

Demulgator do lekkich rop naftowych

Przedmiotem wynalazku jest demulgator, służący do rozdzielania wodnych emulsji lekkich rop naftowych.

Tworzenie się emulsji wody i ropy naftowej jest powszechnym zjawiskiem związanym z wydobywaniem i przetwarzaniem ropy. Zazwyczaj ropa i woda występują w złożu jako dwie oddzielne fazy. W trakcie wydobywania ropy, na skutek ruchu turbulentnego odbywającego się podczas przepływu tych cieczy przez rury tworzą się emulsje, które są heterogenicznymi układami składającymi się z dwóch niemieszających się cieczy, z których jedna jest zdyspergowana w postaci kropeł w drugiej. Skład i trwałość emulsji ropa naftowa - woda mogą być różne w zależności m.in. od ilości wody, zawartości związków sprzyjających tworzeniu się emulsji, obecności rozdrobnionych stałych zanieczyszczeń mineralnych czy temperatury, w której eksploatowane jest złożo.

Do rozdzielania emulsji ropa naftowa - woda wykorzystuje się metody fizyczne i chemiczne. Metody fizyczne rozdziału emulsji, takie jak np.: sedymentacja czy odwirowywanie, są zazwyczaj wspomagane metodami chemicznymi, które pozwalają na przyspieszenie procesu rozdzielania i poprawę jego efektywności. W procesie rozdzielania emulsji następuje usunięcie wody z ropy oraz jednoczesne obniżenie zawartości soli w ropie. Tak przygotowana ropa nadaje się do transportu i dalszej przeróbki. Dodawane do ropy substancje chemiczne, pozwalające na wydzielanie wody, nazywane są demulgatorami. Typowy skład kompozycji demulgującej to jeden lub więcej środków powierzchniowo czynnych rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym.

Ze względu na fakt, że ropy pochodzące z różnych złóż najczęściej mają nieco inny skład, a tym samym różną zawartość naturalnie występujących w ropie substancji sprzyjających tworzeniu się emulsji oraz różną zawartość wody złożowej, najczęściej skład demulgatora dobierany jest dla danego złoża lub nawet dla danego odwiertu.

Jednak przemysł wydobywczy oczekuje demulgatorów, których skład umożliwia stosowanie ich w odniesieniu do rop o różnych parametrach, a poza tym takich które przy możliwie szerokim zakresie stosowania, charakteryzuje mała

koncentracja w ropie, wysoka skuteczności oraz skład chemiczny przyjazny dla środowiska.

Do wytwarzania demulgatorów stosowana jest szeroka grupa związków chemicznych, trudno bowiem dobrać skład uniwersalnego demulgatora, który zapewni szybki i efektywny rozdział różnych emulsji ropa naftowa/woda. Jak wspomniano, w zależności od miejsca pochodzenia, ropy różnią się składem, a ponadto skład ten może się również zmieniać w czasie eksploatacji danego złoża. Dlatego też wszystkie znane demulgatory mają szerszy lub węższy zakres stosowania.

Podczas wydobywania ropy naftowej oraz jej przetwarzania występuje szereg procesów, które mogą mieć niekorzystny wpływ na środowisko. Wśród stosowanych obecnie w przemyśle demulgatorów występują substancje zawierające w swym składzie grupy fenolowe, np. pochodne nonylofenolu i dodecylofenolu. Ze względu na ochronę środowiska dąży się do ich wyeliminowania i zastąpienia demulgatorami posiadającymi wysoką biodegradowalność i niską zdolność do bioakumulacji.

W japońskim opisie patentowym JP 7310077 przedstawiono kompozycję składającą się z polietylenoaminy, która może być częściowo usieciowana lub zobojętniona przy pomocy kwasu solnego, siarkowego, fosforowego lub alkilobenzenosulfonowego, posiadającego podstawnik alkilowy o długości 1 – 20 atomów węgla, naftenowego oraz z adduktu polietylenoaminy i tlenku etylenu lub/i propylenu.

W międzynarodowym opisie zgłoszeniowym WO 00/52114 przedstawiono demulgator składający się z co najmniej dwóch z trzech wymienionych poniżej składników: polimeru z dwoma grupami epoksydowymi, polioliu, kwasu, przy czym kwas powinien należeć do grupy kwasów karboksylowych lub sulfonowych. Opcjonalnie kompozycja może zawierać rozpuszczalnik aromatyczny. Opisany demulgator, oprócz zdolności do rozdziału emulsji woda – ropa naftowa, wykazuje również właściwości odsalające.

W rosyjskim opisie patentowym RU 2155206 dotyczącym demulgatora, mającego zastosowanie do rozdziału emulsji woda – ropa naftowa, jako środki powierzchniowo czynne zastosowano rozpuszczalne w wodzie alkilobenzenosulfoniany i rozpuszczalny w fazie olejowej alkilobenzenosulfonian

wapnia z podstawnikiem alkilowym o długości ponad 30 atomów węgla oraz oksyetylenowany alkilofenol posiadający w łańcuchu polieterowym od 4 do 6 atomów tlenu. Cechą charakterystyczną wspomnianego demulgatora jest jego niskie dozowanie i wysoka efektywność.

Opis zgłoszeniowy US 2003/0130534 dotyczy demulgatora, składającego się z soli amoniowej powstałej w wyniku reakcji aminy alifatycznej i alifatyczno-aromatycznego kwasu sulfonowego, który jest inhibitorem korozji i jednocześnie pozwala na przeciwdziałanie tworzeniu się emulsji lub umożliwia rozdzielanie emulsji już istniejącej.

W opisie patentowym US 6489368 przedstawiono demulgator, w skład którego wchodzi alkiloaromatyczny kwas sulfonowy. W składzie tego demulgatora znajduje się od około 10 do około 80 % wagowych składnika posiadającego następującą budowę: $R-Ar-SO_3H$, gdzie R oznacza grupę alkilową zawierającą co najmniej 16 atomów węgla i co najmniej jeden alkilowy łańcuch boczny, Ar oznacza ugrupowanie aromatyczne zbudowane z co najmniej dwóch sześciocząłowych pierścieni aromatycznych, oraz około 20 do około 90 % wagowych składnika wybranego z następującej grupy związków: di-propyleno mono butyloeter, frakcja aromatyczna ropy naftowej, węglowodór izoparafinowy, węglowodór cykloparafinowy, węglowodór aromatyczny, eter monobutyłowy glikolu dietylenowego, alkohol benzyłowy. Składnikiem kompozycji może być również mieszanina wymienionych związków.

Przedmiotem wynalazku zawartego w opisie zgłoszeniowym US 2009/0166028 jest metoda rozdzielania emulsji typu woda w oleju (W/O). Metoda polega na wprowadzeniu do emulsji ropa naftowa - woda soli wielopierścieniowego aromatycznego kwasu sulfonowego, który umożliwia przynajmniej częściowe rozdzielenie wody i fazy olejowej. Kolejny etap, który przewiduje opisana metoda, to poddanie otrzymanego układu procesowi rozdzielania na poszczególne fazy przy pomocy separatora.

W opisie patentowym US 4557737 ujawniono, że polisiloksany, a zwłaszcza polidimetylosiloksan, zawierające nie więcej niż 10 % wagowych składników o masie cząsteczkowej 50000 lub niższej, nie więcej niż 15 % wagowych składników o masie cząsteczkowej 200000 i wyższej oraz nie więcej niż 6 % wagowych

składników o masie cząsteczkowej 370000 i wyższej, mają zastosowanie jako środki przeciwpienne oraz demulgatory do rozdziału emulsji ropy naftowej i wody. Natomiast w zgłoszeniach patentowych US 2011/0184075 oraz WO 2011/094254 opisane są niesieciowane polieterowe związki krzemu, stosowane w tym celu.

Również w opisie patentowym US 8030363 oraz zgłoszeniu WO 2009/094221 przedstawiono metody rozdziału emulsji za pomocą demulgatorów na bazie związków poliorganosiloksanowych, dozowanych w ilości od 0,1 do 10000 mg/kg. W celu poprawienia skuteczności działania tych demulgatorów dozowane są między innymi węglowodory zawierające grupę sulfonową (np. pochodne kwasu dodecylobenzenosulfonowego), karboksylową (np. pochodzącą z kwasów tłuszczowych) lub estrową (np. estry kwasów tłuszczowych).

W opisie patentowym US 4888107 opisano sposoby rozdziału emulsji woda – ropa naftowa za pomocą siloksanów zawierających czwartorzędowe grupy amoniowe. Czwartorzędowe atomy azotu grup amoniowych połączone są z atomem krzemu oraz z grupami węglowodorowymi zawierającymi od 1 do 20 atomów węgla.

Według opisów patentowych GB 1439793 oraz US 5004559 skutecznymi demulgatorami w procesie rozdziału emulsji woda – ropa naftowa są blokowe kopolimery polioksyalkileno – polisiloksanowe, zwłaszcza, jeśli są stosowane w połączeniu z sulfonianami alkilo – aryłowymi. Zastosowanie tego typu kopolimerów do rozdzielania emulsji wody w ropie naftowej zostało również przedstawione w opisie US 36779652, a jego dozowanie określono na poziomie od 5 do 150 mg/kg.

W opisie patentowym US 7981979 oraz zgłoszeniu patentowym WO 2008/036910 przedstawiono demulgatory mające zastosowanie do rozdziału emulsji woda – ropa naftowa otrzymane w reakcji alkoksylowanych żywic alkilofenolo – formaldehydowych, pochodnych glikoli lub mieszanin obu tych związków ze związkami zawierającymi krzem.

Znane z opisu patentowego US 7745501 i zgłoszenia WO 2007/149537 demulgatory do rozdzielania emulsji olej – woda, których szkielet zbudowany jest z polisiloksanów połączonych z co najmniej jedną grupą tlenku alkilenu zawierającą od jednego do pięciu atomów węgla, stosowane są w połączeniu z szeroko stosowanymi w przemyśle związkami organicznymi zawierającymi grupy sulfonowe np. kwasem dodecylobenzenosulfonowym.

Szereg opisów patentowych wśród różnych substancji stosowanych jako demulgatory w przemyśle wydobywczym ropy naftowej wymienia kwasy alkilosulfonowe lub ich pochodne. Przykładowo, w opisach patentowych US 5100582 oraz US 4737265 przedstawiono metody rozdzielania emulsji wody w ropie naftowej z wykorzystaniem soli sodowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wysoką efektywność wydzielania wody z surowej ropy naftowej, zwłaszcza ropy lekkiej, która podczas eksploatacji złoża tworzy emulsje typu W/O, mogące wykazywać dużą stabilność, wykazuje mieszanina związków organicznych rozpuszczonych w rozpuszczalnikach węglowodorowych, w której skład wchodzi sole amoniowe, w ilości od 0,1 do 70 % wagowych, korzystnie od 1 do 40 % wagowych, wytworzone w reakcji alifatycznej poliaminy o sumarycznym wzorze $H_2NC_2H_4(HNC_2H_4)_nNH_2$, gdzie n jest równe od 0 do 5, korzystnie dietylenotriaminy z kwasem alkilobenzenosulfonowym o średniej masie cząsteczkowej od 230 do 430 Da, korzystnie od 270 do 370 Da, zawierającym grupę alkilową o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, w której ilość atomów węgla wynosi od 5 do 19, przy zachowaniu stosunku molowego poliaminy do kwasu alkilobenzenosulfonowego od 1:4 do 4:1, korzystnie od 1:1 do 1:2 i polimery i/lub kopolimery, korzystnie kopolimery blokowe tlenku etylenu i propylenu w ilości od 0,1 do 70 % wagowych, korzystnie od 1 do 40% wagowych, o sumarycznym wzorze $H(OCH_2CH_2)_xO(CH_3CH_2CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zH$, gdzie $x+z$ wynosi od 5 do 200, korzystnie od 7 do 195, a y wynosi od 20 do 40, korzystnie od 25 do 35, mające średnią masę cząsteczkową od 1418 do 11178 Da, korzystnie od 1800 do 10664 Da i alkoksylowane polimery silikonowe, które są produktami reakcji przyłączenia od 3 do 50, korzystnie od 5 do 20 cząsteczek tlenku etylenu i/lub tlenku propylenu do rdzenia alkilosiloksanowego i mają średnią masę cząsteczkową od 294 do 2362 Da, korzystnie od 382 do 1042 Da, w ilości 0,1 do 70 % wagowych, korzystnie od 1 do 30 % wagowych, rozpuszczona w mieszaninie rozpuszczalników węglowodorowych w ilości do 100 % wagowych, korzystnie rozpuszczalników aromatycznych, zwłaszcza będących mieszaniną alkilobenzenów w ilości 5 do 95 % wagowych i/lub ksylenu w ilości od 5 do 95 % wagowych.

Demulgator według wynalazku komponowany jest w mieszalniku zaopatrzonym w mieszadło i/lub inne urządzenie umożliwiające otrzymanie

jednorodnego roztworu składników, komponowanie prowadzi się w czasie od 2 do 8 godzin, korzystnie od 3 do 5 godzin, przy czym temperatura wytwarzania soli amoniowych zawiera się w zakresie od 20 do 70 °C, a korzystnie od 30 do 50 °C.

Demulgator wg wynalazku, wprowadzony do surowej lekkiej ropy naftowej zawierającej wodę, tworzącej stabilną emulsję typu W/O, skutecznie rozdziela tą emulsję na dwie oddzielne fazy: ropę naftową i wodę. Odseparowana faza węglowodorowa zawiera poniżej 0,5 % wagowych wody, natomiast odseparowana faza wodna zawiera poniżej 15 mg/kg węglowodorów. Dodatkową zaletą demulgatora wg wynalazku są jego właściwości przeciwkorozyjne, zabezpieczające aparaturę wydobywczą przed korozją. Ponadto zaletami demulgatora wg wynalazku są: działanie zapobiegające wytrącaniu się i osadzaniu węglowodorów parafinowych na wewnętrznych powierzchniach aparatury wydobywczej, rurociągów i zbiorników oraz właściwości poprawiające płynność ropy w niskiej temperaturze. Zakres dozowania demulgatora wg wynalazku wynosi od 10 do 200 mg/kg w przeliczeniu na rozdzielaną emulsję.

Przedmiot wynalazku został szczegółowo przedstawiony w przytoczonych poniżej przykładach.

Przykład 1

Do mieszalnika wprowadzono 400 kg frakcji aromatycznej ropy naftowej o temperaturze wrzenia od 180 °C do 220 °C i 9 kg dietylenotriaminy. Zawartość wymieszano, a następnie do mieszalnika stopniowo wprowadzono 66 kg kwasu alkilobenzenosulfonowego o średniej masie cząsteczkowej od 298 do 354 Da, zawierającego od 10 do 14 atomów węgla w grupie alkilowej. Po przereagowaniu reagentów w temperaturze 40 °C, wprowadzono 200 kg ksyleny. Następnie, po ujednorodnieniu wprowadzono 225 kg kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej 2100 Da, zawierającej 30 moli tlenku propylenu i 8 moli tlenku etylenu. Następnie dodano 100 kg alkoksylowanego polimeru silikonowego w postaci produktu handlowego firmy Dow Corning (USA) o symbolu handlowym DM 5, dla którego średnia masa cząsteczkowa mieści się w przedziale wartości 294 do 2362 Da. Po całkowitym ujednorodnieniu demulgator stanowił klarowną, niskolepką ciecz. Demulgator wg przykładu 1 po wprowadzeniu

w ilości 80 mg/kg do surowej ropy naftowej zawierającej wodę, stanowiącej emulsję typu W/O, spowodował całkowite oddzielenie wody od ropy naftowej. Odseparowana ropa naftowa zawierała 0,1 % wagowych wody, natomiast odzyskana woda zawierała 9 mg/kg węglowodorów.

Przykład 2

Do mieszalnika wprowadzono 120 kg frakcji aromatycznej ropy naftowej jak w przykładzie 1 oraz 17 kg etylenodiaminy, a następnie wymieszano i stopniowo wprowadzono 183 kg kwasu alkilobenzenosulfonowego jak w przykładzie 1. Po przereagowaniu komponentów w temperaturze 50 °C wprowadzono 430 kg ksylenu i 100 kg kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej 2950 Da, zawierającego 30 moli tlenku propylenu i 27 moli tlenku etylenu. Następnie dodano 150 kg alkoksylowanego polimeru silikonowego w postaci produktu handlowego firmy Dow Corning (USA) o symbolu handlowym DM 5, dla którego średnia masa cząsteczkowa mieści się w przedziale wartości 294 do 2362 Da. Po całkowitym ujednorodnieniu demulgator stanowił klarowną, niskolepką ciecz. Demulgator wg przykładu 2, po wprowadzeniu w ilości 20 mg/kg do surowej ropy naftowej zawierającej wodę, tworzącej z wodą emulsję typu W/O, spowodował całkowite oddzielenie wody od ropy naftowej. Odseparowana ropa naftowa zawierała 0,2 % wagowych wody, natomiast odzyskana woda zawierała 15 mg/kg węglowodorów.

Przykład 3

Do mieszalnika wprowadzono 500 kg ksylenu i 32 kg tetraetylenopentaaminy, a następnie zawartość wymieszano i stopniowo wprowadzono 118 kg kwasu izododecylobenzenosulfonowego. Po przereagowaniu reagentów w temperaturze 30 °C wprowadzono 150 kg frakcji aromatycznej ropy naftowej o temperaturze wrzenia 180°C do 220°C, 150 kg kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej 2330 Da, zawierającego 30 moli tlenku propylenu i 13 moli tlenku etylenu. Następnie dodano 50 kg alkoksylowanego polimeru silikonowego w produkcie handlowego firmy Dow Corning (USA) o symbolu handlowym DM 5, dla którego średnia masa cząsteczkowa mieści się w

przedziale wartości 294 do 2362 Da. Po całkowitym ujednorodnieniu demulgator stanowił klarowną, niskolepką ciecz. Demulgator wg przykładu 3, po wprowadzeniu w ilości 70 mg/kg do surowej ropy naftowej zawierającej wodę, tworzącej z wodą emulsję woda w oleju (W/O) spowodował rozdział na dwie fazy: węglowodorową zawierającą 0,4 % wagowych wody oraz wodną zawierającą 10 mg/kg węglowodorów.

Przykład 4

Do mieszalnika wprowadzono 623 kg ksylenu i 14 kg dietylenotriaminy, a następnie po wymieszaniu stopniowo wprowadzono 85 kg kwasu izododecylobenzenosulfonowego. Po przereagowaniu reagentów w temperaturze 50 °C, wprowadzono 203 kg kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej 10100 Da, zawierającego 30 moli tlenku propylenu i 190 moli tlenku etylenu. Następnie dodano 75 kg alkoksylowanego polimeru silikonowego w postaci produktu handlowego firmy Dow Corning (USA) o symbolu handlowym DM 1, dla którego średnia masa cząsteczkowa mieści się w przedziale wartości 294 do 2362 Da. Po całkowitym ujednorodnieniu demulgator stanowił klarowną, niskolepką ciecz. Demulgator wg przykładu 4 po wprowadzeniu w ilości 50 mg/kg do surowej ropy naftowej zawierającej wodę, tworzącej z wodą emulsję woda w oleju (W/O) spowodował rozdział na dwie fazy: węglowodorową zawierającą 0,3 % wagowych wody oraz wodną zawierającą 15 mg/kg węglowodorów.

Przykład 5

Do mieszalnika wprowadzono 450 kg frakcji aromatycznej ropy naftowej o temperaturze wrzenia 180 °C do 220 °C oraz 64 kg trietylenopentaaminy. Po wymieszaniu, wolnym strumieniem wprowadzono 186 kg kwasu izododecylobenzenosulfonowego. Po przereagowaniu reagentów w temperaturze 40 °C, wprowadzono 50 kg kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej 2330 Da, zawierającej 30 moli tlenku propylenu i 13 moli tlenku etylenu. Następnie dodano 250 kg alkoksylowanego polimeru silikonowego w postaci produktu handlowego firmy Dow Corning (USA) o symbolu

handlowym DM 1, dla którego średnia masa cząsteczkowa mieści się w przedziale wartości 294 do 2362 Da. Po całkowitym ujednorodnieniu demulgator stanowił klarowną, niskolepką ciecz. Demulgator wg przykładu 5 po wprowadzeniu w ilości 10 mg/kg do surowej ropy naftowej zawierającej wodę, tworzącej z wodą emulsję woda w oleju (W/O), spowodował rozdział na dwie fazy: węglowodorową zawierającą 0,1 % wagowych wody oraz wodną zawierającą 12 mg/kg węglowodorów.

Efektywność rozdzielania emulsji przy użyciu demulgatorów przedstawionych w przykładach od 1 do 5 została oceniona przy pomocy tzw. testu butelkowego. Badanie prowadzono w laboratorium w temperaturze 24 - 25 °C, przy zastosowaniu wytypowanej do badań, wcześniej zdefiniowanej, ropy naftowej o zawartości wody poniżej 0,5 % wagowych i wytworzonej modelowej wody morskiej. Ropę naftową mieszano z wodą morską w stosunku objętościowym 80 do 20, z prędkością 2000 obrotów/minutę w czasie 10 minut.

Wytworzoną emulsję przelewano do kilku butelek o pojemności 500 ml, do których następnie precyzyjnie dozowano mikrostrzykawką wymagane ilości demulgatora (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 lub 80 mg/kg), zawartość butelek mieszano poprzez energiczne potrząsanie ręczne w czasie 1 minuty, butelki pozostawiano na stole laboratoryjnym i odczytywano ilość wydzielającej się wody, porównując wyniki pomiędzy sobą. Ilość wydzielonej fazy odczytywano po 2, 3, 5 i 7 minutach. Wynikiem oceny była ilość oddzielonej wody, ilość oddzielonej ropy naftowej, ilość międzyfazy (emulsja) i ilość wody w odseparowanej ropie, mierzonej w % wagowych, oznaczonej metodą wirówkową. Ocenę stopnia klarowności wody wykonywano zgodnie z DIN 38409 „Oznaczanie zawartości zanieczyszczeń wody produktami naftowymi metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR)”.

Pełnomocnik

Rzecznik Patentowy

-2391-

A. Stodkowski
mgr inż. Andrzej Stodkowski