

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЙ

А. А. Злобин, И. Р. Юшков

Пермский государственный технический университет

Описывается запатентованный способ оценки эффективности действия ингибиторов парафиноотложений в нефти, основанный на использование данных метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). В заявляемом способе в качестве информативного физического параметра используется и регистрируется фундаментальная термодинамическая характеристика молекулярных систем – энергия активации  $E_a$ .

Количество нефтяных залежей с предельной насыщенностью пластовых нефтей парафиновыми углеводородами ( $C_{17}-C_{35}$ ) и высокой температурой застывания дегазированных нефтей достигает 25 % от общего числа месторождений нефти в России [1]. При разработке таких объектов вследствие изменения термобарических условий при вскрытии пласта происходит фазовый переход парафиновых УВ, сопровождающийся образованием сложных пространственных структур, которые при охлаждении нефти до температуры насыщения парафином приводят к отложению твердых асфальтеносмолопарафиновых веществ (АСПО) на подземном скважинном оборудовании и в наземных промысловых коммуникациях. Это приводит к снижению дебитов скважин, уменьшению межремонтного периода их работы и повышению вероятности аварийных ситуаций в элементах системы. Указанная проблема является весьма актуальной, что подтверждается большим числом публикаций по вопросам предотвращения парафиноотложений.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов предупреждения образования АСПО является использование химреагентов-ингибиторов, которые изменяют кристаллическую структуру парафинов в момент возникновения твердой фазы при снижении температуры и тем самым снижают вероятность образования парафиноотложений.

Важной проблемой в данном случае является точный подбор ингибитора. Каждая нефть обладает своими уникальными физико-химическими и реологическими свойствами, поэтому для поиска эффективного химерагента по регламенту в лабораторных условиях проводится целая серия из 3–5 видов длительных экспериментов, оценивающих адгезионные свойства нефтяных пленок и парафинов. Однако, как отмечается в работе [2], все методики имеют низкую достоверность при анализе нефтей с высоким содержанием смол. В связи с этим разработка новых методов лабораторного тестирования ингибиторов парафиноотложений представляет важную задачу, имеющую научное и практическое значение.

В предлагаемой работе описывается запатентованный способ оценки эффективности действия ингибиторов парафиноотложений в нефти [3], основанный на использовании данного метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Физическая сущность способа заключается в определении количественного параметра, отражающего изменение молекулярной структуры коллоидной системы после добавки в нее ингибитора.

В заявляемом способе в качестве информативного физического параметра используется и регистрируется фундаментальная термодинамическая характеристика молекулярных систем – энергия активации  $E_a$ . Для пояснения роли этой константы рассмотрим подробнее известную модель строения жидкости.

Жидкости, в том числе и нефти, – это вещества в конденсированном агрегатном состоянии, промежуточном между твердым и газообразным. В отличие от «дальнего порядка» в расположении частиц твердого тела по узлам кристаллической решетки, в жидкости наблюдается так называемый «ближний порядок»: в среднем для каждой молекулы жидкости на расстоянии  $r < (3-4)d$  ( $d$  – эффективный диаметр молекул) число ближайших соседей и их взаимное расположение одинаковы. В этом смысле говорят о наличии у жидкости определенной внутренней структуры. Молекулы жидкости совершают тепловые колебания около положений равновесия, которые не абсолютно неизменны, как в твердом теле, а имеют временной характер. По истечении некоторого времени  $\tau$  порядка  $10^{-12}$  с молекула жидкости «перескакивает» в новое положение равновесия, перемещаясь на расстояние порядка среднего расстояния между молекулами. В энергетическом отношении молекулы жидкости находятся в потенциальных

ямах и отделены от другого возможного положения равновесия энергетическим барьером, называемым «энергией активации»  $E_a$ , которая зависит только от природы (свойств) жидкости. Потенциальная энергия молекулы должна возрасти на величину  $E_a$ , прежде чем она сможет «перескочить» в новое положение равновесия. Зависимость среднего времени  $\tau$  «оседлой» жизни молекул от абсолютной температуры  $T$  описывается уравнением Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / kT), \quad (1)$$

где  $\tau_0$  – период колебаний в положении равновесия;  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,3807 \cdot 10^{-23}$  Дж/К). Из уравнения видно, что чем выше энергия активации  $E_a$ , тем больше время корреляции молекул  $\tau$ .

Таким образом, энергия активационного порога  $E_a$  задает характерную микроструктурную упорядоченность нефтяной молекулярной системы и препятствует ее разрушению и размыванию под влиянием непрерывного теплового движения молекул со средней энергией, равной  $kT$ , которая при комнатной температуре составляет примерно 3,5 кДж/моль. Для сравнения,  $E_a$  в нефтях изменяется от 8 до 20 кДж/моль, а в керосине ( $C_{10} - C_{16}$ ) и в жидком техническом парафине – соответственно 10,76 и 30,92 кДж/моль.

В углеводородах величина  $E_a$  определяется средней энергией межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, энергия активации является универсальной физической константой жидкости (такой, как, например, размер молекул, длина химической связи и т.п.), которая не зависит от температуры, типа аппаратуры и условий эксперимента. Что особенно важно подчеркнуть, константа  $E_a$  отвечает за проявление основных макросвойств жидкости. Например, увеличение энергии активации приводит к росту вязкости, снижению текучести, уменьшению коэффициента диффузии и т.д.

Когда за счет каких-либо внешних воздействий происходит изменение внутренней структуры жидкости на молекулярном уровне, соответственно меняется и энергия активации. Как было впервые установлено в результате специальных исследований [3], после введения ингибитора парафиноотложений в пробу нефти происходит заметное изменение исходной структуры нефтяной дисперсной системы, которое однозначно фиксируется методом ЯМР по величине энергии активации  $E_a$ , варьирующейся в интервале 0,2–33,0 % отн.

С другой стороны, возможности прецизионного метода ЯМР позволяют определять не только конечную эффективность действия ингибиторов, но, что особенно важно, исследовать механизмы взаимодействия молекул нефтяных УВ и различных химреагентов. Последнее основано на том, что получаемые из эксперимента времена протонной ядерно-магнитной релаксации  $T_1$  диамагнитной жидкости напрямую связаны с параметром внутримолекулярной подвижности  $\tau$ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3h^2\gamma^4}{2(2\pi)^2 R^6} \tau, \quad (2)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона,  $2,67 \cdot 10^4$  Гс $^{-1}$ ·с $^{-1}$ ;  $R$  – расстояние между взаимодействующими молекулами,  $10^{-8}$  см.

Суть предлагаемого способа определения эффективности ингибиторов заключается в следующем. Предварительно готовят две пробы нефти: исходной и после введения в нее ингибитора. Вначале увеличивают температуру исходной и обработанной ингибитором пробы нефти до 55 °С (для нефтей Пермского края), далее ступенчато снижают температуру на 2–5 градусов и измеряют импульсным методом ЯМР текущее время продольной спин-решеточной релаксации (СРР)  $T_1$ . Затем строят зависимость времени релаксации как функции от обратной температуры  $\lg T_1 = F(10^3/T)$ , по которой с учетом (1) и (2) рассчитывают среднюю энергию активации  $E_a$  молекулярных движений углеводородов в заданном температурном интервале в исходной и обработанной ингибитором пробах. Коэффициент эффективности  $\mathcal{E}$  обработки нефти ингибитором определяют по формуле:

$$\mathcal{E} = (E_a^o - E_a^n)100\% / E_a^n, \quad (3)$$

где  $E_a^n$ ,  $E_a^o$  – энергия активации исходной и обработанной ингибитором проб нефти, кДж/моль. На рис. 1 в качестве примера приведена экспериментальная температурная зависимость времени СРР протонов УВ для нефти Кокуйского месторождения. Пунктиром показан температурный интервал, соответствующий фазовому переходу парафинов, при котором нарушается линейный характер графика. Энергия активации, численно равная углу наклона температурной зависимости на рис. 1, рассчитывается по формуле:

$$E_a = 19,13 \cdot 10^{-3} \lg(T_1^{(2)} / T_1^{(1)}) (T^{(1)} T^{(2)} / (T^{(2)} - T^{(1)})), \quad (3)$$

где  $T^{(1)}, T^{(2)}$  – абсолютные значения температуры на линейном участке графика ( $T \text{ К} = t \text{ }^\circ\text{C} + 273$ ), которым соответствуют времена продольной СРР  $T_1^{(1)}$  и  $T_1^{(2)}$  в секундах.

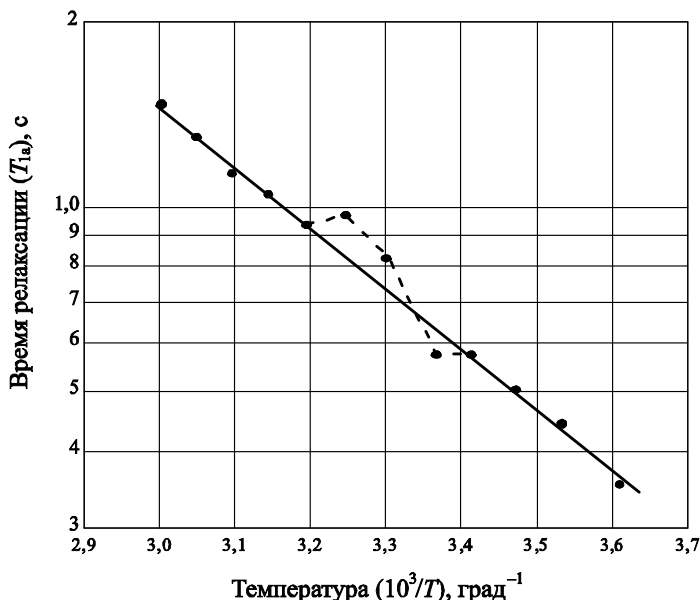


Рис. 1. Зависимость времени продольной спин-решеточной релаксации протонов углеводородов от температуры для нефти Кокуйского месторождения, скв. 2306:  
 $E_a = 19,36$  кДж/моль; вязкость – 14,7 мПа·с

К неоспоримым достоинствам нового способа следует отнести бесконтактность, высокую чувствительность, экспрессность, воспроизводимость (в сравнении, например, с весовым лабораторным методом определения отложений парафинов на холодной металлической поверхности – ХМП). Так, относительная ошибка определения величины  $E_a$  на рис. 1 по параллельным пробам составляет 3,3 % отн.

По ЯМР не требуется проведения специальных операций подготовки, длительной сушки и взвешивания эталонных металлических

образцов. При этом существенно экономится, примерно в 50 раз, количество нефти и ингибитора парафиноотложения, нет ограничений, связанных с высокой вязкостью нефти и предельным содержанием в них АСВ. Особенно важным является то, что по ЯМР число повторных опытов с одной пробой нефти не ограничено, т.к. в нефти при анализах не происходит необратимых деструктивных процессов. После определения эффективности действия ингибитора парафиноотложения проба может использоваться в других физических экспериментах (определение вязкости, АСВ, плотности, температуры насыщения нефти парафином и др.).

Эксперименты проводились на импульсном когерентном протонном спектрометре Minispec P-20 с резонансной частотой 20 МГц, оснащенный жидкостной системой термостабилизации датчика. Для тестирования нового способа были отобраны глубинным пробоотборником ВПП-300 пробы нефти из 8 скважин различных месторождений Пермского края. В опытах использовались 4 типа отечественных ингибиторов предотвращения парафиноотложений марки СНПХ [2]): 7410, 7881, 7212, 7843 с дозировкой 200 г/т. Из импортных был протестирован ингибитор ХТ-48.

Полученные результаты экспериментов представлены в таблице, где сопоставлена эффективность действия ингибиторов по стандартному весовому методу ХМП и ЯМР. Видно, что средняя ошибка отклонения составляет 22,6 % отн. Здесь дополнительно необходимо учесть следующее обстоятельство. По методу ЯМР в целом определяется потенциально возможная величина эффекта ингибирования нефти, не связанная с конкретным способом отложения парафинов на твердой поверхности (формой пластин, смачиваемостью металлической поверхности, степени шероховатости поверхности и т.д.). Тем не менее следует отметить хорошую сходимость данных двух различных по физической основе методов: ЯМР и ХМП, т.к. оба, прямо или косвенно, отражают одно и то же изменение структуры нефти. Новый способ позволяет реально оценивать не только положительный эффект действия ингибиторов, но и отрицательный, что видно из приведенной таблицы.

Дополнительно на рис. 2 приведен график корреляции данных методов ЯМР и ХМП. Полученная зависимость описывается линейной моделью с высоким коэффициентом корреляции  $R = 0,964$ , характерным для функциональной связи.

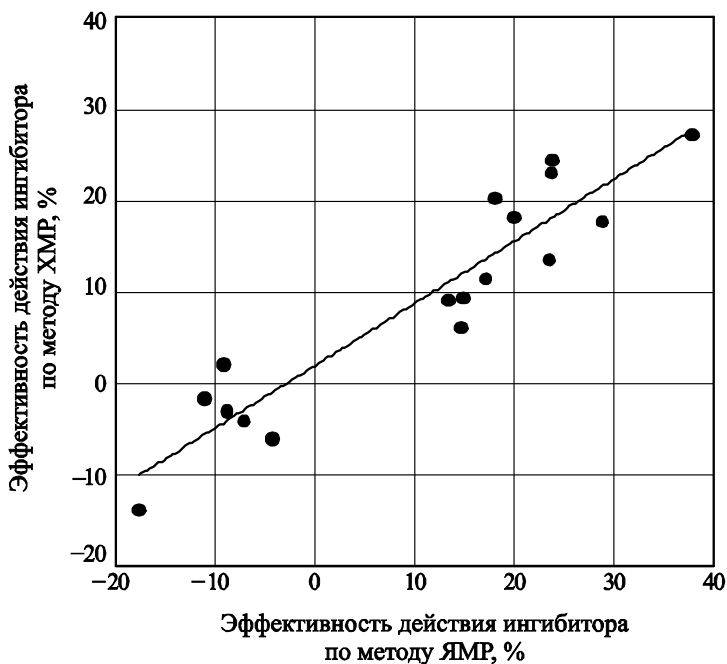


Рис. 2. Зависимость эффективности действия ингибиторов парафиноотложений по данным весового метода ХМП и ЯМР.

$$Y = 0,683 \cdot X + 1,878, R = 0,936$$

### Определение эффективности действия ингибитора парафиноотложения в нефти весовым методом ХМП и ЯМР

| Месторождение | Скв. | Плотность нефти, кг/м <sup>3</sup> | Вязкость нефти, мПа·с | Содержание парафина, % | Тип ингибитора марки СНПХ | Эффективность действия ингибитора, % |      |                  | Энергия активации, кДж/моль |
|---------------|------|------------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------------------|------|------------------|-----------------------------|
|               |      |                                    |                       |                        |                           | ХМП                                  | ЯМР  | относит. разница |                             |
| Ольховское    | 352  | 849                                | 9,5                   | 4,65                   | 7410                      | 20,2                                 | 25,3 | 25,2             | 15,92                       |
| Ольховское    | 352  | 849                                | 9,5                   | 4,65                   | 7843                      | 6,1                                  | 5,9  | 3,3              | 13,46                       |
| Ольховское    | 352  | 849                                | 9,5                   | 4,65                   | 7881                      | 17,7                                 | 13,9 | 21,5             | 14,46                       |
| Уньвинское    | 606  | 851                                | 8,5                   | 6,34                   | 7881                      | 11,5                                 | 14,7 | 27,8             | 15,34                       |

## Окончание таблицы

|   |      |     |       |      |       |      |       |      |       |
|---|------|-----|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| Уньвинское                                      | 606  | 851 | 8,5   | 6,34 | 7410  | 24,5 | 22,7  | 7,3  | 16,42 |
| Уньвинское                                      | 606  | 851 | 8,5   | 6,34 | 7212  | 27,3 | 32,9  | 20,5 | 17,78 |
| Уньвинское                                      | 606  | 851 | 8,5   | 6,34 | 7843  | 13,6 | 17,4  | 27,9 | 15,71 |
| Копыловское                                     | 212  | 857 | 9,5   | 4,08 | 7212  | 5,2  | 2,4   | 53,9 | 12,38 |
| Копыловское                                     | 212  | 857 | 9,5   | 4,08 | 7843  | 12,9 | 18,5  | 43,4 | 14,63 |
| Падунское                                       | 192  | 934 | 170,0 | 2,78 | 7843  | 9,4  | 10,9  | 16,0 | 17,83 |
| Падунское                                       | 192  | 934 | 170,0 | 2,78 | 7212  | 9,1  | 9,3   | 2,2  | 17,62 |
| Копыловское                                     | 212  | 857 | 9,5   | 4,08 | 7881  | -3,1 | -0,4  | -    | 12,30 |
| Падунское                                       | 192  | 934 | 170,0 | 2,78 | 7881  | -4,2 | -7,2  | -    | 14,96 |
| Расветное                                       | 196  | 940 | 260,0 | 2,99 | 7881  | -2,7 | -7,7  | -    | 15,04 |
| Кокуйское                                       | 2306 | 857 | 13,3  | 4,46 | 7410  | -6,1 | -7,7  | -    | 17,87 |
| Кокуйское                                       | 2306 | 857 | 13,3  | 4,46 | 7843  | -1,7 | -8,0  | -    | 17,80 |
| Курбатовское                                    | 513  | 845 | 4,6   | 2,61 | ХТ-48 | -    | 0,90  |      | 11,40 |
| Ножовское                                       | 321  | 919 | 54,3  | 3,33 | ХТ-48 | -    | 14,94 |      | 16,62 |
| Среднее по всем пробам с положительным эффектом |      |     |       |      |       |      |       |      | 22,64 |

Анализ полученных методом ЯМР данных позволяет установить некоторые новые закономерности механизма молекулярных процессов в нефти при ингибировании. Так, например, малые добавки ингибитора в нефть приводят к объемному перераспределению фаз молекул углеводородов, находящихся непосредственно вблизи активных центров адсорбции и на их периферии. Активными центрами здесь являются твердые микрочастицы асфальтенов, окруженные сольватной оболочкой из смолистых веществ. При растворении ингибитора в нефти происходит значительное упрочнение структуры жидкости, которое отслеживается по возрастанию энергии активации как связанной фазы молекул углеводородов, непосредственно контактирующих с сольватной оболочкой, так и фазы более свободных, удаленных от активного центра молекул углеводородов. Такое упрочнение водородных связей углеводородов, с энергетической точки зрения, поднимает высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть, чтобы совершить работу образования критического зародыша новой фазы (парафинов) и обеспечить в дальнейшем самопроизвольный процесс роста дисперсной фазы. Это, в конечном итоге, приводит к торможению процесса роста центров кристаллизации парафинов и образования из них крупных ассоциатов, что ведет к снижению температуры насыщения нефти парафином. Указанная модификация молекулярной структуры



нефти под влиянием ингибитора происходит лишь в том случае, когда энергия активации исходной пробы нефти характеризуется минимальной величиной и находится в интервале 12–16 кДж/моль. Если же  $E_a^n > 20$  кДж/моль, то ингибирование может приводить к обратному отрицательному эффекту, т.е. стимулировать выпадение большего количества твердых парафинов по сравнению с исходной (необработанной) пробой нефти. Малая величина энергии активации, по всей видимости, связана с составом нефти, включающем углеводороды с относительно низким молекулярным весом и слабой активностью центров адсорбции. Отсюда получается, что структурно-энергетический подход к проблеме парафиноотложений, рассмотренный в работе, может существенно увеличить эффективность поиска совместимой пары «нефть–ингибитор».

Таким образом, разработан новый способ определения эффективности действия ингибиторов парафиноотложений, который унифицирует и упрощает подбор нефтей и реагентов для промысловых испытаний, а также увеличивает информативность лабораторных исследований.

### Список литературы

1. Методическое руководство по выявлению залежей нефти, насыщенных парафинами // РД 39-9-478-80.
2. Оленев Л. М. Новые отечественные ингибиторы парафиноотложений / Л. М. Оленев // Обзорная информ. Серия: Техника и технология добычи нефти и обустройство нефтяных месторождений. – М.: ВНИИОЭНГ, 1990. – 51 с.
3. Злобин А. А. Патент РФ № 2238546. Способ определения эффективности действия ингибитора парафиноотложения в нефти. – Бюл. № 29 от 20.10.2004.