Химия и технология переработки нефти и газа

УДК 622.276:665.7

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОБРАЗОВАНИЕ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ EFFECT OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ASPHALT-RESIN-PARAFFIN COMPONENTS ON THE INTENSITY OF THE FORMATION OF ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS

А. А. Байда, А. Н. Гребнев, А. Г. Мозырев, С. Г. Агаев
A. A. Bayda, A. N. Grebnev, A. G. Mozyrev, S. G. Agaev

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

*Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения;
асфальтосмолопарафиновые вещества; экспериментальное моделирование*
Key words: asphalt-resin-paraffin deposits; asphalt-resin-paraffin components; experimental modeling

В условиях добычи нефти интенсивность образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) определяется многими факторами: разгазированием нефти, гидродинамическим режимом движения нефти, уменьшением температуры от забоя к устью скважин и др. [1, 2]. Одним из определяющих факторов, оказывающих влияние на образование АСПО, является состав и физико-химические свойства асфальтосмолопарафиновых веществ (АСПВ), содержащихся в нефти [3–10].

Работа посвящена выявлению количественных связей между интенсивностью образования АСПО и некоторыми физико-химическими свойствами АСПВ. В таблице 1 приведены экспериментальные данные, заимствованные из работы [10], характеризующие влияние физико-химических свойств АСПВ на интенсивность образования АСПО.

Таблица 1

**Влияние физико-химических свойств асфальтосмолопарафиновых веществ (АСПВ)
на удельный выход асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО)**

АСПВ	Физико-химические свойства АСПВ		$G_{уд}^{АСПО}$, г/(м ² ·ч)
	Температура плавления $t_{пл}$, °С	Относительная плотность d_4^{90}	
АСПВ-1 (Вынгапуровское месторождение)	65,0	0,851	55,8
Церезин-80	79,0	0,799	121,5
АСПВ-2 (Аганское месторождение)	79,0	0,803	133,3
АСПВ-3 (Верхнесалатское месторождение)	91,2	0,801 ^{*)}	633,9

Примечание. $G_{уд}^{АСПО}$ — удельный выход АСПО из модельной смеси 20 % мас. АСПВ в гексане;

^{*)} — относительная плотность АСПВ-3 определена при их температуре плавления.

АСПВ получены из АСПО насосно-компрессорных труб некоторых месторождений Западной Сибири [11]. При выборе церезина марки 80 (ГОСТ 2488–79) исходили из того, что применительно к Западной Сибири «церезиновые» углеводороды являются основой АСПО, образующихся в скважинах [8]. АСПВ–3 Верхне-салатского месторождения также как и церезин-80 не содержат асфальтосмолистых веществ [8]. Для всех АСПВ определены температура плавления и относительная плотность (см. табл. 1). Интенсивность образования АСПО оценивалась по их удельному выходу из модельных смесей 20 % мас. растворов АСПВ в гексане на установке холодного стержня [12]. Установка позволяет моделировать температурный режим работы скважин, процесс дегазации в скважинах, влияние природы твердых углеводородов нефти на выход АСПО, а также ингибирующую способность химических реагентов.

Зависимость между удельным выходом $G_{уд}^{АСПО}$ и температурой плавления $t_{пл}$ АСПВ (см. табл. 1) носит экспоненциальный характер. Используя метод наименьших квадратов [13, 14], экспериментальные данные линеаризовали в виде некоторой степенной функции

$$G_{уд}^{АСПО} = k \cdot t_{пл}^n. \quad (1)$$

Обработка данных проведена по уравнению с одним неизвестным параметром $y_i = bx_i$. В уравнении (1) $G_{уд}^{АСПО} = y_i$, $t_{пл}^n = x_i$, $k = b$. Значения степени n подбирались опытным путем (интегральный метод). Для всех значений n рассчитывали доверительный интервал в константе b . Для поиска константы использовали уравнение метода наименьших квадратов

$$b = \sum x_i y_i / \sum x_i^2. \quad (2)$$

Для оценки адекватности константы b в уравнении (1) рассчитывали значения $\hat{y}_i = bx_i$, отклонения $y_i - \hat{y}_i$ и квадраты отклонений $(y_i - \hat{y}_i)^2$ между экспериментальными и расчетными значениями выхода АСПО.

Дисперсия адекватности модели определялась по уравнению

$$\hat{s}_y^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{q - p}, \quad (3)$$

где $\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$ — сумма квадратов отклонений, q — число опытов (экспериментальных точек) с варьируемыми параметрами (в данном случае $q = 4$); p — число определяемых констант уравнений (в данном случае $p = 1$).

Средняя квадратичная ошибка в константе определялась по уравнению

$$s_b^2 = \frac{\hat{s}_y^2}{\sum 2x_i^2}. \quad (4)$$

Доверительный интервал в константе b определялся с учетом критерия Стьюдента

$$\Delta b = \pm t_{Sy} \sqrt{s_b^2}. \quad (5)$$

В этом уравнении (5) критерий Стьюдента t_{sy} определяется в зависимости от числа степеней свободы $f = q - p$ и уровня значимости α , который принят равным 0,05. Для $f = 3$ в нашем случае $t_{sy} = 3,18$ [13].

В качестве примера в таблице 2 приведены обработка степенной функции и расчет доверительного интервала в константе корреляционного уравнения для случая, когда $n = 11$.

Таблица 2

Пример обработки экспериментальных данных зависимости

$$G_{y\partial}^{АСПО} = k \cdot t_{nl}^n \text{ при } n=11$$

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	b	$\bar{y}_i = b x_i$	$y_i - \bar{y}_i$	$(y_i - \bar{y}_i)^2$	$\bar{s}_y^2$	s_b^2	Δb
$8,8 \cdot 10^{19}$	55,8	$4,9 \cdot 10^{21}$	$7,7 \cdot 10^{39}$	$17,45 \cdot 10^{-20}$	15,27	40,53	1 642,49	577,3	$2,02 \cdot 10^{-41}$	$1,43 \cdot 10^{-20}$
$7,5 \cdot 10^{20}$	121,5	$9,1 \cdot 10^{22}$	$5,6 \cdot 10^{41}$		130,54	-9,04	81,80			
$7,5 \cdot 10^{20}$	133,3	$1,0 \cdot 10^{23}$	$5,6 \cdot 10^{41}$		130,54	2,76	7,60			
$3,6 \cdot 10^{21}$	633,9	$2,3 \cdot 10^{24}$	$1,3 \cdot 10^{43}$		633,58	0,32	0,10			
Σ		$2,5 \cdot 10^{24}$	$1,4 \cdot 10^{43}$	—	—	—	1 731,98	—	—	—

По результатам расчетов (см. табл. 2) уравнение $y = bx$ может быть представлено в численном виде

$$G_{y\partial}^{АСПО} = (17,45 \pm 1,43) \cdot 10^{-20} \cdot t_{nl}^{11}. \quad (6)$$

Для степеней, начиная с $n = 10$, визуально отмечается хорошая линейаризация с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,99$. Результаты расчетов корреляционных уравнений для некоторых значений n сведены в таблицу 3. Там же приведена ошибка в константе уравнения k .

Таблица 3

Корреляционные уравнения зависимости $G_{y\partial}^{АСПО} = k \cdot t_{nl}^n$ при некоторых значениях n

Номер уравнения	Значение n	Корреляционные уравнения	Ошибка в константе, %
1	10	$G_{уд}^{АСПО} = (15,70 \pm 1,47) \cdot 10^{-18} \cdot t_{пл}^{10}$	9,4
2	11	$G_{уд}^{АСПО} = (17,45 \pm 1,43) \cdot 10^{-20} \cdot t_{пл}^{11}$	8,2
3	12	$G_{уд}^{АСПО} = (19,31 \pm 1,89) \cdot 10^{-22} \cdot t_{пл}^{12}$	9,8

Минимальная ошибка в константе $k = 8,2\%$ отмечается для корреляционного уравнения (№ 2, табл. 3), в котором температура плавления твердых углеводородов в 11 степени. Это численное уравнение с учетом только температуры плавления АСПВ будем считать оптимальным. По этому уравнению для АСПВ-1 (Вынгапуровское месторождение), отмечается значительное отклонение $[y_i - \bar{y}_i = 40,3 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}]$ расчетного значения $\bar{y}_i$ удельного выхода АСПО от экспериментального y_i (см. табл. 2). Сопоставление данных в таблице 1 показывает, что значительные отклонения для АСПВ-1 могут быть связаны с их аномальной плотностью. Для уточнения уравнения (6) введем комплексную величину $[t_{nl}^n \cdot (d_4^{90})^m]$. Корреляционное уравнение представим в виде функции

$$G_{y\partial}^{АСПО} = k \cdot [t_{nl}^n \cdot (d_4^{90})^m], \quad (7)$$

где d_4^{90} — относительная плотность АСПВ (см. табл. 1), значения степени m подбирались опытным путем.

Обработка экспериментальных данных проведена также по уравнению с одним неизвестным параметром $y = bx$.

В уравнении (7) $G_{уд}^{АСПО} = y_i$, $[t_{пл}^{11} \cdot (d_4^{90})^m] = x_i$, $k = b$. В качестве примера в таблице 4 приведены обработка и расчет доверительного интервала в константе корреляционного уравнения для $m = 21$.

Таблица 4

Пример обработки экспериментальных данных зависимости

$$G_{уд}^{АСПО} = k \cdot [t_{пл}^{11} \cdot (d_4^{90})^m] \text{ при } m = 21$$

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	b	$\bar{y}_i = bx_i$	$y_i - \bar{y}_i$	$(y_i - \bar{y}_i)^2$	$\hat{s}_y^2$	s_b^2	Δb
$3,0 \cdot 10^{18}$	55,8	$1,6 \cdot 10^{20}$	$8,7 \cdot 10^{36}$	$184,1 \cdot 10^{-19}$	54,39	1,41	1,98	8,3	$3,20 \cdot 10^{-39}$	$1,80 \cdot 10^{-19}$
$6,7 \cdot 10^{18}$	121,5	$8,2 \cdot 10^{20}$	$4,5 \cdot 10^{37}$		123,70	-2,20	4,82			
$7,5 \cdot 10^{18}$	133,3	$9,9 \cdot 10^{20}$	$5,6 \cdot 10^{37}$		137,37	-4,07	16,59			
$3,4 \cdot 10^{19}$	633,9	$2,2 \cdot 10^{22}$	$1,2 \cdot 10^{39}$		632,71	1,19	1,42			
Σ		$2,4 \cdot 10^{22}$	$1,3 \cdot 10^{39}$	—	—	—	24,81	—	—	—

Корреляционные уравнения для разных степеней m представлены в таблице 5.

Таблица 5

Корреляционные уравнения зависимости $G_{уд}^{АСПО} = k \cdot [t_{пл}^{11} \cdot (d_4^{90})^m]$ при некоторых значениях m

Номер уравнения	Значение m	Корреляционные уравнения	Ошибка в константе, %
1	20	$G_{уд}^{АСПО} = (147,5 \pm 1,9) \cdot 10^{-19} \cdot [t_{пл}^{11} \cdot (d_4^{90})^{20}]$	1,3
2	21	$G_{уд}^{АСПО} = (184,1 \pm 1,8) \cdot 10^{-19} \cdot [t_{пл}^{11} \cdot (d_4^{90})^{21}]$	0,98
3	22	$G_{уд}^{АСПО} = (229,7 \pm 2,4) \cdot 10^{-19} \cdot [t_{пл}^{11} \cdot (d_4^{90})^{22}]$	1,04

Наименьшая ошибка в константе отмечается для уравнения (см. табл. 5, № 2)

$$G_{уд}^{АСПО} = (184,1 \pm 1,8) \cdot 10^{-19} \cdot [t_{пл}^{11} \cdot (d_4^{90})^{21}] \quad (8)$$

Для статистической оценки адекватности уравнения (8) использовался критерий Фишера при доверительной вероятности $\beta = 0,95$.

Критерий Фишера определялся по соотношению

$$F_{on} = \hat{s}_y^2 / s_y^2 \quad (9)$$

Дисперсия адекватности $\hat{s}_y^2$ в уравнении (9) определена ранее и составляет 8,3 (см. табл. 4). Дисперсия воспроизводимости находится по уравнению

$$s_y^2 = \frac{\Sigma(y_i - y_{i,cp})^2}{g - p}, \quad (10)$$

где $y_i(G_{уд}^{АСПО})$ — экспериментальные данные параллельных опытов ($g = 5$) по удельному выходу АСПО на примере модели церезина в гексане; $\Sigma(y_i - y_{i,cp})^2$ — сумма квадратов отклонений между экспериментальными значениями y_i и средним значением $y_{i,cp}$ для экспериментальных значений; p — число определяемых констант уравнений (в данном случае $p = 1$). По результатам расчетов s_y^2 составляет 2,1.

$$F_{on} = 8,3/2,1 = 3,93.$$

Корреляционное уравнение (8) считается адекватным эксперименту при $F_{on} \leq F_{табл}$. Табличное значение критерия Фишера $F_{табл} = 9,03$ [14]. Таким образом, $F_{on} \leq F_{табл}$ и, следовательно, уравнение (8) адекватно эксперименту. Графически уравнение (8) представлено на рисунке.

Рисунок. Зависимость удельного выхода АСПО $G_{уд}^{АСПО}$ от температуры плавления $t_{пл}$ и относительной плотности d_4^{90} АСПВ

Таким образом, экспериментальное моделирование позволило установить, что интенсивность образования АСПО является функцией температуры плавления АСПВ в одиннадцатой степени и их плотности в двадцать первой. Получено эмпирическое уравнение, справедливое для образования АСПО парафинового типа, то есть при преимущественном содержании в АСПВ парафинов по сравнению с суммарным содержанием смол и асфальтенов. Интервал изменения температур плавления АСПВ в нефти от 65,0 до 91,2 °С и плотности от 0,799 до 0,851.

Список литературы

1. Choice of paraffin inhibitors for crude oils by principal component analysis / M. Cristante, Selves J.-L.[and etc.] // Anal. Chim. Acta. – 1990. – Vol. 229, № 2. – P. 267–276.
2. Иванова Л. В., Буров Е. А., Кошелев В. Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 1. – С. 268–284.
3. Шарифуллин А. В., Шарифуллин В. Н. / Особенности состава и структуры органической части нефтяных отложений // Нефтепромысловое дело. – 2010. – № 9. – С. 39–45.
4. Ингибирование отложений высокомолекулярных парафинов в нефтяных скважинах / Цан Фушен [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 1. – С. 40–43.
5. Юдина Н. В., Лоскутова Ю. В., Бешагина Е. В. Состав и реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 2. – С. 69–71.
6. Моделирование образования осадка в нефтяных системах в зависимости от концентрации твердых парафинов, смол и асфальтенов / М. В. Можайская [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 6. – С. 25–30.
7. Агаев С. Г., Халин А. Н., Мозырев А. Г. Влияние асфальтосмолистых веществ на процесс парафинизации при добыче нефти // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1997. – № 6. – С. 161
8. Агаев С. Г., Землянский Е. О., Гуляев С. В. Парафиновые отложения Верхнесалатского месторождения нефти Томской области // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – № 3. – С. 8–12.
9. Агаев С. Г., Гребнев А. Н., Землянский Е. О. Ингибиторы парафиновых отложений бинарного действия // Нефтепромысловое дело. – 2008. – № 9. – С. 46–52.

10. Агаев С. Г., Гребнев А. Н., Гурова А. А. Ингибирование асфальто-смоло-парафиновых отложений Вынгапуровского и Аганского месторождений нефти Тюменской области // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2009. – № 1. – С. 55–61.
11. Гребнев А. Н., Змелянский Е. О., Агаев С. Г. Асфальто-смоло-парафиновые отложения Вынгапуровского месторождения нефти / Нефть и газ Западной Сибири: материалы Всеросс. науч.-техн. конф. – Тюмень ТюмГНГУ. – 2007. – С. 292–295.
12. Процесс парафинизации и его ингибирование при добыче и транспорте нефти / С. Г. Агаев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1997. – № 1. – С. 89–93.
13. Брановицкая С. В., Медведев Р. Б., Фиалков Ю. Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. – 216 с.
14. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швецов В. Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.

Сведения об авторах

Мозырев Андрей Геннадьевич, к. т. н., доцент, заведующий кафедрой переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. +79044908288, e-mail: andrgen@tyuiu.ru

Агаев Славик Гамид оглы, д. т. н., профессор, главный научный сотрудник кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89129911545

Гребнев Александр Николаевич, к. х. н., Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. +79199330550

Байда Александр Александрович, к. т. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89044626014, e-mail: bayda@tsogu.ru

Information about the authors

Mozyrev A. G., Candidate of Engineering, Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, phone: +79044908288, e-mail: andrgen@tyuiu.ru

Agaev S. G., Doctor of Engineering, Professor, Chief Researcher at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, phone: 89129911545

Grebnev A. N., Candidate of Chemistry, Industrial University of Tyumen, phone: +79199330550

Bayda A. A., Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, phone: 89044626014, e-mail: bayda@tsogu.ru

УДК 665.6:66.092-977

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

ENHANCEMENT OF THE HYDROCARBONS PYROLYSIS SELECTIVITY

Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил

E. R. Magaril, R. Z. Magaril

*Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: пиролиз; селективность процесса; гомогенный катализатор; этилен

Key words: pyrolysis; process selectivity; homogeneous catalysis; ethylene

Процесс пиролиза углеводородного сырья — основной источник производства этилена, являющегося первичным продуктом, который обеспечивает производство пластмасс, синтетических смол, волокон и других продуктов. Его масштабы и необходимость наращивания нефтехимического потенциала делают весьма актуальной проблему повышения эффективности процесса. Производство этилена пиролизом углеводородного сырья в 2020 году, по прогнозам [1], составит более 200 млн. т. При таких масштабах производства этилена даже небольшое усовершенствование технологии процесса, направленное на повышение селективности по этилену, дает значительный экономический эффект [2].

Хотя изучению механизма и кинетики термических реакций углеводородов посвящены многие исследования, это мало повлияло на практику пиролиза, поскольку развитие теории относилось в значительной степени к индивидуальным углеводородам. Разработка новых методов совершенствования процесса пиролиза возможна на основе анализа механизма протекающих радикально-цепных реакций.