

УДК 544.4+66.021.2.065.5+66.026.2

А.Н.МАРКИН, С.В.СУХОВЕРХОВ

Исследование кинетики выделения парафинов из нефти

Предложена формула расчета толщины слоя парафинов, выделяющихся из нефти в трубопроводе при температуре ниже температуры начала кристаллизации парафинов, в зависимости от времени и температуры переохлаждения.

Ключевые слова: парафины, температура начала кристаллизации парафинов, кинетика кристаллизации парафинов, гидравлический параметр трубопровода.

Research of the kinetics of wax crystallization from the crude. A.N.MARKIN (Sakhalin Energy Investment Company Ltd., Yuzhno-Sakhalinsk), S.V.SUKHOVERKHOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The formula to calculate the thickness of wax deposition layer precipitated on the pipeline wall from the crude sub-cooled below wax crystallization point is proposed.

Key words: wax, wax crystallization point, kinetics of wax crystallization, hydraulic parameter of the pipeline

Парафины – смесь предельных углеводородов (алканов) $C_{16}-C_{80}$, содержащихся в нефти в растворенном или, в зависимости от температуры, кристаллическом состоянии. В состав парафинов нефти входят нормальные алканы $C_{16}-C_{40}$ (известные как парафины), изопарафиновые углеводороды и нафтеновые углеводороды $C_{30}-C_{80}$ [3]. Парафины в виде кристаллов могут выделяться из нефти, если ее температура опустится ниже определенного порога – температуры начала кристаллизации парафинов (ТНКП). ТНКП зависит от химического состава нефти и от молекулярной массы растворенных в ней парафинов.

Парафины могут отлагаться в любом месте нефтепромысловых систем. Отложение парафинов в трубопроводах приводит к снижению их пропускной способности и к возрастанию перепада давления по длине трубопровода вплоть до полной его остановки в результате образования глухой парафиновой пробки. Это создает потенциальную экологическую угрозу, так как из-за повышения давления могут происходить порывы трубопроводов. Данная проблема актуальна в России и за рубежом [2, 4], поэтому прогнозирование образования отложений парафинов в трубопроводах является важной задачей.

Если температура нефти ниже ТНКП, химический потенциал парафинов, растворенных в ней, становится больше, чем химический потенциал парафинов в твердом состоянии, и начинается самопроизвольная их кристаллизация – образование и рост зародышей твердой фазы. При температуре нефти, равной ТНКП, скорость возникновения зародышей кристаллов (зарождения центров кристаллизации) равна скорости их распада. Чтобы первая превысила вторую, необходимо переохлаждение нефти до уровня ниже ТНКП. Это нужно также для роста кристаллов, хотя при их зарождении переохлаждение оказывает большее ускоряющее действие, чем при росте. Для практики важнейшими являются два вопроса: 1) на сколько градусов ниже ТНКП должна быть переохлаждена нефть, чтобы

МАРКИН Андрей Николаевич – кандидат технических наук, начальник отдела (Филиал компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.», Южно-Сахалинск), *СУХОВЕРХОВ Святослав Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: sv28@ich.dvo.ru

началась интенсивная кристаллизация парафинов; 2) как количество образующихся парафинов зависит от переохлаждения и времени.

В экспериментах использовали безводную ($H_2O < 0,1$ масс. %) дегазированную нефть Ван-Еганского месторождения (Западная Сибирь, Нижневартовский район) со следующими физико-химическими показателями: плотность при $20^\circ C$ – 860 кг/м (ГОСТ 3900-85), динамическая вязкость при $20^\circ C$ – 18 мПа · с (ротационный вискозиметр), концентрация парафинов – 1,5 масс. % (ГОСТ 11851-85), ТНКП – $39^\circ C$ (микроскопия в поляризованном свете [5]), температура текучести – минус $33^\circ C$ (ASTM D 5853-09), асфальтены / смолы – 0,06 (ASTM D 2007-03 (2008)).

Кинетику кристаллизации парафинов из нефти изучали методом «холодного стержня» [4]. Рабочая площадь стержня 89 см^2 , количество осаждавшихся на нем парафинов определяли взвешиванием. Условия проведения экспериментов и результаты приведены в таблице.

Основные результаты, полученные при изучении кинетики образования парафинов на холодном стержне

Вариант опыта	Переохлаждение холодного стержня относительно ТНКП (ΔT), $^\circ C$	Длительность опыта, ч	Вес выделившихся парафинов, г/см ²	Средняя скорость образования парафинов	
				г/(см ² · ч)	мм/год*
1	37	4,5	0,0048	0,00107	106,9
2	37	8,0	0,0076	0,00095	94,4
3	37	24,0	0,0135	0,00056	55,9
4	27	8,0	0,0030	0,00038	37,7
5	27	24,0	0,0057	0,00024	23,5

* Для пересчета скорости образования парафинов из г/(см² · ч) в мм/год их плотность принята в размере 880 кг/м³.

Данные таблицы показывают, что при одном и том же времени опыта вес парафинов, выделяющихся на холодном стержне, больше при большем переохлаждении; средняя за время опыта скорость образования кристаллов уменьшается с увеличением времени опыта.

Процесс образования парафинов на холодном стержне можно количественно описать исходя из следующих предпосылок: 1) число выделяющихся парафинов зависит от скорости зарождения центров кристаллизации и от скорости роста кристаллов; 2) скорость образования парафинов уменьшается с течением времени.

Известно, что скорость зарождения центров кристаллизации зависит от переохлаждения ΔT ($^\circ C$) как $a_1 \cdot \exp(-E_1/RT)/\Delta T^2$; а скорость роста кристаллов – как $a_2 \cdot \exp(-E_2/RT)/\Delta T$, где a_1 и a_2 – коэффициенты, E_1 и E_2 – энергии активации; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Если принять, что количество выделяющихся парафинов пропорционально $\exp(-(E/RT)/\Delta T^n)$, где $1 < n \leq 2$, то замедление процесса с течением времени можно описать функцией вида $f(t) = b_1 t / (t + b_2)$, где b_1 и b_2 – коэффициенты; t – время. «Сконструированная» функция имеет вид

$$M_{\Pi} = \frac{At}{t + B} \cdot e^{-C/\Delta T^2}, \quad (1)$$

где M_{Π} – вес парафинов, выделяющихся из нефти, г/см², t – время, ч.

Численные значения коэффициентов, входящих в формулу (1), зависят от физико-химических свойств нефти, содержащихся в ней парафинов, температуры и скорости потока. Коэффициенты A , B и C подобрали так, чтобы функция хорошо описывала экспериментальные данные, и получили следующую формулу:

$$M_{\Pi} \text{ (г/см}^2\text{)} = \frac{0,046t}{t + 10} \cdot e^{-1280/\Delta T^2}. \quad (2)$$

Формула (2) хорошо описывает выделение парафинов на холодном стержне в зависимости от времени и степени переохлаждения (рис. 1). Следовательно, можно расчетным путем, без трудоемких экспериментов определить, как будут выделяться парафины при различных ΔT . Дифференцирование (2) по времени дает мгновенную скорость образования парафинов (V_{Π} , г/(см² · ч)):

$$V_{\Pi} \text{ (г/(см}^2 \cdot \text{ч))} = \frac{23}{50t^2 + 1000t + 5000} \cdot e^{-1280/\Delta T^2} \quad (3)$$

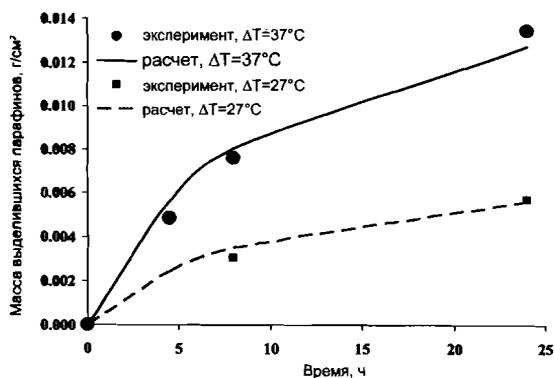


Рис. 1. Зависимость массы парафинов, выделяющихся на холодном стержне, от времени и степени переохлаждения холодного стержня относительно ТНКП (ΔT), данные экспериментов (см. таблицу) и расчет по формуле (2)

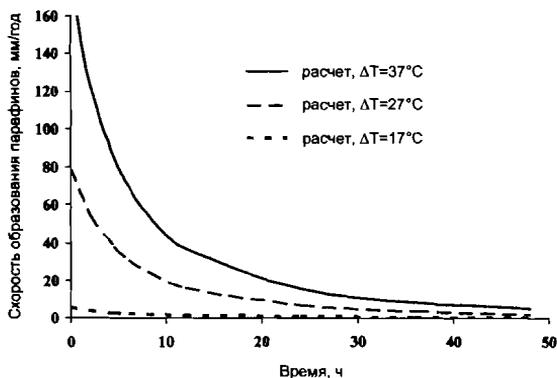


Рис. 2. Зависимость мгновенной скорости образования парафинов на холодном стержне от времени при различных ΔT . Расчет по формуле (3)

На рис. 2 хорошо видно, что скорость образования парафинов, максимальная в нулевой момент времени, постепенно уменьшается, что согласуется с результатами лабораторных экспериментов (см. таблицу) и промышленными данными. Ее величина сильно зависит от переохлаждения — интенсивное выделение парафинов начинается при переохлаждении нефти на 25–35°C ниже ТНКП [2].

Снижение мгновенной скорости образования парафинов с течением времени можно объяснить, во-первых, тем, что выделяющиеся из нефти парафины теплоизолируют холодный стержень (как и стенку трубопровода) и уменьшают переохлаждение, во-вторых, перемешиванием нефти в ячейке холодного стержня (как и в процессе ее течения в трубопроводах). С увеличением толщины отложений их внешние слои, обращенные к потоку, обогащаются нефтью, становятся более рыхлыми и легче «смываются» потоком. Поэтому в трубопроводах систем сбора нефти толщина слоя парафинов, как правило, не превышает 20 мм даже при длительных сроках эксплуатации.

Об образовании парафинов в трубопроводе обычно начинают говорить, когда перепад давления по его длине без видимых причин (не изменились технологические параметры работы трубопровода — физико-химические свойства нефти, температурный профиль, обводненность транспортируемой продукции, не производили замену участков трубопровода и др.) начинает заметно отклоняться от эмпирической величины, полученной на основании опыта предыдущей эксплуатации, или от расчетной гидравлической характеристики трубопровода¹. Своевременно выявить «аномальное» возрастание перепада давления не просто. Объем добычи нефти в

¹ Гидравлической характеристикой трубопровода называется зависимость потерь давления в трубопроводе от расхода жидкости.

течение суток может существенно меняться, соответственно, изменяется расход жидкости и перепад давления. Однако можно рассчитать параметр, который покажет, что гидравлическая характеристика трубопровода стала иной. Таким параметром является отношение перепада давления к расходу во второй степени. Для длинных² трубопроводов эта зависимость описывается формулой Дарси–Вейсбаха [1]:

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{L\rho}{2d} \cdot \left(\frac{4Q}{\pi d^2} \right)^2, \quad (4)$$

где ΔP – потери давления на трение (перепад давления), Па; λ – безразмерный коэффициент гидравлического трения; L – длина трубопровода, м; Q – расход (объемная скорость жидкости, дебит), м³/с; d – внутренний диаметр трубопровода, м; ρ – плотность жидкости, кг/м³.

Коэффициент λ учитывает влияние на ΔP многих факторов, важнейшие из которых – вязкость жидкости и шероховатость стенок трубы. Формула Дарси–Вейсбаха показывает, что перепад давления пропорционален расходу во второй степени, а коэффициент пропорциональности зависит от длины трубопровода, его диаметра, плотности и вязкости жидкости; и др. Можно сказать, что коэффициент пропорциональности содержит в себе интегральную информацию о трубопроводе и перекачиваемой жидкости: если изменятся свойства перекачиваемой жидкости или геометрические размеры трубопровода, то изменится и коэффициент пропорциональности. Назовем коэффициент пропорциональности между перепадом давления и «квадратом расхода» в формуле Дарси–Вейсбаха гидравлическим параметром трубопровода (ГПТ). Чтобы рассчитать ГПТ, нужно располагать данными о перепаде давления в трубопроводе и дебите (эта информация содержится в режимных листах работы трубопроводов):

$$\text{ГПТ} = \lambda \cdot \frac{8L\rho}{\pi^2 d^5} = \frac{\Delta P}{Q^2}. \quad (5)$$

Анализ изменения ГПТ с течением времени позволяет узнать, образуются или нет в трубопроводе парафины, а также контролировать эффективность мероприятий по предотвращению этого и удалению парафинов. Как видно из формулы (5), ГПТ обратно пропорционален (d^5), т.е. очень чувствителен к изменению внутреннего диаметра трубопровода. Если в результате образования парафинов внутренний диаметр трубопровода уменьшится даже на 0,5–1,0 мм, ГПТ «чувствует» такое изменение. Если ГПТ возрастает с течением времени, то это может быть вызвано образованием парафинов. «Может», потому что увеличение ГПТ происходит и по другим причинам:

- 1) понижение температуры, от чего увеличиваются плотность и вязкость жидкости;
- 2) увеличение вязкости жидкости за счет образования водонефтяной эмульсии;
- 3) локальное уменьшение диаметра трубопровода в результате выделения воды в отдельную фазу и образования водных скоплений.

Если увеличение ГПТ не вызвано одной или несколькими указанными выше причинами и не изменились технологические параметры работы трубопровода, а температура нефти в нем (или его части) ниже ТНКП на 25–35°С, то следует предполагать, что в трубопроводе образуются парафины. С использованием формулы (5) можно рассчитать толщину слоя отложений парафинов:

$$\text{ГПТ} = \frac{D}{(d - 2\delta)^5} = \frac{\Delta P}{Q^2}, \quad (5a)$$

² Длинными называются трубопроводы, в которых местные потери давления меньше 5–10% потерь давления по длине. Расчет длинных трубопроводов проводят без учета местных потерь. Нефтепроводы относятся к длинным трубопроводам.

³ Строго говоря, $d^{5-n} \cdot (Q^{2-n}/\Delta P)$, где $n = 0,2 \dots 1$ [1], но поскольку задача авторов – показать общий подход и методу расчета, в данном случае это не существенно.

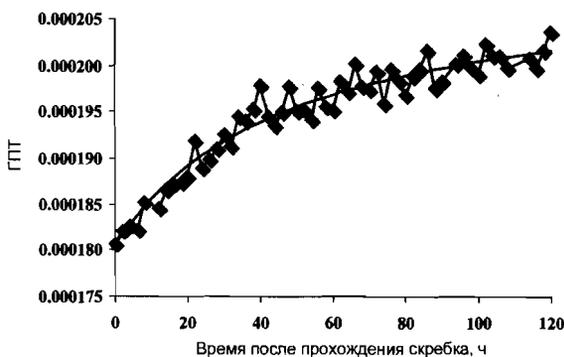


Рис. 3. Изменение ГПТ после очистки трубопровода от парафиновых отложений скребком: экспериментальные данные ($\Delta P/Q^2$) – ломаная линия и расчет по формулам (5а) и (7), $\Delta T = 34^\circ\text{C}$ – сплошная линия

но, каждые 5–7 дней, очищают от парафиновых отложений с помощью скребков. Сразу после прохождения скребка ГПТ падает до значений $(1,81\text{--}1,85) \cdot 10^{-4}$, а далее из-за образования парафиновых отложений в течение 5–7 сут возрастает до $(2,01\text{--}2,05) \cdot 10^{-4}$ (рис. 3, ломаная линия).

В соответствии с нашей моделью толщина слоя отложений парафинов δ (мм) увеличивается со временем:

$$\delta \text{ (мм)} = \frac{At}{t+B} \cdot e^{-C/\Delta T^2}. \quad (6)$$

Подставим δ в формулу (5а) и найдем А, В и С, используя метод наименьших квадратов, чтобы расчетные значения ГПТ наилучшим образом описывали экспериментальные данные (рис. 3). Для нелинейной функции эта задача может быть решена с помощью приложения Solver электронных таблиц Excel. При поиске решения в качестве начальных значений А, В и С выбраны их величины из формулы (2).

Получена следующая формула для расчета толщины слоя парафиновых отложений в трубопроводе:

$$\delta \text{ (мм)} = \frac{5,6t}{t+44,6} \cdot e^{-162/\Delta T^2}, \quad (7)$$

где t – время, ч.

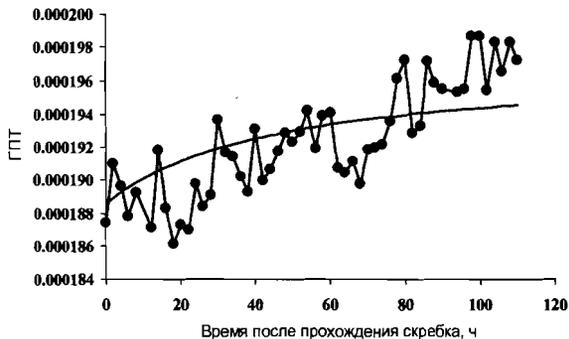


Рис. 4. Изменение ГПТ после очистки трубопровода от парафиновых отложений скребком во время подачи ИПО: экспериментальные данные ($\Delta P/Q^2$) – ломаная линия и расчет по формулам (5а) и (8), $\Delta T=34^\circ\text{C}$ – сплошная линия

где $D = \lambda 8L\rho/\pi^2 = \text{const}$, если не изменяются режим течения, температура и вязкость нефти; δ – толщина слоя парафинов на стенке трубопровода, м.

Для примера возьмем трубопровод внутренним диаметром 327 мм, транспортирующий безводную ($\text{H}_2\text{O} < 0,1$ масс. %) дегазированную нефть одного из месторождений на севере о-ва Сахалин. В трубопроводе происходит интенсивное отложение парафинов, так как температура нефти в нем на $\sim 34^\circ\text{C}$ ниже ТНКП. Внутреннюю поверхность трубопровода регулярно

Для снижения интенсивности отложения парафинов в трубопровод подают ингибитор парафиноотложений (ИПО) на основе полиэтиленвинилацетата в концентрации 230 мг/л. При этой концентрации ИПО не полностью предотвращает кристаллизацию парафинов, поэтому внутреннюю поверхность трубопровода продолжают очищать от парафиновых отложений с помощью скребков и во время подачи ИПО. Изменение ГПТ после прохождения скребка во время подачи ИПО показано на рис. 4.

Известно, что ИПО воздействуют на процесс кристаллизации тремя различными способами:

1) формируют на поверхности растущих кристаллов парафинов области дефектов, которые влияют на дальнейший рост кристалла – рост либо прекращается, либо замедляется;

2) адсорбируясь на поверхности растущих кристаллов парафинов, изменяют их поверхностные свойства так, что уменьшается адгезия кристаллов друг к другу и к твердым поверхностям;

3) создают в нефти большое количество центров кристаллизации, в результате парафины кристаллизуются в виде большого количества мелких кристаллов, которые не соединяются друг с другом.

Следовательно, ИПО изменяет главным образом энергию активации зарождения и роста кристаллов парафинов. В предложенной модели действие ИПО на выделение парафинов из нефти будет проявляться через изменение параметра C (формула (6)). Так как при добавлении к нефти ИПО физико-химические свойства нефти не меняются, то при неизменном режиме работы трубопровода параметры A и B в формуле (6) также не изменятся. С учетом сказанного получена следующая формула для расчета толщины слоя парафиновых отложений в трубопроводе во время подачи ИПО:

$$\delta \text{ (мм)} = \frac{5,6t}{t + 44,6} \cdot e^{-1569 / \Delta T^2} \quad (8)$$

Как видим, параметр, в который входит энергия активации зарождения и роста кристаллов парафинов, в присутствии ИПО увеличился примерно в 9,7 раза (рис. 5).

Таким образом, на основе представлений теории кристаллизации предложена формула расчета толщины слоя парафинов, выделяющихся из нефти при температуре ниже температуры кристаллизации парафинов, в зависимости от времени и переохлаждения. Показано хорошее согласие расчета с экспериментальными данными, полученными в лабораторных исследованиях и в реальной ситуации. Формула позволяет оценить кинетику кристаллизации парафинов при добавлении к нефти ингибиторов парафиноотложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альгшуль А.Д., Калицун В.И., Майрановский Ф.Г. и др. Примеры расчетов по гидравлике. М.: Стройиздат, 1977. 256 с.
2. Батманов К.Б. Исследование нефти и конденсата Карачаганакского месторождения // Нефтегазовое дело. 2008. Вып. 1. С. 9. – http://www.ogbus.ru/authors/Batmanov/Batmanov_1.pdf
3. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М.: Техника, 2004. 288 с.
4. Jennings D.W., Weispfennig K. Effect of Shear on the Performance of Paraffin Inhibitors: Cold Finger Investigation with Gulf of Mexico Crude Oils // Energy Fuels. 2006. Vol. 20 (6). P. 2457–2464.
5. Kok M., Letoffe J., Claudy P. et al. Comparison of Wax Appearance Temperatures of Crude Oils By Differential Scanning Calorimetry, Thermomicroscopy, and Viscometry // Fuel. 1996. Vol. 75 (7). P. 787–790.

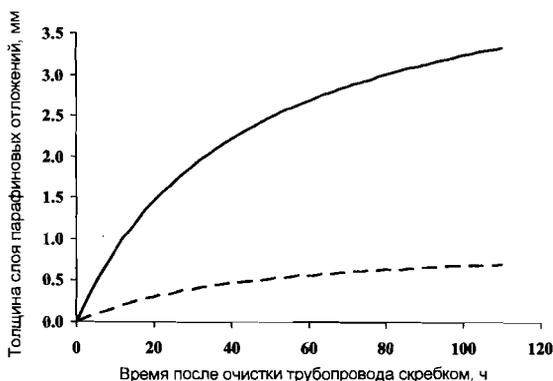


Рис. 5. Кривые роста толщины парафиновых отложений в трубопроводе без добавления (сплошная линия) и с добавлением (пунктир) в нефть ИПО. Расчет по формулам (7) и (8), $\Delta T = 30^\circ\text{C}$