

В. Н. Гусаков (к.х.н.)¹, Р. М. Султанова (д.х.н., проф.)¹,
Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.)¹, Д. Е. Новиков (к.х.н., дир.)²

ЦИФРОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ВЫБОРА ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: rimmams@yandex.ru

² ООО «TETRATEC»
420087, г. Казань, ул. Родины, 7; e-mail: tetrattec@tetrattec.ru

V. N. Gusakov¹, R. M. Sultanova¹, Yu. G. Borisova¹, D. E. Novikov²

DIGITAL METHODOLOGY FOR THE SELECTION OF CHEMICAL REAGENTS FOR OILFIELD CHEMISTRY

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: rimmams@yandex.ru

² LLC «TETRATEC»
7, Rodiny Str., 420087, Kazan, Russia; e-mail: tetrattec@tetrattec.ru

Разработана и протестирована в лабораторных и промышленных условиях цифровая технология подбора нефтепромысловых реагентов-аналогов растворителей асфальтеносмолопарафиновых отложений «Флек R016», «Пралт НК-3», «РТС-2» и «РКДмФ-2» и ингибиторов коррозии «Сонкор 9920А» и «Кормастер 1035» для замены базовых реагентов Dewaxol 7604 и «Сонкор 9011М» соответственно, методом регистрации и численного сравнения оцифрованных ИК- и/или КР-спектров. Описан новый метод моющей способности растворителей по отношению к асфальтено-смоло-парафиновым отложениям и определения защитного действия ингибиторов коррозии. Обсуждаются физико-химические методы оценки эффективности реагентов-аналогов на основе корреляции величины сигнала детектора и волнового числа сигналов детекторов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) или поглощения в инфракрасной области (ИК) базового и альтернативных реагентов, характеризующих компонентный состав этих реагентов.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия; нефтепромысловый реагент; спектроскопия комбинационного рассеяния; цифровой идентификатор.

Работа выполнена при поддержке государственной программы Минобрнауки России по научной деятельности, номер для публикаций FEUR-2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики»

A digital technology for the selection of oilfield reagents-analogues of asphaltene-resin-paraffin deposits solvents «Fleck R016», «Pralt NK-3», «RTS-2» and «RKDMF-2» and corrosion inhibitors «Soncor 9920A» and «Cormaster 1035» was developed and tested in laboratory and field conditions to replace the basic reagents Dewaxol 7604 and «Soncor 9011M», respectively, by the method of registration and numerical comparison of digitized IR and/or Raman spectra. A new method of detergent ability of solvents in relation to asphaltene-resin-paraffin deposits and determination of the protective effect of corrosion inhibitors is described. Physicochemical methods for assessing the effectiveness of analogue reagents based on the correlation of the detector signal value and the wave number of detector signals in Raman spectra (Raman) or absorption in the infrared (IR) region of basic and alternative reagents characterizing the component composition of these reagents are discussed.

Key words: digital identifier; infrared spectroscopy; oilfield reagent; Raman spectroscopy.

The work was financially supported by the state task of the Russian state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity (number for publications FEUR-2022-0007 «Petrochemical reagents, oils and materials for thermal power industry»

Дата поступления 15.08.23

Известно, что для удаления асфальтосмоло-парафиновых отложений (АСПО) с поверхности нефтепромыслового оборудования, а также в качестве ингибиторов коррозии, деэмульгаторов, бактерицидов применяются как индивидуальные углеводородные растворители, так и композиции на их основе^{1–5}. Данный физико-химический метод на сегодня является наиболее известным и распространенным способом борьбы с АСПО, коррозией в технологических процессах добычи, транспорта, хранения и переработки нефти. Несмотря на то, что разработке методологических основ направленного подбора растворителей для эффективного удаления АСПО посвящено значительное количество работ, проблема целенаправленного подбора оптимального состава растворителя для конкретных условий эксплуатации скважины или промыслового объекта остается актуальной задачей.

Эффективность действия ингибиторов, применяемых для предотвращения образования АСПО, оценивается по различным методикам^{6–8}. Так, известен способ, использующий уравнение Аррениуса, основным параметром которого является энергия активации, определяющая среднее время жизни углеводородов нефти. Определение величины рассматриваемого параметра позволяет выявить слабые водородные связи углеводородов и наличие ориентационных и дисперсионных сил. В целом параметр характеризует энергию разрыва слабых водородных связей и представляет собой функцию структурных молекулярных параметров, на которую не влияют условия проведения эксперимента, температура⁹. Известен метод «холодного стержня», применяемый для тестирования ингибиторов АСПО¹⁰. Подбор реагентов для промышленного применения осуществляется тремя способами: путем лабораторных исследований^{11, 12}, путем опытно-промышленных испытаний¹³ или их комбинации¹⁴.

В настоящей работе для успешной замены зарубежных композиций и материалов, поиска новых реагентов мы использовали цифровую оценку КР- и ИК-спектров стандартных композиций и составов, которые имеют высокие перспективы практического использования. Данный подход позволяет избежать трудоемких, длительных опытно-промышленных и лабораторных исследований и значительно расширить число исследуемых продуктов.

Методика эксперимента

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на спектрометре ОРТЕС-785L Ram (АО «ОПТЕК»). Длина волны лазера воз-

буждения 785 нм, мощность лазера 135 мВт (30% от максимального), время накопления сигнала 40–3920 мс. Итоговый спектр реагента фиксировался по результатам регистрации и усреднения 10 единичных спектров. Для регистрации ИК-спектров использовали оборудование марки «Cary 630 FTIR» с Фурье преобразователем («Agilent Technologies»). Спектральный диапазон 450–4000 см^{–1}, спектральное разрешение 4 см^{–1}.

Товарные нефтепромысловые реагенты отобраны из тарных упаковок производителей.

В качестве замены базовому растворителю выбирался один или несколько альтернативных реагентов с наибольшей количественной степенью схожести их спектров. Степень схожести количественно оценивалась по одному из известных математических алгоритмов обработки корреляций.

В качестве параметров для построения корреляции использовали величины сигнала детектора и волновое число сигналов детекторов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) или поглощения в инфракрасной области (ИК) базового и альтернативных реагентов.

Оцифрованные спектры альтернативных реагентов использовали для количественного выбора одного или нескольких из них: выбирали реагенты с наибольшей количественной степенью схожести их оцифрованных спектров со спектром базового реагента по одному из известных математических алгоритмов¹⁵, с помощью коэффициента линейной корреляции Пирсона (R) по формуле (1):

$$R = \frac{\sum [(SB_v - SB) \cdot (SA_v - SA)]}{\sqrt{[\sum (SB_v - SB)^2] \cdot [\sum (SA_v - SA)^2]}}, \quad (1)$$

где SB – среднее значение сигнала детектора по выборке SB_v ;

SA – среднее значение сигнала детектора по выборке SA_v .

По формуле (1) рассчитывали коэффициенты линейной корреляции Пирсона (R) сигналов детектора при одинаковом волновом числе в спектрах (v) для каждой пары одного из альтернативных реагентов (SA_v) и базового реагента (SB_v). Расчет повторяли для всех альтернативных реагентов, обеспечивая максимальную выборку и охват всех доступных торговых марок.

Для замены базового выбирали альтернативные реагенты с наибольшим значением коэффициента линейной корреляции Пирсона не менее 0.7.

Результаты и обсуждение

Лабораторные исследования и промышленные испытания проводились на объектах добычи неф-

тедобывающего предприятия в регионе Урало-Поволжья на нескольких классах нефтепромысловых химических реагентов: растворителях и ингибиторах асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО), ингибиторах коррозии и солеотложений, деэмульгаторах, поглотителях сероводорода, бактерицидах. В апробации технологии внутри одного класса были задействованы реагенты, прошедшие успешные промысловые испытания и допущенные к промышленному применению на одном объекте, имеющие подтвержденный нормативный уровень эффективности.

В качестве растворителей АСПО были использованы растворители «Флек Р016», «Пралът НК-3», «РТС-2», «РКДмФ-2», в качестве базового реагента – Dewaxol 7604 (растворитель АСПО, предназначен для промывок нефтепроводов, скважинного и нефтепромыслового оборудования от отложений АСПО).

Эффективность цифровой оценки спектров КР и ИК-спектров стандартных композиций и составов подтверждена результатами, полученными при лабораторных исследованиях моющей способности растворителей по отношению к АСПО (табл. 1) и определении защитного действия ингибиторов коррозии (табл. 2).

Согласно полученным результатам, альтернативный растворитель АСПО марки «Флек Р016» с наиболее высоким значением коэффициента корреляции Пирсона ($R = 0.943$) КР-спектра к спектру базового реагента «Dewaxol 7604» (рис. 1) показал наиболее близкое значение моющей способности и удельной емкости по АСПО (табл. 1).

Лабораторные тесты показали, что при необходимости расширения конкурентной среды с сохранением эффективности технологий добычи в качестве реагента-аналога базовому реагенту мар-

ки «Dewaxol 7604» целесообразно выбрать растворитель «Флек-016».

Таблица 1

Результаты испытаний технологии на растворителях АСПО

Марка растворителя	Показатель эффективности растворителя АСПО		Коэффициент корреляции Пирсона
	Моющая способность, %	Удельная емкость по АСПО, кг/м ³	
Dewaxol 7604*	99.3±15.9	86	1.000
Флек Р016	95.6±15.3	73	0.943
Пралът НК-3	57.1±9.1	51	0.802
РТС-2	27.4±4.4	27	0.547
РКДмФ-2	2.6±0.4	3	0.038

*Dewaxol 7604 – базовый реагент растворитель АСПО

Наряду с КР-спектроскопией, использование спектроскопии ИК-диапазона расширяет область применимости технологии в том числе на реагенты с флуоресцирующими компонентами и на реагенты с компонентами, не имеющими полос испускания в спектрах комбинационного рассеяния.

Альтернативные ингибиторы коррозии марок «Сонкор 9920А» и «Кормастер 1035» имеют практически равные защитные действия между собой и с базовым ингибитором «Сонкор 9011М».

Коэффициент корреляции ИК-спектров альтернативных реагентов и базового реагента (рис. 2) также практически равны и составляют 0.980 и 0.981 (табл. 2).

Лабораторные тесты и цифровая технология показали, что сохранение достигнутой эффективности ингибирования коррозии на базовом реагенте «Сонкор 9011М» возможно обеспечить при использовании реагентов-аналогов марок «Сонкор 9920А» и «Кормастер 1035».

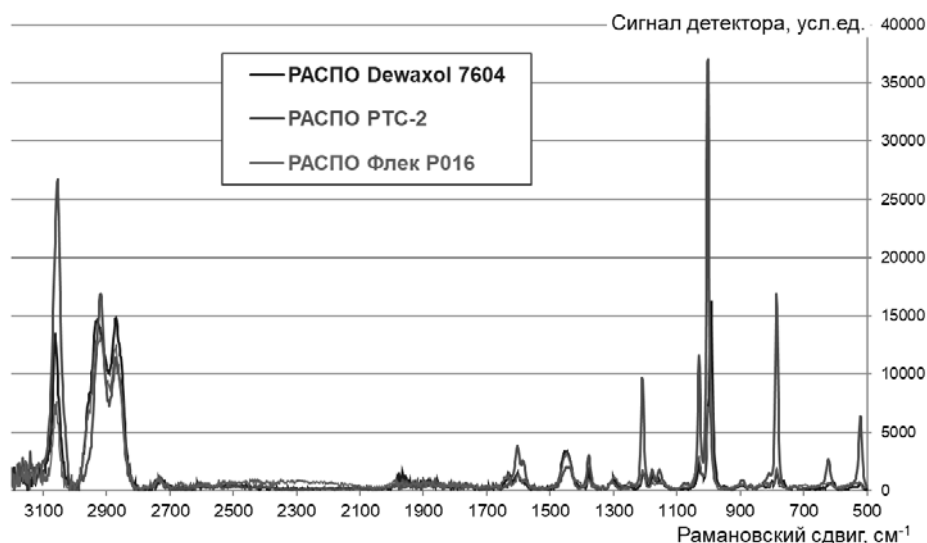


Рис. 1. КР-спектры растворителей АСПО

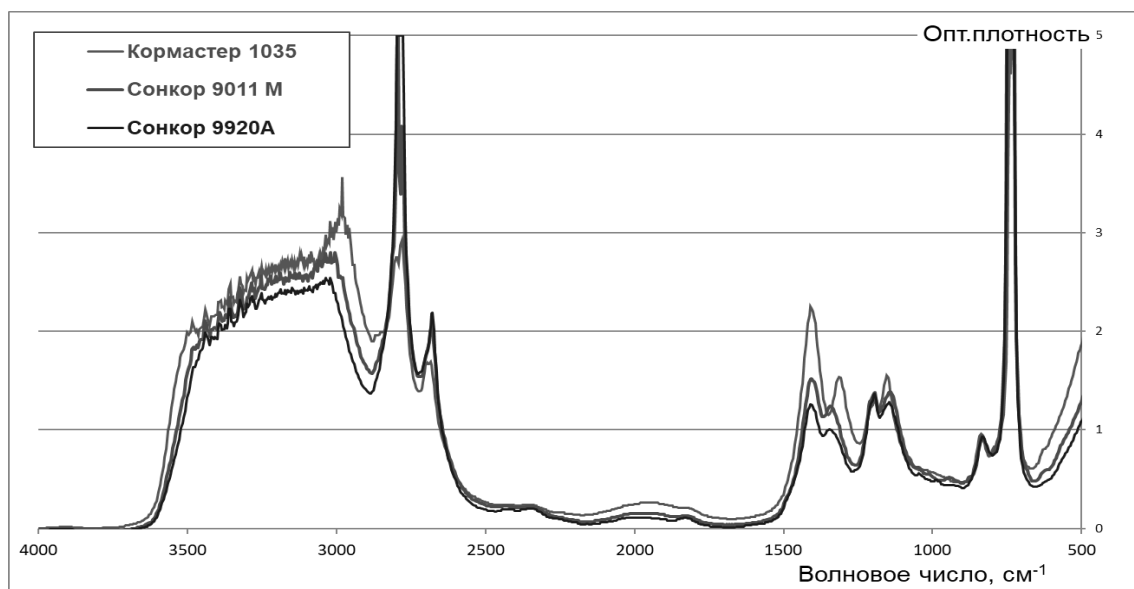


Рис. 2. ИК-спектры ингибиторов коррозии

Таблица 2
Результаты лабораторных испытаний
ингибиторов коррозии¹⁶

Марка ингибитора	Защитное действие при дозировке 20 г/т, %		Коэффициент корреляции Пирсона
	Модельный раствор	Система «Нефть-Вода»	
Сонкор 9011М*	96.1±0.4	97.4±0.4	1.000
Сонкор 9920А	96.1±0.4	95.4±0.6	0.980
Кормастер 1035	95.7±0.25	94.2±0.4	0.981

*Сонкор 9011М – базовый реагент ингибитор коррозии

Таким образом, предлагаемая методология является перспективной для создания электронной базы цифровых идентификаторов объектив-

ного контроля постоянства состава на всех стадиях жизненного цикла нефтепромысловых реагентов «выходной контроль» – «сертификация» – «лабораторные исследования» – «промысловые испытания».

Цифровые идентификаторы реагентов позволяют оперативно, количественно и объективно оценить постоянство состава и свойств нефтепромысловых реагентов при изменении эффективности процессов добычи, перекачки, подготовки нефти или газа за пределами гарантийного срока хранения опытной партии.

Создание цифровых технологий актуально для контроля качества реагентов на автономных и шельфовых месторождениях в условиях отсутствия или удаленности химической лаборатории.

Литература

1. Tanirbergenova S., Ongarbayev Y.B., Tileuberdi Y., Zhambolova A., Kanzharkhan E., Mansurov Z. Selection of Solvents for the Removal of Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits // *Processes*. – 2022. – V.10, №7. – Art.no.1262.
2. Рогачев М.К., Хайбуллина К.Ш. Разработка химического состава для удаления асфальтосмолапарафиновых отложений в нефтяных скважинах // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2016. – №2 (44). – С.99-102.
3. Гусаков В.Н., Катермин А.В., Палагута А.А., Михайлова Л.Р., Еникеев Р.М. Разработка технологии инструментального контроля качества нефтепромысловых химических реагентов в ПАО АНК «Башнефть» // *Нефтяное хозяйство*. – 2021. – №9. – С.96-99.
4. Волошин А. И., Гусаков В. Н., Фахреева А. В., Докичев В. А. Ингибиторы для предотвращения солеотложений в нефтедобыче // *Нефтепромысловое дело*. – 2018. – №11. – С.60-72.

References

1. Tanirbergenova S., Ongarbayev Y.B., Tileuberdi Y., Zhambolova A., Kanzharkhan E., Mansurov Z. [Selection of Solvents for the Removal of Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits]. *Processes*, 2022, vol.10, no.7, art.no.1262.
2. Rogachev M. K., Khaibullina K. Sh. *Razrabotka khimicheskogo sostava dlya udaleniya asfal'tosmoloparafino-vykh otlozheniy v neftyanykh skvazhinakh* [Development of a chemical composition for removing asphalt, resin and paraffin deposits in oil wells]. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Scientific Research Journal], 2016, no.2(44), pp.99-102.
3. Gusakov V.N., Katermin A.V., Palaguta A.A., Mikhaylova L.R., Enikeev R.M. *Razrabotka tekhnologii instrumental'nogo kontrolya kachestva neftepromyslovykh khimicheskikh reagentov v PAO ANK «Bashneft»* [Development of technology for instrumental quality control of oilfield chemical reagents at PJSC JSOC Bashneft]. *Neftyanoe hozyaystvo* [Oil Industry], 2021, no.9, pp.96-99.
4. Voloshin A. I., Gusakov V. N., Fahreeva A. V., Dokichev V. A. *Ingibitory dlya predotvrashcheniya soleetlozheniy v nefte-dobyche* [Inhibitors to prevent

5. Khaibullina K.Sh., Korobov G.Yu., Lekomtsev A.V. Development of an asphalt-resin-paraffin deposits inhibitor and substantiation of the technological parameters of its injection into the bottom-hole formation zone // *Periodico Tche Quimica*. – 2020. – V.17, №34. – Pp.769-781.
6. Патент №2238546 РФ. Способ определения эффективности действия ингибитора парафиноотложения в нефти /А. А. Злобин // Б.И. – 2004. – №29.
7. Злобин А. А., Юшков И. Р. К вопросу о механизме действия ингибиторов для защиты от АСПО // *Вестник Пермского университета*. – 2011. – Вып. 3(12). – С.78-83.
8. Ибрагимов Н.Г., Тронов В.П., Гуськова И.А. Теория и практика методов борьбы с органическими отложениями на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: Нефтяное хозяйство, 2010. 238 с.
9. Лялин С. В., Собянин В. Д., Кречетов А. М. Использование твердых ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений // *Нефтяное хозяйство*. – 2001. – №2. – С.77-78.
10. Шадрин П.Н., Фархутдинова Л.И., Волошин А.И., Ленченкова Л.Е. Методические аспекты обеспечения фазовой стабильности нефтепромысловых флюидов при добыче, транспортировке и подготовке нефти // *Нефтегазовое дело*. – 2015. – №6. – С.218-233.
11. Патент №2698345 РФ. Способ увеличения нефтеотдачи / Троицкий В.М., Рассохин С.Г., Соколов А.Ф., Ваньков В.П., Мизин А.В., Алеманов А.Е., Монахова О.М. // Б.И. – 2019. – №24.
12. Патент №2687717 РФ. Метод оценки влияния химических реагентов на реологические свойства нефти / Гуськова И.А., Гумерова Д.М., Зимин В.Д. // Б.И. – 2019. – №21.
13. Ткачева Т. А., Огурцов Н. Н., Щепин А. С., Журавлева Д. В. Испытания эффективности нейтрализаторов серосодержащих соединений в нефтях. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2018. – Т.8, №3. – С.86-92.
14. Положение ПАО НК «Роснефть» №П1 01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании», версия 2.00. – 2019.
15. Полякова В. В., Шаброва Н. В. Основы теории статистики. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 148 с.
16. Сивоконь И. С., Андреев Н. Н. Эффективность промышленно применяемых ингибиторов коррозии в Западно-Сибирском регионе и результаты лабораторного тестирования. *Коррозия // Территория Нефтегаз*. – 2013. – №3(26). – С.14-17.
- scale deposits in oil production]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield Business], 2018, no.11, pp.60-72.
5. Khaibullina K.Sh., Korobov G.Yu., Lekomtsev A.V. [Development of an asphalt-resin-paraffin deposits inhibitor and substantiation of the technological parameters of its injection into the bottom-hole formation zone]. *Periodico Tche Quimica*, 2020, vol.17, no.34, pp.769-781.
6. Zlobin A. A. *Sposob opredeleniya effektivnosti deystviya ingibitora parafinootlozheniya v nefti* [Method for determining the effectiveness of a paraffin deposition inhibitor in oil]. Patent RF no.2238546, 2004.
7. Zlobin A. A., Yushkov I. R. *K voprosu o mekhanizme deystviya ingibitorov dly zashchity ot ASPO* [On the question of the mechanism of action of inhibitors for protection against ARPD]. *Vestnik Permskogo universiteta* [Bulletin of Perm University], 2011, is.3(12), pp.78-83.
8. Ibragimov N.G., Tronov V.P., Gus'kova I.A. *Teoriya i praktika metodov bor'by s organicheskimi otlozheniyami na pozdneye stadii razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy* [Theory and practice of methods for combating organic deposits at the late stage of oil field development]. Moscow, Neftyanoye khozyaystvo Publ., 2010, 238 p.
9. Lyalin S. V., Sobyenin V. D., Krechetov A. M. *Ispol'zovaniye tverdykh ingibitorov asfal'tosmoloparafinovyykh otlozheniy* [The use of solid inhibitors of asphalt, resin and paraffin deposits]. *Neftyanoye khozyaystvo* [Oil industry], 2001, no.2, pp.77-78.
10. Shadrina P.N., Farkhutdinova L.I., Voloshin A.I., Lenchenkova L.E. *Metodicheskie aspekty obespecheniya fazovoy stabil'nosti neftepromyslovyykh fluydov pri dobyche, transportirovke i podgotovke nefti* [Methodological aspects of ensuring the phase stability of oilfield fluids during oil production, transportation and treatment]. *Neftegazovoye delo* [Oil and Gas Business], 2015, no.6, pp.218-233.
11. Troitskiy V.M., Rassokhin S.G., Sokolov A.F., Van'kov V.P., Mizin A.V., Alemanov A.Ye., Monakhova O.M. *Sposob uvelicheniya nefteotdachi* [Method for increasing oil recovery]. Patent RF no.2698345 RF, 2019.
12. Gus'kova I.A., Gumerova D.M., Zimin V.D. *Metod otsenki vliyaniya khimicheskikh reagentov na reologicheskiye svoystva nefti* [Method for assessing the influence of chemical reagents on the rheological properties of oil]. Patent RF no.2687717, 2019.
13. Tkacheva T. A., Ogurtsov N. N., Shchepin A. S., Zhuravleva D. V. *Ispytaniya effektivnosti neytralizatorov sersoderzhashchikh soyedineniy v neftyakh* [Testing the effectiveness of neutralizers of sulfur-containing compounds in oils]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [News of universities. Applied chemistry and biotechnology], 2018, vol.8, no.3, pp.86-92.
14. Polozheniye PAO NK «Rosneft» no.P1 01.05 R-0339 «Primeneniye khimicheskikh reagentov na ob'yektakh dobychi uglevodorodnogo syr'ya Kompanii» [Regulations of PJSC NK «Rosneft» no.P1 01.05 R-0339 «Use of chemical reagents at the Company's hydrocarbon production facilities»]. Version 2.00, 2019.
15. Polyakova V. V., Shabrova N. V. *Osnovy teorii statistiki* [Fundamentals of the theory of statistics]. Ekaterinburg, Ural State University Publ., 2015, 148 p.
16. Sivokon' I. S., Andreyev N. N. *Effektivnost' promyshlenno primenyayemykh ingibitorov korrozii v Zapadno-Sibirskom regione i rezul'taty laboratornogo testirovaniya. Korroziya* [Efficiency of industrially used corrosion inhibitors in the West Siberian region and laboratory testing results. Corrosion]. *Territoriya Neftegaz* [Neftegaz Territory], 2013, no.3 (26), pp.14-17.