

УДК 544.422: 544.461

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (АСПО) В АЛИФАТИКО-АРОМАТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Иванова И.К.¹, Рыкунов А.А.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
677891, г.Якутск, ул. Октябрьская 1*

¹ *e-mail: iva-izabella@yandex.ru*

Аннотация. *Исследован процесс растворения АСПО парафинистого типа в гексан-бензольной смеси (ГБС) в интервале температур 10-60 °С. Кинетическое описание процесса выполнено при помощи уравнения Ерофеева-Колмогорова. Рассчитаны кинетические параметры: константы скоростей, энергия активации и порядок реакций растворения АСПО в бинарном растворителе. Показана возможность использования кинетических параметров для оценки эффективности композиционных растворителей для удаления отложений.*

Ключевые слова: *асфальтосмолопарафиновые отложения, парафиновый тип, алифатико-ароматический растворитель, порядок реакции, константа скорости*

Введение

Как в России, так и за рубежом, добыча нефти на многих месторождениях осложняется образованием АСПО на поверхности нефтепромыслового оборудования и призабойной зоне скважин. Это приводит к уменьшению притока жидкости к забою и повышению гидравлических сопротивлений скважин, что снижает их продуктивность. Применение растворителей для удаления АСПО является одним из основных методов борьбы с подобными осложнениями. В качестве таких растворителей обычно используют продукты нефтеперерабатывающего и нефтехимического производства, например, гексановую, бутилбензольную и ксилольную фракции, осветительный керосин и др. [1]. В основном эти продукты содержат УВ гомологического ряда метана и бензола.

На Иреляхском месторождении РС(Я) для очистки нефтепромыслового оборудования от АСПО используют газовый конденсат [2], который добывается там же. Несмотря на то, что каждый год для ликвидации последствий образования АСПО затрачивается около 300 м³ конденсата, полностью очистить оборудование от органических отложений не удается. Следовательно, для эффективного удаления АСПО на этом месторождении надо использовать композиционные составы, состоящие из алифатических и ароматических компонентов. Следует отметить, что данная нефтяная залежь расположена в зоне сплошного распространения многолетнемерзлых пород, поэтому пластовые температуры не превышают 10-16 °С, тогда как мировые среднестатистические составляют 40-70 °С. Перечис-

ленные факторы приводят к постановке задачи для оценки эффективности алифатико-ароматических растворителей для удаления АСПО при низких температурах. Несмотря на то, что разработке методологических основ направленного подбора растворителей для эффективного удаления АСПО посвящено значительное количество работ [1, 3-12], и оценка эффективности растворителей определяется при помощи достоверных методик [1], зачастую, результаты, полученные при помощи этих методик, не совпадают с результатами нефтепромысловых испытаний. Это можно объяснить тем, что по существующим технологиям выбора растворителя не учитываются кинетические аспекты процесса растворения. Кинетические исследования позволяют понять механизм растворения, т.е. выяснить из каких простых стадий состоит этот процесс и каким образом эти стадии могут быть взаимосвязаны друг с другом, это позволит направлять процесс по определенному пути и таким образом его оптимизировать.

В данной работе предпринята попытка установить основные кинетические закономерности растворения АСПО в модельном алифатико-ароматическом растворителе для оценки возможности его применения при удалении отложений.

Экспериментальная часть

При погружении АСПО в углеводородный растворитель вероятность проникновения молекул растворителя вглубь АСПО мала. Поэтому процесс растворения компонентов АСПО происходит, главным образом, на границе раздела фаз АСПО - растворитель. Следовательно, общая скорость растворения АСПО, как вида гетерогенных реакций, складывается из скоростей двух последовательных микростадий: I) физико-химического взаимодействия компонентов АСПО с растворителем и II) диффузии продуктов с поверхности отложений в раствор [13, 14]. Значит, скорость растворения АСПО формируется как следствие соотношения скоростей данных микростадий и ограничивается скоростью наиболее медленно протекающей, которая и определяет кинетический или диффузионный режим (область) процесса растворения. Однако, строгая граница между этими областями отсутствует, они перекрываются так называемой переходной областью, в которой скорости этих стадий сопоставимы.

В экспериментах использовали АСПО парафинистого типа (тип П₃) [2], образующиеся на поверхностях насосно-компрессорных труб при добыче нефти на Иреяхском ГНМ РС(Я).

Исследование кинетики растворения АСПО проводилось гравиметрически при температурах 10; 25; 40; 60 °С. В качестве растворителя АСПО использовалась композиционная смесь, состоящая из гексана и бензола (ГБС) в соотношении 1:1.

Статистический расчет параметров кинетических моделей, выраженных в линейном виде, осуществлялся методом наименьших квадратов с использованием t -распределения при доверительной вероятности 0,95.

Степень растворения рассчитывали как отношение растворившегося АСПО к его взятой общей массе в образце. На рис. 1 в координатах степень растворения (α) - время (τ) представлены полученные кинетические кривые растворения АСПО в ГЭС при различных температурах. Анализ формы полученных кривых показал, что растворение АСПО в исследуемом растворителе относится к классу реакций с максимальной начальной скоростью. Это можно объяснить достаточно высокой химической активностью растворителя. Однако, с повышением степени растворения скорость реакции плавно снижается.

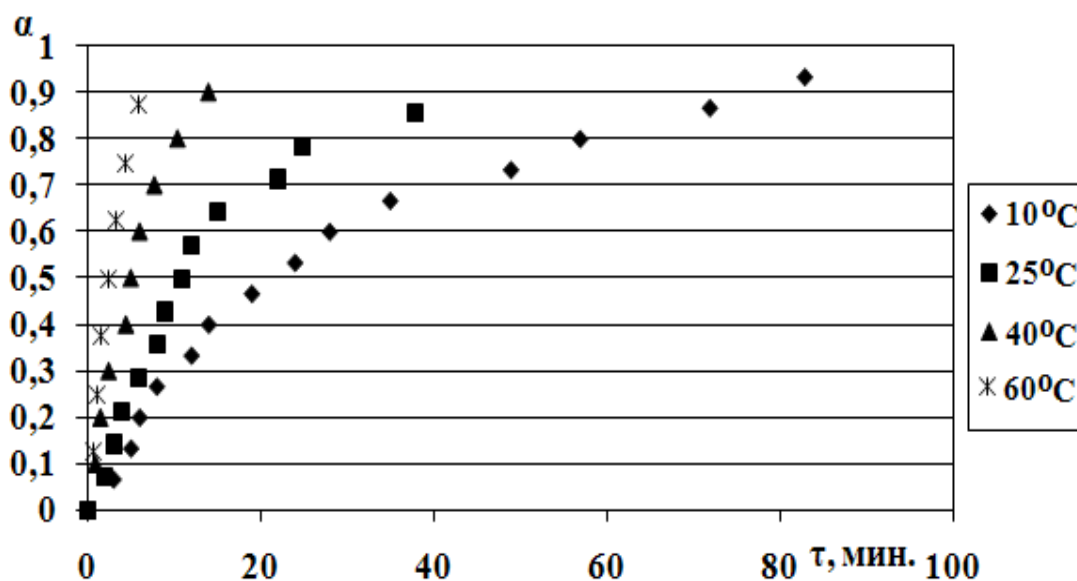


Рис. 1 Кинетические кривые растворения АСПО в ГЭС при различных температурах

Подобные реакции хорошо описываются известным уравнением Ерофеева-Колмогорова [15]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где α – степень растворения АСПО; k – постоянная, определяющая константу скорости реакции; n – постоянная, определяющая характер процесса: при $n < 1$ – диффузионный процесс; $n > 1$ – кинетический процесс; $n = 1$ – реакция первого порядка, скорость химической реакции сопоставима со скоростью диффузии.

Константы скорости реакции находили по формуле Саковича (табл. 2):

$$K = nk^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Определенные по уравнению (1) кинетические параметры процесса растворения АСПО в ГЭС и величины достоверности аппроксимации приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы процесса растворения АСПО и величины достоверности аппроксимации (r^2)

Модель системы:		n	$k, \text{мин}^{-1}$	r^2
Образец	$t, ^\circ\text{C}$			
АСПО + ГБС 1 : 1	10	$1,00 \pm 0,07$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	0,981
	25	$1,05 \pm 0,13$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	0,975
	40	$1,04 \pm 0,11$	$1,36 \cdot 10^{-1}$	0,982
	60	$1,13 \pm 0,16$	$2,63 \cdot 10^{-1}$	0,993

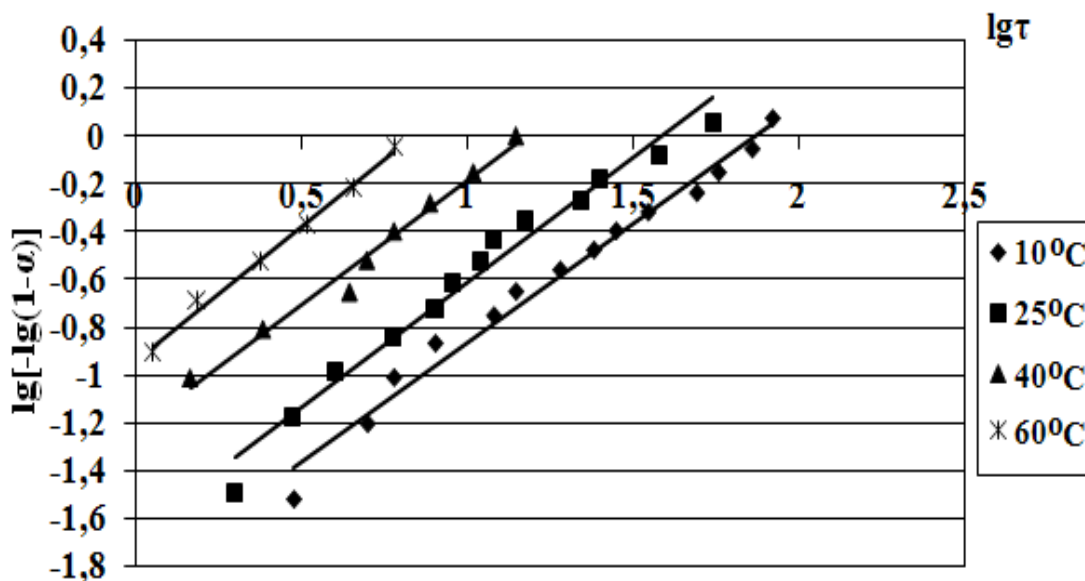


Рис. 2. Кинетические кривые растворения АСПО в ГБС при различных температурах

Данные, представленные на рис. 2 и полученные значения величин достоверности аппроксимации демонстрируют справедливость решения о выборе уравнения, т.к. экспериментальные кривые спрямляются в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$ в широком диапазоне времени.

Параметр n , определенный как тангенс угла наклона линий тренда, позволяет установить порядок реакции и лимитирующую стадию растворения АСПО в ГБС. Так, полученные значения n (табл.1) свидетельствуют о том, что процесс растворения АСПО парафинистого типа в данном бинарном растворителе является реакцией первого порядка, т.е. скорость физико-химического взаимодействия компонентов АСПО с ГБС соизмерима со скоростью их диффузии с поверхности АСПО в раствор. Мы считаем, что порядок реакции является основным критерием при выборе растворителя для удаления отложений. Причем, максимальный эффект от использования растворителя будет в том случае, если реакция растворения имеет первый порядок, когда скорость растворения АСПО не ограничивается ни скоростью химической реакции на поверхности раздела фаз, ни диффузией. В случае ГБС, это условие соблюдается при всех из исследованных температур.

Для характеристики скорости реакций первого порядка наряду с константой скорости пользуются величиной, которая называется периодом полупревращения. Эта величина не зависит от начальной концентрации исходного вещества и описывается формулой [15]:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad (3)$$

Формула (3) дает возможность подсчитать время, за которое растворится половина количества АСПО в ГБС. В табл. 2 отражены константы скоростей, найденные по формуле (2), значения $\tau_{1/2}$, и эффективная энергия активации разрушения АСПО в бинарном растворителе.

Таблица 2. Константы скоростей, $\tau_{1/2}$ и энергия активации растворения АСПО в ГБС

$t, ^\circ\text{C}$	$K, \text{мин}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{мин}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
10	$3,10 \cdot 10^{-2}$	22,36	39,44±7,12
25	$6,10 \cdot 10^{-2}$	11,36	
40	$1,53 \cdot 10^{-1}$	4,53	
60	$3,47 \cdot 10^{-1}$	2,00	

Видно, что константа скорости реакции растворения АСПО в ГБС при повышении температуры возрастает, но незначительно, в пределах одного порядка реакции. Небольшое значение эффективной энергии активации процесса растворения свидетельствует о легком разрушении АСПО в растворителе. Невысокое значение $\tau_{1/2}$ уже при 10 °С также указывает на возможность эффективного применения алифатико-ароматических растворителей для удаления АСПО при низких температурах.

Установлено, что рассчитанные константы скоростей выявили линейную зависимость в координатах $1/T$ от $\lg K$ (коэффициент корреляции 0,994) (рис. 3), т.е. процесс растворения АСПО в ГБС подчиняется уравнению Аррениуса. Следовательно, зависимость константы скорости растворения от температуры будет иметь вид:

$$\ln K = \frac{A}{T} + B, \quad (4)$$

где A и B – индивидуальные постоянные характерные для данной реакции.

Таким образом, искомая зависимость выражается как:

$$\ln K = \frac{-4552,38}{T} + 12,61. \quad (5)$$

Полученное уравнение (5) можно будет применять для расчета констант скоростей растворения АСПО в ГБС при различных температурах.

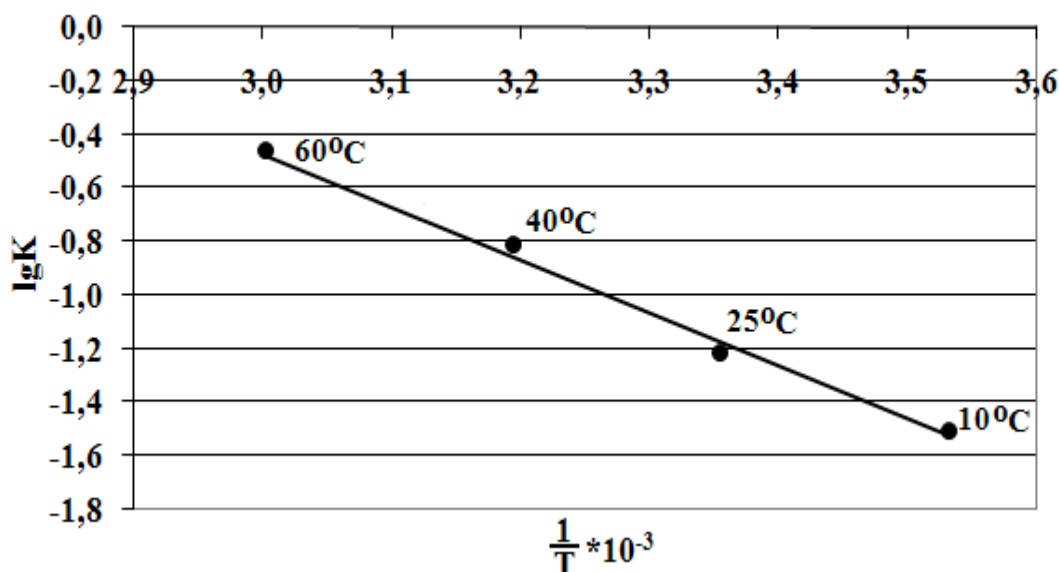


Рис. 3. Зависимость констант скорости реакции растворения АСПО в ГЭС от обратной температуры в координатах Аррениуса

Таким образом, кинетические исследования модельных реакций растворения АСПО в бинарном растворителе при разных температурах, показали, что применение композиционных растворителей для удаления отложений на нефтяных залежах Непско-Ботуобинской антеклизы, расположенных в зоне сплошного распространения многолетнемерзлых пород, будет эффективным, т.к. процесс растворения АСПО парафинистого типа в алифатико-ароматическом растворителе при низких температурах имеет первый порядок, небольшое значение $\tau_{1/2}$ и характеризуется низкой эффективной энергией активации. Использование же горячего растворителя не рекомендуется, поскольку в зоне многолетнемерзлых пород такие обработки приводят к перекристаллизации парафина и как следствие к образованию еще более труднорастворимых отложений, так называемых «глухих пробок», удаление которых представляет гораздо сложную задачу.

Выводы

1. Впервые показано, что уравнение Ерофеева-Колмогорова достаточно удовлетворительно описывает кинетику процесса растворения тяжелых отложений нефти.
2. Установлено, что процесс растворения АСПО тип П₃ в гексан-безольной смеси (1:1) подчиняется уравнению Аррениуса и протекает как реакция первого порядка.
3. Показано, что опираясь на результаты кинетических исследований, можно провести направленный выбор и оценку эффективности растворителей для удаления отложений.

Литература

1. Каменщиков Ф.А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2008. – 384 с.
2. Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Изучение эффективности применения газового конденсата для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений на Иреляхском ГНМ РС(Я) // Нефтегазовое дело, 2009. – Т.7. – №1. – С. 141-144.
URL: <http://www.ngdelo.ru/2009/1/141-144.pdf> (дата обращения 11.11.2010).
3. Рогачев М.К., Доломатов М.Ю.. Термодинамические адгезионные модели взаимодействия малорастворимых твердых веществ с неионогенными растворителями и физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальтосмолопарафиновых веществ // Башкирский химический журнал, 2002. – Т.9. - №1. – С.16-22.
4. Варфоломеев Д.Ф., Доломатов М.Ю., Хайрудинов И.Р., Унгер Ф.Г. К вопросу о донорно-акцепторных взаимодействиях при растворении асфальтенов // Достижения в исследовании высокомолекулярных соединений нефти: Тез.докл. Всес. совещания. – Томск, ТФ СО АН СССР, 1985. – С.11.
5. Глущенко В.Н., Юрпалов И.А. Параметр Гильдебранта в научно-обоснованном подборе углеводородных растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. – 2007. - №9. – С.130-132.
6. Доломатов М.Ю. Потенциал ионизации как критерий глубины процесса деасфальтизации // Тез. докл. научно-техн. конф. Молодежь – науке, производству. – Уфа: УНИ, 1988. –С.81.
7. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие. – Л.: Химия, 1986. – 208 с.
8. Мазепа Б.А. Борьба с парафиновыми отложениями при добыче нефти за рубежом. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 92 с.
9. Доломатов. М.Ю, Телин А.Г, Хисамутдинов Н.И, Исмагилов Т.А. Новый подход к направленному подбору растворителей асфальтосмолистых веществ // Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1995. - №8-10. – С. 63-67.
10. Строганов В.М., Турукалов М.Б. Экспресс-методика подбора эффективных углеводородных растворителей асфальтено-смоло-парафиновых отложений // Интервал. – 2007. - №8. – С.44-48.
11. Эффективность применения растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений в добыче нефти / Головки С.Н., Шамрай Ю.В., Гусев В.И., Люшин С.Ф. и др. – М., 1984. – 85 с. – (Обзор.информ. / ВНИИОЭНГ. Сер. «Нефтепромысловое дело»).
12. Доломатов М.Ю. и др. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальтосмолистых веществ. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 47 с.

13. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978. – 320 с.

14. Карамышев В.Г. и др. Эффективность обработки нефтяных скважин широкой фракцией легких углеводородов // Эксплуатация нефтепромыслового оборудования и трубопроводов. Ин-т проблем транспорта энергоресурсов. – Уфа, 1993. – С.23-26.

15. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций : пер. с фр. – М.:Мир, 1972. – 554 с.

**CALCULATION OF KINETIC PARAMETERS
OF ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS (ARPD)
DISSOLUTION IN ALIFATIC-AROMATIC SOLVENT**

I.K. Ivanova¹, A.A. Rykunov

Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

¹ e-mail: iva-izabella@yandex.ru

Abstract. *The process of the asphaltene-resin-paraffin deposits dissolution in the hexane-benzene mixture (GBS) at 10 - 60 °C is investigated. Kinetic description of the process is performed by Erofeev-Kolmogorov equation. The kinetic parameters: rate constants, activation energy and reaction order of the ARPD dissolution in the binary solvent are estimated.*

Keywords: *asphaltene-resin-paraffin deposits, paraffin type, aliphatic-aromatic solvent, reaction order, rate constant*

References

1. Kamenshchikov F.A. Udalenie asfal'tosmoloparafinykh otlozhenii rastvoritelyami (Removal asphaltene-resin-paraffin deposits with use of solvents). Moscow, Izhevsk: Scientific Publishing House "Regular and Chaotic Dynamics", Institute of Computer Science, 2008. 384 p.

2. Ivanova I.K., Shits E.Yu. Izuchenie effektivnosti primeneniya gazovogo kondensata dlya udaleniya asfal'tosmoloparafinykh otlozhenii na Irelyakhskom GNM RS(Ya) (About the effective calculation methods of determination of technological parameters functioning of gas pipelines in carrying of humid gas transportation). *Neftegazovoe delo - Oil and gas Business*, 2009, Vol. 7, Issue 1, pp. 141-144.
<http://www.ngdelo.ru/2009/1/141-144.pdf>

3. Rogachev M.K., Dolomatov M.Yu.. Termodinamicheskie adgezionnyye modeli vzaimodeistviya malorastvorimykh tverdykh veshchestv s neionogennymi rastvoritelyami i fiziko-khimicheskie osnovy napravlenogo podbora rastvoritelei asfal'tosmoloparafinykh veshchestv (Thermodynamic adhesion models of interaction of the poorly soluble solids with a nonionic solvents and physical-chemical basis of directional selection of solvents asphaltene substances). *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2002, Vol. 9, Issue 1, pp. 16-22.

4. Varfolomeev D.F., Dolomatov M.Yu., Khairudinov I.R., Unger F.G. K vo-
prosu o donorno-aktseptornykh vzaimodeistviyakh pri rastvorenii asfal'tenov (About donor-acceptor interactions at the dissolution of asphaltenes) in *Dostizheniya v issledovanii vysokomolekulyarnykh soedinenii nefiti: Tez. dokl. vses. soveshchaniya (Advances in the study of high molecular compounds of oil: Abstracts)*. Tomsk, 1985, p. 11.

5. Glushchenko V.N., Yurpalov I.A. Parametr Gil'debranta v nauchno-obosnovannom podbore uglevodorodnykh rastvoritelei asfal'tenosmoloparafinykh

otlozhenii (The Hildebrand parameter in scientifically based selection of hydrocarbon solvents of asphaltene-resin-paraffin deposits). *Neftyanoe khozyaistvo - Oil Industry*, 2007, Issue 9, pp. 130-132.

6. Dolomatov M.Yu. Potentsial ionizatsii kak kriterii glubiny protsessa deasfal'tizatsii (Ionization potential as a criterion for the depth of deasphalting) in *Tez. dokl. nauchno-tekhn. konf. "Molodezh' – nauke, proizvodstvu" (Abstracts of scientific and technical. conf. "Youth – to Research, Production")*. Ufa: UNI 1988. p. 81.

7. Drinberg S.A., Itsko E.F. Rastvoriteli dlya lakokrasochnykh materialov: Spravochnoe posobie (Solvents for paint materials. Handbook). Leningrad: Khimiya, 1986. 208 p.

8. Mazepa B.A. Bor'ba s parafinovymi otlozheniyami pri dobyche nefi za rubezhom (Fighting with the paraffin deposits in oil abroad). Moscow: Gostoptekhizdat, 1961. 92 p.

9. Dolomatov. M.Yu, Telin A.G, Khisamutdinov N.I, Ismagilov T.A. Novyi podkhod k napravlennomu podboru rastvoritelei asfal'tosmolistykh veshchestv (A new approach to directional selection of solvents asphaltene-resiny substances). *Neftepromyslovoe delo*. Moscow: VNIIOENG, 1995, Issue 8-10, pp. 63-67.

10. Stroganov V.M., Turukalov M.B. Ekspres-metodika podbora effektivnykh uglevodorodnykh rastvoritelei asfal'teno-smolo-parafinovyykh otlozhenii (Express-method of selection of hydrocarbon solvents asphalt-resin-paraffin deposits). *Interval*, 2007, Issue 8, pp. 44-48.

11. Golovko S.N., Shamrai Yu.V., Gusev V.I., Lyushin S.F., et al. Effektivnost' primeneniya rastvoritelei asfal'tosmoloparafinovyykh otlozhenii v dobyche nefi (The efficiency of using solvents asphaltene-resin-paraffin deposits in oil production). Moscow, VNIIOENG, 1984. 85 p. (Review inform. Series "Petroleum Engineering").

12. Dolomatov M.Yu., et al. Fiziko-khimicheskie osnovy napravlennogo podbora rastvoritelei asfal'tosmolistykh veshchestv (Physico-chemical basis of directional selection of solvents asphaltene-resiny substances). Moscow: TsNIITeneftkhim, 1991. 47 p.

13. Kazakova L.P., Krejn S.Je. Fiziko-himicheskie osnovy proizvodstva nefi-ja-nyh masel (Physico-chemical basis of production of petroleum oils). Moscow: Himija, 1978. 320 p.

14. Karamyshev V.G. i dr. Effektivnost' obrabotki neftyanykh skvazhin shirokoi fraktsiei legkikh uglevodorodov (Effectiveness of oil wells treatment with use broad fraction of light hydrocarbons) in *Ekspluatatsiya neftepromyslovogo oborudovaniya i truboprovodov (Exploitation of oil field equipment and pipelines)*. Ufa: Institute of Energy Resources Transportation, 1993. pp. 23-26.

15. Del'mon B. Kinetika geterogennykh reakcij (Kinetics of heterogeneous reactions). Moscow: Mir, 1972. 554 p.