

УДК 544.422:544.461

СРАВНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНОВ И ПРОМЫСЛОВЫХ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПАРАФИНОВОГО ТИПА

Иванова И.К.*ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный университет им. М.К. Аммосова»,
Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru*

Приведены результаты исследования процесса растворения нефтяных парафинов в гексане и гексан-бензольной смеси (ГБС) при температурах 10, 25, 40 и 60°C. Исследование кинетики проводили гравиметрическим способом с использованием торсионных весов. Кинетическое описание процесса произведено при помощи уравнения Ерофеева – Колмогорова. Определены константы скоростей, энергии активации и порядок реакции растворения парафинов в исследуемых углеводородах. Установлено, что при 10°C процесс растворения парафинов лимитируется диффузией, а при более высоких температурах протекает как реакция первого порядка. Проведен анализ взаимосвязи кинетических параметров растворения парафинов и асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) парафинового типа и установлено, что процессы их растворения в гексане и ГБС носят однотипный характер. Полученные результаты могут быть использованы при выборе эффективного растворителя для удаления АСПО парафинистого типа.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), парафины, гексан, гексан-бензольная смесь (ГБС), кинетический и диффузионный режимы, порядок реакции, энергия активации

COMPARISON OF DISSOLUTION KINETIC PARAMETERS IN DIFFERENT HYDROCARBONS OF PETROLEUM WAXES AND PARAFFIN TYPE ASPHALTENE- RESIN-PARAFFIN DEPOSITS

Ivanova I.K.*North-Eastern Federal University, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru*

The results of the dissolution process of petroleum waxes in hexane and hexane-benzene mixture (HBM) at temperatures of 10, 25, 40 and 60°C are presented. Investigation of the kinetics is performed by gravimetric method using a torsion balance. Kinetic description of the process is performed by means of Erofeev – Kolmogorov equation. The rate constants, activation energy and reaction order of waxes dissolution in the studied hydrocarbons are calculated. It is found that at 10 °C, the dissolution process of waxes is limited by diffusion and at higher temperatures the process proceeds as the first order reaction. The analysis of the kinetic parameters of the relationship between waxes and asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) of the paraffin type is carried out, and it is found that the process of their dissolution in hexane and HBM has the same type of character. The obtained results can be used when selecting an effective solvent for removing the paraffin type ARPD.

Keywords: asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD), waxes, hexane, hexane-benzene mixture (HBM), the kinetic and the diffusion regime, the reaction order, the activation energy

В настоящее время использование растворителей для удаления уже сформировавшихся АСПО является одним из самых распространенных способов борьбы с этим явлением. Считается [8], что процесс растворения АСПО заключается в физико-химическом взаимодействии ингредиентов растворителя с отдельными компонентами, составляющими отложения. Растворитель действует следующим образом: он растворяет связующий агент (смолу), в результате происходит оголение агломератов асфальтенов и парафинов, дальнейшее растворение которых зависит от состава растворителя. В зависимости от того, какие компоненты содержатся в АСПО в высоких концентрациях, АСПО могут быть парафинового, асфальтенового и смешанного типов. Так, эффективны-

ми растворителями парафинового АСПО являются низкокипящие алифатические углеводороды (УВ): пентан, гексан и гептан [11], а для удаления АСПО асфальтенового типа используют растворители на основе ароматических УВ [13]. Однако выбор растворителя до сих пор осуществляется полуэмпирически из-за:

1) недостатка информации о структуре и свойствах компонентов отложений;

2) трудностей изучения механизма взаимодействия нефтяных дисперсных систем с растворителями [2].

Таким образом, целью работы является попытка определения кинетических параметров растворения нефтяных парафинов в различных УВ для установления возможного механизма их взаимодействия с растворителями.

Материал и методы исследования

Добыча нефти на Иреляхском газонефтяном месторождении осложнена образованием АСПО. Для очистки нефтепромыслового оборудования от отложений используется газовый конденсат, добываемый на этом же месторождении, но, несмотря на то, что его годовой расход составляет свыше 300 м³, полностью очистить оборудование не удается. Нами установлено [5], что АСПО, образующиеся на поверхностях насосно-компрессорных труб (НКТ), относятся к парафинистому типу, а в составе газового конденсата преобладает *n*-гексан. Поэтому в качестве объекта исследования был выбран нефтяной парафин (ГОСТ 23683-89 марки В2), а в качестве его растворителей были исследованы *n*-гексан и бинарная смесь, состоящая из *n*-гексана и бензола (ГБС) в соотношении 1:1. Выбор нефтяного парафина основан на том, что он является высокоочищенным, не содержит воды и механических примесей, которые могут исказить экспериментальные результаты. Эксперименты были проведены при 10 и 25 °С, что соответствует сезонным условиям эксплуатации этого месторождения,

а также при более высоких температурах (40 и 60 °С) для определения общей зависимости скорости растворения парафина от температуры.

Исследование кинетики растворения парафинов в вышеуказанных УВ проводилось гравиметрически в статических условиях на торсионных весах по методике, описанной в [7]. Статистический расчет параметров кинетических моделей, выраженных в линейном виде, осуществлялся методом наименьших квадратов [10].

Результаты исследования и их обсуждение

С использованием методики [7] определены лимитирующие стадии процессов растворения (*n*), константы скоростей растворения (*K*), время, за которое половина количества парафинов перейдет в раствор ($\tau_{1/2}$), и рассчитаны эффективные энергии активации (*Ea*) разрушения нефтяных парафинов в исследуемых УВ системах (рис. 1; табл. 1).

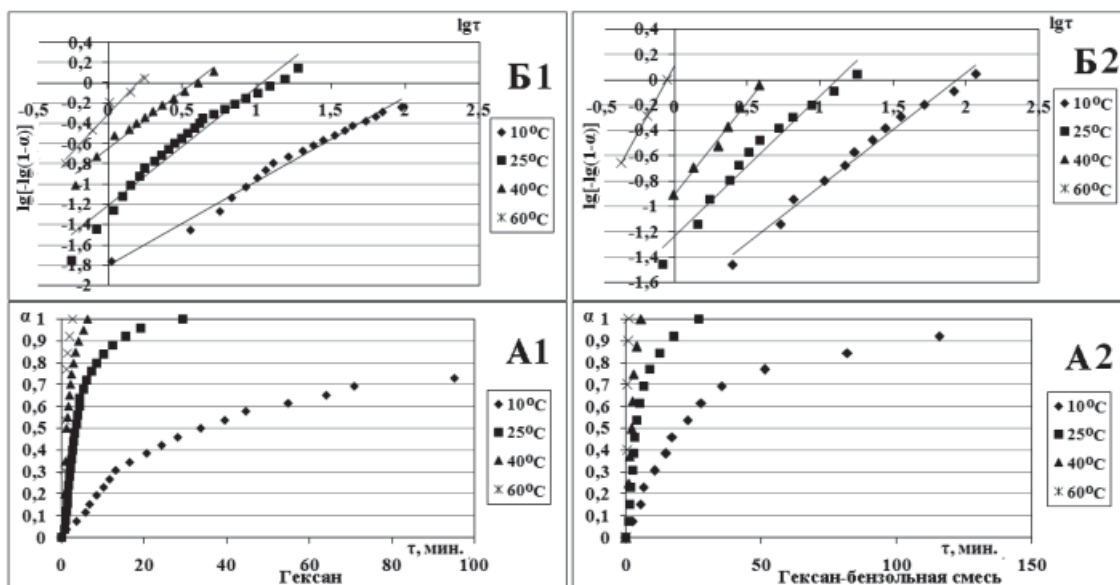


Рис. 1. Кинетические кривые растворения парафинов в гексане и ГБС (А1, А2) и их логарифмические анаморфозы (Б1, Б2) при 10, 25, 40 и 60 °С

Таблица 1

Кинетические параметры растворения нефтяных парафинов в различных УВ

Образец	<i>t</i> , °С	<i>n</i>	<i>r</i> ²	<i>K</i> , мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин	<i>Ea</i> , кДж/моль
Парафины + Гексан	10	0,83 ± 0,04	0,984	1,53·10 ⁻²	—	125,2
	25	1,17 ± 0,07	0,958	2,23·10 ⁻¹	3,11	
	40	1,12 ± 0,09	0,975	6,27·10 ⁻¹	1,11	
	60	1,58 ± 0,06	0,972	1,72	0,40	
Парафины + Гексан + Бензол (1:1)	10	0,90 ± 0,12	0,984	2,62·10 ⁻²	26,46	90,3
	25	1,11 ± 0,09	0,966	1,81·10 ⁻¹	3,83	
	40	1,45 ± 0,07	0,991	6,32·10 ⁻¹	1,10	
	60	2,11 ± 0,03	1,000	3,52	—	

Видно (табл. 1), что процесс разрушения нефтяных парафинов в алифатическом растворителе при 10 °С является диффузионно контролируемым ($n < 1$), но при его нагреве до 25 °С и выше процесс переходит из диффузионного режима в кинетический ($n > 1$). В бинарном алифатико-ароматическом растворителе процесс при разных температурах протекает как реакция первого порядка ($n = 1$), т.е. скорость растворения парафинов в ГБС не ограничивается ни скоростью физико-химического взаимодействия на поверхности раздела фаз, ни диффузией. Следует отметить, что добавление бензола к гексану приводит к снижению эффективной энергии активации. Известно, что [9] наиболее активными растворителями по отношению к парафинам являются низкокипящие алкановые УВ. Растворение парафинов в этих УВ объясняется [12]

благоприятной сольватацией длинноцепочечных алканов алканами с более короткой углеродной цепью. Авторами работы [1] проведены систематические исследования температурной зависимости растворимости парафина в ароматических УВ, и было установлено, что в толуоле растворимость парафина имеет максимальное значение, а минимальное – в алкилбензоле. Уменьшение энергии активации разрушения парафинов в гексан-бензольной смеси, возможно, объясняется синергетическим эффектом алифатических и ароматических УВ в этой смеси по отношению к парафинам. Синергизм нафтеновых и ароматических добавок в алифатическом растворителе отмечен в работах [3, 6]. В табл. 2 приведены кинетические параметры растворения промышленных АСПО в гексане и ГБС, опубликованных в работах [4, 6].

Таблица 2

Кинетические параметры растворения АСПО парафинового типа в различных УВ

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	n	r^2	$K, \text{мин}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{мин}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
АСПО + Гексан	10	$0,84 \pm 0,04$	0,990	$1,43 \cdot 10^{-2}$	—	57,5
	25	$0,97 \pm 0,03$	0,952	$4,89 \cdot 10^{-2}$	14,17	
	40	$1,40 \pm 0,03$	0,976	$1,81 \cdot 10^{-1}$	3,83	
	60	$1,74 \pm 0,11$	0,988	$2,97 \cdot 10^{-1}$	2,33	
АСПО + Гексан + Бензол (1:1)	10	$0,99 \pm 0,07$	0,981	$3,10 \cdot 10^{-2}$	22,36	39,4
	25	$1,05 \pm 0,13$	0,975	$6,10 \cdot 10^{-2}$	11,36	
	40	$1,04 \pm 0,11$	0,982	$1,53 \cdot 10^{-1}$	4,53	
	60	$1,13 \pm 0,16$	0,993	$3,47 \cdot 10^{-1}$	2,00	

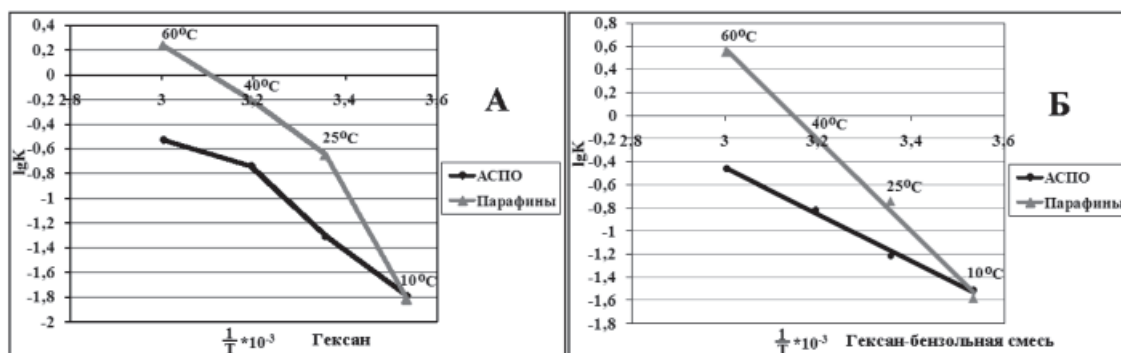


Рис. 2. Зависимость констант скорости растворения K от $1/T$ парафинов и АСПО в гексане (А) и в ГБС (Б)

Сравнение данных, приведенных в табл. 1 и 2, позволило установить, что процессы растворения нефтяных парафинов и АСПО парафинового типа в гексане и ГБС при исследованных температурах имеют практически идентичный характер. Так, при низких температурах процессы растворения как парафинов, так и АСПО в гексане лимитируются диффузией, а в ГБС этот про-

цесс протекает как реакция первого порядка, а также процессы их растворения в ГБС характеризуются более низким значением эффективной энергии активации. Причем значение энергии активации разрушения АСПО в исследуемых растворителях почти в два раза меньше по сравнению с парафинами.

Исследования кинетики разрушения парафинов и АСПО [3, 6] при более высоких тем-

пературах позволили установить зависимость логарифма константы скорости растворения от величины обратной температуры (рис. 2).

Видно, что для моделей Парафины + Гексан и АСПО + Гексан опытные данные на графике в координатах $\lg K - 1/T$ располагаются на линиях с изломом, что указывает на отклонение от температурной зависимости констант скорости растворения в этих системах от уравнения Аррениуса. Возможно, это связано с тем, что измеряемая константа скорости относится более чем к одной стадии реакции. В бинарном композите исследуемая зависимость имеет линейный характер без излома.

Закключение

Таким образом, исследована и описана макрокинетика растворения нефтяных парафинов в различных УВ системах при разных температурах: определены кинетические параметры их растворения и установлены лимитирующие стадии этих процессов. Обнаружено, что процессы растворения парафинов и промышленных АСПО парафинистого типа в гексане и гексан-бензольной смеси подчиняются одинаковым закономерностям и протекают по одному механизму. Возможно, что проведенное исследование позволит прогнозировать поведение промышленных АСПО парафинового типа в различных УВ системах, основываясь на экспериментальных данных изучения модельных процессов растворения нефтяных парафинов в случае, когда забор проб АСПО непосредственно на месторождении или их доставка представляет трудную задачу.

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

Список литературы

1. Гришин А.П., Тилупо Г.А. Растворимость парафина в ароматических углеводородах и хлорпроизводных // ИВ. Нефть и газ. – 1963. – № 7. – С. 52–62.
2. Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М.: Наука, 2007. – 420 с.
3. Иванова И.К., Калачева Л.П., Шиц Е.Ю. Выбор потенциально эффективных растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений на основе кинетических параметров их растворения // Жур. прикл. химии. – 2014. – № 4. – Т. 87. – С. 429–432.
4. Иванова И.К., Рыкунов А.А. Изучение процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений с позиций формальной кинетики // Нефть. хоз-во. – 2010. – № 11. – С. 108–110.
5. 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.
6. Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Кинетические исследования процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений в гексане и композициях на его основе // Нефть. хоз-во. – 2012. – № 10. – С. 118–120.
7. Иванова И.К., Шиц Е.Ю., Калачева Л.П. Способ определения и оценки эффективности растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений // Патент РФ № 2520954. 2014. Бюл. № 18.
8. Инструкция по технологии применения растворителя РТ-1У для удаления высокомолекулярных углеводородных отложений из нефтепромыслового оборудования. // Ф.А. Каменщиков, В.Е. Юпашевский, Т.В. Чичканова / «УдмуртНИПИнефть». – Ижевск, 1997. – 16 с.

9. Каменщиков Ф.А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2008. – 384 с.

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

11. Рагулин В.В., Смолянец Е.Ф., Михайлов А.Г. и др. Исследование свойств асфальтосмолопарафиновых отложений и разработка мероприятий по их удалению из нефтепромысловых коллекторов // Нефтепром. дело. – 2001. – № 5. – С. 33–36.

12. Турукалов М.Б. Критерии выбора эффективных углеводородных растворителей для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар: Кубанский ГТУ, 2007. – 24 с.

13. Хисамутдинов Н.И., Ибрагимов Г.З., Кобыakov Н.И. и др. Опыт восстановления и регулирования производительности добывающих и нагнетательных скважин // Обзор. Информация, сер. «Техника и технология добычи нефти и обустройство нефтяных месторождений». – М.: ВНИИОЭНГ, 1990. – 52 с.

References

1. Grishin A.P., Tilyupo G.A. The solubility of paraffin in aromatic hydrocarbons and chlorinated. IW. Oil and gas, 1963, no.7, pp. 52–62.
2. Elemenov B.D., Gershtanskiy O.S. Oslozhneniya pri dobyche nefli. Moscow, Nauka, 2007. 420 p.
3. Ivanova I.K., Kalacheva L.P., Shits E.Yu. Choice of potentially effective solvents of asphalt-tar-paraffin deposits on the basis of kinetic parameters of their dissolution. Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, no.4, Vol. 87, pp. 424–427.
4. Ivanova I.K., Rykunov A.A. The study of the dissolution of asphaltene-resin-paraffin deposits from the standpoint of formal kinetics. Neftyanokhozyaistvo – OilIndustry, 2010, no.11, pp. 108–110.
5. Ivanova I.K., Shitz E.Yu. Using of the gas condensate for fighting with organic deposits in the condition of abnormally low reservoir temperatures. Neftyanokhozyaistvo – OilIndustry, 2009, no. 12, pp. 99–101.
6. Ivanova I.K., Shitz E.Yu. The kinetics studies of the asphaltene-resin-paraffin deposits dissolution in hexane and hexane mixtures. Neftyanokhozyaistvo – OilIndustry, 2012, no.10, pp. 118–120.
7. Ivanova I.K., Shits E.YU., Kalacheva L.P. Method for determining and evaluating effectiveness of asphalt paraffin deposit solvents // Patent RF no. 2520954. 2014. Byul. no. 18.
8. Instruksiya po tehnologii primeneniya rastvoriteliya RT-1U dlya udaleniya vyisokomolekulyarnykh uglevodorodnykh otlozheniy iz neftepromyislavogo oborudovaniya // F.A. Kamenshikov, V.E. Yupashevskiy, T.V. Chichkanova / «Udmurt-NIPIneft». Izhevsk, 1997, 16 p.
9. Kamenshikov F.A. Udaleniye asfaltosmoloparafimovyykh otlozheniy rastvoriteliyami. Moscow – Izhevsk, NITs «Regulyarnaya i haoticheskaya dinamika», Izhevskiy institut kompyuternykh issledovaniy, 2008, 384 p.
10. Klinger V.G. Metodicheskoe rukovodstvo po obrabotke rezultatov izmereniy. Kalinin, Izd-vo «Kalininskiy politehnicheskii institut», 1972, 53 p.
11. Ragulin V.V., Smolyanets E.F., Mihaylov A.G. i dr. Issledovanie svoystv asfaltosmoloparafimovyykh otlozheniy i razrabotka meropriyatiy po ih udaleniyu iz neftepromyislavovykh kollektorov. Neftprom. delo, 2001, no.5, pp. 33–36.
12. Turukalov M.B. Kriterii vyibora effektivnykh uglevodorodnykh rastvoriteley dlya udaleniya asfalto-smolo-parafimovyykh otlozheniy: Avtoref. dis. kand. tehn. nauk. Krasnodar, Kubanskiy GTU, 2007, 24 p.
13. Hisamutdinov N.I., Ibragimov G.Z., Kobayakov N.I. i dr. Opyit vosstanovleniya i regulirovaniya proizvoditelnosti dobyivayuschih i nagnetatelnykh skvazhin. Obzor. Informatsiya, ser. «Tehnika i tehnologiya dobyichi nefi i obustroystvo neftyanykh mestorozhdeniy». Moscow, VNIIOENG, 1990, 52 p.

Рецензенты:

Охлопова А.А., д.т.н., профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и органической химии Института естественных наук, ФГАОУ «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», г. Якутск;

Степанов А.В., д.т.н., главный научный сотрудник отдела тепломассообменных процессов, ФГБУН «Институт физико-технических проблем Севера» СО РАН, г. Якутск.

Работа поступила в редакцию 23.10.2014.