تحسين نقطة انصباب النفط غير النيوتوني

د.م.ماهر سعادة ، م.عبد السلام حيشية

الملخص :

تعد طريقة النقل بالأنابيب من أرخص الطرائق لنقل السوائل فهي توفر نقل كميات كبيرة وبصورة مستمرة ،إلا أنه في حالة نقل النفط غير النيوتـوني فـإن خاصـية نقطـة الانصباب (pour point) للنفط الذي يحتوي على كميات كبيرة من البرافينات والاسفلتينات تؤثر سلبا في ظروف ضخ هذه السوائل عبر الأنابيب[١، ٢،٣] ، وبالتـالي فعنـد انخفـاض درجة الحرارة شتاء تزداد لزوجة النفط إلى درجة يصعب عندها ضخ النفط عبر الأنابيب وقد يتوقف الضخ تماما نظرا لتجمد النفط ، كما يحدث الآن في حقول الجبسة حيث يتعذر ضخ النفط من محطة شرق تشرين إلى محطة غرب تشرين ويتم نقل النفط الخام شتاء بالصهاريج مما يرتب زيادة كبيرة في كلفة نقل النفط وكذلك الأمر بالنسبة لنفط وادي عبيد ولبعض النفوط الأخرى في حقول الجبسة. انطلاقا من هذا السبب ولدت فكرة البحث وكان لا بد من تطبيـق طرائق تحسين الصفات الانسيابية للسائل عن طريق تحسين درجة الانصباب ، ومـن أهـم الطرائق

التقليدية : مزج النفط الخام الثقيل مع نفط خفيف أو تشكيل مستحلب نفط / ماء .

ظهر حديثا موضوع تحسين سلوكية النفط عن طريق مزج النفط مـع بعـض الإضـافات الكيميائية المناسبة (مواد فعالة سطحياً – بولميرات) . يقود تطبيق الطرائق الـسابقة إلـى تخفيض نقطة الانصباب وبالتالي فإن النفط يبقى قابلا للضخ والانسياب عبر الأنابيب بدون أية مشاكل . أجريت الدراسة على النفط الثقيل المنتج من حقل وادي عبيد وقد تم تحديـد نـسبة المزج وكذلك نوعية المضافات الكيميائية ونسبتها كما تم التوصل إلى تخفيض نقطة الانصباب للنفط المدروس بحدود (١٥) درجة مئوية عند المزج مع نفط خفيف وبحـدود (8) درجـات مئوية عند إضافة بعض البوليمرات وبحدود (14) درجة مئوية عند دمج تأثير البوليميرات مع نسبة ضئيلة من الكزيلين

(C8 H10 M= 106.17 g/mol 1L = 0.86 kg) كحامل للبولمير .

الكلمات المفتاحية : تحسين نقطة انصباب النفط غير النيوتوني، سلوكية النفط الخام الثقيل.

كلية الهندسة الكيميائية والبترولية - البعث

المقدمة :

تعرف نقطة الانصباب (pour point) بأنها أدنى درجة حرارة يمكن أن يلاحظ عندها جريان النفط المبرد والمختبر في شروط معينة ، وهي تلعب دورا بارزا عند ضخ النفط ونقله في درجات الحرارة المنخفضة . كما أنها تتعلق بنوعية النفط وبمحتوى البرافينات فيه . تقاس درجة الانصباب للنفط ومنتجاته غالبا بهدف استعمالها في حسابات تصميم خطوط الأنابيب ، ومن ثم اختيار الطرائق المناسبة لضخ السوائل عبرها. وتعد نقطة الانصباب دليلا على نسبة المركبات البرافينية في النفط حيث يدل انخفاضها على انخفاض المركبات البرافينية والعكس بالعكس [٤ ، ٥] . أما درجة التغيم (cloud point) فهي درجة الحرارة التي يظهر عندها غيم أو غشاوة من الشمع في قاع أنبوب الاختبار عند تبريد الزيت في شروط معينة ، ويعود سبب هذا الغيم المتشكل إلى ترسب الشمع البارافيني [٤ ، ٥] .

عندما يتم تبريد النفط الخام الثقيل ذي درجة الانصباب العالية إلى درجة حرارة أخفض من درجة التغيم (cloud point) فإن الشمع يتبلور تدريجيا وينفصل من النفط الخام مشكلا صفائح رقيقة أو بلورات أبرية تتكتل مشكلة بنية هلامية (لزجة) غير ثابتة مما يعطي النفط الصفات الانسيابية للسوائل غير النيوتونية [٦،٧] . وتتميز السوائل النفطية الحاوية على البرافين بخصائص انسيابية تتغير مع الزمن ومع الحركة ، فإذا ترك النفط البرافيني في حالة ساكنة ودرجة حرارة منخفضة لمدة طويلة تظهر البنية الهلامية داخل السائل ومع مرور الزمن تكسب هذه البنية متانة كبيرة ولتحريك النفط الخام الحاوي على مثل هذه البنية فإنه يلزم تطبيق ضغط بدائي معين يتوافق مع إجهاد القص البدائي (τ_o) الذي يسمى إجهاد الخضوع (yield stress) .

الجدير بالذكر أن خط الأنابيب يمكن أن يتعرض في أثناء العمل للتوقف مما يسبب مع مرور الزمن ازدياداً في قيمة (τ_o) لدرجة لا تستطيع بعدها المضخات من تقديم الضغط اللازم للإقلاع ، ويكون خط الأنابيب في هذه الحالة قد تجمد [٨ ، ٩].

إن مشكلة ترسيب البرافين قد تكون صغيرة أو كبيرة تبعا لمحتوى البرافين للنفط الخام ولدرجات الانصباب والتغيم للخام ولدرجة حرارة التشغيل . ففي حالة كون المحتوى

البرافيني عالياً فإن تكلفة التحكم به تكون كبيرة ، وفي المواقع التي يكون فيه المحتوى البرافيني أقل فإن التكلفة سوف تكون أقل [٤،٦]. إن رواسب البرافين تتكون من سلاسل مستقيمة ومتفرعة من الفحوم الهيدروجينية . تتدرج الشموع البارافينية ذات درجات الانصهار المرتفعة والتي ترفع بدورها نقطة الانصباب ضمن المجال ($C_{18}H_{38}$ إلى $C_{40}H_{82}$) وتكون ممزوجة بمواد أخرى عضوية وغير عضوية وتعتمد قابلية الانحلال للبرافين في النفط الخام على التركيب الكيميائي لهذا النفط بالإضافة إلى الضغط ودرجة الحرارة [٤،٣].

تؤدي ظاهرة انفصال البرافين من الخامات البرافينية ذات نقطة الانصباب العالية عند نقلها بالأنابيب إلى إعاقة تدفق هذه الخامات وإنقاص معدل التدفق ،وإلى ارتفاع قيمة اللازوجة وارتفاع قيمة إجهاد الخضوع ، وإلى زيادة ضياع الضغط ، وقد يصبح الضخ مستحيلا مع انخفاض درجة الحرارة ، وهذا يتبعه عدد غير قليل من المشاكل قد يتطلب إجراء عملية تسخين وقشط وتنظيف للأنابيب التي تجمد فيها النفط ، هذا بالإضافة إلى الهدر الكبير في الوقت ، أضف إلى ذلك أن تزايد الضغط (الحمل) على مخرج المضخة قد يؤدي إلى تعطلها جزئيا أو كليا أو خروجها من العمل [١٠ ، ١١] . وهكذا فإنه تلافيا للمشاكل المذكورة سابقا فإنه من الضروري تحسين نقطة الانصباب للخامات النفطية غير النيوتونية بهدف تحسين ظروف نقل هذه الخامات وتخفيض كلفة نقلها وهناك عدة طرائق مستخدمة من أجل ذلك [١٠،١١،١٣،١٢] نذكر منها:

١) مزج النفط الخام الثقيل مع نفط خام خفيف .

٢) التسخين .

٣) الإضافات الكيميائية (بوليميرات – مواد فعالة سطحياً) .

وسوف يهتم هذا البحث بتحسين نقطة الانصباب لنفط خام وادي عبيد اعتمادا على الطريقتين الأولى والثالثة نظرا لارتفاع كلفة التسخين .

الأجهزة : يعمل الجهاز المستخدم في قياس درجة الانصباب وفق الطريقة المعيارية (IP-309) والتي تطابق مواصفة (ASTM- D97)

مبدأ التجربة :

يسخن النفط ثم يبرد بسرعة معينة ، ويفحص خلال ذلك على فترات(كل ثلاث درجات) مئوية وتسجل درجة الحرارة التي يشاهد النفط عندها جامدا عاجزا عن الجريان.

التجارب :

تم إجراء تجارب قياس درجة الانصباب لنفط خام حقل وادي عبيد الثقيل قبل مزجه مع نفط خام حقل البشري الخفيف وبعده ، ثم قبل الإضافات الكيميائية وبعدها.

١) المرحلة الأولى من التجارب تركزت على مزج نفط خام وادي عبيد الثقيل مع نسب مختلفة من نفط خام البشري الخفيف (٥% - ١٥ % - ٢٥%) والنتائج موضحة في الشكل رقم (١) .

ويلاحظ من الشكل رقم (١) انخفاض درجة الانصباب من الدرجة ($6\ C^o$) وهي درجة انصباب النفط الخام وحتى الدرجة ($-9C^o$) التي تقابل نسبة مزج (٢٥%) .

٢) المرحلة الثانية تركزت على دراسة تأثير الإضافات الكيميائية :

أ - الجزء الأول من الدراسة المخبرية أجري على نفط وادي عبيد باستخدام المادة (REPA 57) وبهدف المقارنة أجريت التجارب باستخدام المضافات حيث تم مزج المادة (EPA 57) مع نسبة ضئيلة من الكزيلين (٢%) بهدف تفعيل انتشارها ضمن النفط ومن ثم أضيف المزيج إلى النفط الخام مع التحريك الشديد لمدة عشر دقائق، وتركت العينة للاستقرار لمدة ٤٨ ساعة ثم أجريت التجارب عليها عند النسب التالية للمضافات PPM(١٥٠٠- ١٠٠٠- ٥٠٠- ٠) النتائج موضحة في الشكل رقم (٢).

يلاحظ من الشكل انخفاض درجة الانصباب من الدرجة($0C^o$) التي تمثل درجة انصباب النفط الخام بعد مزجه بكمية مقدارها (٢%) من الكزيلين وحتى الدرجة ($-8C^o$) التي تقابل نسبة إضافة المادة البولميرية بمعدل ١٥٠٠ PPM .

ب - الجزء الثاني من الدراسة المخبرية أجريت على نفط خام وادي عبيد باستخدام المضافة الكيميائية المادة(REPA PD 6320) ونتائج التجارب عند النسب PPM(٢٠٠٠- ١٠٠٠- ٥٠٠- ٠) حيث اتبعت فيها الخطوات السابقة نفسها موضحة في الشكل رقم (٣). يلاحظ من الشكل المذكور انخفاض درجة الانصباب

من الدرجة($0C^o$)/ نفط + ٢% الكزيلين وحتى الدرجة ($-7C^o$) التي تقابـل تركيـز المضافة 1000 PPM كما يلاحظ تراجع في فاعلية إضافة المادة عند نسبة مزج أعلى، الأمر الذي يشير إلى أن هذه النسبة تمثل النسبة المثالية لهذا النوع من البوليمير .

المضافة *REPA – 57* هي عبارة عن مشتت للبرافين و النوع *REPA PD 6320* هي عبارة عن مانع تكتل و ترسيب للبرافين ويتميز عن سابقه بأن نسبة المواد المحلة للبرافين فيه أعلى .

REP، هواختصار لأسم الشركة الفرنسية الصانعة

(Recherche Exploitation Produits)

مواصفات المواد :

المضافة : REPA PD 6320

(Paraffin dispersant agent.)

- سائل يميل لونه إلى الصفرة
- الكثافة عند الدرجة ٢٠ C : 0.920 g/ cm3
- درجة الوميض :C ٦٥
- درجة الانصباب : C 5-
- قابل للانحلال في المذيبات العضوية

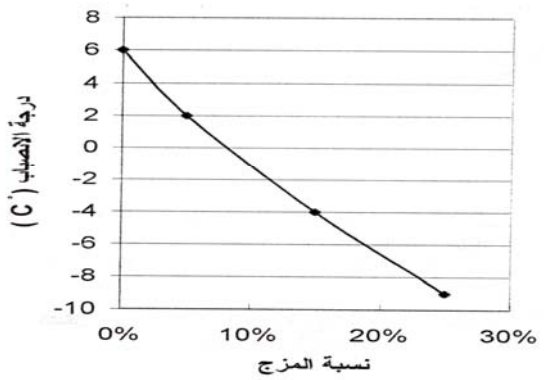
المضافة : REPA 57 (Paraffin inhibitor)

- سائل عديم اللون
- الكثافة عند الدرجة ٢٠ C : 0.85 g/ cm3
- درجة الانصباب : C 5-
- قابل للانحلال في المواد الهيدروكربونية

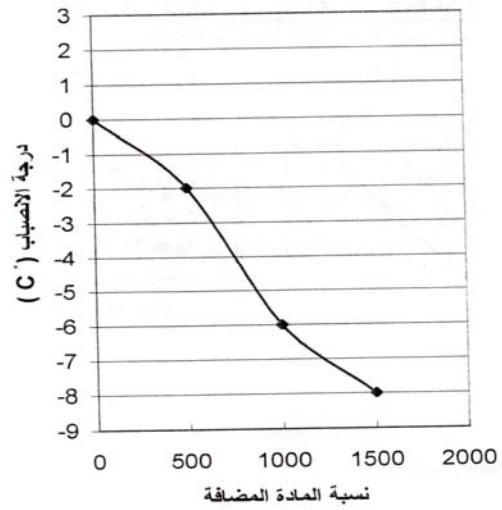
ج- الجزء الثالث من الدراسة المخبرية أجريت على نفط خام وادي عبيد باستخدام المادة الكيميائية ميتيل ميتا أكريلات (methyle methacrylate) واستخدمت هذه المادة عن طريق إضافتها إلى النفط مباشرة دون إذابتها بالكزيلين . ونتائج التجارب عند النسب PPM(٢٠٠٠, ١٠٠٠, ٥٠٠, ٢٠ ، ٠) التي اتبعت فيها الخطوات السابقة نفسها موضحة بالشكل رقم (٤) . يلاحظ من الشكل تأثير مادة ميتيل ميتا أكريلات في نقطة الانصباب حيث انخفضت إلى ($-1C^o$) عند نسبة مزج ١٠٠٠ PPM .

د – الجزء الرابع من الدراسة المخبرية أجريت على نفط خام وادي عبيد باستخدام المادة الكيميائية (Para flow) وهي عبارة عن copolymer of ethylene and a vinyl ester ونتائج التجارب عند النسب PPM(٢٠٠٠- ١٠٠٠- ٥٠٠-٠) التي اتبعت فيها الخطوات السابقة نفسها بالاستعانة بالكزيلين موضحة في الشكل رقم (٥) .

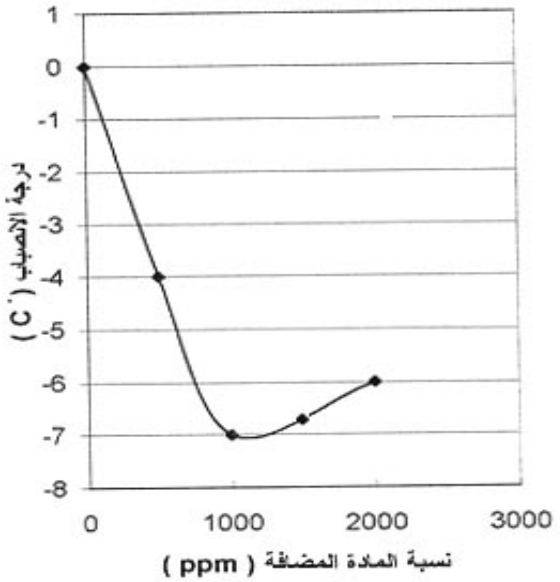
يلاحظ من الشكل رقم (٥) أن مادة (Para flow) تمتلك فعالية كبيرة في تخفيض درجة الانصباب حيث انخفضت حتى ($-8C^o$) عند نسبة مزج ٢٠٠٠ PPM .



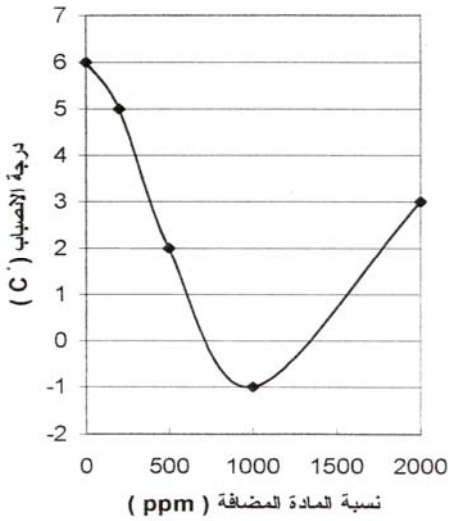
الشكل -١- علاقة درجة الانصباب مع نسبة المزج لنفط خام ثقيل (وادي عبيد) مع نفط خام خفيف (البشري)



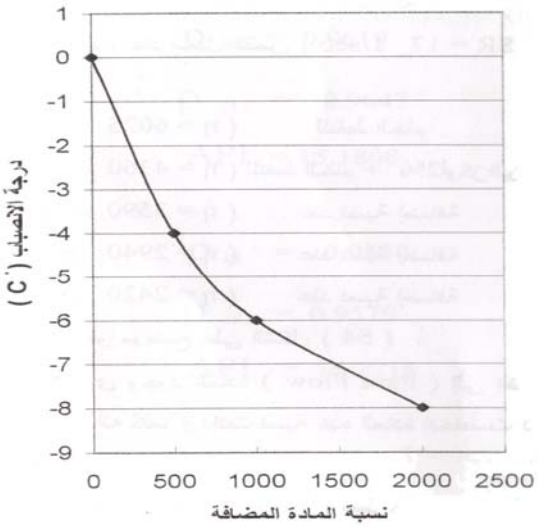
الشكل -٢- علاقة درجة الانصباب مع نسبة تركيز المادة المضافة (REPA57) لنفط خام وادي عبيد



الشكل -٣- علاقة درجة الانصباب مع نسبة المادة المضافة (REPA PD6320) لنفط خام وادي عبيد



الشكل -٤- علاقة درجة الانصباب مع نسبة المادة المضافة (methyl methacrylate) لنفط خام وادي عبيد



الشكل -٥- علاقة درجة الانصباب مع نسبة المادة المضافة (para flow) لنفط خام وادي عبيد

مناقشة النتائج :

١) يظهر من الشكل (١) أن درجة الانصباب لنفط وادي عبيد تنخفض كما هـو متوقـع مع زيادة نسبة المزج مع نفط خام البشري ، حيث تنخفض من($+6C^o$) في حالة النفط الخام إلى ($-9C^o$) عندما تكون نسبة المزج ٢٥% ، مما يساهم في تحسين سـلوكية هذا النفط وتسهيل ضخه ونقله عبر الأنابيب حتى في فصل الشتاء .

٢) يلاحظ من الشكل (٢) انخفاض درجة الانصباب لنفط وادي عبيد عند إضافة المـادة (REPA 57) من القيمة($0C^o$) في حال النفط الخام إلى ($-8C^o$) عندما تكون نسبة المادة المضافة ١٥٠٠ PPM ، الأمر الذي يدل على فعالية هـذه المـادة فـي منـع أو إبطاء تجمع البلورات الشمعية وتكتلها وبذلك تقلل من درجة الحرارة التي تتشكل عندها البنية الهلامية خلال عملية التبريد .

٣) يلاحظ من الشكل (٣) انخفاض درجة الانصباب لنفط وادي عبيد عند إضافة المـادة (REPA PD 6320) من القيمة ($0C^o$) في حالة النفط الخام مـع الكـزيلين إلـى ($-7C^o$) عندما تكون نسبة المـادة المـضافة ١٠٠٠ PPM . بينمـا تـزداد درجـة الانصباب عندما تكون نسبة المادة أكثر من ذلك . ويفسر هذا أنه بـسبب خـواص هـذه المادة و تركيب النفط فإنها تكون فعالة وقادرة على التأثير في بنية النفط وإضعاف قـوى الترابط بين بلورات الشمع ومنع تكتله عندما تتراوح نـسبتهامن ٠ وحتـى ١٠٠٠ ppm التي تمثل النسبة المثالية لهذه المنظومة . مع رفع النسبة يزداد الطور البـوليميري فـي المزيج ويبدأ ظهور الأثر العكسي لهذه الزيادة .وتختلف النسبة المثالية للمضافة بحـسب النفط وتركيبه .

٤) يلاحظ في الشكل (٤) انخفاض درجة الانصباب لنفط وادي عبيد عند إضـافة مـادة (ميتل ميتا أكريلات) من القيمة ($+6C^o$) إلى القيمة ($-1C^o$) عنـدما تكـون نـسبة المادة المضافة ١٠٠٠ PPM ، بينما تزداد درجة الانصباب عندما تكون نـسبة المـادة أكثر من ذلك ، الأمر الذي يدل على أن النسبة المثلى لإضافة مادة (ميتل ميتا أكريلات) هي ١٠٠٠ PPM .

٥) يلاحظ من الشكل (٥) انخفاض درجة الانصباب لنفط وادي عبيد عند إضافة المـادة (Para flow) من القيمة ($0C^o$) في حالة النفط الخام مع الكـزيلين إلـى ($-8C^o$) عندما تكون نسبة المادة المضافة ٢٠٠٠ PPM ، الأمر الذي يدل على فعالية هذه المـادة وتأثيرها الإيجابي في تخفيض درجة الانصباب.

٦) عندما يزيد تركيز المادة البولميرية على النسبة المثالية اللازمة والكافية لبعثـرة بلـورات البرافين في السائل ، فإن تلك الزيادة تبقى حرة داخل السائل وتلعب دورا عكسيا وبالتالي فإنه يلاحظ بعد بلوغ النسبة المثالية تراجعا واضحا في فعالية تأثير المادة .

٧) إن كلفة المواد البوليميرية قليلة جدا بالمقارنة مع كلفة التسخين وخاصة عندما لا يتوفر مصدر قريب للنفط الخفيف كما أن استعمال الطرائق الأخرى في نقـل الـسوائل غيـر النيوتونية كطريقة تشكيل مستحلب ثابت نفط / ماء يتطلـب إعـادة نقـض الاسـتحلاب في نهاية خط الأنابيب وبالتالي ارتفاعاً في تكلفة النقل ، الأمر الذي يرشح بقوة اسـتعمال نتائج البحث في نقل النفط غير النيوتوني .

Pour Point improvers of non-Newtonian oil

Dr.Maher Saadeh
Eng . Abdulsalam Hichieh

Abstract:

This paper presents an experimental study of pour point for non- Newtonian crude oil.The transpo- rtation of heavy crude oil containing significant quantities of paraffin and asphaltene can be significantly affected by deposition of paraffin and asphaltene .

In winter , due to low temperature the viscosity of oil increase and becomes difficult to pump it by pipe -lines . Shut of pipe lines may be take place , due to the increasing in viscosity , as it takes place in Aljbesi fields , where it is difficult to pump crude oil from eastern Teshrin station to western Teshrin station , so that in winter crude oil is transported by tanks , which increase the cost of crude oil transportation . The same also occurs forWadi-obid field and other fields, therefore it must improve the rheological properties of cruds by pour point improvers .

The most important methods are : heating, blending with light crude oil , and recently the chemical method by using some additives (surfactants , polymers). The laboratory tests on Wadi-obide crude oil showed significant reduction of pour point with an average of (8 co) for chemical additives , and with an average of(15 co) for the blending with light crude oil .

Key words: Pour point improvers , Rheology of non-Newtonian crude oil.

Al-baath University

المراجع :

1- Pacheco-Sanchez, J.H.: "Modeling the behavior of asphaltene micelle in petroleum fluids" Paper # 12,P.P. 108-114, Proceedings of the Second International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production , (ISCOP '97), Brazil, August 28-31,(1997).

2- Mansoori , G.A. :"Deposition and Fouling of Heavy Organic Oils and Other Compounds", P.P.210-223, Proceed. of the 9th Inter. Conf. on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design (PPEPPD 2001), Okayama, JAPAN, May 20-25,(2001)"

3-- Mansoori , G.A. : "Cause and effect of deposition and fouling of heavy organics and other compounds in fuel and petrochemical processes", P.P. 1-17 KU Int'l J Sci. & Tech.(, 2002).

4- Tuttle, R.N. "High pour-point and asphaltic crude oils in condensates", P.P 1192- 1196, Journal of Pet. Tech., June(1983).

٥- الدكتور المهندس حسان حاج إبراهيم وآخرين : هندسة تكرير النفط (١)

منشورات جامعة البعث حمص /١٩٩١-١٩٩٠ / .

6- Afanas'ev, A.N., Matishev, V.A., Syunyaev, Z.I., "Melting and Crystallization of Paraffins", P.P. 549-554, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, No. 29, ,(1993).

7- Lindsey B. H. and Webster G. M. "Fuels and Lubricants Handbook", P.P. 525-558, Chapter 19 in ASTM Int'l, West Conshohocken, PA, (2003).

8- Escobedo, "Asphaltene and other heavy organic particle deposition during transfer and production operations", SPE paper # 30672, pp.343-358, Proceedings of the 1995 SPE Annual Technical

Conference, The Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX, (1995).

9- Esposto, A. " Fluid mechanics with applications " , Prentice Hall , New Jersey,(1998) .

10 - Petroleum transportation Handbook , M.C GRAW-HILL BOOK ,

New York (1989).

11- /الدكتور المهندس . ماهر سعادة / نقل وتخزين وتوزيع النفط والغاز .

منشورات جامعة البعث .حمص /١٩٩٨-١٩٩٧/ .

12-Keshmirizadeh E., Modarress H.:" A new theory for polymer/solvent mixtures based on hard-sphere limit", P.P.1141-1150 ,European Polymer Journal, Volume 39, Issue 6, , June (2003).

١٣- أعمال المؤتمر الدولي السادس لهندسة المناجم والبترول والفلزات .

مجلد /٢/ هندسة البترول ، كلية الهندسة– جامعة القاهرة ، ٢٠-٢٤ ، فبراير (١٩٩٩) .