



УДК 665.622.4

РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ С АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОСТАВАМИ



DESTRUCTION OF A WATER-OIL EMULSION WITH AMINO CONTAINING COMPOSITION

Ага-заде Алескер Дадаш

доктор технических наук, доцент,
Ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»,
НИПИ «Нефтегаз» SOCAR,
г. Баку, Азербайджанская Республика
alasaraghazadeh@gmail.com

Гасанов Худаяр Исмаил

доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»,
НИПИ «Нефтегаз» SOCAR,
г. Баку, Азербайджанская Республика
x.qasanov58@gmail.com

Самедов Атамали Меджид

доктор технических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»,
НИПИ «Нефтегаз»,
г. Баку, Азербайджанская Республика
atamalisamadov@gmail.com

Алсафарова Метанет Эльдар

кандидат технических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»,
НИПИ «Нефтегаз» SOCAR,
г. Баку, Азербайджанская Республика
matanatalasafarova@gmail.com

Ага-заде Октай Дадаш

кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»
НИПИ «Нефтегаз» SOCAR,
г. Баку, Азербайджанская Республика
alasaraghazadeh@gmail.com

Аннотация. Проведены исследования по получению аммониевых солей с низшими представителями органических кислот, таких как пропановая, бутановая и пентановая. Они были использованы в качестве добавки к исходному деэмульгатору с целью повышения деэмульгирующей способности. Установлено, что композиционные составы, составленные из исходного деэмульгатора, который содержит в пределах 50–60 % мас. неионогенного-поверхностно активного вещества (НПАВ) и 50–40 % мас. растворителя, дополнительно содержащие 5 % мас. аминных комплексных солей пропановой, бутановой и пентановой кислот, проявляют высокую деэмульгирующую активность и способствуют глубокому обезвоживанию как низковязких, так и высоковязких нефтей. Более высокая активность деэмульгирования отмечена в композициях, где активный компонент – НПАВ составляет 55 % мас.

Aqa-zade Alesker Dadash

Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor, Senior scientific
employee of laboratory of the saline deposit
and paraffin control,
SOCAR, Oil Gas Scientific Research
Project Institute,
Baku, Azerbaijan
alasaraghazadeh@gmail.com

Gasanov Hudayar Ismail

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Laboratory Leading Researcher
«Fight against paraffin and salt»,
SOCAR, Oil Gas Scientific Research
Project Institute,
Baku, Azerbaijan Republic
x.qasanov58@gmail.com

Samedov Atamali Medzhid

Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor,
Laboratory Leading Researcher
«Fight against paraffin and salt»,
SOCAR, Oil Gas Scientific Research
Project Institute,
Baku, Azerbaijan Republic
atamalisamadov@gmail.com

Alsafarova of Metanet Eldar

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Laboratory Leading Researcher
«Fight against paraffin and salt»,
SOCAR, Oil Gas Scientific Research
Project Institute,
Baku, Azerbaijan Republic
matanatalasafarova@gmail.com

Aqa-zade Ogtay Dadasch

Candidate of Technical Sciences,
Senior scientific employee of laboratory
of the saline deposit and paraffin control,
SOCAR, Oil Gas Scientific Research
Project Institute,
Baku, Azerbaijan Republic
alasaraghazadeh@gmail.com

Annotation. Studies have been carried out to obtain ammonium salts with lower representatives of organic acids, such as propane, butane and pentane. They were used as an additive to the original demulsifier in order to increase the demulsifying ability. It was found out that compositions composed of the original demulsifier, which contains in the range of 50–60 % weight nonionic surfactant (nonionic surfactant) and 50–40 % weight solvent, additionally containing 5 % weight amine complex salts of propane, butane and pentane acids, exhibit high demulsifying activity and contribute to deep dehydration of both low-viscosity and high-viscosity oils. Higher demulsifying activity is noted in compositions where the active component of nonionic surfactants is 55 % weight.



Ключевые слова: деэмульгатор, органические кислоты, аминный комплекс, деэмульгирующая активность, водонефтяная эмульсия, нефть.

Keywords: demulsifier, organic acids, amine complex, demulsifying activity, oil-water emulsion, oil.

В настоящее время в процессах добычи и переработки нефти из-за присутствия значительного количества воды и поверхностно-активных веществ образуются устойчивые водонефтяные эмульсии, которые осложняют их разделение. При большом содержании воды повышается давление в установке перегонки нефти, расходуется излишняя энергия на подогрев и испарение воды.

В процессе вскрытия и эксплуатации продуктивных пластов происходит ухудшение фильтрационных свойств пласта в прискважинной зоне. В основном это происходит из-за отрицательного влияния воды, образующей с нефтью стабильную эмульсию. Эмульсии представляют собой термодинамически неустойчивые дисперсные системы, образованные двумя (или более) взаимно нерастворимыми друг в друге жидкостями [1]. В настоящее время качество добываемой нефти определяется содержанием в ней влаги. Содержание влаги в исходном продукте колеблется от 90 % до 0,1 % [2]. Время разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий составляет от доли минут до нескольких часов. При этом длительность разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий обуславливается составом и содержанием бронирующих оболочки водных капель веществ [3]. Добытая нефть из скважин, содержит в себе кроме пластовой воды, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже – карбонаты и сульфаты, также попутный газ, механические примеси. Поэтому вопросы повышения эффективности процессов добычи, транспорта и подготовки нефти, осложненные образованием эмульсий, на основании исследования влияния на них химических реагентов, применяемых в нефтедобыче, являются важными [4].

Воздействие деэмульгатора на нефтяную эмульсию основано на том, что деэмульгатор, адсорбируясь на поверхности раздела фаз нефть-вода, вытесняет и замещает менее активные поверхностно-активные природные эмульгаторы [5]. Деэмульгаторы обволакивают частицы механических примесей тонкой пленкой, хорошо смачиваемой водой, и такие частицы выделяются из нефти и удаляются вместе с водой.

Использование композиционных составов в качестве деэмульгатора несколько раз эффективнее, чем использование какого-либо ПАВ в чистом виде. Учитывая сказанное, разработка новых композиционных деэмульгаторов на основе доступных ПАВ становится актуальной.

Целью настоящей работы является разработка новых композиционных деэмульгаторов, содержащих неионогенных ПАВ, растворитель и аминных комплексных солей пропановой, бутановой и пентановой кислот, которые способствуют глубокому обезвоживанию относительно низковязких, и высоковязких нефтей.

Химические свойства аминов определяются в основном наличием у атома азота неподеленной электронной пары, которая за счет неподеленной пары электронов атом азота аминогруппы образует ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму [6]. Поэтому амины присоединяют катион водорода и вступают в роли основания.

В представленной работе приведены получение аммониевых солей с низшими представителями органических кислот, и использования их в нефтяной промышленности в качестве добавки к деэмульгатору, с целью повышения деэмульгирующей способности.

При синтезе аминных комплексных солей пропановой, бутановой и пентановой кислот были использованы химические реактивы с маркой «ч». В исследованиях в качестве амина был использован технический продукт.

Комплексные соли амина с указанными органическими кислотами синтезированы в колбе, которая была снабжена механической мешалкой и делительной воронкой. В опытах амин и органическую кислоту загружают в колбу, и перемешивают при умеренной температуре в течение 2–3 часов.

Установлено, что pH исходного амина равен ~9–10. При растворении их в воде pH повышается до ~11–12. Видимо при растворении этих веществ в воде атом азота в амине переходит в четвертичное состояние. Для подтверждения этого факта диэтиламин растворили в воде. Выяснено, что pH водного раствора диэтиламина равно ~11–12, в то время как pH исходного диэтиламина равно ~9–10. Значит, при растворении диэтиламина в воде атом азота переходит в четвертичное состояние $H_2N^+(C_2H_5)_2$ [7]. Исходя из этих соображений полученные комплексные соли амина с органическими кислотами используются в качестве присадки к разработанному деэмульгатору, который содержит НПАВ, в количестве 50, 55 и 60 % мас., и растворитель. Комплексные соли амина подавали к заранее приготовленным деэмульгаторам в количестве 3, 5 и 10 % мас.

Установлено, что с увеличением количества аммониевой соли в составе деэмульгирующей композиции количество основной активной части (НПАВ) уменьшается. При добавлении в деэмульгирующую композицию 3 % мас. аммониевой соли количество НПАВ в составе составляет 48,5–58,2 % мас. После добавления 5 % мас. аммониевой соли в деэмульгатор количество НПАВ изменяется в пределах 47,5–57,0 % мас. В случае повышения количества аммониевой соли в составе композиции до 10 % мас. количество НПАВ составляет 45,0–54,0 % мас.



Проведены испытания по определению деэмульгирующей активности приготовленных составов. Обезвоживание водонефтяных эмульсий с приготовленными композиционными составами осуществлено по методике [8]. Для проведения испытаний деэмульгатор дозируется в водонефтяную эмульсию и проводится термостатирование при выбранной температуре. Остаточная вода в нефти определяется по ГОСТ 2477, соответственно по методу Дина-Старка.

Деэмульгирующая активность приготовленных композиций испытаны в устойчивых водонефтяных эмульсиях НГДУ «Нефт Дашлары» (плотность при 20 °С 887,0 кг/м³, кинематическая вязкость при 20 °С 29,8 мм²/с) и НГДУ имени Г.З.Тагиева (плотность при 20 °С 911,6 кг/м³, кинематическая вязкость при 20 °С 126,6 мм²/с). В этих водонефтяных эмульсиях содержится 40,0 % и 12,7 % воды, соответственно. Процесс деэмульсации проведена при следующих температурных режимах: водонефтяная эмульсия НГДУ «Нефт Дашлары» при 40 °С; водонефтяная эмульсия НГДУ имени Г.З. Тагиева при 75 °С – 0,5 часов, при 70 °С – 3,0 часа, 65 °С – остальное время. Составы деэмульгаторов в водонефтяную эмульсию НГДУ «Нефт Дашлары» дозировались в количестве 25,0 г/т и 30,0 г/т, а в водонефтяную эмульсию НГДУ имени Г.З. Тагиева в количестве 180 г/т, 200 г/т и 220 г/т.

Из результатов испытаний становится ясным, что деэмульгирующая активность приготовленных композиций в отношении водонефтяной эмульсии НГДУ «Нефт Дашлары» высокая и в течение 1 часа с расходом 25 г/т и в течение 0,5 часа с расходом 30 г/т происходит разрушение водонефтяной эмульсии с получением товарной нефти, которая соответствует ГОСТ 9965-76. Высокие деэмульгирующие активности проявляют те композиции, в которых активный компонент – НПАВ составляет 55 % мас. В составе этих композиций количество аммониевого комплекса составляет 5 % мас.

В отношении водонефтяной эмульсии НГДУ имени Г.З. Тагиева деэмульгирующая активность приготовленных композиций высокая и в течение 4 часа с расходом 200–220 г/т происходит разрушение водонефтяной эмульсии и получается товарная нефть, которая также соответствует ГОСТ 9965-76. Аналогично предыдущим исследованиям высокие деэмульгирующие активности проявляют композиции, где в исходных деэмульгаторах активный компонент – НПАВ также составляет 55 % мас.

Вывод

Из полученных результатов следует, что композиционные составы, которые содержат 50–60 % мас. НПАВ и 50–40 % мас. растворителя, дополнительно содержащие 5 % мас. аммониевых комплексных солей пропановой, бутановой и пентановой кислот проявляют высокую деэмульгирующую активность и способствуют глубокому обезвоживанию как низковязких, так и высоковязких нефтей.

Литература

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для вузов. – М. : Хмия. 1988. – 464 с.
2. Подбор эффективного деэмульгатора для разрушения водонефтяной эмульсии и исследования по определению совместимости с базовым деэмульгатором / К.И. Матиев [и др.] // SOCAR Proceedings. – 2018. – № 1. – С. 75–82.
3. Эшметов Р.Ж. Особенности образования и разрушения устойчивых водонефтегазоконденсатных эмульсий // Химическая технология, контроль и управление. – Ташкент, 2017. – № 3. – С. 32–37.
4. К вопросу разрушения стабильных водонефтяных эмульсий / А.А. Волков [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2013. – № 5. – С. 40–42.
5. Учаев А.Я. Разработка композиционных составов на основе ПАВ для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2013. – 121 с.
6. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М. : Высшая школа, 1990. – 751 с.
7. Synthesis of surface-aktiv ethers and esters based on (di)methylaminoethanol and propylene oxide / Z.H. Asadov [et al.] // Georgia chemical journal. – 2003. – Vol. 3. – № 3. – P. 205–211.
8. Маркин А.Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов. – Владивосток : «Дальнаука» ДВО РАН, 2011. – 280 с.

References

1. Frolov Y.G. The course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems : textbook for universities. – M. : Chemistry, 1988. – P. 446.
2. Selection of an compatibility with a base demulsifier / K.I. Matiev [et al.] // SOCAR Proceedings. – 2018. – № 1. – P. 75.
3. Eshmetov R.Zh. Features of the formation and destruction of stable water-oil-gas-condensate emulsions // Chemical technology, control and management. – Tashkent, 2017. – № 3. – P. 32–37.
4. To the question of the destruction of stable oil-water emulsions / A.A. Volkov [et al.] // Oilfield business. – 2013. – № 5. – P. 40–42.
5. Uchaev A.Y. The development of surfactant-based compositions for the destruction of stable oil-water emulsions : dis. ... for the degree of cand. of techn. scien. – M., 2013. – P. 121.
6. Neyland O.Y. Organic chemistry. M. : Higher school, 1990. – P. 751.
7. Synthesis of surface-aktiv ethers and esters based on (di)methylaminoethanol and propylene oxide / Z.H. Asadov [et al.] // Georgia chemical journal. – 2003. – Vol. 3. – № 3. – P. 205–211.
8. Markin A.N. Oilfield Chemistry: A practical Guide / A.N. Markin, R.E. Nizamov, S.V. Sukhoverkhov. – Vladivostok : «Dalnauka» Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 2011. – 280 p.