

FMES/OP-8二元体系在油田清蜡剂中的应用

高松

上海喜赫精细化工有限公司,上海 201620

摘要 阴离子型表面活性剂脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐(FMES)与石蜡和沥青有相似的长碳链结构,分散性能优异,对蜡垢和沥青有明显的剥离作用,对原油还具有一定的降黏效果,可以提高原油的流速,减少结蜡的倾向。将FMES与非离子型表面活性剂辛基酚聚氧乙烯醚-8(OP-8)复配组成二元体系,能够降低清蜡工作液的表面张力,减弱蜡垢与筒壁黏附力,有利于蜡垢的解析和脱离。结果表明:FMES/OP-8二元体系与溶剂有很好的协同增效作用,清蜡效果较好的乳化型清蜡剂的配方为FMES、OP-8、200#溶剂油、粗苯、正己醇和乙二胺二邻苯基乙酸钠,其质量分数分别为6%、6%、24%、60%、3%和1%。按该配方制得的清蜡剂用于油井现场清蜡实验,现场试验反馈抽油马达上载电流下降5%,平均产油量提高0.4 m³/d,清蜡作业达到了预期效果。

关键词 脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐(FMES) 辛基酚聚氧乙烯醚-8(OP-8) 油田清蜡剂 蜡垢 表面活性剂

原油在开采上升过程中,随着地面温度和压力的降低以及原油中轻质气体组分的不断析出,当温度下降到一个低温临界点的时候,原油内部溶解的石蜡便以结晶体形式析出、聚集并沉积在深井泵的阀门、抽油杆和油管壁等设备上,出现结蜡现象。结蜡量较多时易堵塞阀门,不能灵活地操作开关引起大量漏油,也会导致管道油流空间逐渐减小,抽油杆输送能力降低,油井产量下降,从而增大油井负荷,出现井卡、抽油杆断脱等生产事故^[1]。

苯、甲苯、二甲苯等芳香烃和一些环烷烃、长链烷烃与原油中的石蜡分子有相似的结构,多用来作为清蜡剂,可以注入地下原油中以改善原油流动性,溶解沉积在输油管道上的蜡质。但是这类溶剂存在密度小、难以沉降至油管底部、仅能溶化表层蜡质等缺点。为了进一步提高溶剂的清蜡效率,在溶剂中加入表面活性剂可以提高清蜡体系的密度、分散力和渗透力,从而加速蜡质结构的破坏,促进溶剂的溶蜡作用^[2]。脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐(FMES)具有与石蜡和沥青类似的长碳链脂肪酸结构,对蜡质和沥青有明显的剥离效果^[3]。将剥离效果明显的FMES与乳化力优异的辛基酚聚氧乙烯醚-8(OP-8)组成二元表面活性剂体系,能明显降低石蜡与管壁间的界面张力,加快有机溶剂进入石蜡内部,使大的蜡块分散为小颗粒脱离至原油中,从而提高清蜡效率^[4]。因

此,本文将FMES与OP-8复配并与溶剂油、粗苯等制成清蜡剂,研究清蜡剂的溶蜡速率和清蜡率等性能指标,并将其应用于油井现场清蜡实验,验证清蜡效果,为提高原油产收率提供参考。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

FMES、无磷乙二胺二邻苯基乙酸钠(ED-DHA-Na),工业级,上海喜赫精细化工有限公司;乙二醇丁醚,工业级,江苏天音溶剂制造有限公司;OP-8,工业级,上海清奈实业有限公司;粗苯,工业级,上海焦化有限公司;200#溶剂油,工业级,镇江南海中联化工有限公司;石蜡切片,工业级,苏州凯博精细化工有限公司。

小型摆洗机,张家港鑫源发实验设备有限公司;YG091型表面张力仪,莱州市电子仪器有限公司;OCMA-310型实验室小型烘箱,泰安奥恺威实验仪器仪表有限公司;AB104型电子天平,上海凯德国际贸易有限公司;WSB-V型倾点测试仪,兰州三拓智能电子设备有限公司;FJ200型高速分散均质机,上海沪析实业有限公司。

1.2 清蜡剂制备方法

称取一定质量的表面活性剂FMES、OP-8、

【收稿日期】2022-05-05

【作者简介】高松,工程师;研究方向:油田化学;E-mail:138651@qq.com

200#溶剂油、粗苯、正己醇和EDDHA-Na,用FJ200型均质机搅拌均匀,即制得清蜡剂。

1.3 测试方法

1.3.1 凝固点

按照GB/T 510—2018^[5]《石油产品凝点测定法》测试清蜡剂凝固点。在100 mL试管底部注入无水乙醇2 mL,向试管中倒入待测样品至刻度线,将试管牢固地装在套管中,保证试管外壁与套管内壁距离相等,放入低温冷冻液中,试管侵入冷冻液的深度不少于80 mm。将试管倾斜45°,保持试管内部药剂液面位置没有发生移动1 min,此刻的温度即为凝固点。

1.3.2 溶蜡速率

参照Q/SY DQ0829—2006^[6]《采油用清、防蜡剂技术条件》方法,准确称量10 g石蜡切片装入溶蜡测试杯中,升温到70 °C至石蜡完全融化为液体,冷却后称量石蜡和测试杯总质量,记为 m_1 。将测试杯放入测试仪,加入清蜡剂溶液,恒温40 °C,启动搅拌器,计时3 min后取出溶蜡试杯倒置30 min,沥干表面液体并称质量,记为 m_2 。溶蜡速率计算见式(1)。

$$v = (m_1 - m_2) / 3A \quad (1)$$

式中: v 为溶蜡速率,g/(min·m²); m_1 为初始蜡球与测试杯的总质量,g; m_2 为残留蜡球与测试杯的总质量,g; A 为测试杯横截面积,m²。

1.3.3 闪点

参照GB/T 261—2008^[7]《宾斯基-马丁闭口杯法》对清蜡剂闪点进行测定。

1.3.4 清蜡率

将石蜡(熔点50 °C)、石蜡(熔点62 °C)、沥青和石英砂粉(粒径178 μm)按照质量比4:4:1:1混合,在70 °C恒温水浴条件下搅拌均匀。将尺寸为10 cm×20 cm×0.6 cm的不锈钢片用石油醚彻底除净,室温晾干,用精密天平称其质量,记为 m_0 。将称量好的不锈钢试片浸入混合蜡中静置5 min,取出后垂直悬挂于空气冷却1 h后准确称质量,记为 m_3 。将带蜡试片放入清洗机,清蜡剂工作液保持温度40 °C,摆动频率为100次/min,摆动时间5 min,取出试片,沥干并室温干燥后称质量,记为 m_4 。清蜡率 k 的计算见式(2)。

$$k = [1 - (m_4 - m_0) / (m_3 - m_0)] \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 FMES与OP-8复配后的清蜡效果

管道的蜡垢在生成过程中会包裹不同电荷的杂质,如带正电荷的Ca²⁺、Mg²⁺和Fe³⁺,同时蜡垢表面也会附带负电荷的硬脂酸沥青类杂质。FMES属于阴离子型表面活性剂,其带负电荷的亲水基—SO₃⁻可以与带负电荷的蜡垢产生静电排斥作用,与带正电荷的蜡垢产生静电吸引作用,两种静电作用都可将蜡垢松动并加速蜡垢剥离脱落^[8]。阴离子型表面活性剂的缺陷是乳化力不够,需要借助非离子型表面活性剂的乳化作用削弱蜡垢与硬表面的结合力,因此将两者复配是提高表面活性剂清蜡效果的有效途径^[9]。OP-8乳化力优异,可以将蜡乳化成水包油型微乳颗粒,有助于FMES对蜡垢进一步的剥离。将乳化力优异的非离子型表面活性剂OP-8和分散剥离力优异的阴离子型表面活性剂FMES复配,并通过单因素试验研究OP-8和FMES的最佳清蜡用量比例,FMES和OP-8复配后不同质量分数(w)时的清蜡率见表1。

表1 不同质量分数(w)FMES与OP-8的清蜡率

序号	w (FMES)/%	w (OP-8)/%	清蜡率/%
1	100	0	28.95
2	80	20	26.41
3	66.6	33.4	30.66
4	50	50	35.72
5	33.4	66.6	34.09
6	20	80	32.61
7	0	100	28.53

由表1可知:单独使用FMES的清蜡效果要好于单独使用OP-8的效果,说明对于蜡垢的清洗,OP-8的乳化作用不如FMES的剥离和分散作用效果理想。这是由于在40 °C温度条件下,蜡以固体形式存在,乳化剂OP-8很难突破蜡质表层扩散进入蜡垢内部^[10]。FMES与OP-8复配后具有明显的协同增效作用,FMES和OP-8质量比为1:1的清蜡率最高,达到35.72%。

2.2 FMES/OP-8二元体系与溶剂协同清蜡作用

溶剂是清蜡剂的重要组成部分,考虑溶剂的密度、价格、清蜡效果,选择200#溶剂油和粗苯作为清蜡溶剂。200#溶剂油闪点大于30 °C,密度为

0.8 g/cm³, 主要成分是长直碳链的烷烃^[11], 静态溶蜡率大于 350 g/(min·m²)。粗苯为焦化企业生产焦炭的副产品^[12], 价格低廉, 主要组分是苯(50%~70%)、甲苯(10.5%~20%)和二甲苯(3%~6.2%), 密度为 0.9 g/cm³, 溶蜡率大于 450 g/(min·m²)。以 OP-8 和磺酸盐 FMES 质量比 1:1 为清蜡剂的主要表面活性剂成分, 与不同比例的 200# 溶剂油和粗苯复配, 清蜡效果见表 2。

表 2 FMES/OP-8 二元体系、溶剂油、粗苯不同质量比例的清蜡率

序号	$m(\text{FMES/OP-8}):$ $m(\text{溶剂油}):m(\text{粗苯})$	静态溶蜡率/ (g·min ⁻¹ ·m ⁻²)	清蜡率/%
1	1:1:1	218	67.07
2	1:1:2	309	61.30
3	1:1:3	325	73.25
4	1:1:4	313	73.93
5	1:1:5	342	77.68
6	1:2:1	325	81.53
7	1:2:2	322	80.71
8	1:2:3	347	81.39
9	1:2:4	323	79.66
10	1:2:5	366	82.17

由表 2 可知: 表面活性剂占比大的 1 号和 2 号实验, 静态溶蜡速率和动态清蜡率均不理想, 200# 溶剂油和粗苯占比越大, 清蜡剂的静态溶蜡速率和动态清蜡率越高, 说明表面活性剂只能起到辅助清蜡的作用, 用量不宜太高, 特别是乳化剂 OP-8 用量过多, 不仅会乳化蜡垢, 也会将溶剂油乳化为水包油(O/W)型微乳液, 将溶剂油的颗粒包裹起来而失去溶蜡的作用^[13], 因此乳液型清蜡剂配方应该以溶剂油为主。10 号配比清蜡剂的清蜡效果最好, 当二元表面活性剂、200# 溶剂油和粗苯溶剂油的质量比为 1:2:5 时, 其静态溶蜡率为 366 g/(min·m²), 清蜡率为 82.17%。根据表 2 的实验结果最终确定的清蜡剂配方见表 3。

表 3 清蜡剂配方

类别	名称	质量分数/%
表面活性剂	FMES	6
表面活性剂	OP-8	6
溶剂	200# 溶剂油	24
溶剂	粗苯	60
稳定剂	正己醇	3
螯合剂	EDDHA-Na	1

按照表 3 配方制得清蜡剂, 根据石油天然气行业标准 GB/T 261—2008、GB/T 510—2018 等测试方法, 测试其凝固点、闪点、溶蜡速率等性能指标, 结果如表 4 所示。由表 4 可知: 测试结果均达到标准的要求, 另外将 1 份清蜡剂与 99 份原油混合搅匀, 经测试, 原油的黏度由 38.50 下降为 32 mPa·s, 密度几乎没有变化, 原油本身凝固点可下降 2 °C。

表 4 清蜡剂性能指标

测试项目	测试方法	结果
稳定性	目测	均匀乳液
闪点	GB/T 261—2008	>18 °C
凝固点	GB/T 510—2018	<-25 °C
溶蜡速率	Q/SY DQ0829—2006	>125 g/(min·m ²)
清蜡率	参照 1.3.4 测试方法	72.5%
有机氯含量	SY/T 6300—2009	<0.2%
二硫化碳含量	Q/SY DQ0829—2006	<0.2%

2.3 现场应用

按照表 3 配方制得清蜡剂用于现场油田采油井的清蜡作业, 在利津县采油场对该配方清蜡剂进行了第 1 次现场试验, 试验井为直井, 沉没度大于 200 m, 井深 1 618 m, 从套管将配制好的清蜡剂 150 kg 加入油套环形空间, 输送到井下空心光杆的顶部, 与地层产出液混合后由井下空心杆处进入油管内, 关井溶蜡浸泡 24 h, 每 2 h 活动抽油机 1 次, 防止蜡垢脱落下沉, 最后与产出液混合后一起举升抽出地面。现场试验反馈抽油马达上载电流下降, 上载负荷下降 5%, 平均产油量提高 0.4 m³/d, 清蜡周期为 15 d, 清蜡作业达到了预期效果。

3 结论

1) FMES 的碳链长, 分散性能优异, 低温条件下对结蜡和沥青有良好的剥离效果, 与乳化性能优异的非离子型表面活性剂 OP-8 组成二元体系具有明显的协同增效作用, 对结蜡的去除效果理想。

2) 将阴离子型表面活性剂 FMES 与非离子型表面活性剂 OP-8 按照 1:1 的质量比组成二元体系具有最佳的清蜡效果, 该二元表面活性剂体系有利于将清蜡剂渗透入结蜡与管壁的结合处, 降低结蜡在管壁的结合力, 使结蜡更容易解析脱落至油流中。

3)将FMES、OP-8、200#溶剂油、粗苯、正己醇和EDDHA-Na 6种原料分别按照质量分数6%、6%、24%、60%、3%和1%复配制得清蜡剂,兼有水基和油基清蜡剂的特点,在清蜡的同时也具有防蜡的效果,符合清蜡剂产品的发展趋势。

参考文献

- [1] 赵钰,杨旭,诸林.高效混合清蜡剂的研制和性能评价[J].精细石油化工进展,2006,7(4):34-36.
- [2] 邵立民.高效清蜡剂的研制及应用[J].精细石油化工进展,2015,16(4):33-35.
- [3] 唐安喜.低泡沫环氧丙烷封端FMEE的合成与性能研究[J].精细与专用化学品,2022,30(3):38-42.
- [4] 张伟娜,殷永泉,冉德钦,等.阴-非离子表面活性剂复配修复石油污染的土壤[J].河北大学学报(自然科学版),2014,34(3):279-283.
- [5] 全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会.石油产品凝点测定法:GB/T 510—2018[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [6] 中国石油企业标准.清蜡剂产品验收和使用效果检验指标及方法:Q/SY DQ0829—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [7] 全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会.宾斯基-马丁闭口杯法:GB/T 261—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [8] 徐铭勋.脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用[J].化学工业,2012(30):30-32.
- [9] 唐安喜.二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE合成中的应用[J].中国洗涤用品工业,2022(2):34-39.
- [10] 贾路航.表面活性剂的复配及其在除油清洗中的应用[J].安徽化工,2013,39(6):37-40.
- [11] 宋艳,姚如意.200#溶剂油二次脱硫技术[J].油气田地面工程,2004(7):49.
- [12] 易定秀,骆丛兵.焦化粗苯系统的优化改造与实践[J].燃料与化工,2021,52(4):32-34.
- [13] 房秀敏.非离子表面活性剂复配与浊点的关系[J].印染助剂,1999(2):3.

The research of binary system with FMES and OP-8 in paraffin remover

GAO Song

Shanghai Xihe Fine Chemical Co. Ltd., Shanghai 201620, China

Abstract The fatty acid methyl ester sulfonate (FMES) has a long carbon chain structure, which is similar to the paraffin wax and asphalt. It has excellent dispersion performance, and obvious stripping effect on wax scale and asphalt. FMES has the viscosity reducing effect, which can increase the flow rate of crude oil, reduce the tendency of wax deposition. The binary system composed of anionic FMES and nonionic OP-8 can reduce the surface tension of wax cleaning solution and the adhesion between wax scale and cylinder wall, it is beneficial to the resolution and detachment of wax scale. Results showed that FMES/OP-8 binary system and solvent had a good synergistic effect. The proportion of FMES, OP-8, 200# solvent oil, crude benzene, 1-hexanol, ethylenediamine di-phenylacetic acid sodium were 6%, 6%, 24%, 60%, 3%, 1%. The paraffin remover was tested in the field, the up-load current decreased by 5%, the oil yield increased by 0.4 m³/d, and the wax removal operation achieved the expected results.

Key words FMES; OP-8; paraffin remover; wax stain; surface active agent