

## 25.00.00 – Науки о Земле Earth Science

ВАК 25.00.09, 02.00.13

УДК 622.276.63

### **Анализ растворяющей эффективности различных углеводородных растворителей для разного типа АСПО**

**Исаев А. А.<sup>1</sup>, Тахаутдинов Р. Ш.<sup>2</sup>, Малыхин В. И.<sup>3</sup>,  
Шарифуллин А. А.<sup>4</sup>**

ООО УК «Шешмаойл», г. Альметьевск

*Проведена оценка эффективности углеводородных растворителей АСПО на основе побочных продуктов нефтехимических производств. Определена растворяющая эффективность абсорбента А2, КОРБ, КОРЭ и композиций на их основе. Выявлено, что растворяющая способность нефтяных растворителей по отношению к АСПО повышается по мере роста содержания ароматических углеводородов. Даны рекомендации, позволяющие углеводородному растворителю проникнуть во внутренние слои АСПО через плёнку воды, обволакивающей асфальто-смолистые и парафиновые агломераты.*

**Ключевые слова:** углеводородный растворитель, растворяющая способность, АСПО, побочные продукты нефтехимических производств.

### **Analysis of the solvent capacity of various hydrocarbon solvents for various types of asphaltene, resin and paraffin deposits (ARPD)**

**Isaev A. A., Takhautdinov R. Sh., Malykhin V. I., Sharifullin A. A.**

Sheshmaoil Management Company LLC, Almetyevsk

*The efficiency of hydrocarbon solvents for ARPD on the basis of by-products of petrochemical products is evaluated. The dissolving efficiency of the absorbents A2, Bottom Residue of Benzene Distillation (BRBD) and Bottom Residue of Ethyl Benzene Distillation (BRED) and compositions based on them is defined. It has been found that the solvent capacity of petroleum solvents with respect to ARPD grows as the content of aromatic hydrocarbons increases. Recommendations have been made to enable the hydrocarbon solvent to penetrate the inner layers of ARPD through a water film enveloping asphalt-resin and paraffin agglomerates.*

<sup>1</sup> Исаев Анатолий Андреевич – ведущий инженер отдела инноваций и экспертизы ООО УК «Шешмаойл», isaeff-oil@yandex.ru.

<sup>2</sup> Тахаутдинов Рустем Шафагатович – генеральный директор ООО УК «Шешмаойл».

<sup>3</sup> Малыхин Владимир Иванович – главный специалист по инновационной деятельности ООО УК «Шешмаойл», mvi@shoil.tatais.ru.

<sup>4</sup> Шарифуллин Алмаз Амирзянович – канд. техн. наук, начальник отдела инноваций и экспертизы ООО УК «Шешмаойл», almaz@shoil.tatais.ru.

*Keywords: hydrocarbon solvent, solvent capacity, ARPD, by-products of petrochemical products.*

## **Введение**

В процессе разработки нефтяных месторождений происходит снижение продуктивности добывающих скважин из-за механической, гидродинамической и физико-химической дестабилизации пласта. Эти процессы в наибольшей степени происходят в призабойной зоне, где наблюдаются максимальные колебания давления и температуры при эксплуатации скважин. Фильтрационные характеристики пласта ухудшаются из-за выпадения солей, парафинов и асфальто-смолистых компонентов.

Выпадение асфальто-смолистых компонентов в призабойной зоне пласта является одной из основных причин ухудшения фильтрационных параметров, особенно при эксплуатации близких или даже ниже давления насыщения. Борьба с АСПО предусматривает проведение работ по предупреждению образования отложений и их удалению. Существует несколько наиболее известных и активно применяемых в нефтедобывающей промышленности методов борьбы с АСПО. Но многообразие условий разработки месторождений и различие характеристик добываемой продукции часто требует индивидуального подхода и даже разработки новых технологий.

Одним из вариантов физико-химического воздействия на призабойную зону пласта для интенсификации выработки высоковязких нефтей является закачка в призабойную зону растворителей, способных очистить поровые каналы пласта от асфальто-смолистых и парафиновых отложений (АСПО). Повышение эффективности таких обработок призабойных зон добывающих скважин – одна из важнейших составных частей рациональной разработки месторождений и интенсификации добычи высоковязкой нефти.

Применение растворителей для удаления уже образовавшихся отложений является одним из наиболее известных и распространённых интенсифицирующих методов в технологических процессах добычи, транспорта, хранения и переработки нефти. Однако и здесь проблема подбора растворителя в конкретных условиях весьма далека от своего разрешения. Как правило, подбор растворителей АСПО осуществляется эмпирически. Это связано с недостатком информации об их структуре и свойствах и малой изученностью механизма взаимодействия нефтяных дисперсных систем с растворителями.

## **Объекты и методы исследования**

Объектами исследования являлись различные АСПО и некоторые побочные продукты нефтехимических производств ОАО «Нижнекамскнефтехим»: абсорбент А2, фракция С<sub>9</sub> негидрированная (КОРБ), смола КОРЭ, а также ряд фракций, являющихся побочными продуктами производства диметилдиоксана:

- верх колонны КТ-40А,
- низ колонны КТ-40А,
- куб колонны КТ-160,
- куб колонны №160 ИФ-9,

- резервуар Р-15 (цех 2516),
- резервуар Р-13 (цех 2516).

Абсорбент А2 представляет собой переработанный отход производства бутадиена и изопрена, содержит:

- алканы + нафтены  $C_7-C_{10}$  – 10–15 %
- олефины (непредельные)  $C_6-C_{10}$  – 15–20 %
- ароматические  $C_7-C_9$  – 55–60 %

Также в составе А2 присутствует до 12 % смол, представляющие собой высокомолекулярные ( $C_{10}-C_{20}$ ) гибридные углеводороды.

Фракция  $C_9$  негидрированная представляет собой кубовый остаток ректификации бензола (КОРБ), содержит в основном смесь алкилароматических углеводородов  $C_7-C_{10}$ . Также в составе КОРБ присутствует до 2 % смол, представляющие собой высокомолекулярные ( $C_{10}-C_{20}$ ) алкилароматические углеводороды.

Определение содержания воды проводили по методу Дина и Старка с использованием бензола в качестве растворителя (ГОСТ 2477-65).

Определение содержания механических примесей проводили весовым способом (ГОСТ 6370-83).

Определение относительной плотности нефти и воды проводили пикнометрическим методом при 20°C (ГОСТ 3900-85).

Определение компонентного состава проводили следующим образом: обезвоженные пробы предварительно разгоняли с отбором фракции, выкипающей до 200°C [1]. Выход лёгких фракций рассчитывали по разнице между массой исходной пробы и остатка (мазут) после разгонки. Навеску мазута (не более 10 г) разбавляли 20-кратным по объёму количеством петролейного эфира и тщательно перемешивали. Для полного осаждения асфальтенов раствор оставляли стоять в тёмном месте в течение 24 ч. Осадок асфальтенов отфильтровывали, переносили его в патрон из фильтровальной бумаги и помещали в аппарат Соклета для отмывки асфальтенов от соэкстрагированных масел и смол. Промывку асфальтенов проводили петролейным эфиром до полного исчезновения окраски вытекающего растворителя. Асфальтены, отмывые от окклюдированных компонентов, вымывали из патрона бензолом, растворитель отгоняли и доводили асфальтены до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80°C.

Фильтрат после отмывки асфальтенов от смол и масел присоединяли к основному раствору, полученному при фильтровании асфальтенов, и удаляли основную часть петролейного эфира так, чтобы разбавление деасфальтизата растворителем соответствовало примерно отношению 1:3.

Затем приступали к хроматографическому разделению масел и смол. Для этого в адсорбционную колонку объёмом 100 мл насыпали силикагель марки АСКГ. Силикагель уплотняли постукиванием по колонке деревянной палочкой, а затем пропитывали его петролейным эфиром, взятым в количестве 200–250 мл для снятия теплоты смачивания адсорбента.

После того как растворитель полностью впитается в силикагель, в колонку заливали исследуемый образец деасфальтизата. Скорость ввода продукта

в сорбент не должна превышать 100–120 мл/ч. Это достигается регулированием (с помощью крана) скорости отбора растворителя, которым пропитан силикагель.

К десорбции приступают не менее чем через 16 ч, после того как деасфальтизат полностью впитается в силикагель. Для десорбции масел в колонку через делительную воронку заливают смесь бензола и гексана в объёмном соотношении 15:85 в количестве 750 мл и одновременно снизу колонки начинают отбор элюента со скоростью 175–200 мл/ч.

Смолы элюируются сначала спиртобензольной смесью в количестве 400 мл. Растворители отгоняли от фракций на водяной бане. Для окончательного высушивания масел и смол их переводили в тарированные стаканчики и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 70°C [2].

Содержание асфальтенов, масел и смол ( $X$ ) в мас. % находили по формуле:

$$X = 100 \cdot v/a,$$

где  $v$  – масса асфальтенов, масел или смол, г;  $a$  – навеска мазута, г.

Содержание компонентов от мазута на исходную нефть пересчитывали с учётом доли лёгких фракций.

Для выделения твёрдых парафинов использовали фракцию масел, полученную после хроматографического разделения деасфальтизата. Навеску масляной фракции около 5 г растворяли в 150 мл петролейного эфира, охлаждали до 0°C и приливали 450 мл охлажденного ацетона. Осадок твёрдых парафинов отфильтровывали на бумажном фильтре. Затем осадок вымывали с фильтра петролейным эфиром. Фильтрат упаривали, переносили в тарированный стаканчик и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 70°C. Содержание твёрдых парафинов в нефти рассчитывали по формуле:

$$\Pi = 100 \cdot ab/(cd),$$

где  $a$  – выход фракции масел, полученной после хроматографического разделения деасфальтизата нефти;  $b$  – масса выделенных твёрдых парафинов;  $c$  – навеска фракции масел, взятых для выделения парафинов;  $d$  – навеска исходной нефти (пересчёт исходя из выхода масел).

Определение кинематической вязкости нефтей определяли с помощью вискозиметра капиллярного стеклянного ВПЖ-3. Температуру поддерживали с помощью термостатирующего устройства. Измерение основано на определении времени истечения через капилляр определённого объёма жидкости из измерительного резервуара. Вязкость рассчитывается по формуле:

$$\eta = K \cdot t \cdot d,$$

где  $\eta$  – кинетическая вязкость, мм<sup>2</sup>/с;  $K$  – константа вискозиметра,  $K = 0,01071$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>;  $t$  – время истечения жидкости, с;  $d$  – диаметр капилляра,  $d = 0,43$  мм.

## Оценка эффективности растворителей АСПО на основе побочных продуктов нефтехимических производств

Как известно [3], АСПО представляют собой сложную углеводородную смесь, состоящую из парафинов (20–70 мас. %), асфальто-смолистых веществ (20–40 мас. %), масел, воды и механических примесей (табл. 1).

Таблица 1. Компонентный состав АСПО различных месторождений

Месторождение, № скважины	Содержание, мас. %.				
	парафины	масла + смолы	асфальтены	вода	мех. при- меси
Уральминское, 10037	15,2	15,5	19,0	40	10,3
Уральминское, 10044	24,9	14,5	8,9	50	1,7
Уральминское, 10042	25,7	16,3	8,4	48	1,6
Алексеевское, 259	17,5	71,2	2,7	8,1	0,5
Дачное, 1450	16,5	25,4	0,7	45	12,4
Краснооктябрьское, 9775	18,9	62	6,6	6	6,5
Заречное, 64	15,4	40,3	5,8	38	0,5
Краснооктябрьское, 11863	17,8	63,9	6,8	10,0	1,5

В соответствии с данными таблицы 1, АСПО даже относящиеся к одному месторождению, значительно различаются по составу. В частности, для Уральминского месторождения можно отметить относительно высокое содержание асфальтенов в АСПО скв. 10037, парафинов в АСПО скв. 10044 и 10042.

Все исследователи состава АСПО сталкиваются с несколькими трудностями. При разделении АСПО на компоненты вместе с «истинными» составляющими отложений дифференцированию подвергается нефть, содержащаяся в них. Имея данные по составу конкретной нефти, можно только в первом приближении рассчитать истинный состав соответствующих отложений.

Так, например, из сравнения компонентного состава нефти и АСПО Алексеевского месторождения скв. 259 (табл. 2) следует, что по содержанию основных компонентов они отличаются незначительно. Однако обращает на себя внимание трёхкратное превышение содержания парафинов и меньшее содержание асфальтенов в АСПО по сравнению с нефтью.

Таблица 2. Компонентный состав нефти и АСПО

Объект	Содержание, мас. %.					
	асфальтены	парафины	масла	смолы	вода	мех. примеси
Нефть	5,5	5,3	47,7	25,0	11,0	–
АСПО	2,7	17,5	44,8	26,4	8,1	0,5

Таким образом, основной составляющей АСПО являются все те компоненты, которые входят и в состав нефти (масла, смолы и парафины). Увеличение содержания высокомолекулярных компонентов (парафинов или асфальтенов) приводит к образованию отложений в призабойной зоне и скважинном оборудовании.



Известно, что некоторые высококипящие побочные продукты нефтехимических производств содержат преимущественно ароматические углеводороды и, следовательно, потенциально могут являться эффективными растворителями высокомолекулярных нефтяных компонентов. К числу таких продуктов относятся абсорбент А2, фракция С<sub>9</sub> негидрированная (КОРБ), смола КОРЭ. Замена используемых для удаления АСПО с нефтепромыслового оборудования нефтяных растворителей (ШФЛУ, Нефрас, Миапром и др.) побочными продуктами нефтехимических производств обуславливается открытой проблемой их утилизации и экономией затрат на подобные растворители АСПО. Поэтому в качестве реагентов-растворителей АСПО в первую очередь изучены композиции на основе вышеперечисленных продуктов ОАО «Нижнекамскнефтехим». Растворяющая эффективность оценивалась по разности масс навески АСПО до и после обработки растворителем при 50°С в динамических условиях в течение 20 минут. При таких условиях использование Нефраса 150-330 позволяет добиться полного растворения навески АСПО, поэтому результаты представлены в виде относительной эффективности (табл. 3). В качестве образца АСПО использовалась проба Краснооктябрьского месторождения АО «Шешмаойл», скв. 11863.

Таблица 3. Растворяющая эффективность абсорбента А2, КОРБ, КОРЭ и композиций на их основе

Компоненты	Соотношение	Эффективность отмыва, отн. ед.
абсорбент А2	–	0,74
КОРБ	–	0,88
КОРЭ	–	0,38
КОРЭ + абсорбент А2	50:50	0,69
	60:40	0,63
	70:30	0,52
	80:20	0,41
	90:10	0,40

В целом, абсорбент А2 является более эффективным растворителем АСПО по сравнению с КОРЭ и, соответственно, в композициях на их основе с повышением доли последнего растворяющая эффективность снижается. Однако полное растворение навески АСПО в композициях на основе КОРЭ + абсорбент А2 происходит только через 40–60 минут. При этом указанные химвещества являются существенно более дешёвыми растворителями по сравнению с Нефрасом, что делает их применение предпочтительным. Фракция КОРБ является смесью преимущественно ароматических углеводородов и по эффективности почти одинакова с Нефрасом, поэтому может использоваться в композициях КОРЭ + абсорбент А2 для усиления их растворяющей активности по отношению к АСПО асфальтенового типа. Таким образом, абсорбент А2 обладает повышенной растворяющей и диспергирующей способностью при отмыве АСПО с высокой долей асфальтено-смолистых веществ и тугоплавких парафинов. Добавление КОРБ в состав на основе КОРЭ + абсорбент А2 повышает диспергирующую способность при отмыве АСПО с высокой долей асфальтено-

смолистых веществ, поскольку ускоряет растворение асфальтовых компонентов.

Также в лабораторных условиях были испытаны углеводородные растворители, которые являются многотоннажными побочными продуктами производства диметилдиоксана. Для предварительной оценки возможности использования данных фракций в качестве компонентов растворителей АСПО использовался экспрессный тест, заключающийся в анализе их растворяющей способности по отношению к нефтяным асфальтенам. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Информация о растворяющей способности фракций

Фракция	Цвет	Запах	Растворяющая способность
Верх колонны КТ-40А	тёмный	нет	не растворяет
Низ колонны КТ-40А	светло-жёлтый	нет	не растворяет
Куб колонны КТ-160	тёмный	резкий	растворяет хорошо
Куб колонны №160 ИФ-9	тёмный	резкий	растворяет хорошо
Резервуар Р-15 (цех 2516)	светло-жёлтый	резкий	растворяет хорошо
Резервуар Р-13 (цех 2516)	светло-жёлтый	резкий	растворяет хорошо

Представленные данные свидетельствуют о полном отсутствии растворяющей способности продуктов колонны КТ-40А по отношению к нефтяным асфальтенам. Остальные фракции показывают очень хорошую растворяющую способность, сопоставимую с таковой для КОРБ. Таким образом, все фракции, кроме производных колонны КТ-40А, могут быть использованы для усиления растворяющей способности композиций-растворителей АСПО. Однако существенным негативным фактором их использования является резкий неприятный запах, который свидетельствует о возможном отрицательном влиянии на человеческий организм.

В целом полученные результаты, а также литературные данные (табл. 5) позволяют сделать вывод, что растворяющая способность нефтяных растворителей по отношению к АСПО повышается по мере роста содержания ароматических углеводородов. Так, низкокипящие растворители (газовый бензин и гексановая фракция), практически не содержащие ароматические углеводороды, значительно уступают более высококипящим прямогонным фракциям с массовым содержанием ароматических углеводородов 5–25 %. Наиболее активными являются концентраты ароматических углеводородов  $C_9-C_{10}$ , получаемые каталитическим риформингом бензиновых фракций.

Таблица 5. Растворяющая эффективность углеводородных растворителей АСПО при различных температурах

Наименование растворителя	Химический состав	Растворимость АСПО, г/л при температуре, °С	
		30	70
Газовый бензин	Смесь алканов нормального и изостроения ( $C_5-C_6$ )	13,9	49,5
Гексановая фракция	Смесь алканов нормального и изостроения ( $C_5-C_7$ )	21,3	53,6

Наименование растворителя	Химический состав	Растворимость АСПО, г/л при температуре, °С	
		30	70
Фракция прямогонного бензина 62–85°С	Смесь алканов нормального, изостроения и циклоалканов с небольшим содержанием ароматических углеводородов	69,2	92,7
Нефрас С <sub>3</sub> 70/150	Прямогонная фракция с содержанием ароматических углеводородов не более 5 %	64,0	90,1
Нефрас С <sub>4</sub> 130–350	Прямогонная фракция с содержанием ароматических углеводородов не более 25 %	93,0	120,8
Нефрас С <sub>5</sub> 150–330	Смесь алкановых и ароматических углеводородов С <sub>10</sub> (содержание ароматических 25–50 %)	87,4	114,3
Нефрас А 120/200	Концентрат ароматических углеводородов С <sub>9</sub>	110,0	126,6
Нефрас А 150/330	Концентрат ароматических углеводородов С <sub>10</sub>	102,4	121,2

Таким образом, для успешного удаления АСПО растворитель должен содержать значительное количество ароматических углеводородов, при этом присутствие непредельных олефиновых углеводородов способствует растворению АСПО. Увеличение температуры существенно повышает растворяющую эффективность.

На растворяющую эффективность углеводородных растворителей также влияет состав АСПО. При высоком содержании асфальто-смолистых компонентов в АСПО необходимо использовать растворитель, состоящий преимущественно из ароматических углеводородов, поскольку использование алкановых фракций вызовет повторное выпадение асфальтенов. Вторым по значимости фактором является содержание воды в АСПО, которое может достигать десятков процентов. Плёнка воды, обволакивающая асфальто-смолистые и парафиновые агломераты, не позволяет углеводородному растворителю проникнуть во внутренние слои АСПО. Для эффективного растворения подобных АСПО необходимо в состав углеводородного растворителя вводить полярные компоненты, которые могут растворять воду (различные спирты, кетоны и т. п.) или снижать поверхностное натяжение (большинство ПАВ) и отмывать водную пленку, обеспечивая доступ неполярных растворителей к компонентам АСПО. К таким продуктам, в частности, относятся производные колонны КТ-40А, состав которых представлен в основном диоксановыми спиртами и диолами.

## Вывод

Проведены исследования эффективности некоторых побочных продуктов нефтехимических производств ОАО «Нижнекамскнефтехим» в качестве растворителей АСПО – абсорбент А2, фракция С<sub>9</sub> негидрированная (КОРБ), а также ряд фракций, являющихся побочными продуктами производства диметилдиоксана: верх колонны КТ-40А, низ колонны КТ-40А, куб колонны КТ-160, куб колонны №160 ИФ-9, резервуар Р-15 (цех 2516), резервуар Р-13 (цех



2516). Выявлены наиболее эффективные компоненты и соотношения для создания композиционных растворителей АСПО на основе смолы КОРЭ.

### Список литературы

1. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А. И. Богомоллова, М. Б. Темьянко, П. И. Хотынцевой. Л. : Недра, 1984. 431 с.
2. Большаков Г. Ф. Сераорганические соединения нефти. Новосибирск : Наука, 1986. 243 с.
3. Рахимов М. Н., Галимов Ж. Ф., Белоклокова Т. М. Подбор углеводородных растворителей АСПО // Проблемы нефтегазового комплекса России: Тез. докл. респ. науч.-техн. конф. Уфа : УГНТУ, 1995. С. 204.

### List of reference

1. Bogomolova, A. I., Temyanko, M. B., Khotyntseva, P. I., *Modern methods of oil research*, Leningrad : Nedra, 1984, 431 p.
2. Bolshakov, G. F., *Organic sulfur compounds of oil*, Novosibirsk : Science, 1986, 243 p.
3. Rakhimov, M. N., Galimov, Zh. F., Belokloкова, T. M., "Selection of hydrocarbon solvents for ARPD", *Problems of oil and gas complex in Russia: Abstracts of the Republican scientific-technical conference*, Ufa : USPTU, 1995, p. 204.