



Лекция 4. Нефтепромысловая химия

Лекторы доцент кафедры ХТТ и ХК, к.т.н. Попок Е.В.

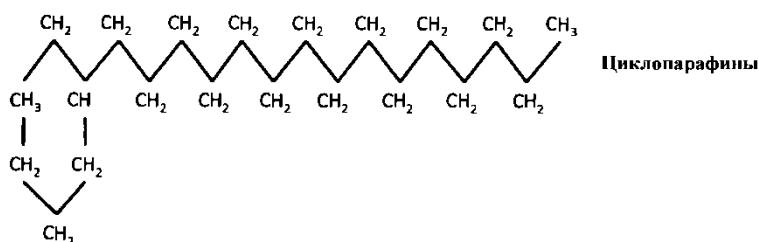
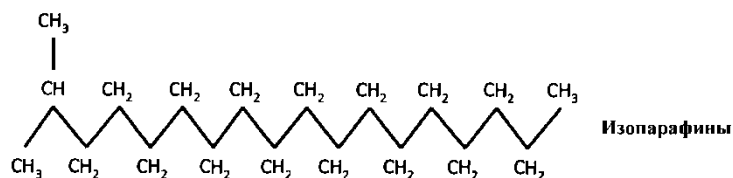
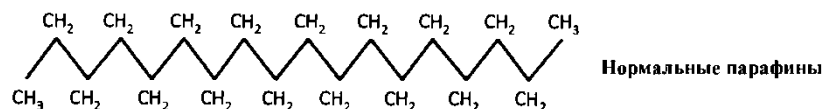
Нефтепромысловая химия – это наука о причинах и методах предотвращения и устранения проблем, возникающих при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти и газа.

Основные направления:

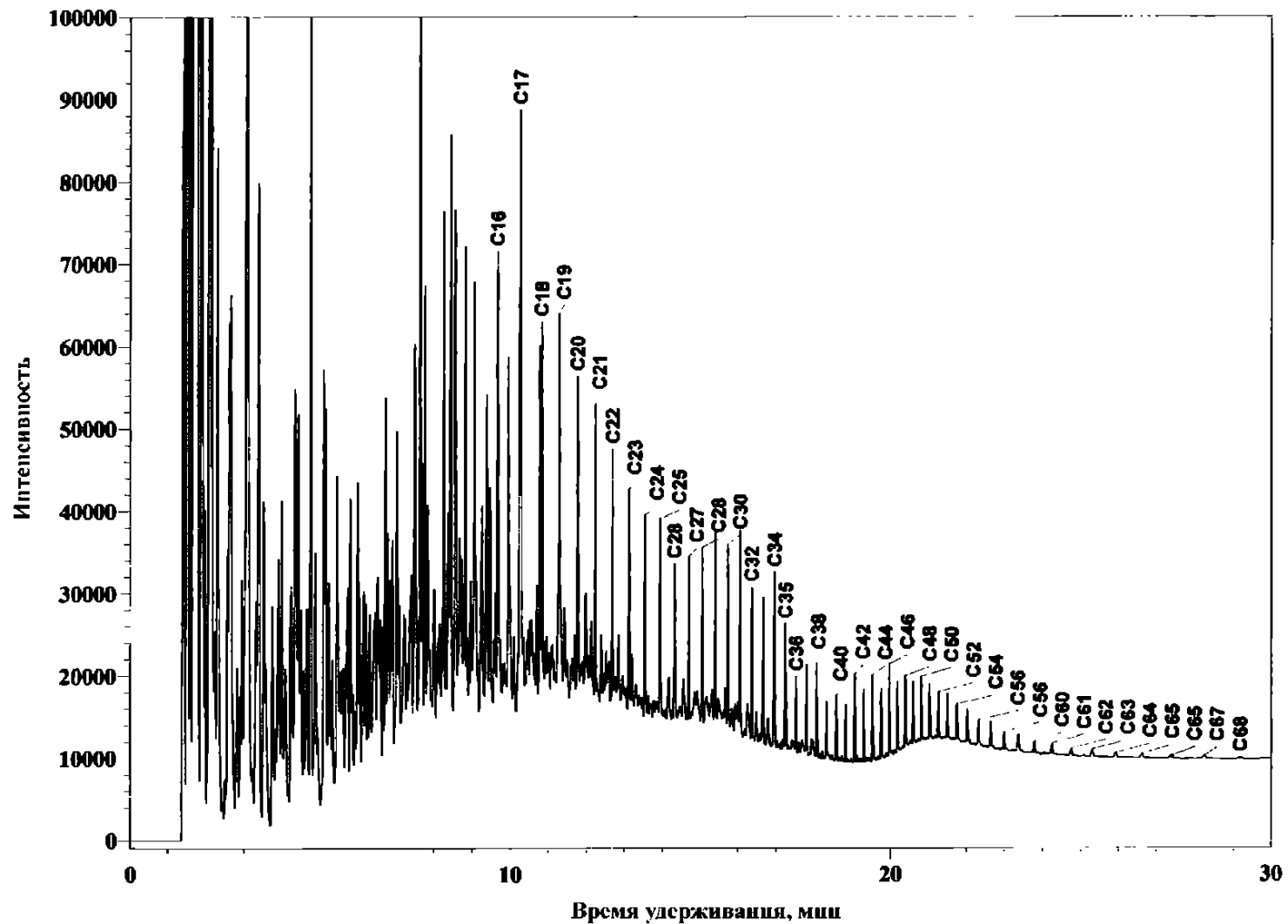
- Борьба с асфальтосмолопарафиновыми отложениями;
- Борьба с отложениями солей;
- Борьба с коррозией;
- Реагенты для разрушения водонефтяных эмульсий;
- Противотурбулентные присадки;
- Поглотители кислорода;
- Поглотители сероводорода.

Парафины и АСПО

Парафины – твердые при нормальной температуре углеводороды, содержащиеся в нефти в растворенном или, в зависимости от температуры, кристаллическом состоянии, и представляющие собой смесь предельных углеводородов (алканов) C_{16} - C_{70} , состоящих из нормальных алканов C_{16} - C_{40} , известных как парафины, изопарафиновых углеводородов и нафтеновых углеводородов C_{30} - C_{70} .



Парафины в нефти



Парафиновые отложения



Рис. 1.3. Отложения парафинов на образцах контроля скорости коррозии весовым методом. Трубопровод $\varnothing 426 \times 8$ мм, длиной ~ 30 км транспортирует подготовленную ($H_2O < 1,0$ % масс.) нефть на центральный пункт сбора (Западная Сибирь, Нижневартовский район)



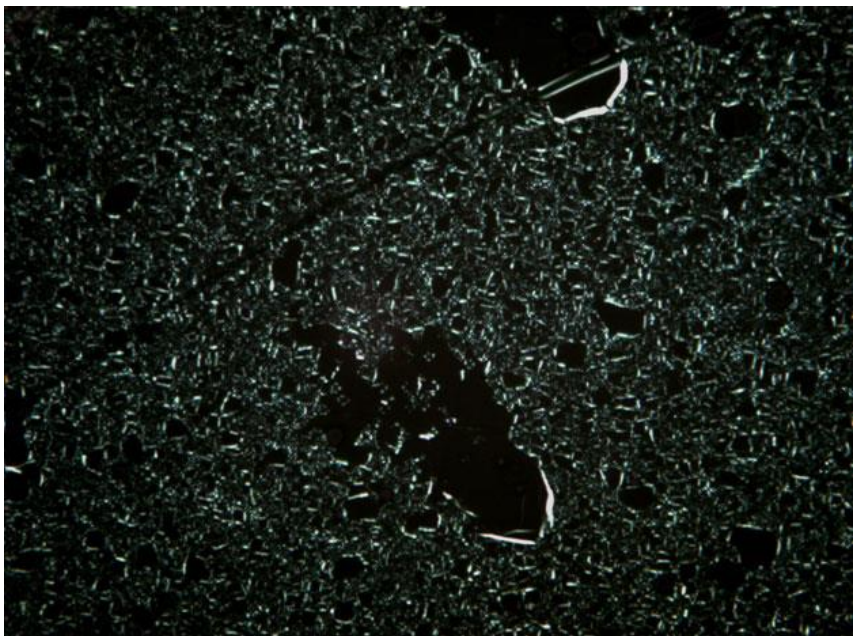
Рис. 1.4. Часть парафиновых отложений, вынесенных скребком в камеру приема из подводного трубопровода $\varnothing 356 \times 14$ мм, длиной $\sim 73,5$ км от нефтедобывающей платформы до береговой производственной площадки (северо-запад о. Сахалин, 2010 г.)

Измерение температуры начала кристаллизации парафинов

Единого стандарта по измерению температуры начала кристаллизации парафинов не существует.

Применяемые методы:

- Микроскопия в поляризованном свете.
- Метод холодного стержня.



Ингибиторы парафиноотложений

Ингибиторами парафиноотложений называются вещества и их смеси, которые при добавлении их к нефти в соответствующей концентрации влияют на процесс кристаллизации парафинов.

Механизмы воздействия:

- Понижение температуры текучести нефти;
- Снижение низкотемпературной вязкости нефти;
- Снижение количества парафинов, выпадающих в осадок.

Ингибиторы парафиноотложений

Современные ингибиторы это высокомолекулярные полимеры: полиэтилены (с молекулярным весом более 6000), полиолефины, полиакрилаты, полиметакрилаты, сополимеры этилена и полярных мономеров — полиэтиленвинилацетат (концентрация винилацетата от 20 до 80 % масс), полиоктадецилакрилат, полимеры на основе эфиров полисахаридов и жирных кислот и др. Одним из перспективных ИПО, обладающим менее выраженным, по сравнению с другими ИПО, специфическим действием, считается полиэтиленвинилацетат с концентрацией винилацетата от 30 до 38 % масс, и молекулярным весом около 35000.

Общей теории действия полимерных ИПО не существует, в настоящее время рассматривается 3 механизма.

Теории действия полимерных ИПО

Первый механизм действия: ИПО формирует на поверхности растущих кристаллов парафинов области дефектов, которые влияют на дальнейший рост кристалла (рост либо прекращается, либо замедляется). В результате парафиновая сетка образуется при более низкой температуре: ИПО понижает температуру текучести и низкотемпературную вязкость нефти. Поскольку ИПО по первому механизму действия изменяют кристаллы парафинов, их называют также модификаторами кристаллов парафинов (crystal modifiers).

Теории действия полимерных ИПО

Второй механизм действия ИПО: ингибитор не уменьшает размеров и не изменяет вида растущих кристаллов парафинов, но, адсорбируясь на их поверхности или сокристаллизуясь, изменяет их поверхностные свойства так, что уменьшается адгезия кристаллов друг к другу и к твердым поверхностям (например, к металлическим стенкам труб и оборудования): кристаллы парафинов находятся в нефти в виде суспензии, не выпадают в осадок и не отлагаются на нефтепромысловом оборудовании.

Теории действия полимерных ИПО

Третий механизм действия ИПО заключается в том, что они создают в нефти большое количество центров кристаллизации для кристаллов парафинов, в результате чего парафины кристаллизуются в виде большого количества очень мелких кристаллов, которые не соединяются друг с другом и долгое время могут находиться в нефти, не выпадая в осадок.

Очистные устройства для трубопроводов



Рис. 1.12. Мягкий очистной скребок



Рис. 1.13. Стержневой дисковый скребок со скребковыми манжетами из упругого материала

Очистные устройства для трубопроводов



Рис. 1.14. Стержневой дисковый скребок с твердыми скребковыми манжетами и байпасными отверстиями



Рис. 1.15. Стержневой дисковый скребок со скребковыми манжетами из упругого материала и щетками

Солеотложение

- Одновременное присутствие в водной фазе продукции скважин различных анионов и катионов обуславливает возможность образования труднорастворимых соединений (осадков солей, солеотложений): CaCO_3 , FeCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , которые наряду с FeS являются типичными составляющими минеральных отложений большинства нефтепромысловых систем.
- Образование минеральных отложений может происходить в любом месте нефтепромысловых систем, где в результате, химического состава воды или температуры, нарушается химическое равновесие. Поэтому осадки солей обнаруживают в скважинах, на различной глубине по стволу скважины, в трубопроводах ССН, в аппаратах установок подготовки нефти, в трубопроводах, транспортирующих нефть от ДНС до товарных парков, в оборудовании и трубопроводах систем поддержания пластового давления (ППД).

Солеотложение

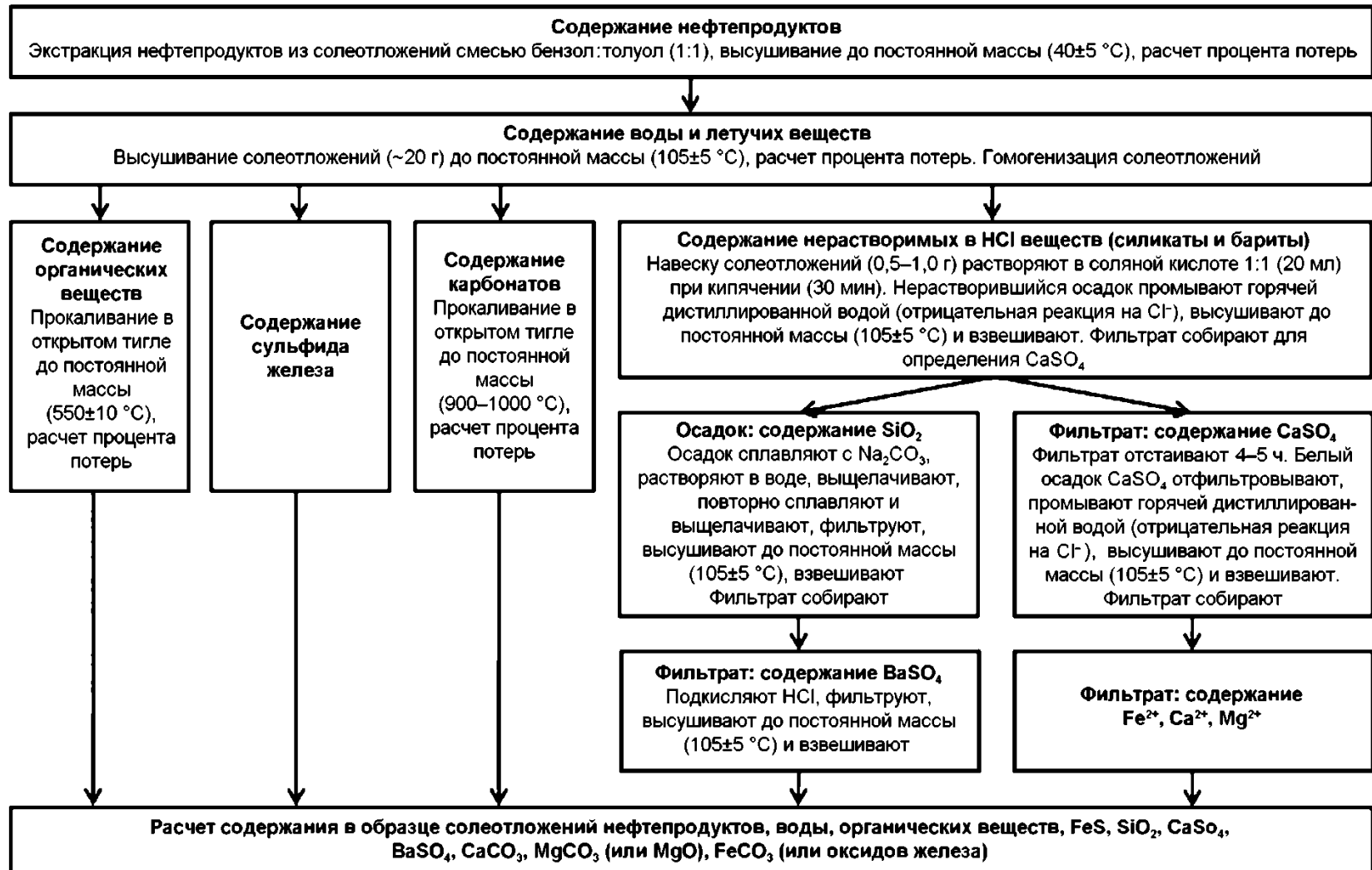


Рис. 2.4. Минеральные отложения в трубопроводе $\varnothing 159 \times 8$ мм подтоварной воды от сепаратора-подогревателя. Одно из месторождений Кумкольской группы, Казахстан, 2002 г.



Рис. 2.5. Внутренняя поверхность трубопровода $\varnothing 254 \times 10$ мм системы ППД полностью покрыта минеральными отложениями. Интенсивная локальная коррозия под отложениями. Месторождение Мишовдаг, Азербайджан, 2006 г.

Систематический количественный анализ солеотложений



Ингибиторы солеотложений

Ингибиторами солеотложений называются химические вещества и их смеси, которые при добавлении их к пересыщенным водным растворам минеральных солей в соответствующей концентрации предотвращают или значительно снижают выделение из растворов осадков малорастворимых солей.

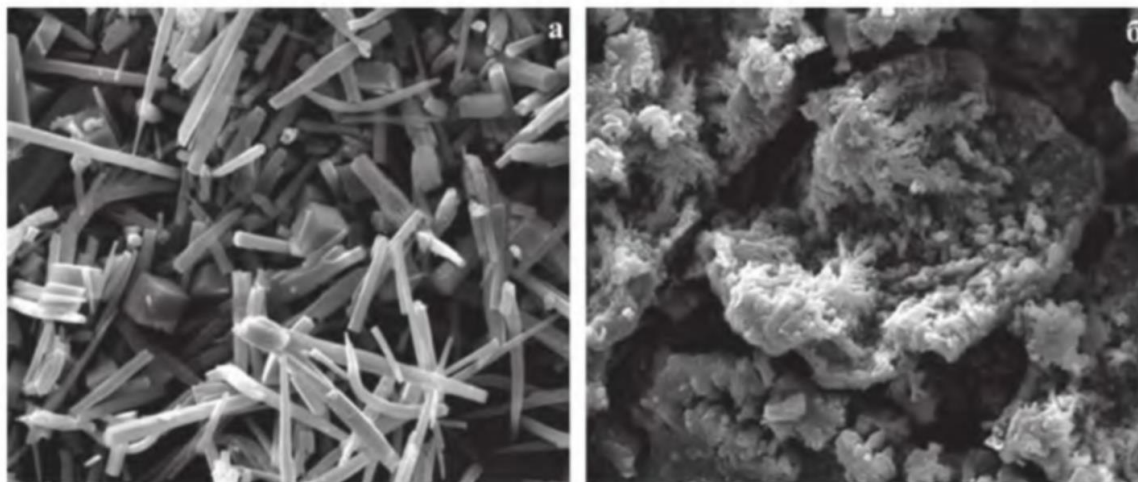


Рис. 2.10. Кристаллы CaCO_3 , выделившиеся из пересыщенного водного раствора. а – без ингибитора солеотложений; б – в присутствии ингибитора солеотложений. Сканирующий электронный микроскоп, $\times 2000$ [по: 38]

Ингибиторы солеотложений

Ингибиторами солеотложений являются следующие вещества и их смеси:

- фосфоновые кислоты (гидроксиэтил-амино-ди(метиленфосфоновая) кислота эффективно ингибирует осадкообразование CaCO_3 ; 1-гидроксиэтан-(1,1-дифосфоновая), амино-три(метиленовая) фосфоновая, этилендиамин-тетра (метиленовая) фосфоновая, гексаметилендиамин-тетра(метиленфосфоновая), фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислоты эффективно ингибируют осадкообразование CaCO_3 и CaSO_4 ; диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновая) кислота - BaSO_4);

- винилидендифосфоновая кислота и ее соли;
- фосфонаты - эфиры и соли фосфоновых кислот;
- ненасыщенные монокарбоновые и дикарбоновые кислоты;
- винилсульфоная кислота и ее соли;
- соли и эфиры винилуксусной кислоты;
- виниловые спирты;
- винилхлорид;
- фосфорноватистая кислота;
- акриламид;
- водорастворимые анионные полимеры сложных эфиров акриловой, мета-криловой или цианакриловой кислоты.

Механизмы действия

Чаще всего различают 3 механизма действия:

- ингибитор, адсорбируясь на поверхности возникшего зародыша кристалла (центра кристаллизации), препятствует его дальнейшему росту - так называемый пороговый механизм (threshold effect) или стабилизирование пересыщенного раствора;
- ингибитор, адсорбируясь на активно растущей поверхности кристалла и на дефектах кристаллической решетки, останавливает или замедляет рост кристалла, а также может изменять кристаллическую решетку — ингибирование роста кристаллов;
- ингибитор, адсорбируясь на поверхности кристаллов, препятствует взаимодействию кристаллов между собой и их агрегированию в однородные отложения — дисперсионный механизм (dispersion).

Индивидуальные вещества, являющиеся ингибиторами солеотложений, проявляют три механизма действия одновременно, но один из эффектов, как правило, является превалирующим.

Противотурбулентные присадки

Противотурбулентные присадки (ПТП) - это вещества, которые при добавлении их в небольших количествах к воде или углеводородам (сырая подготовленная нефть, дизельное топливо и др.), транспортируемым по трубопроводам, снижают потери энергии в турбулентных потоках.

Применение ПТП позволяет снизить перепад давлений на участке трубопровода при неизменном расходе жидкости или при постоянном перепаде давлений увеличить расход. В обоих случаях увеличивается производительность действующего трубопровода. В зависимости от конкретных условий и концентрации ПТП производительность трубопровода может быть увеличена на 10-100 %.

Противотурбулентные присадки

В качестве ПТП для углеводородных жидкостей используют высокомолекулярные полимеры (молекулярный вес $(0,3-10)10^6$):

- полиалкилакрилаты и метакрилаты;
- полисилоксаны;
- поливинилалкиловые эфиры;
- полиизобутилен;
- полистирол;
- полиолефины (молекулярный вес $(5-10)10^6$).

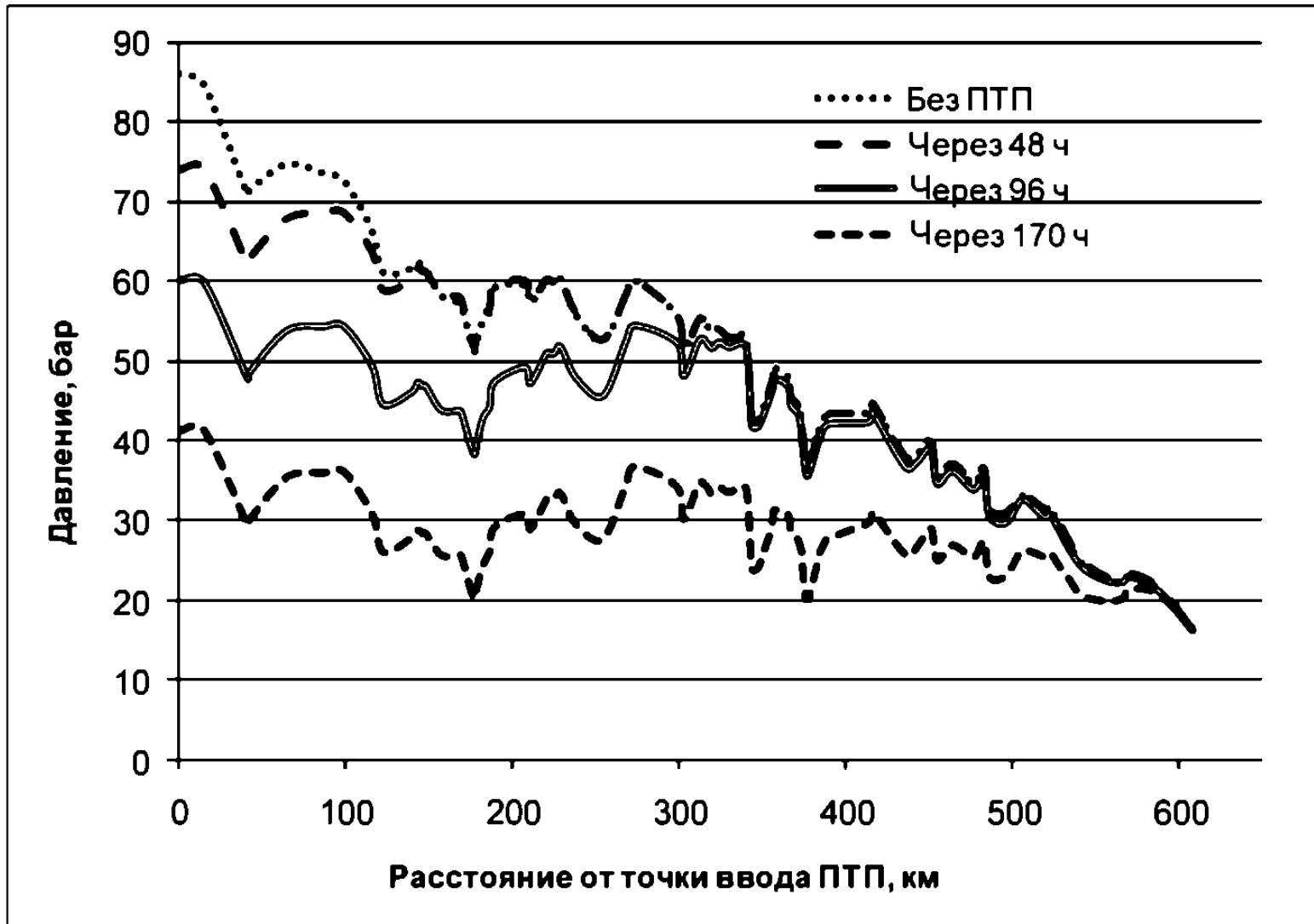
Товарные формы ПТП представляют собой 5-30 %-ные растворы (суспензии) высокомолекулярных полимеров в углеводородных растворителях (керосин, минеральные или растительные масла и др.) и работают при концентрациях $10-120\text{г/м}^3$

Механизм действия ПТП

Общепринятой теории механизма действия ПТП не существует.

Наиболее распространенной является гипотеза о том, что ПТП снижают рассеяние энергии в турбулентных потоках путем непосредственного механического взаимодействия с турбулентными возмущениями. В этой теории принимают, что в турбулентном потоке можно различать три зоны (слоя). В первом слое, соприкасающемся со стенкой трубопровода, режим течения ламинарный, вектор скорости совпадает с направлением потока, а модуль скорости возрастает линейно по мере удаления от стенки. Третий слой - это центральная часть потока (ядро), где режим течения развитый турбулентный. Большая часть жидкости движется именно в ядре турбулентного потока. В ядре средняя скорость потока слабо (логарифмически) зависит от удаленности от стенки трубопровода, а течение вихревое. Между этими двумя слоями расположена так называемая буферная зона — второй слой, где и происходит формирование завихрений. Жидкость из второго слоя выбрасывается в ядро потока, вызывая его турбулизацию и рассеяние энергии в различных направлениях.

Действие ПТП



Технологические особенности подачи ПТП в трубопроводы

1. Высокая вязкость, как правило, выше 100 МПа·с при 20 °С и до 1500 МПа·с при температуре -10 °С.
2. Чувствительность к различного рода гидравлическим препятствиям: при прохождении через насосы перекачивающих станций, через частично закрытую запорную арматуру при изменении диаметра трубопровода молекулы ПТП могут изменять свои свойства.
3. Относительно высокая температура застывания (не ниже —15 °С), которая не позволяет складировать ПТП на открытых площадках в холодное время года. При замерзании продукт приобретает кашеобразную консистенцию, и для возвращения ему текучести необходимы нагрев и перемешивание.
4. При температуре выше 40 °С многие полимеры, входящие в состав ПТП, существенно изменяют свои свойства и в ряде случаев становятся непригодными к дальнейшему использованию.
5. Расслоение (при транспортировке и хранении) на полимерную составляющую и растворитель, что особенно сильно проявляется у ПТП на спиртовой основе даже при небольшом сроке хранения.
6. При контакте с транспортируемыми по трубопроводу углеводородами полимерная составляющая ПТП разворачивается в линейную макромолекулу. Это нормальное (и желаемое) поведение реагента. Однако если контакт с углеводородами происходит вне трубопровода, например в плохо промытой расходной емкости ДУ, в тонких трубках дозирующего оборудования, манометров или расходомеров, это приводит к образованию клейкой желеобразной субстанции и остановке работы дозирующего оборудования.

Поглотители кислорода

Известно, что в воде систем ППД большинства нефтяных месторождений обнаруживают кислород. Кислород попадает в системы ППД различными путями:

- с поверхностными или сточными водами, которые по необходимости закачивают в системы ППД;
- с подтоварной водой, имеющей в резервуарах контакт с атмосферой;
- через негерметичности фланцевых соединений в случае использования се-номанской воды из водозаборных скважин;
- через негерметичности насосов высокого давления.

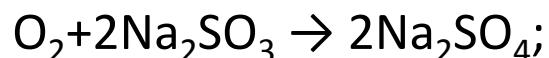
Поглотители кислорода

В качестве ПК используют следующие вещества:

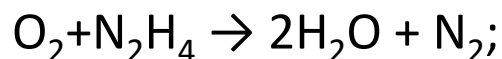
- бисульфит аммония (NH_4HSO_3):



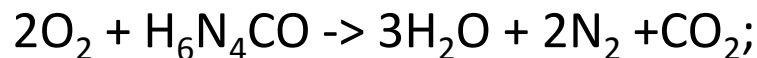
- сульфит натрия (Na_2SO_3):



- гидразин (N_2H_4):



- карбогидразин ($\text{H}_6\text{N}_4\text{CO}$):



- метилэтилкетоксим (синонимы: 2-бутанон оксим, МЕКО);
- диэтилгидроксиламин (ДЭГА);
- гидрохинон.

Поглотители сероводорода

Органические нейтрализаторы часто называют поглотителями сероводорода. Поглотители сероводорода - это вещества, вступающие в химическую реакцию с сероводородом и образующие безвредные и термостабильные продукты реакции, которые не разлагаются с выделением сероводорода при дальнейшей переработке нефти и газа.

В нефтегазодобывающей промышленности наиболее распространенными являются поглотители сероводорода на основе триазинов. Триазины представляют собой шестичленные гетероциклические соединения, содержащие три атома азота в цикле

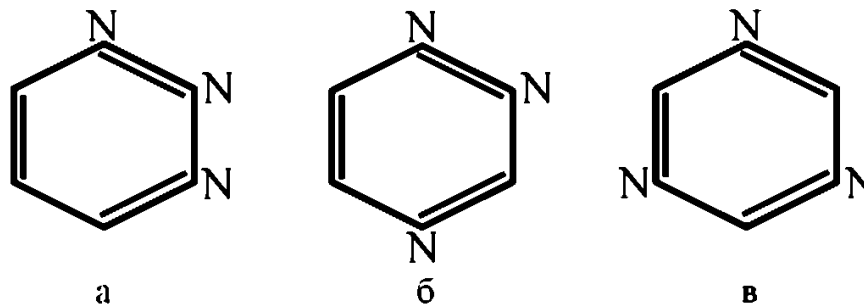


Рис. 5.7. а – vicинальные 1,2,3-триазины; б – несимметричные 1,2,4-триазины;
в – симметричные 1,3,5-триазины