

УДК 544.422: 544.461

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (АСПО)

Иванова И.К.¹, Шиц Е.Ю.

*Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, г. Якутск
e-mail: ¹ iva-izabella@yandex.ru*

Аннотация. *Исследован процесс растворения АСПО парафинистого типа, образующегося при добыче нефти на Иреляхском месторождении, в газовом конденсате алканового основания, гексан-бензольной смеси (ГБС) и гексане при температурах 10 и 25 °С. Произведена сравнительная оценка эффективности исследуемых растворителей широко распространенным на практике методом «корзинок» и по результатам кинетических исследований.*

Ключевые слова: *асфальтосмолопарафиновые отложения, газовый конденсат, растворители, порядок реакции, константа скорости, диффузионный и кинетический режим*

Как показывает мировой научно-практический опыт, одним из перспективных направлений в борьбе с отложениями твердых углеводородов (УВ) и асфальтосмолистых веществ, образующихся на стенках нефтепромыслового оборудования при добыче, сборе и транспорте нефти, является применение различных реагентов – удалителей. В качестве таких удалителей обычно используют композиции алифатических и ароматических УВ [1]. Такое сочетание компонентов соответствует составу АСПО и является наиболее выгодным для их растворения.

Проблема образования АСПО на Иреляхском газонефтяном месторождении возникла с момента его эксплуатации в 1992 г. Следует отметить, что залежь расположена в зоне сплошного распространения многолетнемерзлых пород, поэтому пластовые температуры не превышают 10 - 16 °С, а в составе добываемых флюидов преобладают метаново-нафтеносодержащие УВ [2]. Перечисленные факторы приводят к интенсивному протеканию процессов кристаллизации и коагуляции АСПО непосредственно в пласте, в его призабойной зоне и на поверхности нефтепромыслового оборудования. В настоящий момент, на месторождении для ликвидации последствий образования АСПО в лифт насосно-компрессорных труб (НКТ) каждый год закачивается около 300 м³ газового конденсата, однако, полностью очистить оборудование от отложений не удастся. Причем, для удаления АСПО в осенне-зимний сезон работы необходим больший объем конденсата по сравнению с весенне-летним периодом [3].

Одним из широко применяемых способов для оценки эффективности растворителей является «метод корзинок» [1]. Но, зачастую, хорошо зарекомендовав-

шие себя в лабораторных условиях растворители отложений, нередко показывают низкую эффективность на промыслах. Главным образом, это можно объяснить тем, что при выборе растворителя не учитываются физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз растворитель - АСПО [4]. В связи с этим необходим поиск нового подхода для направленного подбора растворителей. На наш взгляд, выбор реагента или композиций для удаления отложений должен учитывать кинетические аспекты процесса растворения. Именно кинетические исследования позволят найти аналитические зависимости для оценки эффективности применяемого растворителя на основе представлений о природе, последовательности и скоростях стадий процесса растворения. Эта информация позволит осуществить целенаправленный выбор реагента для эффективного удаления отложений и оптимизировать условия протекания этого процесса.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали АСПО парафинистого типа [3], образующиеся на поверхностях НКТ при добыче нефти на Иреляхском ГНМ РС(Я). Температура поверхности НКТ в осенне-зимний период составляет не более 10 °С, а весной и летом не превышает 25 °С, поэтому все исследования проведены при этих температурах.

В качестве растворителей АСПО были изучены: газовый конденсат, который сейчас используется на Иреляхском месторождении для удаления АСПО [3], гексан, как модель легкой фракции этого конденсата и композиционная смесь, состоящая из гексана и бензола (ГБС) в соотношении 1:1.

Оценку эффективности растворителей производили двумя способами: «методом корзинок» и по результатам кинетических исследований.

«Методом корзинок» эффективность реагента оценивалась по изменению массы отложений при их контакте с растворителями: температура проведения эксперимента 10 и 25 °С, время контакта – 4 ч, статические условия. Результаты исследования моющей способности растворителей, как универсального показателя эффективности, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Эффективность разрушения АСПО различными УВ растворителями

Моющая способность, % мас.	t, °С	Реагент		
		Газовый конденсат	Гексан	Гексан-бензольная смесь
	10	38	87	100
	25	63	97	100

Установлено, что применение газового конденсата при любых температурах является не лучшим выбором для удаления отложений с поверхности нефте-

промышленного оборудования. Наиболее эффективно разрушают структуру парафинистого АСПО гексан и ГБС, т.к. в состав этих реагентов входят низкокипящие алифатические УВ, которые являются неплохими растворителями парафиновых УВ. Таким образом, на основе результатов, полученных «методом корзинок», для удаления АСПО на Иреляхском месторождении в условиях низких пластовых температур можно рекомендовать фракционированный конденсат или композиционный алифатико-ароматический растворитель.

Исследование кинетики растворения АСПО в вышеназванных системах проводилось гравиметрически в статических условиях при температурах 10 и 25 °С. Степень растворения рассчитывали как отношение растворившегося АСПО к его первоначально взятой общей массе в образце. Объем растворителя в опытах был фиксированный и составлял 70 см³. Статистический расчет параметров кинетических моделей, выраженных в линейном виде, осуществлялся методом наименьших квадратов с использованием *t*-распределения при доверительной вероятности 0,95 [5].

На рис. 1 в координатах степень растворения (α)-время (τ) представлены полученные кинетические кривые растворения АСПО в УВ растворителях при различных температурах. Видно, что скорость растворения АСПО в газовом конденсате, по сравнению с гексаном и ГБС, существенно зависит от температуры. Анализ формы полученных кривых показал, что растворение АСПО в исследуемых растворителях характеризуется максимальной начальной скоростью. В случае гексана и ГБС это можно объяснить достаточно высокой химической активностью растворителя, а в случае газового конденсата – влиянием температуры. Однако, с повышением степени растворения скорость процессов плавно снижается.

Подобные процессы [6], хорошо описываются уравнением Ерофеева–Колмогорова:

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

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.

Для перевода констант скоростей в размерность мин⁻¹ использовали формулу Саковича [7], (табл.2):

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

По полученным экспериментальным данным построены кинетические кривые в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$ (рис. 2). Параметр n определен как тангенс угла наклона линий тренда, позволяет установить порядок реакции и лимитирующую стадию растворения АСПО в исследуемых системах.

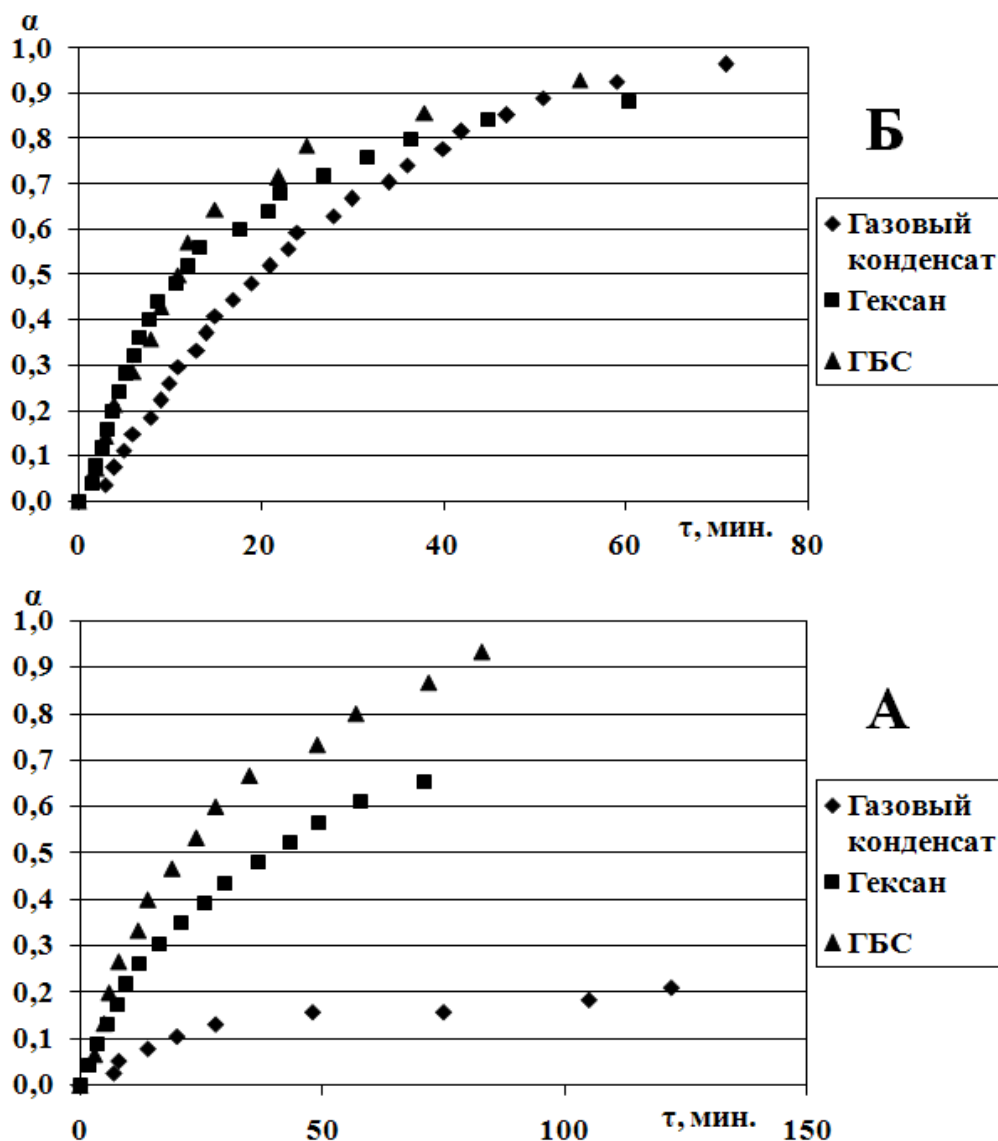


Рис. 1. Кинетические кривые растворения АСПО в газовом конденсате, гексане и ГБС при 10 (А) и 25 °С (Б).

Определенные по уравнению (1) кинетические параметры процесса растворения АСПО и величины достоверности аппроксимации приведены в табл. 2.

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

Модель системы:		n	k	r^2
Образец	$t, ^\circ\text{C}$			
АСПО + Газовый конденсат	10	$0,50 \pm 0,04$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	0,943
	25	$1,25 \pm 0,08$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	0,996
АСПО + ГБС	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
АСПО + Гексан	10	$0,84 \pm 0,04$	$3,60 \cdot 10^{-2}$	0,991
	25	$0,97 \pm 0,03$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	0,952

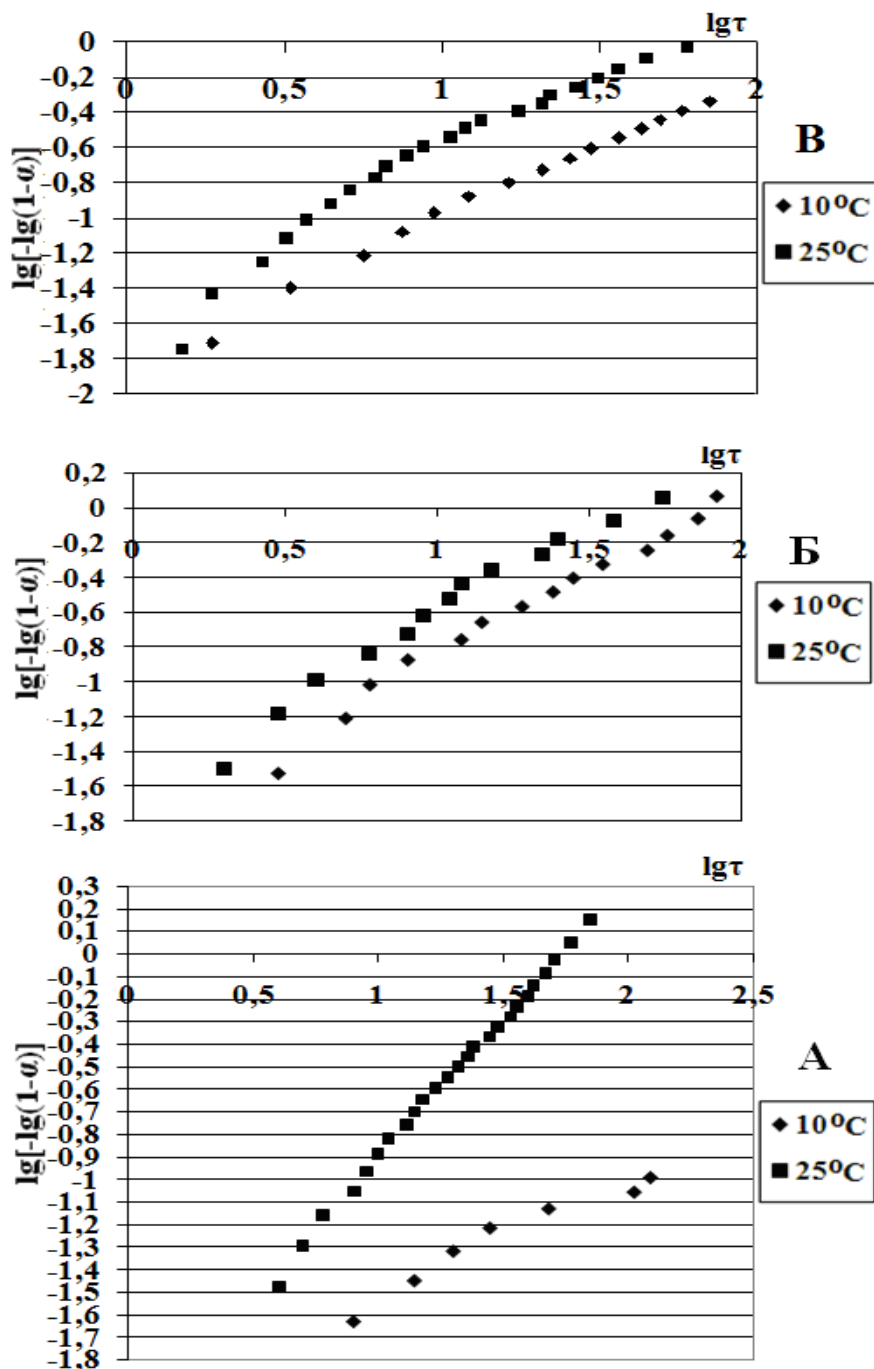


Рис. 2. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых растворения АСПО в газовом конденсате (А), ГБС (Б) и гексане (В) при 10 и 25 °С.

Высокие значения величин достоверности аппроксимации, а также спрямленные экспериментальные кривые в широком интервале времени свидетельствуют о справедливом решении выбора уравнения для описания кинетики растворения.

Видно, что процесс разрушения АСПО в газовом конденсате и в гексане, как модели легкой фракции конденсата, протекает в диффузионной области ($n < 1$), поэтому в осенне-зимний период эксплуатации скважин добиться полного

удаления АСПО с поверхности нефтедобывающего оборудования, используя в качестве растворителей эти реагенты, практически невозможно. Но, при нагреве этих растворителей до 25 °С процесс начинает протекать как реакция первого порядка. Т.е. при повышении температуры происходит интенсификация диффузионных процессов, и скорость физико-химического взаимодействия компонентов АСПО с растворителем становится соизмеримой со скоростью их диффузии. Поэтому весной и летом для удаления отложений требуется меньший объем конденсата по сравнению с осенью и зимой. В ГЭС растворение АСПО при разных температурах протекает как реакция первого порядка.

На наш взгляд, эффективность растворителя будет высокой, если скорость растворения АСПО не будет ограничиваться ни скоростью химической реакции на поверхности раздела фаз, ни диффузией. В данном случае это условие достигается: 1) при нагреве газового конденсата и его легкой фракции; 2) при использовании композиционного растворителя.

Для характеристики скорости реакций первого порядка наряду с константой скорости пользуются величиной, называемой периодом полупревращения. Эта величина не зависит от начальной концентрации исходного вещества и описывается формулой [6]:

$$\frac{\tau_1}{2} = \ln \frac{2}{K} . \quad (3)$$

Формула (3) дает возможность подсчитать время, за которое растворится половина количества АСПО в газовом конденсате, ГЭС и гексане, когда растворение АСПО в этих УВ протекает как реакция первого порядка. В табл. 3 отражены константы скоростей, найденные по формуле (2), значения $\tau_1/2$, и эффективная энергия активации разрушения АСПО в растворителях.

Таблица 3. Константы скоростей, $\tau_1/2$ и энергия активации растворения АСПО в конденсате, ГЭС и гексане

Модель системы		K , мин ⁻¹	$\tau_1/2$, мин	E_a , кДж/моль
Образец	t , °С			
АСПО + Газовый конденсат	10	$8,45 \cdot 10^{-5}$	-	292,60
	25	$4,42 \cdot 10^{-2}$	15,68	
АСПО + ГЭС	10	$3,10 \cdot 10^{-2}$	22,36	31,64
	25	$6,10 \cdot 10^{-2}$	11,36	
АСПО + Гексан	10	$1,61 \cdot 10^{-2}$	-	51,93
	25	$4,89 \cdot 10^{-2}$	12,60	

Видно, что константа скорости растворения АСПО в газовом конденсате при повышении температуры возрастает на три порядка, а скорость растворения АСПО в ГЭС и гексане тоже увеличивается, но незначительно, в пределах одного

порядка. Константы скоростей растворения АСПО в ГБС при 10 °С и в нагретом конденсате и гексане, практически совпадают. Невысокое значение $\tau_1/2$ растворения АСПО в ГБС, также указывает на возможность эффективного применения ГБС для удаления АСПО при низких температурах. Кроме этого, процесс растворения АСПО парафинистого типа в ГБС характеризуется более низким значением эффективной энергии активации по сравнению с остальными растворителями.

Таким образом, применение газового конденсата или его легкой фракции для удаления отложений с поверхности нефтепромыслового оборудования в осенне-зимний период работы скважин на Иреляхском месторождении, является неэффективным, т.к. процесс растворения АСПО в этих реагентах лимитируется диффузией. Но и от обработок горячими растворителями в холодное время года, также следует воздержаться, поскольку такие процедуры приводят к перекристаллизации парафина и как следствие к образованию еще более труднорастворимых отложений. Кроме этого, нагрев низкокипящих фракций пожаро- и взрывоопасно. Поэтому газоконденсат и его легкая фракция для удаления АСПО не подходят. Процесс растворения АСПО в алифатико-ароматическом растворителе протекает как реакция первого порядка, имеет небольшое значение $\tau_1/2$ и характеризуется низкой эффективной энергией активации. Перечисленные факторы говорят в пользу применения композиционных растворителей для удаления АСПО парафинистого типа на скважинах Иреляхского месторождения, как в холодное, так и в теплое время года.

Заключение

Установлено, что результаты оценки эффективности растворителей, полученные «методом корзинок» и с позиций формально-кинетического подхода практически совпадают, но опираясь на результаты кинетических исследований, можно провести более полную оценку эффективности растворителей для удаления отложений по сравнению с «методом корзинок». Установлено, если процесс растворения АСПО в реагенте имеет следующие кинетические характеристики: порядок реакции растворения равен единице; невысокие значения $\tau_1/2$ и энергии активации, то применение такого растворителя для удаления АСПО будет наиболее технологично. Возможно, что результаты кинетических исследований будут использоваться как дополнительный инструмент в технологических решениях при выборе растворителей.

Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН №19 «Газовые гидраты в нефтяной промышленности» (2012 - 2014 гг.)

Литература

1. Каменщиков Ф.А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2008. 384 с.
2. Чалая О.Н., Зуева И.Н., Каширцев В.А., Трущелева Г.С., Лифшиц С.Х. Состав и свойства нефтей Иреляхского месторождения // Материалы конференции «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки нефти и газа в северных регионах». Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2002. С. 201 - 207.
3. Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Использование газового конденсата для борьбы с органическими отложениями в условиях аномально низких пластовых температур // Нефтяное хозяйство. 2009. №12. С. 99 - 101.
4. Долوماتов М.Ю. и др. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальтосмолистых веществ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 47 с.
5. Клингер В.Г. Методическое руководство по обработке результатов измерений. Калинин: Изд-во «Калининский политехнический институт», 1972. 53 с.
6. Б. Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
7. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.

USE OF A KINETIC STUDY FOR THE EFFECTIVENESS EVALUATION OF ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS (ARPD) SOLVENTS

I.K. Ivanova¹, E.Yu. Shitz

Institute of Oil and Gas Problems of SB RAS, Yakutsk, Russia

e-mail: ¹ iva-izabella@yandex.ru

Abstract. *The process of the paraffin type asphaltene-resin-paraffin deposits dissolution in the alkane base gas condensate, hexane-benzene mixture (HBM) and hexane at 10 and 25°C is investigated. These deposits are formed during oil production in the Irelyakh field. The comparative effectiveness evaluation of studied solvents is performed by the widely used in practice "baskets" method and the results of kinetic studies.*

Keywords: *asphaltene-resin-paraffin deposits, APRD, gas condensate, solvents, reaction order, rate constant, diffusion and the kinetic regime*

References

1. Kamenshchikov F.A. Udalenie asfal'tosmoloparafinovykh otlozhenii rastvoritel'yami (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. Chalaya O.N., Zueva I.N., Kashirtsev V.A., Trushcheleva G.S., Lifshits S.Kh. Sostav i svoistva neftei Irelyakhskogo mestorozhdeniya (Oil composition and properties at Irelyakh field), *Materialy konferentsi "Fiziko-tekhnicheskie problemy dobychi, transporta i pererabotki nefii i gaza v severnykh regionakh"* (Conference proceedings: "Physical and technical problems of production, transportation and processing of oil and gas in the northern regions"). Yakutsk, SB RAS, 2002. PP. 201 - 207.

3. Ivanova I.K., Shits E.Yu. Ispol'zovanie gazovogo kondensata dlya bor'by s organicheskimi otlozheniyami v usloviyakh anomal'no nizkikh plastovnykh temperatur (Using of the gas condensate for fighting with organic deposits in the condition of abnormally low reservoir temperatures), *Neftyanoe khozyaistvo - Oil Industry*, 2009, Issue 12, pp. 99 - 101.

4. Dolomatov M.Yu., et al. Fiziko-khimicheskie osnovy napravlennoy podbora rastvoritelei asfal'tosmolistykh veshchestv (Physico-chemical basis of directional selection of solvents asphaltene-resin substances). Moscow: TsNIIT Neftekhim, 1991. 47 p.

5. Klinger V.G. Metodicheskoe rukovodstvo po obrabotke rezul'tatov izmerenii (Methodological manual on the measurement results processing). Kalinin, Kalininskii politekhnicheskii institut, 1972. 53 p.

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

7. Rozovskii A.Ya. Kinetika topokhimicheskikh reaktsii (Kinetics of topochemical reactions). Moscow, Khimiya, 1974. 220 p.