виде кривых поглощения для различных длин волн (Рис. 2-б).

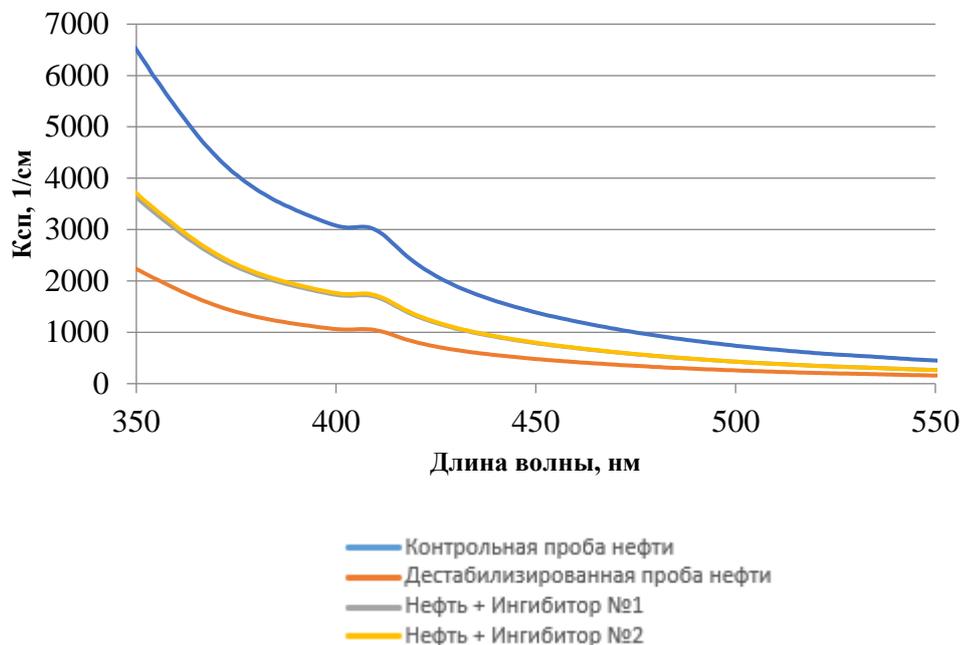


Рис. 2. Совокупность кривых зависимостей $K_{сп}$ от длины волны для нефти со скважины 20* при применении ингибиторов №1 и №2

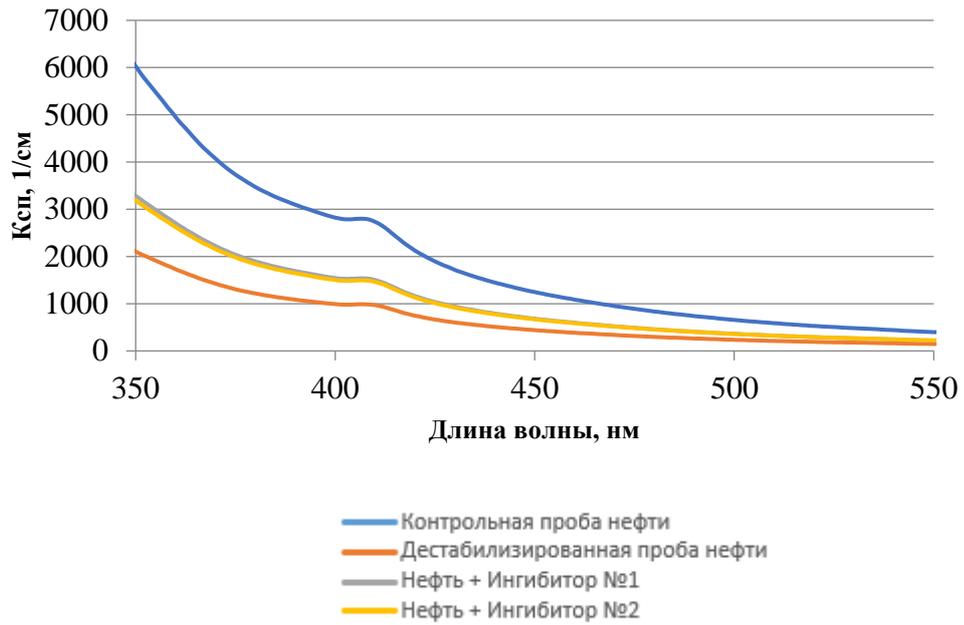


Рис. 3. Совокупность кривых зависимостей K_{sp} от длины волны для нефти со скважины 54* при применении ингибиторов №1 и №2

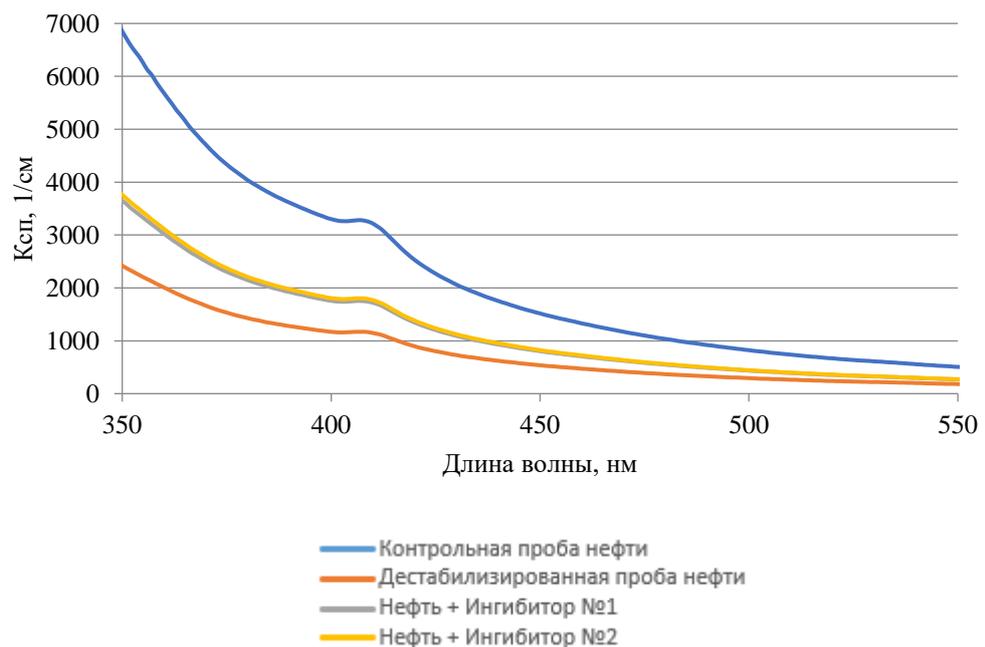


Рис. 4. Совокупность кривых зависимостей K_{sp} от длины волны для нефти со скважины 81* при применении ингибиторов №1 и №2

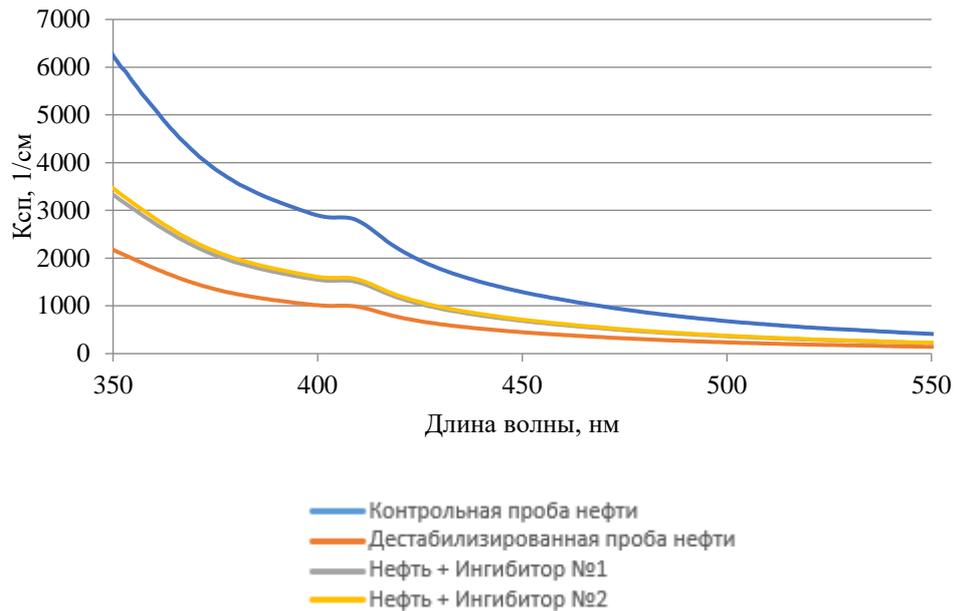


Рис. 5. Совокупность кривых зависимостей $K_{сп}$ от длины волны для нефти со скважины 82* при применении ингибиторов №1 и №2

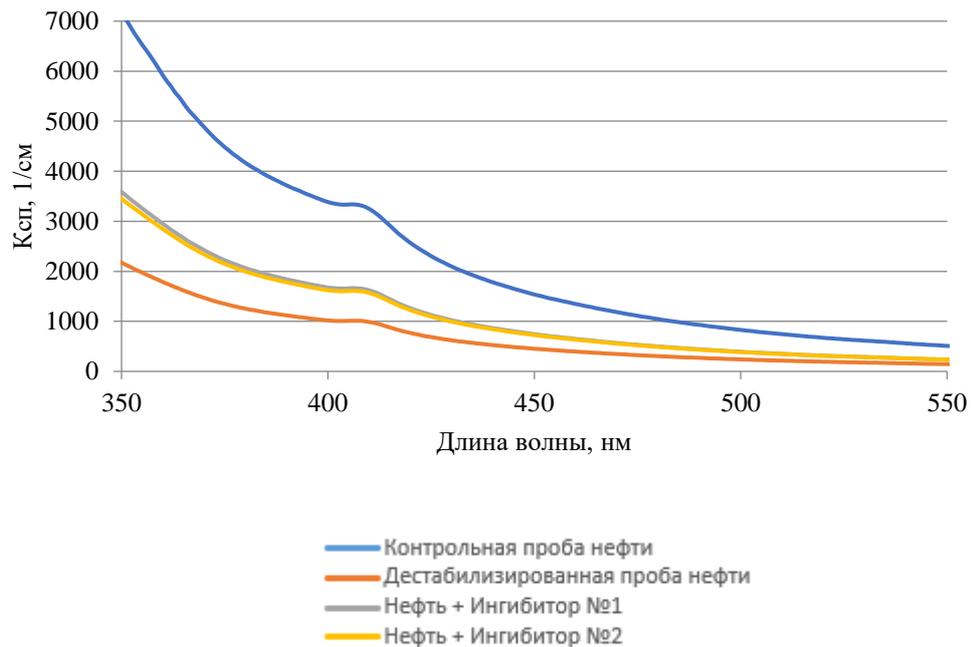


Рис. 6. Совокупность кривых зависимостей $K_{сп}$ от длины волны для нефти со скважины 93* при применении ингибиторов №1 и №2

Таблица 1

Сравнительный анализ влияния различных марок ингибиторов на стабилизацию асфальтенов

Параметры	Дли на вол- ны, нм	Сква- жина	Изменение оптических коэффициентов для образцов, %		
			Дестаби- лизиро- ванная нефть	Дестабилизированная нефть+ Ингибитор №1	Дестабилизированная нефть + Ингибитор №2
Изменение ко- эффициента светопоглоще- ния при длине волны, см ⁻¹	410	20*	65,25	43,54	42,51
		54*	64,55	45,06	46,61
		81*	64,35	46,58	45,02
		82*	64,67	46,31	44,23
		93*	69,56	50,06	51,72
	540	20*	65,12	41,09	41,86
		54*	63,16	44,74	43,86
		81*	63,89	46,53	45,83
		82*	65,25	46,61	44,92
		93*	71,03	53,10	53,79
	630	20*	64,29	39,29	41,07
		54*	60,42	43,75	39,58
		81*	63,49	46,03	46,03
		82*	66,67	47,06	45,10
		93*	72,31	56,92	55,38

Анализируя полученные значения изменения оптических коэффициентов (на примере Ксп при 410 нм, полоса Соре) в сравнении с контрольной пробой, можно сделать вывод, что минимальное осаждение асфальтенов для скважин 20*, 81*, 82* происходит при добавлении ингибитора №2, для скважин 54* и 93* при добавлении ингибитора №1.

Изменение оптических коэффициентов для образцов нефти при добавлении ингибиторов неоднозначно. Так, для ингибитора №1 (скважина 93*) отмечается наибольшее изменение оптических коэффициентов 50%. При этом, для скважины 20* и ингибитора №2 изменение оптических коэффициентов составило 42%. Таким образом, учитывая, что изменение оптических коэффициентов коррелирует с содержанием асфальтенов, эффект от действия ингибитора отличается более, чем на 10%.

Таким образом, на основе экспериментальных лабораторных исследований и анализа образцов нефти, отобранных из ряда скважин месторождения X, выявлены различия в коллоидной устойчивости нефти при добавлении одной и той же марки ингибитора. Отношение показателя светопоглощения исходной нефти к показателю светопоглощения верхнего слоя нефти после выпадения асфальтенов и после добавления ингибиторов хорошо коррелирует с изменением содержания асфальтенов и, таким образом, может быть использовано для оценки влияния ингибиторов на стабильность нефтяной дисперсной системы.

В ходе экспериментов было установлено, что изменение $K_{сп}$ контрольной пробы нефти при дестабилизации осадителем составляет 64-69%. При добавлении ингибитора разброс эффекта более 10%, что свидетельствует о влиянии на процесс осаждения не только количественно, но и их типа.

Список литературы

1. Гуськова И.А., Павлова А.И., Емельянычева С.Е. О проблемах формирования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в трубопроводах и резервуарах, имеющих защитные антикоррозионные покрытия. [Текст] / И.А. Гуськова, А.И. Павлова, С.Е. Емельянычева // Нефтепромысловое дело. - 2010. - № 9. - С. 45-48.
2. Гуськова И.А., Бурханов Р.Н. О некоторых физических свойствах асфальтосмолопарафиновых отложений. [Текст] / И.А. Гуськова, Р.Н. Бурханов // Нефтепромысловое дело. - 2010. - № 2. - С. 53-56.
3. Гуськова И.А., Гильманова Д.Р. Влияние некоторых факторов на область формирования АСПО. [Текст] / И.А. Гуськова, Д.Р. Гильманова // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. - 2010. - Т. 8. - С. 50-53.
4. Гуськова И.А., Хаярова Д.Р. Проблема формирования и методы борьбы с АСПО. [Текст] / И.А. Гуськова, Д.Р. Хаярова // Учебное пособие по дисциплине «Осложнения в нефтедобыче» для бакалавров направления подготовки 21.03.01 «Нефтегазовое дело» направленности (профиля) программы «Эксплуатация и обслуживание объектов добычи нефти» всех форм обучения. – Альметьевск. - 2021.
5. Гуськова И.А., Хаярова Д.Р. АСПО. Управление осложнениями на поздней стадии разработки. [Текст] / И.А. Гуськова, Д.Р. Хаярова // Альметьевск. - 2023.
6. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В., Хайдаров Ф.Р., Емельянов А.В., Голубев М.В., Каштанова Л.Е., Чернова К.В., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Осложнения в нефтедобыче. [Текст] / Н. Г. Ибрагимов, А. Р. Хафизов, В. В. Шайдаков и др. // Уфа:

- ООО «Издательство научно-технической литературы “Монография”». - 2003.— С. 302.
7. Гумерова Д.М., Гуськова И.А., Храмушина И.М. Обоснование применения спектрофотометрических исследований для оценки изменения свойств продукции скважин. [Текст] / Д.М. Гумерова, И.А. Гуськова, И.М. Храмушина // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. - 2015. - Т. 13. - № 1. - С. 136-139.
 8. Мархасин И. Л., Абезгауз И.М., Блажевич Ф.Д. К вопросу о возможности влияния газонасыщенности нефти на содержание в ней асфальтенов. [Текст] / И.Л. Мархасин, И.М. Абезгауз, Ф.Д. Блажевич // НТС, серия «Нефтепромысловое дело», ВНИИОЭНГ, № 6, 1966.
 9. Afshar Ahmadbaygi, Behrouz Bayati, Mohsen Mansouri, Hossein Rezaei, Masoud Riazi. Chemical study of asphaltene inhibitors effects on asphaltene precipitation of an Iranian oil field. *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2020, 75, 10p. ff10.2516/ogst/2019063ff. fffhal-02457253f <https://hal.science/hal-02457253/document>.
 10. Ashkan Azizkhani, Asghar Gandomkar. A novel method for application of nanoparticles as direct asphaltene inhibitors during miscible CO₂ injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering* Volume 185, February 2020, 106661 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410519310824?via%3Dihub>.
 11. Ибрагимов Н.Г., Гуськова И.А., Шафигуллин Р.И., Гильманова Д.Р., Павлова А.И., Емельянычева С.Е., Захарова Е.Ф., Швецов М.В. Способ оценки эффективности растворителей органических отложений. [Текст] / Н.Г. Ибрагимов, И.А. Гуськова, Р.И. Шафигуллин, Д.Р. Гильманова, А.И. Павлова, С.Е. Емельянычева, Е.Ф. Захарова, М.В. Швецов // Патент на изобретение RU 2429344 С1. - 20.09.2011. - Заявка № 2010142778/03 от 20.10.2010.
 12. Нефтегазонасыщенность Республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений / Под ред. проф. Р.Х. Муслимова. – В 2-х томах. – Т.2. – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2007. – 524 с.

References

1. Guskova I.A., Pavlova A.I., Emelyanycheva S.E. *O problemakh formirovaniya asfaltosmoloparafinykh otlozheniy (ASPO) v truboprovodakh i rezervuarakh, imeyushchikh zashchitnye antikorroziionnye pokrytiya* [On issues of asphalt-resin-paraffin deposition in pipelines and tanks with protective anticorrosion coatings.]. *Neftegazovoye Delo* [Petroleum Engineering], 2010, No. 9, pp. 45-48. (in Russian)
2. Guskova I.A., Burkhanov R.N. *O nekotorykh fizicheskikh svoystvakh asfaltosmoloparafinykh otlozheniy* [About some physical properties of asphalt-resin-paraffin deposits]. *Neftegazovoye Delo* [Petroleum Engineering], 2010, No.2, pp. 53-56. (in Russian)
3. Guskova I.A., Gilmanova D.R. *Vliyanie nekotorykh faktorov na oblast formirovaniya ASPO*. [Influence of some factors on the area of asphalt-resin-paraffin formation.]. *Bulletin of Almeteyevsk State Oil Institute*, 2010, Vol. 8, pp. 50-53. (in Russian)
4. Guskova I.A., Khayarova D.R. *Problema formirovaniya i metody borby s ASPO*. [Problem of formation and methods of control of asphalt-resin-paraffin deposits]. Almeteyevsk, 2021. (in Russian)
5. Guskova I.A., Khayarova D.R. *ASPO. Upravlenie oslozhneniyami na pozdney stadii razrabotki* [Asphalt-resin-paraffin deposits. Management of problems at the late stage of development]. Almeteyevsk, 2023. (in Russian)
6. Ibragimov N.G., Khafizov A.R., Shaydakov V.V., Khaydarov F.R., Emeyanov A.V., Golubev M.V., Kashtanova L.E., Chernova K.V., Bugay D.E., Laptev A.B. *Oslozhneniya*

- v neftedobyche* [Problems in oil production]. Ufa: Monographiya Publ., 2003. 302 P. (in Russian)
7. Gumerova D.M., Guskova I.A., Khramushina I.M. Rationale for the use of spectrophotometric studies to assess changes in the properties of well production. Bulletin of Almet'yevsk State Oil Institute, 2015, Vol. 13, No. 1, pp. 136-139. (in Russian)
 8. Marhasin I. L., Abezgaуз I.M., Blazhevich F.D. *K voprosu o vozmozhnosti vliyaniya gazonasyshchennosti nefti na sodержanie v ney asfaltеноv* [Possible effects of solution gas-oil ratio on asphaltene content revisited]. Neftepromyslovoye Delo, VNIIOENG, No. 6, 1966. (in Russian)
 9. Afshar Ahmadbaygi, Behrouz Bayati, Mohsen Mansouri, Hossein Rezaei, Masoud Riazi. Chemical study of asphaltene inhibitors effects on asphaltene precipitation of an Iranian oil field. Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 2020, 75, 10p. ff10.2516/ogst/2019063ff. ffhal-02457253f <https://hal.science/hal-02457253/document> (in English)
 10. Ashkan Azizkhani, Asghar Gandomkar. A novel method for application of nanoparticles as direct asphaltene inhibitors during miscible CO2 injection. Journal of Petroleum Science and Engineering Volume 185, February 2020, 106661 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410519310824?via%3Dihub> (in English)
 11. Ibragimov N.G., Guskova I.A., Shafigullin R.I., Gilmanova D.R., Pavlova A.I., Emel'yanycheva S.E., Zakharova E.F., Shvetsov M.V. *Sposob otsenki effektivnosti rastvoriteley organicheskikh otlozheniy* [Method for evaluation of the efficiency of organic deposit solvents]. Patent RF, No. RU 2429344 C1, 2011. (in Russian)
 12. *Neftegazonosnost Respubliki Tatarstan. Geologiya i razrabotka neftyanykh mestorozhdeniy* [Oil and gas content of the Republic of Tatarstan. Geology and development of oil fields]. Edited by R.Kh. Muslimov, Vol. 2. Kazan: FAN Publ., 2007. 524 P. (in Russian)

Сведения об авторах

Ахметшина Диана Тимеряновна, аспирант группы 90-11 ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт», инженер 1 категории Центр моделирования Институт «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть» им. В. Д. Шашина
Россия, 423458, Альметьевск, ул. Ленина, 2
E-mail: AkhmetshinaDT@tatnipi.ru

Рыбаков Акрам Александрович, к.т.н., доцент кафедры РиЭНГМ, ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт»
Россия, 423458, Альметьевск, ул. Ленина, 2
E-mail: r.akram@inbox.ru

Закиров Ринат Рашитович, аспирант гр. 90-11, инженер ЦНТИ НПХ ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт»
Россия, 423458, Альметьевск, ул. Ленина, 2
E-mail: tatarin116r@yandex.ru

Миронов Максим Павлович, студент гр. 10-11, лаборант кафедры РиЭНГМ ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт»
Россия, 423458, Альметьевск, ул. Ленина, 2
E-mail: maksim.pavlovich2020@mail.ru

Autors

D.T. Akhmetshina, PhD Student, Almeteyevsk State Petroleum Institute, Engineer, Modeling Center, TatNIPIneft Institute – PJSC TATNEFT
2, Lenin Str., Almeteyevsk, 423458, Russian Federation
E-mail: AkhmetshinaDT@tatnipi.ru

A.A. Rybakov, PhD, Assistant Professor, Oil and Gas Fields Development and Operation Chair, Almeteyevsk State Petroleum Institute
2, Lenin Str., Almeteyevsk, 423458, Russian Federation
E-mail: r.akram@inbox.ru

R.R. Zakirov, PhD Student, Engineer, Science and Technology Research Center, Almeteyevsk State Petroleum Institute
2, Lenin Str., Almeteyevsk, 423458, Russian Federation
E-mail: tatarin116r@yandex.ru

M.P. Mironov, Student, Assistant Chemist, Oil and Gas Fields Development and Operation Chair, Almeteyevsk State Petroleum Institute
2, Lenin Str., Almeteyevsk, 423458, Russian Federation
E-mail: maksim.pavlovich2020@mail.ru

Статья поступила в редакцию 06.05.2024
Принята к публикации 19.06.2024
Опубликована 30.06.2024