

УДК 544.422: 544.461

## Кинетические параметры процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений в некоторых углеводородных растворителях

И. К. ИВАНОВА, Е. Ю. ШИЦ

Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН,  
ул. Октябрьская, 1, Якутск 677007 (Россия)

E-mail: [iva-izabella@yandex.ru](mailto:iva-izabella@yandex.ru)

(Поступила 03.03.10; после доработки 15.04.10)

### Аннотация

Исследован процесс растворения асфальтосмолопарафиновых отложений парафинистого типа в газовом конденсате алканового основания и смеси гексана с бензолом при температурах 10 и 25 °С. Кинетическое описание процесса выполнено с помощью уравнения Ерофеева – Колмогорова. Рассчитаны кинетические параметры: константы скоростей, энергия активации и порядок реакций растворения асфальтосмолопарафиновых отложений в исследуемых растворителях.

**Ключевые слова:** асфальтосмолопарафиновые отложения, газовый конденсат, алифатико-ароматический растворитель, порядок реакции, константа скорости

### ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений в борьбе с отложениями твердых углеводородов (УВ) и асфальтосмолистых веществ, образующихся на стенках нефтепромыслового оборудования при добыче, сборе и транспорте нефти, – применение различных реагентов-удалителей. В качестве таких удалителей используют продукты нефтеперерабатывающего и нефтехимического производства, например гексановую, бутилбензолную и ксилольную фракции, осветительный керосин и др. [1]. В основном эти продукты содержат УВ гомологического ряда метана и бензола.

Несмотря на то, что разработке методологических основ направленного подбора растворителей для эффективного удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) посвящено значительное количество работ [1–11], а оценка растворителей осуществляется с помощью достаточно достоверных методик [1], зачастую результаты, полученные при помощи этих методик, не совпадают с

данными нефтепромысловых испытаний. Это можно объяснить тем, что выбор растворителя проводится без учета физико-химических явлений, протекающих в системе растворитель – АСПО. Главным образом это связано с недостатком информации о механизме взаимодействия отложений с растворителями. В связи с этим важное и актуальное значение приобретает задача нового подхода к определению эффективности растворителей АСПО: выбор растворителя для эффективного удаления отложений должен учитывать кинетические аспекты процесса растворения. Кинетические исследования позволят понять механизм растворения, т. е. установить, из каких простых стадий состоит этот процесс и каким образом эти стадии могут быть взаимосвязаны друг с другом. Ценность кинетической информации, в том числе и при исследовании рассматриваемого процесса, заключается в открывающейся возможности оптимизировать химический процесс.

В данной работе сделана 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 модельном алифатико-ароматическом растворителе для оценки их эффективности при удалении отложений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При погружении АСПО в углеводородный растворитель вероятность проникновения молекул растворителя в глубь АСПО мала, поэтому процесс растворения компонентов АСПО происходит преимущественно на границе раздела фаз АСПО – растворитель. Следовательно, общая скорость растворения АСПО, как вида гетерогенных реакций, складывается из скоростей двух последовательных микростадий: физико-химического взаимодействия компонентов АСПО с растворителем и диффузии продуктов с поверхности отложений в раствор [12, 13]. Таким образом, скорость растворения АСПО формируется как следствие соотношения скоростей данных микростадий и ограничивается скоростью наиболее медленно протекающей реакции, которая и определяет кинетический или диффузионный режим (область) процесса растворения. Однако строгой границы между этими областями нет: они перекрываются так называемой переходной областью, где скорости этих стадий сопоставимы.

В экспериментах использовали АСПО парафинистого типа (тип П<sub>3</sub>) [14], образующиеся на поверхностях насосно-компрессорных труб при добыче нефти на Иреляхском ГНМ (Якутия). Пластовая температура залежи не превышает 10–16 °С.

Исследование кинетики растворения АСПО проводилось гравиметрически при температурах 10 и 25 °С. В качестве растворителей АСПО использовались газовый конденсат [14] и 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 об-

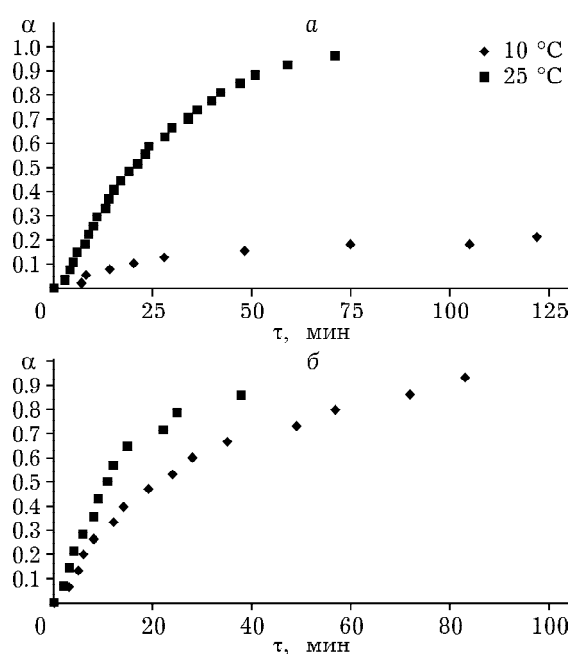


Рис. 1. Кинетические кривые растворения АСПО в газовом конденсате (а) и ГБС (б) при различных температурах.

щей массе в образце. На рис. 1 в координатах степень растворения ( $\alpha$ ) – время ( $\tau$ ) представлены полученные кинетические кривые растворения АСПО в УВ растворителях при различных температурах. Видно, что по сравнению с ГБС скорость растворения АСПО в газовом конденсате существенно зависит от температуры. Анализ формы полученных кривых показал, что растворение АСПО в исследуемых растворителях относится к классу реакций с максимальной начальной скоростью. В случае ГБС это можно объяснить достаточно высокой химической активностью растворителя, а в случае газового конденсата – влиянием температуры. Однако с повышением степени растворения скорость реакции плавно снижается.

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

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

где  $\alpha$  – 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.

ТАБЛИЦА 1

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

Температура процесса, °С	$n$	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$r^2$
<b>АСПО + газовый конденсат</b>			
10	0.50±0.04	0.0130	0.943
25	1.25±0.08	0.0160	0.996
<b>АСПО + ГВС (1 : 1)</b>			
10	1.00±0.07	0.0320	0.981
25	1.05±0.13	0.0500	0.975

Константы скорости реакции определяли по формуле Саковича:

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

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

Данные рис. 2 и полученные значения величин достоверности аппроксимации подтверж-

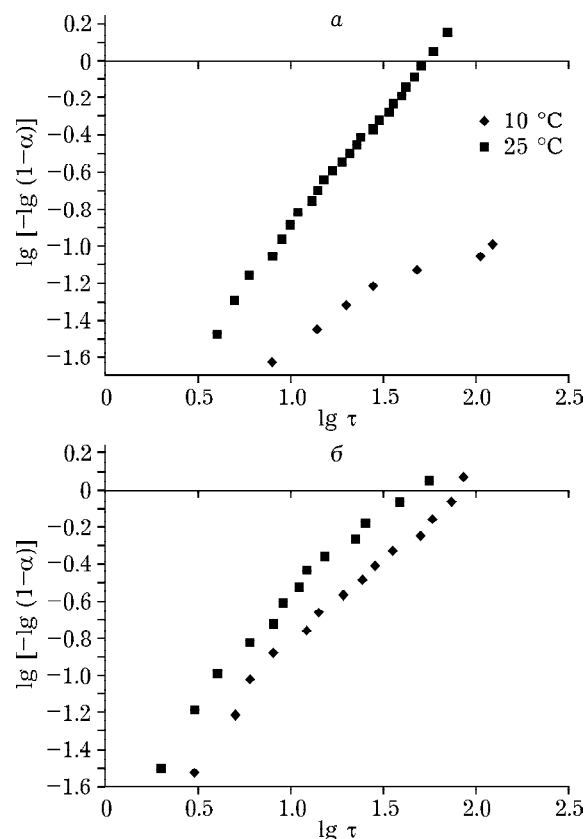


Рис. 2. Кинетические кривые растворения АСПО в газовом конденсате (а) и ГВС (б) при различных температурах.

дают справедливость выбора уравнения, так как 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 исследуемых растворителях. Так, полученные значения  $n$  (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что порядок реакции растворения АСПО парафинистого типа в газовом конденсате при 10 °С меньше единицы ( $n = 0.5$ ), т. е. процесс лимитируется диффузией, но при нагреве растворителя до 25 °С реакция приобретает первый порядок. Следовательно, при повышении температуры диффузионные процессы интенсифицируются, и скорость физико-химического взаимодействия компонентов АСПО с растворителем становится соизмеримой со скоростью их диффузии. В ГВС реакция растворения АСПО при разных температурах имеет первый порядок.

Мы считаем, что эффективность растворителя для удаления отложений будет высокой в том случае, когда скорость растворения АСПО не будет ограничиваться ни скоростью химической реакции на поверхности раздела фаз, ни диффузией, т. е. реакция растворения должна иметь первый порядок. В нашем случае это достигается при выполнении двух условий: 1) нагрев газового конденсата; 2) использование алифатико-ароматического растворителя.

Для характеристики скорости реакций первого порядка наряду с константой скорости используется величина, называемая периодом полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ). Она не зависит от начальной концентрации исходного вещества и описывается формулой [15]

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

С использованием этого выражения можно определить время, за которое растворится половина количества АСПО в газовом конденсате и ГВС в случае, когда растворение АСПО в этих УВ протекает как реакция первого порядка. В табл. 2 приведены данные о константах скоростей, найденных по формуле (2), величине  $\tau_{1/2}$  и эффективной энергии активации разрушения АСПО в растворителях.

ТАБЛИЦА 2

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

Температура процесса, °С	$K$ , мин <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ , мин	$E_a$ , кДж/моль
<b>АСПО + газовый конденсат</b>			
10	$8.45 \cdot 10^{-5}$	–	292.60
25	$4.42 \cdot 10^{-2}$	15.68	
<b>АСПО + ГБС (1 : 1)</b>			
10	$3.10 \cdot 10^{-2}$	22.36	31.64
25	$6.10 \cdot 10^{-2}$	11.36	

Видно, что константа скорости реакции растворения АСПО в газовом конденсате при повышении температуры на 15 °С возрастает на три порядка, а скорость растворения АСПО в ГБС увеличивается незначительно (в пределах порядка реакции). Константы скоростей растворения АСПО в ГБС при 10 °С и в нагретом конденсате практически совпадают. Невысокое значение  $\tau_{1/2}$  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. Это свидетельствует о легком разрушении АСПО в бинарном растворителе.

Таким образом, применение газового конденсата для удаления отложений на нефтяных залежах Непско-Ботубинской антеклизы, расположенных в зоне сплошного распространения многолетнемерзлых пород, неэффективно, так как процесс растворения АСПО в газовом конденсате лимитируется диффузией. В этой связи добиться полного удаления отложений с поверхности нефтепромыслового оборудования невозможно. Обработка горячим конденсатом также нецелесообразна, поскольку такие процедуры приводят к перекристаллизации парафина и, как следствие, к образованию еще более труднорастворимых отложений, удаление которых представляет собой гораздо более сложную задачу. Реакция растворения АСПО в алифатико-ароматическом растворителе при низких

температурах имеет первый порядок, небольшое значение  $\tau_{1/2}$  и характеризуется низкой эффективной энергией активации. Перечисленные факторы свидетельствуют о перспективности применения композиционных растворителей для удаления АСПО парафинистого типа в условиях низких температур.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере изучения процессов растворения АСПО в газовом конденсате и смеси гексана с бензолом при различных температурах показано, что по результатам кинетических исследований можно сделать оценку эффективности растворителей для удаления отложений. Установлено, что в случае, 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 эффективным. Предлагаемый кинетический подход можно использовать как дополнительный инструмент при выборе и оценке эффективности применения растворителей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Каменщиков Ф. А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. М.–Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, Ижевский институт компьютерных исследований, 2008. 384 с.
- 2 Рогачев М. К., Доломатов М. Ю. // Башк. хим. журн. 2002. Т. 9, № 1. С. 16–22.
- 3 Варфоломеев Д. Ф., Доломатов М. Ю., Хайрудинов И. Р., Унгер Ф. Г. // Достижения в исследовании высокомолекулярных соединений нефти: Тез. докл. Всесоюз. сов. Томск, ТФ СО АН СССР, 1985. С. 11.
- 4 Глущенко В. Н., Юрпалов И. А. // Нефт. хоз-во. 2007. № 9. С. 130–132.
- 5 Доломатов М. Ю. Потенциал ионизации как критерий глубины процесса деасфальтизации // Тез. докл. науч.-техн. конф. “Молодежь – науке, производству”. Уфа: УНИ, 1988. С. 81.
- 6 Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справ. пособие. Л.: Химия, 1986. 208 с.
- 7 Мазепа Б. А. Борьба с парафиновыми отложениями при добыче нефти за рубежом. М.: Гостехиздат, 1961. 92 с.
- 8 Новый подход к направленному подбору растворителей асфальтосмолистых веществ / М. Ю. Доломатов, А. Г. Телегин, Н. И. Хисамутдинов и др. // Нефтепромысловое дело. М.: ВНИИОЭНГ, 1995. № 8–10. С. 63–67.

- 9 Строганов В. М., Турукалов М. Б. // Интервал. 2007. № 8. С. 44–48.
- 10 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”).
- 11 Долوماتов М. Ю., Телин А. Г., Ежов М. Б., Хисамутдинов Н. И. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальтосмолистых веществ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 47 с.
- 12 Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.
- 13 Карамышев В. Г., Ахсанов Р. Р., Багаутдинов Р. И. Эффективность обработки нефтяных скважин широкой фракцией легких углеводородов. // Эксплуатация нефтепромыслового оборудования и трубопроводов. Ин-т проблем транспорта энергоресурсов. Уфа, 1993. С. 23–26.
- 14 Иванова И. К., Шиц Е. Ю. // Нефт. хоз-во. 2009. № 12. С. 99–101.
- 15 Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.