

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

INTENSIFICATION OF THE STABLE WATER-OIL EMULSIONS BREAKING PROCESS USING NEW EFFECTIVE COMPOSITE DEMULSIFIERS

А. Ф. Акберова
Aigyun F. Akberova

НИПИнефтегаз SOCAR,
г. Баку,
Азербайджанская Республика

Oil Gas Scientific Research
Project Institute SOCAR,
Baku, Republic of Azerbaijan

Одним из направлений в решении вопросов повышения эффективности процессов добычи, транспорта и подготовки нефти, осложненных образованием эмульсий, является создание эффективных доступных деэмульгаторов путем разработки синергетических композиций на основе неионогенных поверхностно-активных веществ, которые наряду со свойствами, присущими отдельным компонентам, входящим в их состав, обладают комплексом свойств, являющихся результатом их совместного действия. Использование композиционных составов более эффективно, чем использование какого-либо вещества в чистом виде. Учитывая сказанное, следует отметить, что разработка новых композиционных деэмульгаторов на основе доступных поверхностно-активных веществ является актуальной задачей.

В работе проведены исследования по получению аммониевых солей олеиновой кислоты, определению их физико-химических свойств и возможности использования в качестве добавки к исходному деэмульгатору с целью повышения деэмульгирующей способности. Установлено, что композиционные составы, состоящие из исходного деэмульгатора, который содержит 47 % масс. НП АВ и 53 % масс. растворителя, дополнительно содержащие 5 % масс. аминсодержащих комплексных солей олеиновой кислоты, проявляют высокую деэмульгирующую активность и способствуют глубокому обезвоживанию как низковязких, так и высоковязких нефтей.

One of the directions for improving the efficiency of the processes of oil extraction, transport and preparation, complicated by the emulsions formation, is the effective demulsifiers creation available by developing synergistic compositions based on nonionic surfactants, which, along with the properties inherent in individual components, have a properties complex that are the their joint action resul. The compositions use is more effective than the any substance use in its pure form. Given this, it should be noted that the development of new composite demulsifiers based on available surfactants is an important task.

Studies have been carried out to obtain the ammonium salts of oleic acid, to determine their physicochemical properties and capability of using them as an additive to the initial demulsifier to increase the demulsifying ability. It is found that the compositions consisting of the original demulsifier, which contains 47 wt. % Nonionic surfactants and 53 wt. % solvent, in addition containing 5 wt. % amine complex salts of oleic acid, exhibit high demulsifying activity and enable deep dehydration of both low-viscosity and high-viscosity oils.

Ключевые слова

деэмульгатор, триэтаноламин, олеиновая кислота, деэмульгирующая активность, водонефтяная эмульсия, нефть

Key words

demulsifier, triethanolamine, oleic acid, demulsifying activity, oil-water emulsion, oil

Необходимость удаления воды из нефти обусловлена некоторыми причинами. Нефть с высокой концентрацией воды имеет более низкую рыночную стоимость, а при содержании воды, превышающем требования стандарта, не принимается на реализацию. Остаточная вода обуславливает коррозию внутренней поверхности трубопроводов и оборудования при переработке нефти, а также при ее транспортировке. Наличие в нефти даже следов воды приводит к интенсивному вспениванию в ректификационных колоннах нефтеперерабатывающих заводов, нарушает технологический режим и загрязняет конденсационную аппаратуру. Транспортировка воды в составе нефти от нефтяных промыслов до нефтеперерабатывающих заводов экономически нецелесообразна [1].

В присутствии твердых частиц стабильность и вязкость эмульсии повышаются. Образование эмульсии при добыче нефти нежелательно. Это приводит к большим потерям нефти, усложняет ее транспортировку и подготовку к переработке [2]. В настоящее время качество добываемой нефти определяется содержанием в ней воды. Содержание воды в сырой нефти колеблется от 90 % до 0,1 % [3]. Применение интенсивных методов воздействия на пласты с целью повышения их нефтеотдачи также привело к росту обводненности добываемых нефтей и изменению состава природных стабилизаторов [4]. Нефтяная эмульсия содержит различные соли, которые растворены в пластовой воде, а также попутный газ и механические примеси. Поэтому вопросы повышения эффективности процессов добычи, транспорта и подготовки нефти, осложненных образованием эмульсий, на основании исследования влияния на них химических реагентов, применяемых в нефтедобыче, являются актуальными. Одним из направлений в решении этих вопросов является создание эффективных доступных деэмульгаторов путем разработки синергетических композиций на основе неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые наряду со свойствами, присущими отдельным компонентам, входящим в их состав, обладают комплексом свойств, являющихся результатом их совместного действия [5]. Использование композиционных составов более эффективно, чем использование какого-либо вещества в чистом виде. Учитывая ска-

занное, следует отметить, что разработка новых композиционных деэмульгаторов на основе доступных ПАВ становится актуальной задачей [6].

Целью настоящей работы является разработка новых композиционных деэмульгаторов, содержащих неионогенные ПАВ, растворитель и аминсодержащие комплексные соли органической кислоты, которые способствуют глубокому обезвоживанию как относительно низковязких, так и высоковязких нефтей. В представленной работе описаны процессы получения аммониевых солей органической кислоты, определения их физико-химических свойств и возможность использования в нефтяной промышленности в качестве добавки к деэмульгатору с целью повышения деэмульгирующей способности.

Основные свойства аминов выражены сильнее. Это связано с наличием одного и более донорных алкильных заместителей, положительный индуктивный эффект которых повышает электронную плотность на атоме азота. Повышение электронной плотности превращает азот в более сильный донор пары электронов. Известно, что атом азота аминогруппы за счет неподеленной пары электронов может образовывать ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора. В связи с этим амины способны присоединять катион водорода, то есть выступать в роли основания [7].

При синтезе аминсодержащих комплексных солей олеиновой кислоты были использованы химические реактивы с маркой «ч».

Комплексные соли аминсодержащего вещества с органической кислотой синтезированы в колбе, которая была снабжена механической мешалкой и делительной воронкой. В опытах аминсодержащее вещество загружали в колбу. Органическую кислоту подавали через делительную воронку (0,5 моль) по каплям. Реакция между аминсодержащим соединением и органической жирной кислотой проведена путем перемешивания в течение 1,0 ч при 30–35 °С. Комплексная соль аминсодержащего вещества с олеиновой кислотой условно названа ЧТА.

Полученная комплексная соль была растворена в метиловом и изопропиловом спирте и получены 75 %-ные растворы. Метильный раствор комплексной соли назван ипс-ЧТА, а изопропиловой раствор мет-ЧТА.

Физико-химические свойства 75 %-ных спиртовых растворов полученных комплексных солей приведены в таблице 1.

Плотность, динамическая и кинематическая вязкости были определены на Stabinger Viscometer SVM 3000.

Установлено, что рН аминсодержащего комплекса равен ~ 9–10. При растворении в воде рН повышается до ~ 11–12. Видимо, при растворении этих веществ в воде атом азота в амине переходит в четвертичное соединение. Исходя из этих соображений, полученные комплексные соли аминсодержащего вещества с органической кислотой использованы в качестве присадки к разработанному деэмульгатору, условно названному ND-10А, который содержит неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ) в количестве 47 % масс. и растворитель — изопропиловый спирт. Спиртовые растворы комплексной соли подавали к заранее приготовленному деэмульгатору в количествах 3 % масс. и 5 % масс. Отметим, что комплексные соли полностью смешиваются с деэмульгаторами. Результаты приготовления композиционных деэмульгирующих составов приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что с увеличением количества четвертичной аммониевой соли в составе деэмульгирующей композиции количество основной активной части (НПАВ) уменьшается. Физико-химические свойства

приготовленных композиций приведены в таблице 3.

Поверхностное натяжение разработанных композиций определено тензиометром KRÜSS DSA30.

Деэмульгирующая активность приготовленных композиций испытана в устойчивых водонефтяных эмульсиях месторождений Нефть Дашлары, Бузовны, Абшерон и им. Н. Нариманова. Процесс деэмульсации проведен при следующих температурных режимах: водонефтяная эмульсия месторождения Нефть Дашлары — при 40 °С; месторождения Бузовны — при 70 °С, месторождения Абшерон — при 75 °С, месторождения им. Н. Нариманова — при 55 °С. Физико-химические характеристики исследованных нефтей приведены в таблице 4.

Проведены испытания по определению деэмульгирующей активности приготовленных составов. Обезвоживание водонефтяных эмульсий с приготовленными деэмульгирующими композициями осуществлены по методике, приведенной в [1]. Для проведения испытаний деэмульгатор дозируется в водонефтяную эмульсию и проводится термостатирование при выбранной температуре. Остаточная вода в нефти определяется по методу Дина-Старка соответственно ГОСТ 14870-77. Результаты проведенных работ по разрушению водонефтяной эмульсии по месторождениям показаны на рисунках 1–4.

Таблица 1. Физико-химические свойства 75 %-ных растворов комплексных солей

Наименования солей	Динамическая вязкость, мПа·с	Кинематическая вязкость, мм ² /с	Плотность, г/см ³
ипс-ЧТА	70,126	75,225	0,9322
мет-ЧТА	14,360	16,252	0,9424

Таблица 2. Композиционные деэмульгирующие составы, содержащие комплексную соль и неионогенный ПАВ

Наименования реагентов	Спиртовые растворы четвертичных аммониевых солей, %		Количество неионогенного деэмульгатора в композиции, %
ND-11А	ипс-ЧТА	5	95
ND-12А	мет- ЧТА	5	95
ND-13А	ипс-ЧТА	3	97
ND-14А	мет- ЧТА	3	97

Таблица 3. Физико-химические свойства приготовленных композиций

Наименования реагентов	Динамическая вязкость, мПа·с	Кинематическая вязкость, мм ² /с	Плотность, г/см ³	Поверхностное натяжение, Н/м
ND-10А	27,528	30,01	0,8996	23,24
ND-11А	26,827	30,046	0,8929	21,76
ND-12А	26,441	29,602	0,8932	20,61
ND-13А	27,075	30,301	0,8935	24,03
ND-14А	28,416	31,671	0,8972	23,57

Таблица 4. Физико-химические характеристики исследованных нефтей

Название месторождения	Кинематическая вязкость нефти, мм ² /с при 20 °С	Плотность нефти, г/см ³ , при 20 °С	Содержание смол, %	Содержание асфальтенов, %	Содержание парафинов, %	Содержание воды, %
Нефт Дашлары	29,8	0,887	12,1	0,63	1,5	10
Бузовны	215	0,9116	11,0	0,14	0,75	12,7
Абшерон	390	924,4	14,9	0,93	2,1	27,0
им. Н. Нариманова	—	0,899	17,9	2,65	19,8	35,0

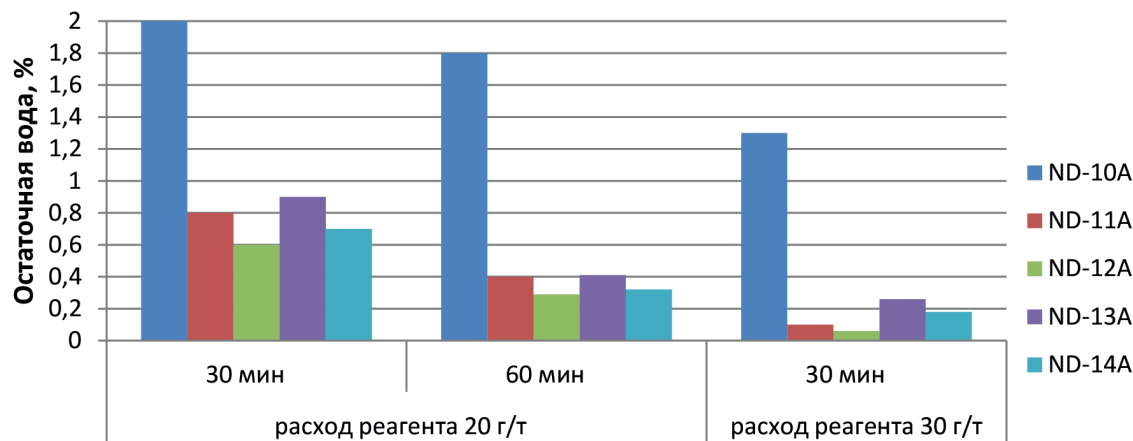


Рисунок 1. Эффективность деэмульгаторов в эмульсионной нефти месторождения Нефт Дашлары

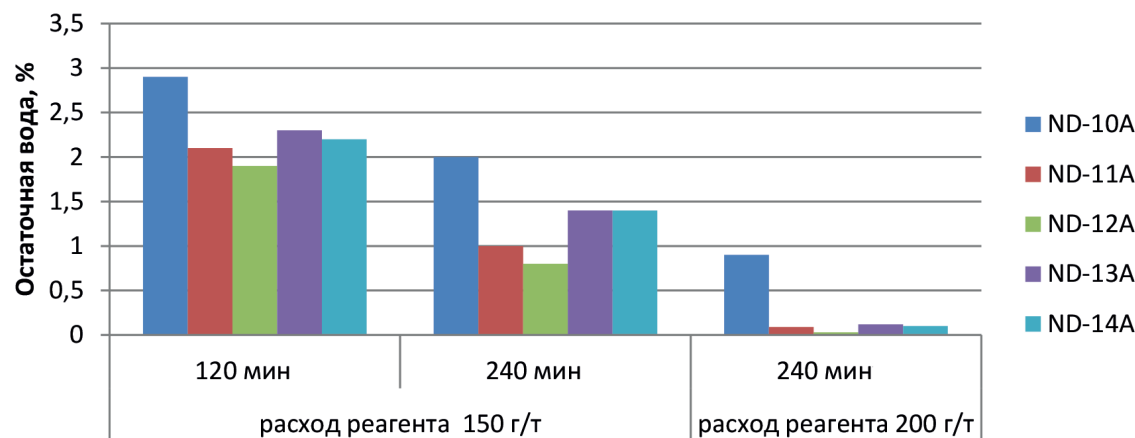


Рисунок 2. Эффективность деэмульгаторов в эмульсионной нефти месторождения Бузовны

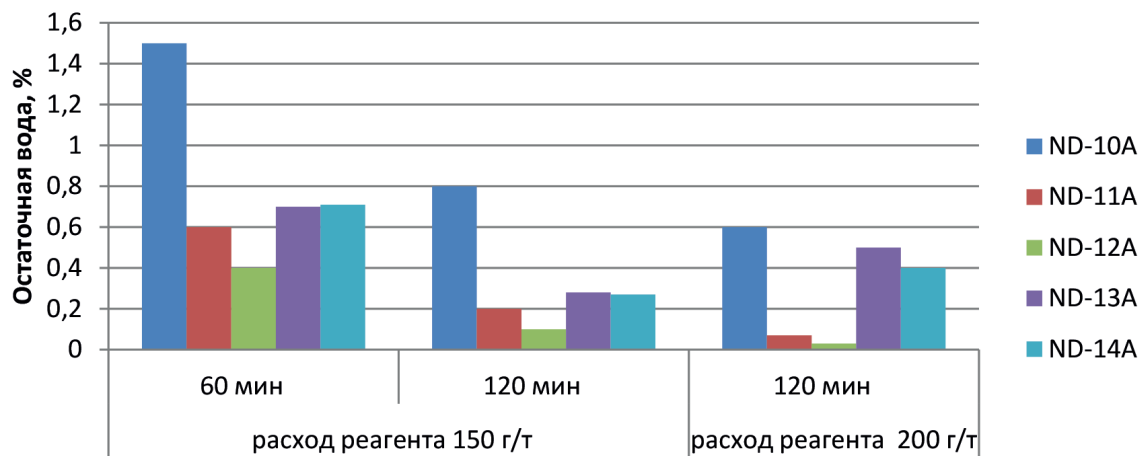


Рисунок 3. Эффективность деэмульгаторов в эмульсионной нефти месторождения Абшерон

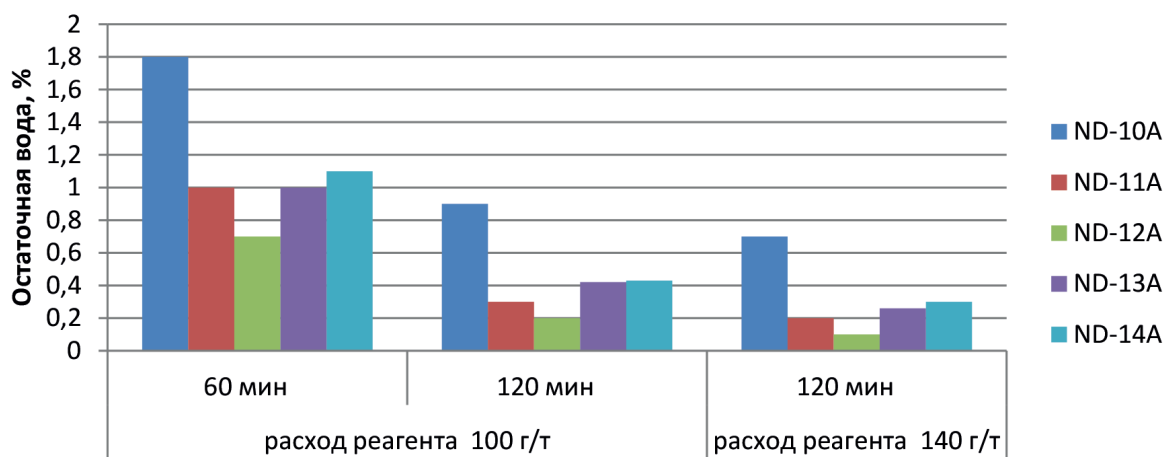


Рисунок 4. Эффективность деэмульгаторов в эмульсионной нефти месторождения им. Н. Нариманова

Из полученных результатов (рисунки 1–4) следует, что композиционные составы, состоящие из исходного деэмульгатора, который содержит 47 % масс. НП АВ и 53 % масс. растворителя, проявляют слабый деэмульгирующий эффект по сравнению с композициями, дополнительно содержащими 3 % масс. и 5 % масс. четвертичного амина. Композиции, полученные на основе комплексных солей, проявляют высокую деэмульгирующую активность и способствуют глубокому обезвоживанию как низковязких, так и высоковязких нефтей. С увеличением количества комплексной соли в составе композиции деэмульгирующий эффект увеличивается.

Как видно из рисунков 1–4, композиция ND-12A проявляет более высокую деэмульгирующую активность. Обработанная компози-

ционными составами нефть также соответствует определенным параметрам товарной нефти [8].

Вывод

Проведены исследования по получению аммониевых солей олеиновой кислоты, определению их физико-химических свойств и возможности использования в качестве добавки к исходному деэмульгатору с целью повышения деэмульгирующей способности. Установлено, что композиционные составы, состоящие из исходного деэмульгатора, который содержит 47 % масс. НП АВ и 53 % масс. растворителя, дополнительно содержащие 5 % масс. четвертичного амина, проявляют высокую деэмульгирующую активность и способствуют глубокому обезвоживанию как низковязких, так и высоковязких нефтей.

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: «Дальнаука» ДВО РАН, 2011. 280 с.
2. Волков А.А. К вопросу разрушения стабильных водонефтяных эмульсий // Нефтепромысловое дело. 2013. № 5. С. 40–42.
3. Матиев К.И. Подбор эффективного деэмульгатора для разрушения водонефтяной эмульсии и исследования по определению совместимости с базовым деэмульгатором // SOCAR Proceedings. 2018. № 1. С. 75–82.
4. Hajivand P. and Vaziri A. Optimization of Demulsifier Formulation for Separation of Water from Crude Oil Emulsions // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2015. Vol. 32. No. 01. pp. 107–118.
5. Bin X., Xiaoguang Z., Chen W. Synergistic Effect of Demulsifiers with Different Structures for Crude Oil Emulsions // Petroleum Science and Technology. 2016. Vol. 34. Issue 5. pp. 485–490.
6. Исмаилов Ф.С., Сулейманов Б.А., Гасанов Х.И. Состав для глубокого обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий // Промышленная собственность. 2017. № 8. 25 с.

7. Stephen A. Lawrence Amines: Synthesis, Properties and Applications Cambridge University Press, 2004. 371 p.
8. Гребнев В.Д., Мартышов Д.А., Хижняк Г.П. Основы нефтегазопромыслового дела. Пермь: Перм. нац. иссл. политех. ун-т, 2013. 185 с.

REFERENCES

1. Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. *Neftpromyslovaya khimiya: prakticheskoe rukovodstvo* [Oilfield Chemistry: A Practical Guide]. Vladivostok, «Dal'nauka» DVO RAN Publ., 2011. 280 p. [in Russian].
2. Volkov A.A. K voprosu razrusheniya stabil'nykh vodonefityanykh emul'sii [Some Aspects Relating to Breaking of Stable Water-in-Oil Emulsions]. *Neftpromyslovoe delo — Oilfield Engineering*, 2013, No 5, pp. 40–42. [in Russian].
3. Matiev K.I. Podbor effektivnogo deemul'gatora dlya razrusheniya vodonefityanoi emul'sii i issledovaniya po opredeleniyu sovmestimosti s bazovym [Selection of an Effective Demulsifier for an Oil-Water Emulsion Breaking and Study to Determine Compatibility with a Basic

Demulsifier]. *SOCAR Proceedings — SOCAR Proceedings*, 2018, No. 1, pp. 75–82. [in Russian].

4. Hajivand P., Vaziri A. Optimization of Demulsifier Formulation for Separation of Water from Crude Oil Emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2015, Vol. 32, No. 01, pp. 107–118.

5. Bin X., Xiaoguang Z., Chen W. Synergistic Effect of Demulsifiers with Different Structures for Crude Oil Emulsions. *Petroleum Science and Technology*, 2016, Vol. 34, Issue 5, pp. 485–490.

6. Ismailov F.S., Suleimanov B.A., Gasanov Kh.I. Sostav dlya glubokogo obezvozhvaniya i obessolivaniya

vodoneftyanykh emul'sii [Composition for Deep Dehydration and Desalting of Oil-Water Emulsions]. *Promyshlennaya sobstvennost' — Industrial Property*, 2017, No. 8, 25 p. [in Russian].

7. Stephen A. Lawrence. *Amines: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge, Cambridge University Press, 2004. 371 p.

8. Grebnev V.D., Martyushev D.A., Khizhnyak G.P. *Osnovy neftegazopromyslovogo dela* [Fundamentals of Oil and Gas Business]. Perm, Permskii natsional'nyi issledovatel'skii politekhnicheskii universitet Publ., 2013. 185 p. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ABOUT THE AUTHOR

Акперова Айгюн Фазил гызы, научный сотрудник, НИПИнефтьгаз SOCAR, г. Баку, Азербайджанская Республика

Aigyun F. Akberova, Scientific Researcher, Oil and Gas Scientific Research Project Institute, SOCAR, Baku, Republic of Azerbaijan