



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102947014 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 27

(21) 申请号 201180030571. 4

(22) 申请日 2011. 06. 21

(30) 优先权数据

61/357, 794 2010. 06. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/041168 2011. 06. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02011/163172 EN 2011. 12. 29

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 G·J·哈顿 A·P·梅塔 C·K·蔡

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

B05D 7/22 (2006. 01)

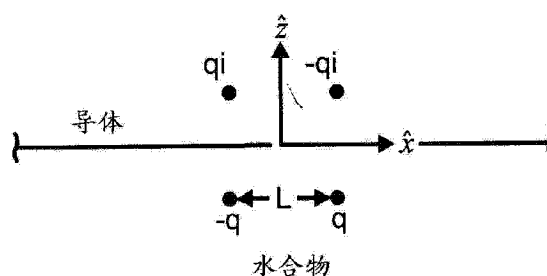
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

管道输送系统

(57) 摘要

一种非粘性设备, 所述设备包括: 包含第一材料的流体-固体物流贮存或输送设施; 包含第二材料的在所述设施内表面上的涂层; 其中所述第二材料对蜡沉积物的粘附力降低至小于第一材料对蜡沉积物的粘附力的 30%。



1. 一种非粘性设备,所述设备包括:
包含第一材料的流体-固体物流贮存或输送设施;
包含第二材料的在所述设施内表面上的涂层;
其中所述第二材料对蜡沉积物的粘附力降低至小于第一材料对蜡沉积物的粘附力的30%。
2. 权利要求1的设备,其中所述第二材料的电导率小于第一材料电导率的25%。
3. 权利要求1-2一项或多项的设备,其中所述第二材料包含选自如下的材料:无定形碳、硅、陶瓷、碳化物、氮化物和聚合物。
4. 权利要求1-3一项或多项的设备,其中所述第二材料包括等离子体生成的涂层。
5. 权利要求1-4一项或多项的设备,其中所述第二材料包括六甲基二硅氧烷等离子体涂层或氟化的等离子体涂层。
6. 权利要求1-5一项或多项的设备,其中所述第一材料选自钢、不锈钢、铸铁、铜和塑料。
7. 权利要求1-6一项或多项的设备,其中所述第二材料包括聚合涂层。
8. 权利要求1-7一项或多项的设备,其中所述设施为在冷流动系统中的管道或容器。
9. 权利要求1-8一项或多项的设备,其中所述设施包括管道。
10. 权利要求1-9一项或多项的设备,其中所述设施包括贮罐。
11. 一种生产烃的方法,所述方法包括:
在海床上钻探油井;
在海床上生产含烃流体至井头;
从井头上连接管道至陆地上的位置或者漂浮生产平台或容器;和
用一种材料涂覆管道或最靠近钻井的部分管道的内表面,其中所述材料对蜡沉积物的粘附力降低至小于未涂覆管道对蜡沉积物的粘附力的30%。
12. 一种生产烃的方法,所述方法包括:
在海床上钻探油井;
在海床上生产含烃流体至井头;
将井头物流与冷流动系统和通至陆地上的位置或者漂浮生产平台或容器的管线连接;
和
用一种材料涂覆冷流动系统的内表面,其中所述材料对蜡沉积物的粘附力降低至小于未涂覆冷流动系统表面对蜡沉积物的粘附力的30%。

管道输送系统

技术领域

[0001] 公开了一种带有改进的非粘性涂层的流体 - 固体物流贮存和输送设施。

背景技术

[0002] 已经将各种涂层和其它表面处理施用到管道、贮罐和其它液体贮存和输送设施的内表面和外表面上。

[0003] 美国专利公开 No. 2006/0186023 公开了一种通过管道输送所产生的流体同时在要求的管道内壁位置处限制沉积的方法,所述方法包括提供在所述要求的管道内壁位置处内表面粗糙度 Ra 小于 2.5 微米的管道,迫使所产生的流体通过管道,其中所产生的流体在所述要求的管道内壁位置处具有至少 1 达因 / 平方厘米的壁剪切应力。美国专利公开 No. 2006/0186023 在这里作为参考全文引用。

[0004] 美国专利 No. 7, 300, 684 公开了通过连接偏压以使工件用作阴极和在工件的每个开孔处连接阳极而获得工件内表面涂层的方法。在入口开孔处引入气源,而在出口开孔处连接真空源。监控工件内的压力,并且将所得的压力信息用于维持表现出中空阴极效果的条件。任选地,通过引入烃混合物和向工件施加负偏压从而应用氩气从工件上快速除去污染物,由此可以提供预清洁。在处理涂层的过程中也可以引入氩气以再次溅射涂层,由此改进沿工件长度方向的均匀性。涂层可以为金刚石类碳材料,该材料的特性通过控制离子冲击能来确定。美国专利 No. 7, 300, 684 在这里作为参考全文引用。

[0005] 共同待审 PCT 专利申请 PCT/US2010/020420 公开了一种非粘性设备,其包括包含第一材料的液体贮存或输送设施;包含第二材料的在所述设施内表面上的涂层;其中所述第二材料包括小于 75mN/m 的临界表面张力值和按 Moh 规模测量至少 5 的硬度值。PCT 专利申请 PCT/US2010/020420 在这里作为参考全文引用。

[0006] 蜡和 / 或水合物的沉积物可能与物流中固体的聚集物一起导致生产 / 输送系统中物流堵塞。为了避免这些,可以使系统保温和对生产进行处理。通过保温使输送物流的热损失减小。如果物流的温度可以保持足够高,则可以避免沉积。如果对物流进行化学处理,则发生沉积的温度可以降低。如果沉积温度低于物流温度,则可以避免沉积。通过应用任意一种这些方法即保温或化学处理(或者它们的组合),均可以防止沉积。但这些防止沉积的方法可能是非常昂贵的。

[0007] 现有技术中对用于流体 - 固体物流贮存和输送设施内表面的非粘性的改进的低成本和 / 或替代涂层存在需求。

发明内容

[0008] 本发明的一个方面提供一种非粘性设备,所述设备包括包含第一材料的流体 - 固体物流贮存或输送设施,在所述设施内表面上带有涂层,所述涂层将与蜡沉积物的粘附力降低至小于没有涂层时的粘附力的 30%。

[0009] 本发明的另一个方面提供一种用于防止管道、贮罐和容器上的沉积物的涂层。

- [0010] 本发明的优点包括如下一个或多个：
- [0011] 改进的用于管道和贮罐的非粘性涂层；
- [0012] 低成本的用于管道和贮罐的非粘性涂层；和 / 或
- [0013] 替代的用于管道和贮罐的非粘性涂层。

附图说明

- [0014] 图 1 给出了按这里所公开的实施方案粘附到生产 / 输送设备内表面上的沉积颗粒。
- [0015] 图 2 描述了水合物颗粒和导体间粘附力与距离之间的关系。

具体实施方式

[0016] 在一个方面,这里所公开的实施方案总体上涉及在流体输送系统中应用的设备的一个或多个表面上提供的等离子体生成的涂层。更具体地,这里所公开的实施方案涉及生产和 / 或输送设备的内表面改性从而抑制在其上形成沉积物和防止这种沉积物堵塞通过设备的流体流动的方法。

[0017] 正如这里所应用的,术语“沉积物”用于指生产流体中的沉积物或固体,例如蜡、沥青质、水合物、有机盐和无机盐。已知这些沉积物堵塞和 / 或损坏设备如用于油和气生产的海底管道和提升管以及用于标准生产井中的生产管线。在生产系统中发现的蜡或高分子量链烷烃通常包括支链和直链高碳数(平均碳数为 18+)的链烷烃链。沥青质定义为原油、沥青或煤的馏分,它在正庚烷中不可溶,但在甲苯中可溶。电磁力和管道壁的拓扑特性可能对沉积物(如蜡、沥青质或水合物颗粒)“粘附”于管道内壁有贡献。

[0018] 水合物为包含水和足够小以适合于在晶体骨架内存在的客体分子如甲烷、乙烷和丙烷的结晶固体。具体地,水合物晶体通常具有 10 个电子,它们占据了每个氧-氢对的轨道,即氧的 1s 轨道中的两个电子和 4 个氧的 sp^3 轨道中的八个电子。水合物晶体的外表面被带或不带氢核的外凸 sp^3 轨道覆盖。从水合物晶体的外侧看,水合物晶体表面被电偶覆盖。也就是说,从水合物晶体外侧,水合物晶体的外表面好象被带有正电和带有负电的局部区域覆盖。这种局部的带正电和带负电的晶体外表面可以与邻近导体(例如钢管壁)形成强的粘附。但与较远导体的粘附可能明显更弱一些。

[0019] 沥青质是可能包含碳、氢、氮、氧和硫的复杂烃分子,并经常具有偶极矩。无机盐可以包括通常在所产出物流中存在并且可以沉淀形成称为水垢的盐沉积物的任何无机盐。这些无机盐包括硫酸盐(例如 $BaSO_4$ 、 $CaSO_4$ 和 $SrSO_4$)和碳酸盐(例如 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 和 $FeCO_3$)以及更常见的钠、钙和镁的氯化物。盐通常为正电阳离子和负电阴离子之间的离子复合物。有机盐为包含含碳阳离子的盐。

[0020] 最初,如上面所提到的固体可能溶解于生产流体中;但一些溶解的固体可能由于热力学参数如温度和 / 或压力改变而固化和 / 或从溶液中沉淀出来。例如,当温度和压力降低时,蜡的溶解度降低。类似地,温度和压力降低时盐的溶解度也发生变化。降低压力时通常形成沥青质。水合物沉积物通常在降低的温度和高压下形成。另外,当化学组成参数改变,例如通过混合两个或多个物流导致组成发生变化时,一些溶解的固体可能会从溶液中沉淀出来。例如,当与新鲜水混合时,水合物可能会沉淀出来,通过加入低级链烷烃可以

会诱导沥青质沉淀,和当混合多种盐水时导致的不兼容性,盐可能沉淀出来。

[0021] 用于从油井向用于流体分离和处理的主体设施输送油、气和含水流体的海底流动管线或管道通常组合来自几个井或者甚至几个油田的流体(即混合几个不同的流体)。这些流动管线或管道通常非常冷(即接近水的冻点),例如小于 50 °F 或小于 40 °F。当在流动的管线、油井或管道中发生冷却时,蜡或链烷烃、水合物、沥青质和盐固体的形成是不想要的,因为随着固体通过部分沉积到壁上和 / 或沉降到底部而在管道中累积,会减小流通截面积和最终导致沉积物脱落和堵塞管线。这可能会导致管线停车和油井的生产临时停止。累积通常由沉积过程造成,其中在系统壁上形成固体并持续生长,从而堵塞系统或管道。

[0022] 通常,只要流体温度大于与流体接触、流过的壁“表面”温度,并且压力和温度有益于固体形成,则固体持续在流动管线内壁上沉积。等温条件通常不会导致沉积,但仍可能会引导有限的固体形成(由于局部冷却作用)和当流动停止时靠重力沉降析出。通常,已经认识到当流动停止时沉降不可能形成真正的沉积物,而是倾向于在流动重新启动时被脱离。固体的任何累积均会减小流通截面积或流动管线体积,这有可能导致产量下降和最终完全堵塞。因此,本发明的实施方案提供了确保流体最大或不受阻碍通过流动管线例如管道或管子的系统和方法。

[0023] 通常,本发明的实施方案涉及通过在其上沉积涂层而使生产和 / 或运输设备的内表面改性的方法和系统,在中等和较高的输送流量下沉积物对于该涂层具有非常弱的吸引力和因此不会发生沉积。在一个实施方案中,改性(即涂覆)的设备可以通过减小管道结构内表面与位于蜡或水合物晶体表面上的正电荷和负电荷之间的原子引力而抑制在管道结构(例如管线、管道、管子、流动管线等)的内表面上形成沉积物。

[0024] 可以应用各种用于在生产 / 运输设备的所需表面上沉积涂层的技术。例如,可以应用辉光放电沉积法在管道结构(例如管线、管道、管子、流动管线等)的内表面上形成基本均匀的涂层。具体地,在形成本申请的涂层时可以应用称为等离子体强化化学气相沉积(PE-CVD)的电磁场强化的等离子体沉积技术。

[0025] 本发明的生产 / 运输设备基本上可以由任何材料构成。在一个实施方案中,所述设备可以由钢或耐腐蚀合金(CRA)制成。应用 PE-CVD,可以在相对较低温度下向设备的所需表面上施加涂层,使得该过程可用于涂覆热敏性材料如碳钢和聚合物,和可用于涂覆可承受高温的材料如陶瓷和其它金属合金。取决于所施加的电压和脉冲频率,可以在温度低至约 100 °C 或高至约 500 °C 下施加和 / 或形成涂层。

[0026] 为了应用 PE-CVD 施加涂层,可以首先清洁所述设备(例如管道结构如管道或管线)的内表面以脱离任何表层污物。另外,取决于待涂覆表面的构成材料,有可能需要用中间材料进行处理从而在待涂覆表面和用于涂覆的气相前体材料间形成粘附梯度。然后,将所述设备(例如管道或管线)放置在电磁场中。然后将整个装置放置在真空室中,所述真空室随后用惰性气体回充,或者替代地,可以在待涂覆的管道内形成真空和然后用惰性气体填充管道内部。然后施加脉冲频率以使设备偏压至至少约 200V 并持续对于沉积具有所需厚度的涂层来说必须的时间。

[0027] 按照本发明的涂层包括可以应用这里所公开的那些技术施加的任何涂层。例如,在本发明的一个实施方案中,所述涂层可以为如下任意一种:无定形碳涂层、金刚石类碳涂层、金属涂层、硅涂层、氟化涂层、陶瓷涂层和可以由等离子体沉积的任何材料,包括例如氧

化物、碳化物和氮化物。为了形成无定形碳膜，可以应用烃气体如 CH_4 或 C_2H_2 。为了形成金属或陶瓷涂层，可以应用有机金属气体如含 Cr-、Al- 或 Ti- 的前体。

[0028] 在本发明的一个实施方案中，抑制在导管（即设备、管线、管道、管子、流动管线等）的内表面上形成沉积物的方法包括在所述导管内表面上沉积涂层，其中所述涂层由能够减小导管和沉积物间吸引力（例如通过增加它们之间的距离和通过具有较低的介电值和表面能）的非导电性材料组成。具体地，抑制沉积形成的方法可以包括在导管内表面上沉积一层非导电性材料，和以中等或较高的输送流量使可流动混物流过所述设备，其中所述可流动混合物中溶有固体，和其中所述溶解固体可以从所述可流动混合物中沉积出来以形成由如下至少一种组成的沉积物：蜡、沥青质、水合物、有机盐、无机盐和它们的组合。导管内表面上非导电性材料的沉积层减小了溶解固体和 / 或沉积物与导管内表面的吸引力，从而减小了在导管内表面（即管道、管子、流动管线等的内壁）上的沉积形成。理想的涂层对于目标沉积物具有低的表面粘附力。对于一类沉积物来说最好的涂层对另一类沉积物而言不一定是最好的涂层，但对于这里关注的沉积物（蜡、沥青质、水合物、有机盐、无机盐和它们的组合）来说，最好的涂层通常是低介电、低表面能量的涂层。这种涂层是相对惰性的材料。所述涂层还应该耐磨。

[0029] 如上面所讨论的，不希望生产流体的沉积物如蜡、沥青质、水合物、有机盐和无机盐在生产和 / 或输送烃和 / 或钻探流体中应用的设备的内表面上沉积。但这种“粘附”的发生并不简单地由于在管线中存在沉积物。相反，可能也归因于沉积颗粒与设备本身特性间发生的相互作用。例如，存在于设备中并能够与沉积颗粒上的暴露电荷相互作用的电磁力对于在管线中存在沉积可能也有贡献。

[0030] 另外，管线内表面的拓扑特征、流体通过管线的流量或速度、和管线或用于涂覆管线的任何材料的热导率都有可能对其中沉积物的存在有贡献。按照本发明的一个实施方案，钢管的内表面可以用能够在大于 2 英尺 / 秒的混物流速下抑制沉积形成的材料涂覆。在另一个实施方案中，用于涂覆钢管内表面的材料的热导率可以为钢热导率的约 0.05-0.25 倍。例如，碳钢的热导率可以为约 19-31Btu/(hr °F ft) (32-54W/mK)，和因此按这里所公开的实施方案中应用的涂层的热导率可以为约 1-16Btu/(hr °F ft) (1.6-27W/mK)。即使在管线被疏通时，用于涂覆流动管线内表面的材料仍可以保持完整和仍然减少或抑制管道内表面上沉积物的形成。

[0031] 图 1：

[0032] 图 1 定性验证了沉积颗粒“粘附”于生产 / 运输设备的内表面上。具体地，图 1 给出的水合物颗粒在其晶体外表面上具有两个相邻电荷 q 和 $-q$ （一个为正和一个为负），二者相隔距离 L 。在管道壁 - 管道内部处平板导体的边界条件可以准确地由导体中镜像电荷 q_i 和 $-q_i$ 的适当位置来满足，其中 $q_i = q$ 。在电荷 q 的位置处，电场电势 V^q 由式 1 表示：

$$[0033] \quad V^q = -q \left(\frac{1}{2z} + \frac{1}{L} - \frac{1}{(L^2 + (2z)^2)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad \text{式 1}$$

[0034] 沿 z 方向电荷 q 上的力 F_z^q 由式 2 表示。

$$[0035] \quad F_z^q = -q \frac{\partial V^q}{\partial z} = \frac{2q^2}{L^2} \left(\frac{L}{2z} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{L}{2z} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}}} \right] \text{式 2}$$

[0036] 图 2 :

[0037] 沿 z 方向电荷 -q 上的力与式 2 表示的具有相同的量级和符号。无量纲力 $F_z^q L^2 / (2q^2)$ 在图 2 中作为 $L/(2z)$ 的函数表示。当放大的水合物 - 导体的距离在 0.1-10 间变化时, 无量纲“粘附”力 $F_z^q L^2 / (2q^2)$ 的变化从 100 至约 0.0001, 超出了 6 个量级。但按照本发明的实施方案, 可以在导体内表面上沉积非导电层, 以增加水合物颗粒与导体间的距离, 并由此降低它们之间的相互作用。例如, 在不带非导电层时, 如果假定 z (水合物颗粒与导体间的距离) 为 $L/4$, 则通过向表面添加非导电层 (厚度为 2.5L 至 5L), 水合物与导体间的“粘附”力可以降低约 1,600-25,000。

[0038] 有利地, 本发明的实施方案可以消除或减小在生产和 / 或输送系统中的沉积物形成。具体地, 按照本发明的实施方案, 在生产和 / 或输送设备的一个或多个内表面上沉积涂层可以抑制在其上形成沉积物, 和可以防止这种沉积物阻塞或堵塞流体流过设备。另外, 本发明的实施方案也可以消除或者减小对化学注入的需求和 / 或对绝缘管道的需求, 以及减少通常与防止沉积物形成相关的总成本。

[0039] 虽然已经针对有限的实施方案对本发明进行了描述, 但本领域的熟练技术人员在受益于本发明之后将会理解, 可以设计不偏离在这里公开的本发明范围的其它实施方案。因此, 本发明的范围只由所附权利要求进行限定。

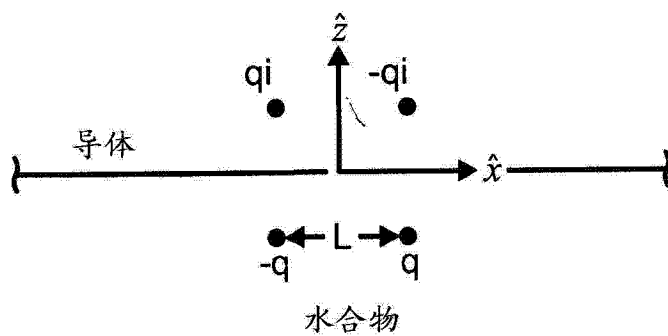


图 1

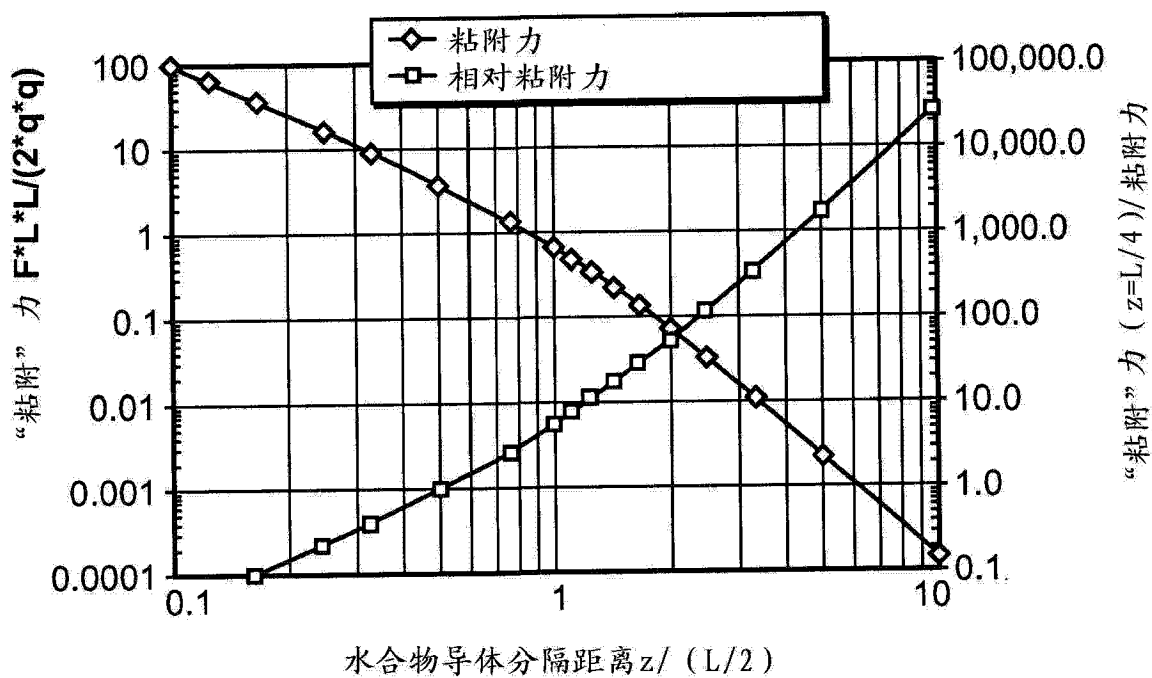


图 2