

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц
ИПНГ СО РАН, Якутск

Введение

Как показывает мировой научно-практический опыт разработок нефтяных месторождений, осложненных образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), одним из перспективных способов борьбы с этим явлением является применение различных реагентов-удалителей. В качестве таких удалителей обычно используют композиции алифатических и ароматических УВ. Такое сочетание компонентов соответствует составу АСПО и является наиболее эффективным для их растворения. Однако, несмотря на значительный объем теоретических и практических разработок по удалению АСПО [1–12], в промышленных условиях не всегда удается достичь положительных результатов, т.к. хорошо зарекомендовавшие 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. В связи с этим необходим поиск нового подхода для направленного подбора и оценки эффективности растворителей в лабораторных условиях. На наш взгляд, выбор реагента или композиций для удаления отложений должен учитывать кинетические аспекты процесса растворения. Именно кинетические исследования на основе представлений о природе, последовательности и скоростях стадий процесса растворения позволят найти аналитические зависимости для оценки эффективности применяемого растворителя. Эта информация будет использована для осуществления целенаправленного выбора реагента в целях эффективного удаления отложений и оптимизации условий протекания этого процесса.

На разрабатываемом в настоящее время Иреляхском газонефтяном месторождении Республики Саха (Якутия) проблема образования АСПО возникла с самого начала его эксплуатации (1992). Для очистки нефтепромыслового оборудования от тяжелых нефтяных отложений используется газовый конденсат, который добывается там же. Каждый год в лифт насосно-компрессорных труб (НКТ) закачивается около 300 м³ конденсата, однако полностью очистить НКТ от отложений не удается.

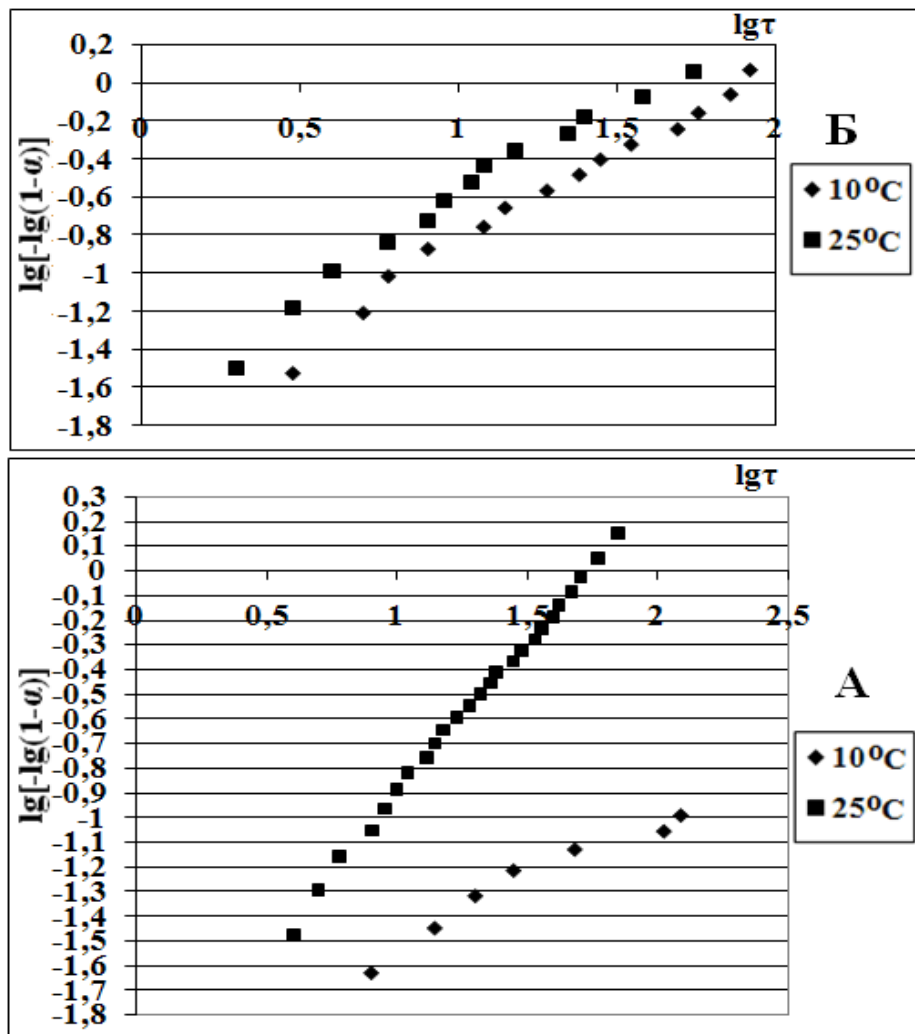
Таким образом, в данной работе предпринята попытка установить основные кинетические закономерности растворения АСПО в газовом конденсате, который в настоящий момент используется как реагент для удаления отложений на Иреляхском ГНМ и в композиционном алифатико-ароматическом растворителе для оценки их эффективности.

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: 1) физико-химического взаимодействия компонентов АСПО с растворителем и 2) диффузии продуктов с поверхности отложений в раствор. Значит, скорость растворения АСПО формируется как следствие соотношения скоростей данных микростадий и лимитируется 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) [16], 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. В качестве растворителей АСПО были изучены газовый конденсат [16] и композиционная смесь, состоящая из гексана и бензола (ГБС) в соотношении 1:1. Исследование кинетики растворения АСПО в этих системах проводилось гравиметрически при температурах 10 и 25 °С. Степень растворения рассчитывали как отношение растворившегося АСПО к его 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.

По полученным экспериментальным данным построены кинетические кривые в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$ (рисунок).



Логарифмические анаморфозы кинетических кривых растворения АСПО в газовом конденсате (А) и ГБС (Б) при 10 и 25 °С

Из рисунка видно, что логарифмические анаморфозы имеют линейный характер, что позволяет для их описания использовать топохимическую модель. Высокие значения достоверности аппроксимации (r^2 , табл. 1) всех анаморфоз подтвердили адекватность используемой модели. Параметр n определен как тангенс угла наклона линий тренда, позволяет установить порядок реакции и лимитирующую стадию растворения АСПО в исследуемых системах.

Кинетическое описание процесса растворения АСПО выполнено при помощи уравнения Ерофеева – Колмогорова:

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

где α – степень растворения АСПО; k – постоянная, определяющая константу скорости растворения; n – постоянная, определяющая характер процесса: при $n < 1$ –

диффузионный процесс; $n > 1$ – кинетический процесс; $n = 1$ – реакция первого порядка, скорость химического взаимодействия сопоставима со скоростью диффузии.

Перевод константы скорости реакции в размерность мин^{-1} осуществлен по способу Саковича [19]:

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

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 [18]:

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

Формула (3) дает возможность рассчитать время, за которое в раствор перейдет половина количества АСПО в газовом конденсате и ГБС, при условии, что растворение АСПО в этих УВ протекает как реакция первого порядка. Определенные по уравнениям (1, 2 и 3) кинетические параметры процесса растворения АСПО в исследуемых растворителях и величины достоверности аппроксимации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы скоростей, $\tau_{\frac{1}{2}}$ и энергия активации растворения АСПО в газовом конденсате и ГБС

Модель системы		r^2	K, мин^{-1}	n	$\tau_{\frac{1}{2}}$, мин	E_a , кДж/моль
Образец	t , °C					
АСПО + газовый конденсат	10	0,943	$2,65 \cdot 10^{-4}$	$0,50 \pm 0,04$	-	239,17
	25	0,996	$4,42 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \pm 0,08$	15,68	
АСПО + ГБС 1 : 1	10	0,981	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \pm 0,07$	22,36	31,64
	25	0,975	$6,10 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \pm 0,13$	11,36	

Как видно из таблицы, процесс разрушения АСПО в газовом конденсате при 10 °C протекает в диффузионной области ($n < 1$), поэтому в осенне-зимний период эксплуатации скважин добиться полного удаления АСПО с поверхности нефтедобывающего оборудования, используя в качестве растворителя этот реагент, практически невозможно. Но при нагреве конденсата до 25 °C реакция приобретает первый порядок. Т.е. при повышении температуры происходит интенсификация диффузионных процессов и скорость физико-химического взаимодействия компонентов АСПО с растворителем становится соизмеримой со скоростью их диффузии. В ГБС процесс растворения АСПО при разных температурах протекает как реакция первого порядка.

Мы считаем, что максимального эффекта от использования растворителя можно достичь в случае, если растворение будет протекать как реакция первого порядка, когда скорость растворения АСПО не будет ограничиваться ни скоростью химической реакции на поверхности раздела фаз, ни диффузией. В нашем случае это условие достигается: 1) при нагреве газового конденсата, 2) при использовании композиционного растворителя.

Константа скорости растворения АСПО в газовом конденсате при повышении температуры на 15 °С возрастает на два порядка; скорость растворения АСПО в ГБС увеличивается, но незначительно, в пределах порядка реакции. Константы скоростей растворения АСПО в ГБС при 10 °С и в нагретом конденсате практически совпадают. Невысокое значение $\frac{T_1}{2}$ растворения АСПО в ГБС при 10 °С, также указывает на возможность эффективного применения ГБС для удаления АСПО при низких температурах. Процесс растворения АСПО парафинистого типа в ГБС характеризуется более низким значением эффективной энергии активации по сравнению с газовым конденсатом. Анализ кинетических параметров процесса растворения нефтяных отложений позволил определить возможность эффективного применения композиционных растворителей для удаления АСПО парафинистого типа в условиях низких температур.

ЛИТЕРАТУРА

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. Всесоюзн. совещ. Томск, 1985. С. 11.

Глуценко В.Н., Юрпалов И.А. Параметр Гильдебранда в научно-обоснованном подборе углеводородных растворителей асфальтеносмолопарафиновых отложений // Нефт. хоз-во. 2007. № 9. С. 130–132.

Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.

Доломатов М.Ю. Потенциал ионизации как критерий глубины процесса деасфальтизации // Молодежь – науке, производству: Тез. докл. науч.-техн. конф. Уфа, 1988. С. 81.

Доломатов М.Ю. и др. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальтосмолистых веществ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 47 с.

Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справ. пособие. Л.: Химия, 1986. 208 с.

Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Использование газового конденсата для борьбы с органическими отложениями в условиях аномально низких пластовых температур // Нефт. хоз-во. 2009. № 12. С. 99–101.

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

Каменищиков Ф.А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютер. исслед., 2008. 384 с.

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.

Клингер В.Г. Методическое руководство по обработке результатов измерений. Калинин: Изд-во «Калининский политехнический институт», 1972. 53 с.

Мазена Б.А. Борьба с парафиновыми отложениями при добыче нефти за рубежом. М.: Гостоптехиздат, 1961. 92 с.

Новый подход к направленному подбору растворителей асфальтосмолистых веществ / М.Ю. Доломатов, А.Г. Телегин, Н.И. Хисамутдинов и др. // Нефтепромысловое дело. М., 1995. № 8–10. С. 63–67.

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 // Башкир. хим. журн., 2002. Т. 9. № 1. С. 16–22.

Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.

Строганов В.М., Турукалов М.Б. Экспресс-методика подбора эффективных углеводородных растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений // Интервал. 2007. № 8. С. 44–48.

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»).