

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

F17D 1/17

B01F 17/12

E21B 43/00 C08J 3/075

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95102210.5

[45]授权公告日 2002 年 3 月 13 日

[11]授权公告号 CN 1080854C

[22]申请日 1995.3.10 [24]颁证日 2002.3.13

[21]申请号 95102210.5

[30]优先权

[32]1994.3.11 [33]IT [31]000452A/94

[73]专利权人 阿吉普公司

地址 意大利米兰

共同专利权人 埃尼里塞奇公司

[72]发明人 A·马科图里奥 A·迪鲁洛

L·伯特罗

[56]参考文献

EP0580194 1994. 1. 26 B01F17/12

WO94/01684 1994. 1. 20 F17D1/17

审查员 吕俊卿

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高粘稠石油产品的输送方法及其在水中的分散液

[57]摘要

一种在选自茛—香豆酮磺化物树脂的碱金属或碱土金属或铵的磺酸盐的磺酸盐 分散剂存在下高粘稠石油产品作为水分散液回收和输送的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种回收和输送高粘稠石油产品的方法，所述高粘稠石油产品 API 重度小于 15 且 30℃ 下的粘度大于 40000 毫泊，所述高粘稠石油产品作为水分散液被回收和输送，分散液的水含量按分散液的总量计为 15~40 重量%，上述分散液通过高粘稠的石油产品与磺酸盐分散剂的水溶液接触来形成，该法的特征在于，上述磺酸盐分散剂选自茛-香豆酮磺化物树脂的碱金属或碱土金属或铵的磺酸盐。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中分散剂的数量按分散液的总量计为 0.05~2.5 重量%。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中分散剂的数量按分散液的总量计为 0.1~1.5 重量%。

4. 一种可泵输的高粘稠石油产品在水中的水分散液，所述高粘稠石油产品 API 重度小于 15 且 30℃ 下的粘度大于 40000 毫泊，所述分散液含 60~85 重量% 高粘稠的石油产品、0.05~2.5 重量% 选自茛-香豆酮磺化物树脂的碱金属、碱土金属或铵的盐的磺酸盐分散剂以及其余的是水。

说明书

高粘稠石油产品的输送方法 及其在水中的分散液

本发明涉及一种通过油井和油管输送和回收高粘稠石油产品的改进方法。高粘稠石油产品或残油，特别是 API 度小于 15 的那些油品通过油管输送是困难的，这是因为它们的粘度很高。

改进这些石油产品输送和回收一种方法是加入较轻的烃类或原油产品。这一方法的缺点是这些较轻的馏分不一定总是能够得到。

改进高粘稠石油产品在油管中流动性的另一方法是沿油管每隔一段距离安装一个加热系统；这样经加热的原油或石油产品有较低的粘度，因此易于输送。可将一部分要输送的石油产品作为燃料用于这些加热系统，其结果是要输送的石油产品要损失 15~20%。

输送重质石油产品或残油的另一方法是以水包油型水乳化液的形式通过油管泵输它们，该水乳化液比要输送的原油产品易于流动得多。通过将水和乳化剂在搅拌下加到要输送的油中制备的水包油型乳化液然后泵送到油管中。该乳化剂必须要能得到高油含量的稳定且流动的水包油型乳化液。为了使这一方法更有利，该乳化剂必须是廉价的，并能在泵输阶段产生稳定的乳化液。

迄今所推荐的乳化剂都不能完全满足上述这些要求。例如，US—A—4246920、US—A—428 5356、US—A—4265264 和 US—A—4249554 描述了油含量仅有 50% 的乳化液；在这样的情况下，这就意味着有一半的油管体积不能用来输送油品。

另一方面，加拿大专利 1108205、1113529 和 1117568 以及 US—A—4246919 描述的尽管石油的含量相当低，但粘度的降低仍十分有限。

US—A—4770199 公开了由非离子型烷基化物表面活性剂与乙氧基化物—丙氧基化物羧酸酯的复杂混合物组成的乳化剂。上述混合物的非离子型表面活性剂很容易受温度影响，所以在某些温度条件下，它可能变得不溶于水。此外，上述表面活性剂很昂贵，因此影响到该法的成本。

最后，EP—B—237724 使用乙氧基化物羧酸酯和乙氧基化物硫酸酯的混合物作为乳化剂，但它们不易在市场上购得，而且也很昂贵。

几个意大利专利申请提出一种在适宜的分散剂存在下，通过水分散液回收和输送高粘稠石油衍生物的方法。特别是，IT—A—MI92A001712 描述了使用萘磺酸与甲醛的缩合物，IT—A—MI92 A 001643 描述了蒸汽裂解得到的燃料油用 SO_3 氧化磺化制得的分散剂的应用。

所有这些分散剂都有不同的缺点。例如，萘磺酸与甲醛的缩合

物需要使用致癌物如甲醛，而由蒸气裂解得到的燃料油的磺化物需要有能通过直馏石脑油或瓦斯油蒸汽裂解生产轻质烯烃特别是乙烯的装置。

现已发现有一种用来输送高粘稠石油产品的方法，该法克服了上述那些缺点。在这一方法中，它使用茛-香豆酮磺化物树脂作为分散剂，它的制法（以及用作磺的浓缩混合物在水中的分散剂）在意大利专利申请 IT-A-MI 93 A000701（1993 年 8 月 4 日）中作了描述。这些磺化物有可从煤焦油和煤气焦油中得到的优点，所以不需要通过蒸汽裂解生产乙烯的装置。同与甲醛的缩合物相比，这些分散剂的优点是不需要使用有毒的试剂如甲醛。最后，在比先有技术中的配方低的用量下这些配方也是有效的。

因此，一方面，本发明涉及一种回收和输送高粘稠石油产品的方法，所述高粘稠石油产品 API 重度小于 15 且 30℃ 下的粘度大于 40000 毫泊，所述高粘稠石油产品作为水分散液被回收和输送，分散液的水含量按分散液的总量计为 15~40 重量%，上述分散液通过高粘稠的石油产品与磺酸盐分散剂的水溶液接触来形成，该法的特征在于，上述磺酸盐分散剂选自茛-香豆酮磺化物树脂的碱金属或碱土金属或铵的磺酸盐。

另一方面，本发明提供一种可泵输的高粘稠石油产品在水中的水分散液，所述高粘稠石油产品 API 重度小于 15 且 30℃ 下的粘度大于 40000 毫泊，所述分散液含 60~85 重量% 高粘稠的石油产品、0.05~2.5 重量% 选自茛-香豆酮磺化物树脂的碱金属、碱土金属或铵的盐的磺酸盐分散剂以及其余的是水。

与先有技术方法和乳化液相比，本发明的方法和分散液具有

下列优点:

廉价的产品用作分散剂, 它们来自广泛可得的原料;

具有长期的贮存稳定性, 方便使用;

与普通的表面活性剂不同, 茛-香豆酮树脂的磺化物会使水的表面压力显著下降, 因此本发明的石油残油的水分散液不需要任何消泡剂;

在比先有技术中的配方低的用量下, 本发明的分散液配方也是有效的。

茛-香豆酮树脂是热塑性树脂, 其分子量较低, 通常小于2000。茛-香豆酮这一名称不太适合, 因为按树脂的总重量计, 香豆酮的数量较低, 常常小于10%。

茛-香豆酮树脂来自煤焦油和煤气焦油的馏分; 这些馏分主要含有与少量甲基茛、乙烯基甲苯和少许其他单体如香豆酮共聚的茛。

在聚合以前，上述树脂用惰性溶剂稀释，特别是用芳族石脑油稀释。常用的催化剂是硫酸，即使 AlCl_3 和 BF_3 也同样有效。聚合很迅速，在聚合结束时，用碱洗的方法除去催化剂，用蒸馏的方法除去溶剂。有关上述树脂的性能和制法的进一步详情参见聚合物科学与技术百科全书（第二版）第4卷、第281—284页。

术语“茛—香豆酮磺化物树脂”指的是按 IT—MI 93 A 000701（1993年8月4日）中公开的内容，用 SO_3 磺化茛—香豆酮树脂得到的分散剂。按照这一意大利专利申请书中公开的内容，该法包括以下步骤：

- 在 SO_2 作溶剂存在下，茛—香豆酮树脂与 SO_3 反应， SO_3 /树脂的重量比为 0.6~1.5，反应温度为 20~90℃；
- 从反应环境中除去 SO_2 ；
- 用碱金属或碱土金属或铵的氢氧化物的水溶液中和磺化产物。

该反应在耐压反应器中进行。反应器必须承受的压力主要取决于在反应温度下 SO_2 的蒸汽压。

SO_2 既可用来稀释茛—香豆酮树脂，也可用来稀释 SO_3 或它们两者。 SO_2 与这些试剂的比并不重要；但由于经济原因， SO_2 与 SO_3 的重量比宜为 1/1 至 10/1，优选 2/1 至 5/1。

SO_3 与树脂的重量比为 0.6~1.5，优选 0.8~1.3。比例较低不能得到足够磺化的产物，这样产物不易溶于水，而比例较高又不能提高产品的质量。而且未反应的 SO_3 还会产生各种问题。

宜以两个顺序步骤来进行这一反应，第一步涉及各种试剂之间的接触，而第二步使反应完全。

在使各种试剂彼此接触的这段时间中，宜减少通过磺化产生的相当多的热量。所以，在这一阶段使反应器的温度不超过 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 是适当的。这可通过 SO_2 蒸发和/或外部冷却反应器得以有效地实现。

一旦各试剂接触阶段结束，就通过把反应混合物加热到最高温度为 90°C 来使这一反应完全，优选加热到约 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。稍为更高的温度不能得到任何好处，而温度高于 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 可能使磺化物部分脱磺。

反应（还包括各试剂的接触时间）通常在 30 分钟至 3 小时之间完成。

在单一步骤中进行这一反应也是可能的，只要遵守上述的温度限制（最高 90°C ）就可以。

在上述反应结束时，除去用作溶剂的 SO_2 。这一操作可用已知的技术按不同的方法进行，例如打开放空阀或在减压下进行，优选的是，首先简单地排气，然后再在减压下进行。

磺化物可用常规的技术回收，例如将碱金属或碱土金属或铵的氢氧化物的水溶液加到反应器中，优选碱金属氢氧化物的水溶液，更优选氢氧化钠的水溶液。磺化物和盐化的分散剂易溶于其中。

如此得到的分散剂水溶液可使用，如用在本发明的方法中。另

一方面，可将水除去，使用干燥的产品。在任何一种情况下，都不必进行任何纯化操作。

当干燥的产品时，磺化反应产物含有 70~90% (重) 茛—香豆酮树脂的磺化物，其余是无机盐，特别是碱金属或碱土金属或铵的亚硫酸盐和硫酸盐。

要用本发明的方法输送的高粘稠石油产品这一术语指的是不能用一般的技术从油井中抽出的极粘稠的原油产品，或者任何来源的石油残油，例如常压渣油或减压渣油。在任何一种情况下，上述高粘稠石油产品的 API 重度都小于 15，而 30℃ 下的粘度大于 40000 毫泊。

对于本发明的方法，术语“分散液”适用于多相体系，其中有一相是连续相而至少另有一相是细分散相。术语“分散剂”指的是能生成分散液或使分散液稳定而又不显著改变水和油之间的界面张力的产品或产品混合物。

在本发明的分散剂中，连续相是水，而分散相是不同程度细分散的重质石油产品的颗粒，可能是固体颗粒和液滴。

本发明的水分散液通过将上述方法制备的分散剂分散来形成和稳定。

石油产品和水之间的重量比可在很宽的范围变化，例如在 90 : 10 和 10 : 90 之间变化。但是，由于明显的经济原因，使用高的残油含量是优选的，虽然这样可能会有过粘稠的缺点。

一种很好的分散液组合物（与要输送的产品类型有关）的水含量按分散液的总量计为 15~40%。

分散剂的数量也取决于要输送的产品的类型。在任何情况下，稳定的可流动分散液所需的分散剂数量为 0.05~2.5%，优选 0.1~1.5%，所述百分数指的是按水和石油产品的总量计分散剂的数量。

可按以下方法得到重质石油产品的水分散液。首先，将磺化物分散剂的所有盐（优选钠盐）溶于水中，然后将分散剂的水溶液加到要输送的石油产品中。该分散液可在石油工地制备，例如用涡轮或叶片搅拌器，或用离心泵，或用静态混合器使两相进行搅拌。

当开采不能用通常的技术输送的重质原油产品的油井时，这样的原油产品可用上述方法回收。特别是可将分散剂的水溶液注射到油井中，以致它可在大于或等于回收泵的深度下与石油接触。在这种情况下，泵所产生的机械混合作用足以在油井口产生流动的分散液。

在这方面，应该指出对于作为水分散液有效的回收石油必须的良好流变性质既不取决于分散液的均匀性，也不取决于分散在水中的颗粒（固体或液体）的大小。

换句话说，本发明的方法不需要特定的混合形式，而且也不限于特定的分散颗粒大小。事实上，即使当分散的重质石油以肉眼可见大小的颗粒形式存在时，原油产品仍可输送和回收。

本发明的分散液对于长期贮存也是稳定的，（事实上没有迹象表

明甚至在几百小时以后会发生不可逆的相分离)。

所以,有可能贮存上述的分散液,如所希望在适宜的油桶中贮存,并在适当的时候将它送到油管或油船。

由于有以下事实,这一通过水分散液的回收和输送技术还有其他一些优点:廉价的产品用作分散剂,它们来自广泛可得的原料。

最后,与普通的表面活性剂不同,茛一香豆酮树脂的磺化物不会使水的表面压力显著降低,因此本发明的石油残油的水分散液不需要任何消泡剂。

提供以下的实施例,以便更好地说明本发明。

实施例 1~5 涉及磺化物分散剂的制备,它们选自 IT—A—MI 93 A 000701 (1993 年 8 月 4 日)。

—不锈钢耐压反应器用于这一反应,它装有搅拌器、换热设备、测温设备、试剂入口管和反应产物卸料管。

在实施例 1~3 中,所用的茛一香豆酮树脂简称为 Carbochimica S. P. A. 的 B1/145。上述树脂的平均分子量(用 HPLC/GPC 法测定)约为 2000 克/摩尔,几乎没有低分子量的产物。

在实施例 4~5 中,使用一种简称为 Carbochimica S. P. A. 的 B1/95 树脂。上述树脂的平均分子量(也用 HPLC/GPC 法测定)约为 1000 克/摩尔),并且在这种情况下也没有低分子量的产物。

实施例 1

将 213.9 克茛一香豆酮树脂 B1/145 装入用氮气清洗过的压力

容器中，然后加入 810 克液态二氧化硫。

在大约 26 分钟内将 213.6 克液态三氧化硫送入搅拌的压力容器中。在这一时间内，通过水在压力容器的盘管中循环来控制温度的升高，使温度从最初的 15°C 升到最大值 30°C。

然后在大约 29 分钟内，将压力容器加热到 70°C，并将温度在 70~74°C 之间维持约 30 分钟。

最后停止搅拌，并通过将压力降到环境压力值来排放二氧化硫。然后用氮气清洗压力容器，以便除去最后微量的二氧化硫，随后在真空下保持 30 分钟。然后加入氢氧化钠，一直到生成的溶液的 pH 值达到约 8.5。氢氧化钠的加入量达 93.7 克 (474 克 19.77% (重) 的水溶液)。

用水洗涤压力容器，得到 2885 克水溶液，它含有 317.4 克由 39.7% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 60.3% 磺酸盐组成的干残留物。

实施例 2

进行如实施例 1 中的相同步骤，由 236 克茛—香豆酮树脂 B1/145、814 克二氧化硫和 188 克三氧化硫开始，在加入 SO_3 的 18 分钟内温度从 13°C 升到最高值 36°C，加热到 80°C 所需的时间为 27 分钟，在 80~85°C 下的最后阶段为 30 分钟，在 35 分钟内排放二氧化硫，压力容器用氮气清洗并在真空下保持 30 分钟。然后用 79.5 克 NaOH (402 克 19.77% (重) 的 NaOH 水溶液) 中和，并用水洗涤。

如此得到 2452 克水溶液 (最终的 pH 值为 9.27)，它含有 279.7

克由 23.8% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 76.2% 磺酸盐组成的干残留物。

实施例 3

进行如实施例 1 中相同的步骤，由 160 克茛—香豆酮树脂 B1/145、800 克二氧化硫和 208.5 克三氧化硫开始，在加入 SO_3 的 25 分钟内温度从 19℃ 升到最高值 30℃，加热到 90℃ 所需的时间为 27 分钟，在 90~95℃ 下的最后阶段为 25 分钟。然后用 96.9 克 NaOH (629.4 克 15.4% (重) 的 NaOH 水溶液) 中和，并用水洗涤。

如此得到 2149 克水溶液 (最终的 pH 值为 9.20)，它含有 468 克由 27.4% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 72.6% 磺酸盐组成的干残留物。

实施例 4

进行如实施例 1 中相同的步骤，由 217.3 克茛—香豆酮树脂 B1/85、810 克二氧化硫和 217.3 克三氧化硫开始，在加入 SO_3 的 29 分钟内温度从 15℃ 升到最高值 35℃，加热到 40℃ 所需的时间为 10 分钟，在 40~42℃ 下的最后阶段为 30 分钟。在 15 分钟内排放二氧化硫，并在 35 分钟内用氮气清洗反应器，然后在真空下保持 30 分钟以便除去所有的 SO_2 。然后用 116.8 克 NaOH (611.8 克 19.09% (重) 的 NaOH 水溶液) 中和，并用水洗涤。

如此得到 2477 克水溶液 (最终的 pH 值为 8.78)，它含有 427.4 克由 18.8% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 81.2% 磺酸盐组成的固体。

实施例 5

进行如实施例 1 中相同的步骤，由 138.8 克茛—香豆酮树脂

B1/85、805 克二氧化硫和 180.2 克三氧化硫开始，在加入 SO_3 的 40 分钟内温度从 15°C 升到最高值 42°C ，加热到约 80°C 所需的时间为 20 分钟，在约 80°C 下的最后阶段为约 30 分钟。在 30 分钟内排放 SO_2 ，用氮气清洗反应器，并在减压下保持 30 分钟。然后用 91. 克 NaOH (592.2 克 15.4% (重) 的 NaOH 水溶液) 中和，并用水洗涤。

如此得到 2072 克水溶液 (最终的 pH 值为 9.27)，它含有 379.6 克由 27.5% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 72.5% 磺酸盐组成的干残留物。

实施例 6

按实施例 1~5 描述的步骤制备的分散剂用于输送高粘稠石油产品。这些试验的数据列入表 1。

在高含量芳烃以及以下特性的原油产品 “Olio Gela” 用作石油产品：

— 30°C 下的粘度：60000~100000 毫泊；

—API 度：7~10。

简写 OG 22 指的是含水 13~16% 的上述原油产品，而简写 OG 92 是含水 $<1\%$ 的相同原油产品。

试验用蒸馏水 (简称 FW) 和井水进行，含有 Na^+ 离子 2.43% (重)、 Ca^{++} 离子 0.5% (重)、 K^+ 离子 0.160% (重) 和 Mg^{++} 离子 0.07% (重)。

原油产品/水的重量比定在 70/30，而变化分散剂的浓度。

通过在约 20°C 下将石油产品加到分散剂水溶液中进行分散。

开始用人工搅拌，随后用 Ultratuvrax 型涡轮在约 5000 转/分钟下搅拌 10~60 秒。

如此制备的水分散液在室温下（约 20—22℃）周期性静置，控制各相不发生不可逆分离。表 1 的数据列出上述分散液制备 240 小时后的流变性。

为了进行上述流变性测定，使用有转子—转筒结构和一粗制的转子（以减少任何可能的滑动现象）的 Haake RV12 流变仪（型号 MVIP，转子半径 20.04 毫米，转筒半径 21.00 毫米，转子高 60 毫米）。转子的底部缩进，以致当将转子放入分散液时，空气泡被扣住，它可使边缘效应减到最小。所有的测量都在 20℃ 进行。

表 1 列出在 10 s^{-1} 和 50 s^{-1} 下的粘度以及产生的应力。后者，即使可流动的原油产品移动所需的最小应力由外推法得到。所用的方法基于 Casson 模型，它是将应力的平方根对剪切速率的平方根作图，并将得到的曲线按直线外推到零。在剪切速率为零处的截距值的平方得到所需产生的应力值。粘度以毫泊表示，产生的应力以帕表示，而分散剂的浓度以分散液总量的 %（重）表示。

表 1

补充 实施 例	油类 型	水类型	浓度 % (重)	粘度 10 秒 ⁻¹ 毫泊	粘度 100 秒 ⁻¹ 毫泊	产生应力 帕
2	OG22	井水	0.5	150	110	<0.5
2	OG22	蒸馏水	0.5	80	65	<0.5
3	OG22	井水	0.5	290	120	<0.9
3	OG92	蒸馏水	0.1	130	70	<0.5
3	OG22	蒸馏水	0.5	150	100	<0.05

表 1 的数据表明，与原料油的粘度相比，加有添加剂的上述分散液的粘度显著下降。此外还可以看出，使用蒸馏水并在高水含量的原油产品 (OG22) 下，在比先有技术中通常使用量 (约 0.3—1%) 要低得多的分散剂量 (总重的 0.1% (重)) 下，有可能得到很有价值的粘度值。