

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034638**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.02

(51) Int. Cl. **B01D 17/05** (2006.01)

(21) Номер заявки
201700250

(22) Дата подачи заявки
2017.06.09

(54) СОСТАВ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ

(43) **2018.12.28**

(56) CN-A-102453495

(96) **2017000056 (RU) 2017.06.09**

RU-C1-2454449

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

CN-A-102453497

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ПО
НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ
ХИМИИ" (АО
"НИИНЕФТЕПРОМХИМ") (RU)**

РАФИКОВА А.Н. и др. Экологичный
ингибитор солеотложений на основе
цвиттера-ионных ПАВ. Вестник казанского
технологического университета, 2013
WO-A1-2000013762
US-A-5154857

(72) Изобретатель:
**Магдеев Эльбрус Рустэмович,
Варнавская Ольга Анатольевна,
Хватова Людмила Константиновна,
Фахрутдинов Булат Ревович,
Набиуллин Ленар Зинурович (RU)**

(57) Изобретение относится к области подготовки и переработки нефти, а именно к средствам для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий, и может быть использовано в процессах глубокого обезвоживания и обессоливания нефти и разрушения вторичных эмульсий, стабилизированных природными эмульгаторами и механическими примесями, в том числе сульфидом железа. Состав для обезвоживания и обессоливания нефти содержит блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе полиэтиленimina, и/или блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе этиленгликоля, и/или блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе глицерина, при этом блок-сополимер окисей этилена и пропилена имеет молекулярную массу от 4000 до 15000, в качестве растворителя - метанол, или ароматический углеводородный растворитель, или их смесь и дополнительно содержит ионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее четвертичный атом азота, выбранное из диалкилдиметиламмоний хлорида, алкилтриметиламмоний хлорида, кокодиметилбензиламмоний хлорида или додецилдиметилбензиламмоний хлорида, и фосфониевое соединение, представляющее собой бис[тетракис-(гидроксиметил)фосфония]сульфат, при следующем соотношении компонентов, мас. %: блок-сополимер окисей этилена и пропилена - 15-50, ионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее четвертичный атом азота - 4-25, фосфониевое соединение - 7-30, растворитель - основное. Разработанный состав обеспечивает высокую степень разрушения промысловых водонефтяных эмульсий и устойчивых промежуточных эмульсионных слоев, стабилизированных механическими примесями, в том числе сульфидом железа, и гидрофобными поверхностно-активными веществами.

B1**034638****034638****B1**

Изобретение относится к области подготовки и переработки нефти, а именно к средствам для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий, и может быть использовано в процессах глубокого обезвоживания и обессоливания нефти на объектах нефтесбора, промышленных установках подготовки нефти, на нефтеперерабатывающих заводах при одновременной очистке подтоварной воды до существующих норм по содержанию нефти для системы поддержания пластового давления, в частности для разрушения вторичных эмульсий, стабилизированных природными эмульгаторами и механическими примесями, в том числе сульфидом железа.

Известен состав для глубокого обезвоживания и обессоливания водонефтяной эмульсии, включающий блок-сополимер этилен- и пропиленоксидов, растворитель, в качестве блок-сополимера этилен- и пропиленоксидов он содержит простой полиэфир, получаемый полимеризацией окисипропилена с глицерином или гликолем при последующей сополимеризации с окисью этилена, с молекулярной массой 4000-6000 и дополнительно полиоксипропиленполиол с молекулярной массой 50000-300000, а в качестве растворителя состав содержит либо спирт C_1-C_3 , либо ароматический углеводород при следующем соотношении компонентов, мас. %:

простой полиэфир - 5-50,

полиоксипропиленполиол - 3-40,

растворитель - остальное,

состав дополнительно содержит аминоксиалкилат при следующем соотношении компонентов, мас. %:

простой полиэфир - 5-50,

полиоксипропиленполиол - 3-40,

аминоксиалкилат - 0,5-20,

растворитель - остальное (патент РФ 2367682, МПК C10G 33/04, 2009).

Известен состав для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий, обладающий защитным эффектом от коррозии, включающий неионогенное поверхностно-активное вещество и растворитель, дополнительно содержащий ионогенное поверхностно-активное вещество, содержащий в своей структуре четвертичный атом азота, выбранный из группы олеиламидопропилбетаин, кокамидопропилбетаин, алкилбетаин, цетилтриметиламмоний хлорид, олеиламидопропилтриметиламмоний хлорид, олеиламидопропилдиметиламинооксид, при следующем содержании компонентов, мас. %:

неионогенное ПАВ - 35-49,

ионогенное ПАВ - 1-15,

растворитель – остальное.

В качестве растворителя он содержит метанол, изопропанол, пропиленгликоль или их смеси, или их водные растворы (патент РФ 2454449, МПК C10G 33/04, 2012).

Однако известные составы не обладают смачивающе-пептизирующим действием по отношению к дисперсным частицам природных эмульгаторов и механических примесей, в частности сульфида железа, что не приводит к эффективному обезвоживанию высоковязких нефтей и разрушению образовавшихся устойчивых промежуточных эмульсионных слоев.

Наиболее близким по технической сущности и решаемой задаче является деэмульгатор для разрушения водонефтяных и нефтеводяных эмульсий, включающий блок-сополимер оксида этилена и пропилена в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества и низкомолекулярные спирты, неионогенное поверхностно-активное вещество представляет собой смесь коллоидных и неколлоидных неионогенных поверхностно-активных веществ при следующем содержании компонентов, мас. %: коллоидные неионогенные поверхностно-активные вещества - 50-70; неколлоидные неионогенные поверхностно-активные вещества - 50-30, при этом в качестве коллоидных неионогенных поверхностно-активных веществ содержит простые олигомеры с молекулярной массой 1500-10000 на основе двухатомных и трехатомных спиртов в смеси с низкомолекулярными коллоидными неионогенными поверхностно-активными веществами типа оксиэтилированных эфиров алифатических спиртов и кислот при следующем соотношении компонентов, мас. %: простые олигомеры - 48-65; оксиэтилированные эфиры алифатических спиртов и кислот - 2-5, в качестве простых олигомеров с молекулярной массой 1500-10000 содержит блок-сополимеры оксида пропилен и этилена с долей оксиэтиленовой цепи 10-80% от массы олигомера, в качестве оксиэтилированных эфиров алифатических спиртов и кислот содержит фракции гомологов с длиной алкильного радикала 10-18 и с длиной оксиэтиленовой цепи 9-21, в качестве неколлоидных неионогенных поверхностно-активных веществ содержит низкомолекулярные спирты или низкомолекулярные кетоны с коэффициентом распределения около 0,7-4 или их смеси при любом соотношении компонентов (патент KZ 30960, МПК C10G 33/04, 2016).

Известный деэмульгатор не обладает свойством разрушения структурно-механического барьера бронирующих оболочек глобул воды в нефти, таким образом, состав не предназначен для разрушения устойчивых эмульсионных слоев, кроме того, в данный состав деэмульгатора входят простые олигомеры с молекулярной массой меньше 4000, которые проявляют низкую деэмульгирующую активность по отношению к тяжелым нефтям.

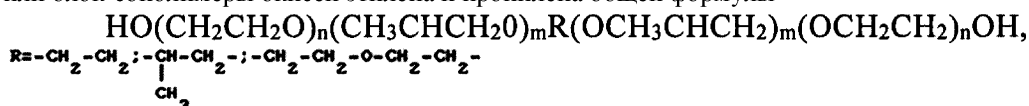
На нефтяных месторождениях средней и поздней стадий разработки в технологических резервуарах

и при разрушении водонефтяных эмульсий в системе подготовки скважинной продукции скапливается многокомпонентная дисперсная система, которую не удастся разрушить обычными деэмульгаторами. Такую субстанцию называют ловушечной эмульсией, межфазовым эмульсионным слоем, эмульсией промежуточных слоев. Как правило, механические примеси, независимо от их природы и источников попадания в продукцию нефтяных скважин, образуют сплошные гидрофобные агломераты вместе с асфальтено-молистыми и парафинистыми компонентами нефти и распределяются, в основном, в объеме нефтяной фазы. Повышенная концентрация эмульгирующих веществ в водонефтяной эмульсии приводит к формированию стойкой бронирующей оболочки на межфазной границе, что практически полностью исключает возможность ее разрушения при коалесценции глобул воды. Накопление устойчивых промежуточных слоев в отстойных аппаратах ведет к нарушению технологического режима деэмульсации, ухудшению качества товарной нефти и дренируемых пластовых вод, а со временем может стать причиной срыва технологического режима процесса подготовки нефти и воды.

Задачей настоящего изобретения является разработка состава высокоэффективного деэмульгатора для разрушения промысловых водонефтяных эмульсий и формирующихся в отстойных аппаратах и резервуарах установок подготовки нефти устойчивых промежуточных эмульсионных слоев, стабилизируемых сульфидсодержащими асфальтено-молопарафиновыми комплексами, не поддающихся разрушению традиционными методами.

Поставленная задача решается тем, что состав для обезвоживания и обессоливания нефти, содержащий блок-сополимер окисей этилена и пропилена в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества и растворитель, в качестве блок-сополимера окисей этилена и пропилена состав содержит блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе полиэтиленimina, и/или блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе этиленгликоля, и/или блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе глицерина, при этом блок-сополимер окисей этилена и пропилена имеет молекулярную массу от 4000 до 15000, в качестве растворителя - метанол, или ароматический углеводородный растворитель, или их смесь и дополнительно содержит ионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее четвертичный атом азота, выбранное из диалкилдиметиламмоний хлорида, алкилтриметиламмоний хлорида, кокодиметилбензиламмоний хлорида или додецилдиметилбензиламмоний хлорида, и фосфониевое соединение, представляющее собой бис[тетракис-(гидроксиметил)фосфония]сульфат при следующем соотношении компонентов, мас. %: блок-сополимер окисей этилена и пропилена - 15-50, ионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее четвертичный атом азота - 4-25, фосфониевое соединение - 7-30, растворитель - основное.

В качестве блок-сополимера окисей этилена и пропилена на основе этиленгликоля могут быть использованы, например, простой полиэфир 4202-2Б-30 по ТУ 2226-039-05766801-95, или полиэфир 4502-2-80 - простой полиэфир, получаемый алколюлятной полимеризацией окисей этилена и пропилена с этиленгликолем, со средней молекулярной массой 4500 и массовой долей оксигильных групп 80%, или Лапрол 5002-2Б-30 по ТУ 39-0575670-ОП-159-93 - простой полиэфир, получаемый алколюлятной полимеризацией окисей этилена и пропилена с этиленгликолем, или Лапрол 10002-2-80 по ТУ 6-55-221-1208-91, или блок-сополимеры окисей этилена и пропилена общей формулы



где

$$2m = 59-64;$$

$$2n = 34-38$$

(патент РФ 2078095, МПК (1995.01) C08G 65/28, C10G 33/04, 1997).

В качестве блок-сополимера окисей этилена и пропилена на основе глицерина могут быть использованы блок-сополимеры окисей этилена и пропилена на основе глицерина с молекулярной массой 5000-6000 (патент США 3699051, МПК B01D 17/04, 1972 г.; Н. Шенфельд "Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена", М, Химия, 1982, с. 752), например, Лапрол-6003-2Б-18 по ТУ 2226-020-10488057-94, Лапрол-5003-2-15 по ТУ 2226-017-10488057-94, Лапрол-5003-2Б-10 по ТУ 2226-023-10488057-95, Лапрол 5503-2-16 по ТУ 2226-048-05766801-2006.

В качестве блок-сополимера окисей этилена и пропилена на основе полиэтиленimina используют продукты реакции последовательного полиприсоединения α -олефиноксидов к полиэтиленiminiну по известному механизму анионной полимеризации в присутствии щелочного катализатора при температуре 140-160°C, имеющие молекулярную массу до 15000 (Д.Н. Левченко и др. "Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения", М, Химия, 1967, с. 145; Сафина Л.Р. Простые полиэфиры для разрушения водонефтяных эмульсий: диссертация ... кандидата технических наук: 02.00.13/Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2013. 112 с.). В качестве ионогенного поверхностно-активного вещества, содержащего четвертичный атом азота - диалкилдиметиламмоний хлорид, алкилтриметиламмоний хлорид, кокодиметилбензиламмоний хлорид или додецилдиметилбензиламмоний хлорид. В качестве фосфониевого соединения используют преимущественно бис[тетракис-(гидроксиметил)фосфония]сульфат (бис-ТГМФ сульфат), выпускаемый по спецификации Bricott 75.

В качестве растворителя могут быть использованы метанол по ТУ 2222-95, или ароматический углеводородный растворитель, или их смесь.

В качестве ароматического углеводородного растворителя используют, например, толуол по ГОСТ 5789-78, или нефрас АР 120/200 - смесь ароматических углеводородов по ТУ 38-101-809-90, или нефрас АР 130/150 по ГОСТ 10214-78, или их смесь. Состав для обезвоживания и обессоливания нефти готовят простым смешением компонентов при температуре 35-40°C.

Пример 1. Смешивают 11 г Лапрола 6003-2Б-18, 10 г простого полиэфира 4202-2Б-30 и 4 г блок-сополимера окисей этилена и пропилена на основе полиэтиленimina, затем к полученной смеси добавляют 20 г додецилдиметилбензиламмоний хлорида, 10 г бис[тетракис-(гидроксиметил)фосфония]сульфат и 45 г растворителя - смеси метанола и толуола в массовом соотношении 4:1 соответственно, после чего состав перемешивают в течение 5 мин до однородного состояния при температуре +35°C.

Примеры 2-14 выполняют аналогично примеру 1, изменяя качественное и количественное соотношение компонентов в зависимости от состава и природы стабилизированных водонефтяных эмульсий. Полученные составы представлены в табл. 1. Исследования эффективности предлагаемых составов выполняют согласно методике АО "НИИнефтепромхим" "Деэмульгаторы водонефтяных эмульсий. Деэмульгирующая способность" (регистрационный код МВИ по Федеральному реестру - ФР. 1.31.2006.02793), в основе которой лежит метод "бутылочной пробы". Содержание механических примесей определяют в соответствии с ГОСТ 6370-83, содержание сульфида железа - по методике РД 39-1-380-80. Для проведения исследований отобраны водонефтяные эмульсии и эмульсии устойчивого промежуточного слоя, накопленного в результате недостаточно эффективного разрушения водонефтяной эмульсии, месторождений республики Казахстан. Эмульсии промежуточного слоя отбирают на разной глубине слоя и имеют следующие характеристики: содержание воды - 32,0-64,0%, содержание сульфида железа - 4259-7532 мг/л. После отстоя смеси в изотермических условиях при 60°C в течение 4 ч проводят анализ. Результаты исследований деэмульгирующей активности предлагаемых составов по разрушению водонефтяных эмульсий (время отстоя 2 ч) и по разрушению устойчивого эмульсионного слоя (время отстоя 4 ч) приведены в табл. 2. Обработку устойчивых промежуточных слоев проводят следующим образом. Проводят послойный анализ водонефтяной эмульсии сырьевого резервуара на содержание исходной воды, механических примесей, сульфида железа. Трудноразрушаемую водонефтяную эмульсию и обезвоженную нефть отбирают из сырьевого резервуара и ставят на циркуляцию через циркуляционный или поршневой насос. Одновременно с циркуляцией при помощи насоса-дозатора в эмульсию подается состав для обезвоживания и обессоливания, выбранный в зависимости от исходного содержания воды, механических примесей, в том числе сульфида железа, из формы поставки или в виде водного раствора в количестве 20-30% от общего объема смеси с удельным расходом 200 г/т. Обработанная эмульсия поступает обратно в сырьевой резервуар, где проходит через слой подтоварной воды для ускорения процесса коалесценции капель воды. После обработки всего объема трудноразрушаемой водонефтяной эмульсии и частичного объема малообводненной нефти циркуляцию приостанавливают, водонефтяная жидкость отстаивается в течение суток при температуре до 60°C. Отстоявшуюся в процессе переработки нефтяную фазу анализируют на содержание остаточной воды и механических примесей, затем направляют в систему подготовки нефти.

По результатам проведенных исследований установлено, что разработанный композиционный состав для обезвоживания и обессоливания нефти за счет проявления синергизма действия компонентов обеспечивает высокую степень разрушения промысловых водонефтяных эмульсий и устойчивых промежуточных эмульсионных слоев, стабилизированных механическими примесями, в том числе сульфидом железа, и гидрофобными поверхностно-активными веществами.

Таблица 1

№ соста- ва*	Блоксополимер окисей этилена и пропилена, мас.%			Ионо- генное ПАВ, мас.%	Бис- ТГМФ сульфат	Растворитель, мас.%		
	на основе этиленгли- коля	на основе глицерина	на основе полиэтиле- нимина			мета- нол	аромати- ческий	их смесь
1	10	15	0	25	0	4:1		50
2	0	20	5	17	0	1:1		58
3	20	30	0	5	0	45	0	0
4	10	0	10	0	28	1:1		52
5	15	0	15	0	20	50	0	0
6	0	30	15	0	17	43	0	0
7	0	40	10	0	5	0	45	0
8	5	10	0	25	15	2:3		45
9	0	10	10	10	30	1:2		40
10	0	10	5	20	20	1:4		45
11	15	35	0	15	6	39	0	0
12	25	0	10	4	17	0	44	0
13	15	30	0	10	10	1:1		35
14	20	25	15	8	7	3:2		25

* составы представляют собой однородные жидкости от светло-желтого до темно-коричневого цвета с плотностью при 20 °С 860 – 970 кг/м³.

Таблица 2

№ пробы	№ состава/расход, г/т	Плотность пробы при 20 °С, кг/м ³	Содержание мех. примесей, мас.%		Содержание сульфида железа, мг/л		Дезмульгирующая активность	
			до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	Объем выделенной воды, %	Остаточное содержание воды, об.%
1	10 / 200	963	0,8805	0,0227	4652	114	89,9	0,4
2	8 / 200	980	0,9004	0,0314	7532	145	88,1	0,6
3	9 / 200	964	0,7425	0,0222	6644	132	88,5	0,5
4	13 / 200	962	0,6112	0,0145	5006	158	91,4	0,5
5	12 / 200	957	0,5961	0,0122	4259	164	92,9	0,7
6	11 / 140	969	0,4083	0,0214	3615	189	89,2	0,6
7	1 / 130	961	0,4849	0,0276	1890	214	83,5	0,6
8	2 / 130	970	0,4158	0,0298	2010	194	86,3	0,5
9	6 / 130	949	0,2672	0,0224	1915	221	85,9	0,7
10	5 / 140	960	0,4324	0,0186	2113	124	91,3	0,4
11	4 / 140	948	0,3702	0,029	3105	106	92,1	0,3
12	3 / 140	959	0,5085	0,0162	2195	172	90	0,6
13	7 / 140	950	0,3566	0,0187	2365	145	85,2	0,4
14	14 / 140	970	0,5761	0,0193	2051	130	87	0,5
прототип	0 / 130	970	0,4158	0,6003	2010	1848	74,2	2,1

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Состав для обезвоживания и обессоливания нефти, содержащий блок-сополимер окисей этилена и пропилена в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества и растворитель, отличающийся тем, что в качестве блок-сополимера окисей этилена и пропилена состав содержит блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе полиэтиленimina, и/или блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе этиленгликоля, и/или блок-сополимер окисей этилена и пропилена на основе глицерина, при этом блок-сополимер окисей этилена и пропилена имеет молекулярную массу от 4000 до 15000, в качестве растворителя - метанол, или ароматический углеводородный растворитель, или их смесь и дополнительно содержит ионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее четвертичный атом азота, выбранное из диалкилдиметиламмоний хлорида, алкилтриметиламмоний хлорида, кокодиметилбензиламмоний хлорида, или додецилдиметилбензиламмоний хлорида, и фосфониевое соединение, представляющее собой бис[тетракис-(гидроксиметил)фосфония]сульфат, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

блок-сополимер окисей этилена и пропилена - 15-50,

ионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее четвертичный атом азота - 4-25,

фосфониевое соединение - 7-30,

растворитель - остальное.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
