

多功能破乳剂用于复合驱重质原油采出液 高效分离的研究

乔月¹, 李振泉², 杨敬一^{1*}, 宋新旺², 祝仰文², 徐心茹¹

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237;

2. 中石化股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究所, 山东 东营 257015)

摘要:针对海上油田重质原油 SP 复合驱采出液多功能破乳剂的合成和应用进行了研究。以聚醚 BH-51 与丙烯酸酯化反应得到具有 C=C 结构的 YE 化合物, 在 YE 中引入阴离子基团—SO₃⁻ 可以降低沥青质间的结合强度, 从而降低界面强度; 引入阳离子基团—NH₄⁺ 可以中和原油-水界面的负电荷使扩散层变薄。优化合成条件得到 FC 新型高效破乳剂, 通过超声波和电场对重质原油 SP 复合驱采出液进行强化破乳, 在驱油剂质量浓度为 400~1 600 mg/L 条件下, 原油含水量小于 1%, 脱出水中油的质量浓度都小于 35.0 mg/L, 可显著缩短破乳时间和减少设备体积, 适应高驱油剂浓度下重质原油复合驱采出液快速破乳的要求。

关键词:重质原油; 复合驱; 采出液; 海上油田; 多功能破乳剂

中图分类号: TE624.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0067-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.016

Multi-functional demulsifiers for high efficient separation of heavy crude SP flooding produced fluid

QIAO Yue¹, LI Zheng-quan², YANG Jing-yi^{1*}, SONG Xing-wang², ZHU Yang-wen², XU Xin-ru¹

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Geological Scientific Research Institute, Shengli Oilfield Co., SINOPEC, Dongying 257015, China)

Abstract: The multi-functional demulsifiers are synthesized and applied to treat the SP flooding produced fluid of heavy crude in offshore oil field. YE compounds with C=C structure are obtained through esterification by using BH-51 and AA as raw materials. Anionic —SO₃⁻ group is introduced to reduce the binding strength between asphaltenes and the resultant interface strength. Cationic —NH₄⁺ group is incorporated to neutralize the negative charges at the oil-water boundary surface and get a thinner layer. The optimal and efficient demulsifier is then used to treat the SP flooding produced liquid under electro-ultrasonic condition. The water content in the resulting separated oil is less than 1% and the oil content in the separated water is less than 35.0 mg/L, when the concentrations of oil displacement agent is in the range of 400–1 600 mg/L. This synthesized demulsifier not only shortens the de-emulsification time, reduces equipment size, but also meets the requirement for rapid de-emulsification of SP flooding produced liquids of heavy crude with high content of oil displacement agent.

Key words: heavy crude; SP flooding; produced fluid; offshore oil field; multi-functional demulsifier

随着强化驱油新技术的应用, 石油开采从常规石油的开采发展到重油和稠油的开采, 从陆上油田开采发展到海上油田开采。新型驱油剂的应用不仅导致原油采出液趋于稳定分离困难, 而且对原油采出液的处理工艺提出了更高的要求。国内外研究者对 SP 复合驱采出液的破乳展开了大量研究^[1-10]。Atta 等^[11] 针对 Balayium 油田重质原油乳状液破乳, 研究合成了以希夫碱为起始剂的聚醚破乳剂; Amirabadi 等^[12] 研究了交互型生物破乳剂, 用于伊朗重质原油乳状液的破乳; Dabros 等^[13] 制备了微乳液型破乳剂, 用来处理巴西某油田水包油型乳液。国内外研究者^[14-15] 通过水相弹性模量研究了反相

破乳剂对复合驱油水分离特性的影响, 利用界面张力仪和表面粘弹性仪研究了二元复合体系对油水界面特性和乳状液稳定性的影响^[16-20]。笔者合成了一种新型多功能破乳剂, 通过超声波强化和电场组合应用对海上油田重质原油 SP 二元复合驱采出液高效分离技术开展研究工作。

1 实验部分

1.1 FC 型多功能破乳剂的合成

称取一定量聚醚破乳剂 BH-51 和丙烯酸 AA (分析纯), 在一定反应温度下, 通氮气反应一定时间后旋转蒸发提纯得到丙烯酸酯化产物 YE。称取

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 国家“863”科技计划项目(2008AA092801)

作者简介: 乔月(1990-), 女, 硕士生, 研究方向为重质原油采出液破乳, hdlgqy_@126.com; 杨敬一(1970-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化学工艺及石油与天然气集输, 通讯联系人, 021-64253712, jyyang@ecust.edu.cn。

一定量 YE、2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸钠(AMP,分析纯)、丙烯酸胺(AM,分析纯)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMD,分析纯),一定反应温度下加入引发剂,反应一定时间后真空干燥得 FC 系列产物。

1.2 复合驱重质油模拟采出液的制备

采用 GB/T 1884 中所述的方法测定原油密度;采用 GB/T 265 中所述的方法测定原油运动黏度。原油密度为 0.945 g/cm^3 (20°C),运动黏度为 $370.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ (50°C)。驱油剂为聚合物、表面活性剂和助表面活性剂。聚合物为部分水解聚丙烯酰胺,表面活性剂为新型阴-非离子表面活性剂,助表面活性剂属多元醇类。水为模拟采出水,按海水与水源井体积比为 2:3 混合而成。在模拟采出水中加入一定量的聚合物,振荡使其充分溶解,再加入一定量的表面活性剂定容至一定体积,放置 24 h 制得复合液。复合液和原油分别在 60°C 预热后按体积比 1:1 混合,在 JRJ300-S 型剪切乳化机中乳化 5 min 得到模拟复合驱采出液。

1.3 多功能破乳剂性能的评选方法

量取配制好的复合驱重质油采出液,加入一定量的破乳剂,充分振荡使破乳剂与采出液充分混合。将采出液放到恒温水浴中;每隔一段时间读取实验瓶脱出水体积,计算采出液的脱水率;采出液分层之后,取上层油进行油中含水量的测定,下层水进行水中含油量的测定。

1.4 超声波强化 FC 型破乳剂用于采出液的方法

超声波强化实验采用 RS-180F 型超声波装置(上海瑞胜仪器仪表有限公司生产),超声波频率为 $(28 \pm 2) \text{ kHz}$ 和 $(40 \pm 3) \text{ kHz}$,超声波功率为 $0 \sim 800 \text{ W}$,温度范围为 $0 \sim 99^\circ\text{C}$,容量为 6 L。实验方法:量取配制好的复合驱重质油采出液;加入一定量的破乳剂,充分振荡以使破乳剂与采出液充分混合;将采出液放在超声波发生器内,控制温度为 60°C ,在超声波功率为 110 W 及超声波频率为 28 kHz 条件下超声波作用 6 min 后,在恒温条件下沉降分离。

1.5 FC 型产物用于采出液的超声波-电场组合方法

采用电场强化的方法对超声波作用后分离得到的重质原油进一步脱水,量取超声波作用后沉降分离得到的重质原油乳状液加入 100 mL 带刻度的瓶中,置于 DP-2 型电脱水静态装置中。设定好温度预热 20 min,然后加入破乳剂充分摇匀,并施加电场作用 25 min,然后恒温沉降,实验结束后测定原油中含水量和脱出水中的含油量。

2 结果与讨论

2.1 FC 型多功能破乳剂的合成及产物的性能

首先合成 FC 型多功能破乳剂,并在聚合物质量浓度、表面活性剂质量浓度和表面活性剂助剂质量浓度分别为 400、200 mg/L 和 200 mg/L 条件下,考察合成产物对复合驱重质油采出液的破乳效果。

2.1.1 丙烯酸胺用量对 FA 系列产物性能的影响

以聚醚 BH-51 和丙烯酸 AA 反应得到具有 $\text{C}=\text{C}$ 结构的酯化产物 YE,丙烯酸胺与 YE 的摩尔比分别为 1:1~7:1 合成得到 FA 系列产物。在沉降温度为 60°C 和破乳剂质量浓度为 100 mg/L 的条件下,考察 AM 用量对复合驱重质油采出液脱水率的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 $n(\text{AM}):n(\text{YE}) = 1:1$ 和 3:1 时,重质油采出液沉降 30 min 和 60 min 后的脱水率分别为 19.0%、50.1% 和 23.0%、52.0%;当 $n(\text{AM}):n(\text{YE}) = 5:1$ 时,复合驱重质油采出液沉降 30 min 和 60 min 后的脱水率分别为 35.0% 和 56.0%,继续增加 AM 的用量,合成得到的产物对复合驱重质油采出液的脱水率不再增加。因此合成 FA 型产物中 AM 与 YE 适宜的摩尔比为 5:1。

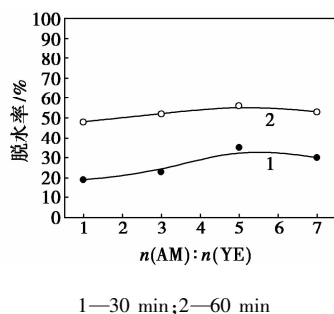


图 1 AM 用量对 FA 系列合成产物破乳性能的影响

2.1.2 阴离子基团的引入对 FB 系列产物性能的影响

在 $n(\text{AM}):n(\text{YE}) = 5:1$ 的条件下,2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸 AMP 与 YE 摩尔比为 0:1~5:1 合成 FB 系列产物,考察 AMP 用量对合成产物破乳性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在反应中 AMP 引入以提供阴离子基团 $-\text{SO}_3^-$,当 $n(\text{AMP}):n(\text{YE}) = 1:1$,合成产物对复合驱重质油采出液沉降 30 min 和 60 min 脱水率分别为 48.0% 和 77.5%;当 $n(\text{AMP}):n(\text{YE}) = 3:1$ 时,合成产物对复合驱重质油采出液沉降 30 min 和 60 min 脱水率分别为 47.0% 和 75.6%。由于 $-\text{SO}_3^-$ 基团的引入可以对

沥青质起到分散作用,降低沥青质间的结合强度,从而降低界面强度,因此 $-\text{SO}_3^-$ 离子的引入可以增加产物的破乳效果。继续增加 AMP 用量对复合驱重质油采出液脱水率不再增加。因此,合成 FB 型产物选择适宜的 AMP 与 YE 摩尔比为 1:1。

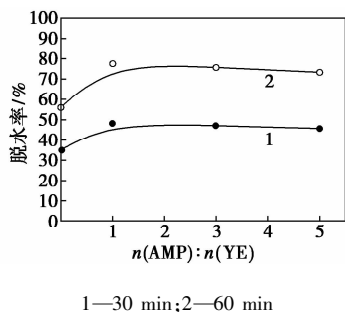


图2 AMP用量对FB系列合成产物破乳性能的影响

2.1.3 阳离子基团的引入对FC系列产物性能的影响

在 $n(\text{YE}):n(\text{AM}):n(\text{AMP})=1:5:1$ 的条件下,二甲基二烯丙基氯化铵 DMD 与二甲基 YE 摩尔比为 0:1~5:1 合成 FC 系列产物,考察 DMD 用量对合成产物的破乳性能的影响,如图 3 所示。由图 3 可知,在反应中引入 DMD 以提供阳离子基团 $-\text{NH}_4^+$ 。在不加 DMD 的条件下复合驱重质油采出液沉降 60 min 后脱水率为 77.5%;当 $n(\text{DMD}):n(\text{YE})=1:1$ 时,合成产物对复合驱重质油采出液沉降 30 min 和 60 min 的脱水率分别为 49.6% 和 80.0%;当 $n(\text{DMD}):n(\text{YE})=3:1$ 时,合成产物对复合驱重质油采出液沉降 30 min 和 60 min 的脱水率分别为 48.4% 和 76.2%;继续增加 DMD 用量,对复合驱重质油采出液脱水率不再增加。因此,在 $n(\text{YE}):n(\text{AM}):n(\text{AMP}):n(\text{DMD})=1:5:1:1$ 合成得到的 FC 产物对复合驱重质油采出液具有最佳的破乳性能。

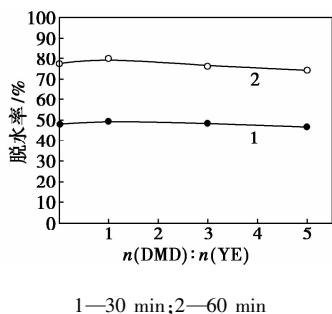


图3 DMD用量对FC系列合成产物破乳性能的影响

的影响如表 1 所示。由表 1 可知,沉降 60 min 后,不引入阴、阳离子基团合成得到的 FA 产物脱出水中含油量为 400.8 mg/L;引入 $-\text{SO}_3^-$ 合成得到的 FB 产物脱出水中含油量为 297.2 mg/L;在 FB 引入 $-\text{NH}_4^+$ 后脱出水中含油量为 40.1 mg/L。因此引入阳离子基团 $-\text{NH}_4^+$ 可显著降低复合驱重质油采出液脱后的水中含油量。这主要是由于 DMD 与 YE 和 AM 之间发生双键间聚合反应,生成产物中引入了阳离子基团 $-\text{NH}_4^+$,可以中和原油-水界面所带的负电荷,破坏原油-水乳状液表面的双电层,有利于液滴聚并,显著降低脱出水中含油量。实验表明,FC 合成产物可使复合驱重质油采出液脱水率由 50.1% 增至 80.0%,水中含油量由 450.1 mg/L 降低至 40.1 mg/L。

表1 F系列破乳剂对复合驱采出液脱出水中油含量的影响

破乳剂类型	BH-51	FA	FB	FC
水中含油量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	450.1	400.8	297.2	40.1

2.2 FC在超声波作用下对复合驱采出液破乳研究

2.2.1 超声波强化对复合驱采出液破乳效果的影响

在超声波功率为 110 W,超声波频率为 28 kHz,温度为 60℃,超声波作用 6 min 条件下,考察超声波强化作用对复合驱重质油采出液破乳过程的影响,结果如图 4、图 5 所示。从图 4 可以看出,在不加超声波条件下,破乳剂 FC 质量浓度为 100 mg/L 时,复合驱重质油采出液沉降 60 min 后脱水率为 80.0%;在超声波作用 6 min 后,FC 质量浓度为 50 mg/L 和 100 mg/L 时,复合驱采出液沉降 60 min 后脱水率分别为 86.0% 和 90.8%。超声波作用下,FC 质量浓度为 50 mg/L 的破乳效果优于不加超声波且 FC 质量浓度为 100 mg/L 的破乳效果。

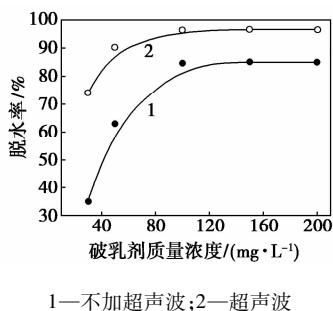
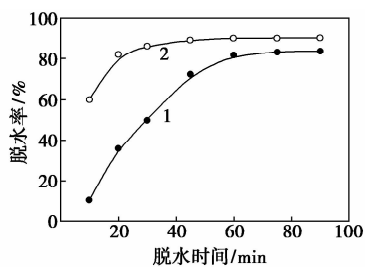


图4 超声波作用下破乳剂质量浓度对复合驱采出液脱水率的影响



1—不加超声波;2—超声波

图5 超声波强化对复合驱采出液脱水率的研究

实验表明,超声波强化作用可以显著减少破乳剂用量。

从图5可以看出,在破乳剂质量浓度为100 mg/L且不加超声波条件下,复合驱重质油采出液沉降30 min和60 min后脱水率分别为50.0%和80.0%;在破乳剂质量浓度为100 mg/L,超声波作用6 min后,复合驱重质油采出液沉降10 min和20 min后脱水率分别为60.8%和83.4%。加超声波作用后,沉降时间为20 min的效果优于不加超声波作用沉降60 min的效果,因此超声波可显著地缩短破乳时间。

2.3 超声波-电场强化对FC在复合驱采出液效果的影响

在同样超声波条件下,加入100 mg/L的FC后沉降20 min,然后在1 500 V/cm的电场中作用25 min,考察对不同驱油剂质量浓度下FC在复合驱重质油采出液效果的影响。结果如表2所示。

表2 超声波-电场强化对复合驱采出液脱出油中含水量的影响

聚物质量浓度/(mg·L ⁻¹)	表面活性剂浓度/(mg·L ⁻¹)	表面活性剂助剂浓度/(mg·L ⁻¹)	脱水率/%	油中含水量/%	水中含油量/(mg·L ⁻¹)
200	100	100	92.8	0.68	30.4
400	200	200	84.4	0.87	30.3
800	400	400	83.6	0.90	34.2

由表2可知,在驱油剂质量浓度为400 mg/L时,经电场作用后脱出油中含水量降到0.68%,脱出水中含油量降到30.4 mg/L;驱油剂质量浓度为800 mg/L时,脱出油中含水量降到0.87%,脱出水中含油量降到30.3 mg/L;驱油剂质量浓度为1 600 mg/L时,脱出油中含水量降到0.90%,脱出水中含油量降到34.2 mg/L。不同驱油剂质量浓度下,电场强化可降低复合驱重质油采出液脱出油中水含量,且原油含水量都小于1%。实验表明,对于复合驱重质油采出液在FC作用下采用超声波-电

场强化方法可显著缩短破乳时间和降低水中含油量,并可适应海上平台重质原油复合驱采出液快速破乳的要求。

3 结论

对合成的多功能破乳剂对重质原油复合驱采出液分离进行了研究。以聚醚BH-51与丙烯酸酯化反应得到具有C=C结构的YE化合物,在YE中引入阴离子基团—SO₃⁻可分散沥青质,降低沥青质间结合强度,降低界面强度,有效增加采出液脱水率;引入阳离子基团—NH₄⁺可以中和原油-水界面所带负电荷,破坏原油-水乳状液表面的双电层,显著降低采出液脱后的水中含油量。

考察了超声波-电场组合强化作用对FC型破乳剂性能的影响。加超声波作用6 min后破乳剂质量浓度为50 mg/L的效果优于不加超声波破乳剂且质量浓度为100 mg/L的效果;加超声波作用后沉降时间为20 min的效果优于不加超声波作用沉降时间为60 min的效果,显著减少破乳剂用量或缩短破乳时间。不同驱油剂质量浓度的复合驱重质油采出液超声波强化后经电场破乳,原油含水量小于1%,脱出水中油含量都小于35.0 mg/L。FC型多功能破乳剂在超声波-电场组合作用下可以缩短破乳时间和减少设备体积,具有显著降低脱出水中油含量的特点。

参考文献

- [1] 朱友益,张翼,牛佳玲,等.无碱表面活性剂-聚合物复合驱技术研究进展[J].石油勘探与开发,2012,39(3):346-351.
- [2] 丁保东,张贵才,葛际江,等.普通稠油化学驱的研究进展[J].西安石油大学学报(自然科学版),2011,26(3):52-58.
- [3] Ortiz D P. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2010,351(2):542-555.
- [4] 杨志刚.三次采油技术及进展[J].化工进展,2011,30(S1):420-423.
- [5] 杨振宇,陈广宇.国内外复合驱技术研究现状及发展方向[J].大庆石油地质与开发,2004,23(5):94-96.
- [6] 曹绪龙.低浓度表面活性剂-聚合物二元复合驱油体系的分子模拟与配方设计[J].石油学报,2008,24(6):682-688.
- [7] Nguyen D, Sadeghi N, Houston C. Chemical interactions and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications [J]. Energy & Fuels,2012,26(5):2742-2750.
- [8] 冷俊,潘一,李东胜,等.油田化学驱油技术的应用[J].当代化工,2014,(8):1495-1497,1501.
- [9] 李龙,马茶,苑旭波,等.树枝状聚合物的合成及其在油田化学中的应用[J].现代化工,2012,32(6):16-21.

(下转第72页)

1.4 实验方法

将三羟甲基丙烷精馏重质残液加热熔化后加入溶剂,在搅拌条件下进行溶解,然后静置分液,分离出下层深黄色油相,上层透明溶剂相经降温结晶、减压过滤、洗涤干燥,得到双三羟甲基丙烷产品。工艺流程图如图 1 所示。

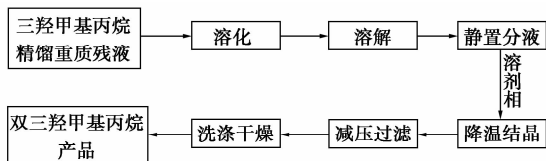


图 1 工艺流程图

按图 1 所示工艺过程,考察并确定溶解过程中溶解温度、原料与溶剂的质量比和结晶过程中结晶温度、搅拌速率等工艺参数。其中:

$$\text{DTMP 收率} = (\text{DTMP 结晶量} / \text{TMP 残液量}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 溶解过程

三羟甲基丙烷精馏重质残液常温下为固态,加热熔化后成黄色液体。再加入适量溶剂后,形成溶剂相与油相。由于 DTMP、TMP 和重质残液中其他组分在两相中溶解度差异,不同温度下溶解度也不同,故在恒定温度下,搅拌 0.5 h 左右,使得 DTMP 被充分溶解于溶剂中。

在其他条件相同的情况下,分别研究溶解温度和原料与溶剂的质量比对产品收率的影响(产品纯度均为 97% ~ 98%)。

2.1.1 溶解温度对产品收率的影响

其他条件相同时,溶解温度对产品收率的影响如图 2 所示。

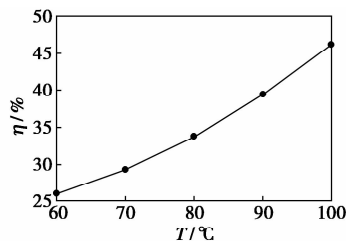


图 2 溶解温度对产品收率的影响

从图 2 可以看出,随着温度升高,产品收率不断增加。这与 DTMP 在溶剂中的溶解度曲线是相吻合的,随着温度升高,DTMP 在溶剂中溶解得越多。根据图 2 确定适宜的溶解温度为 100 ~ 102°C。

2.1.2 原料与溶剂的质量比

其他条件相同时,原料与溶剂的质量比对产品收率的影响如图 3 所示。

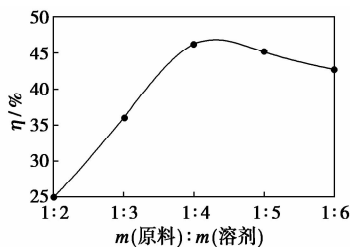


图 3 原料与溶剂的质量比对产品收率的影响

从图 3 可以看出,随着原料与溶剂质量比增加,产品收率先上升后下降。这与 DTMP 溶解度曲线相

(上接第 70 页)

[10] 刘美,赵德智,龙文字,等.重质油分离方法研究进展[J].现代化工,2013,33(7):22-25,27.

[11] Atta A M, Allohedan A H, El-Mahdy A G. Dewatering of petroleum crude oil emulsions using modified Schiff base polymeric surfactants [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, (122): 719-728.

[12] Amirabadi S S, Jahanmiri A, Rahimpour R M, et al. Investigation of paenibacillus alvei ARN63 ability for biodemulsifier production: Medium optimization to break heavy crude oil emulsion [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, (109): 244-252.

[13] Dabros T. Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion [J]. Journal of Energy & Fuels, 2003, 17(6): 1554-1559.

[14] 杨小刚,谭蔚,等.高含水原油的热化学破乳方法[J].化学工业与工程,2007,24(3):236-239.

[15] Krawczyk M A. Chemical demulsification of petroleum emulsion using oil-soluble demulsifiers [J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 35:

367-375.

[16] Nadarajah N. Evaluation of a mixed bacterial culture for demulsification of water-in-petroleum oil emulsions [J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2002, 18(5): 435-440.

[17] Ortiz D P. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 351(2): 542-555.

[18] Tadros T F, Vandamme A, Leveck B, et al. Stabilization of emulsions using polymeric surfactants based on inulin [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 108: 207-226.

[19] Tadros T F, Vandamme A, Booten K, et al. Stabilisation of emulsions using hydrophobically modified inulin (polyfructose) [J]. Colloids and Surfaces, 2004, 250: 133-140.

[20] Fan Y, Simon S, Sjoblom J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 366(1): 120-128. ■