



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103087764 B

(45) 授权公告日 2015.11.18

(21) 申请号 201310048979.5

10-19 段。

(22) 申请日 2013.02.07

鄢捷年. 油基钻井液. 《钻井液优化设计与实用技术》. 石油大学出版社, 1993, 第 235-237 页.

(73) 专利权人 自光

审查员 吴成

地址 100091 北京市海淀区四季青镇北坞村  
路 15 号静蕊园 L 座 201 室白跃华(转)

(72) 发明人 白光 张兆前

(74) 专利代理机构 北京万科园知识产权代理有限公司 11230

代理人 刘俊玲 张亚军

(51) Int. Cl.

C10G 53/00(2006, 01)

C07C 309/62(2006. 01)

C07C 303/32(2006.01)

## (56) 对比文件

CN 101914389 A , 2010. 12. 15, 摘要, 权利要求 3.

CN 102295586 A , 2011. 12. 28, 说明书第

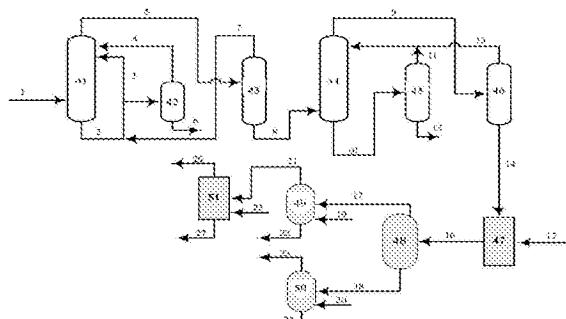
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

# 一种生产高级油基钻井液基油并联产石油磺酸盐的方法

## (57) 摘要

本发明提供一种生产高级油基钻井液基油并联产石油磺酸盐的方法，主要包括三步工艺：1)柴油馏分溶剂精制，去除柴油中的不安定组分；2)经步骤1)精制的柴油馏分溶剂抽提分离，将其分成贫芳烃的抽余精制油和富芳烃的抽出油；3)对步骤2)得到的贫芳烃的抽余精制油进行磺化处理，再经过碱液洗涤并分离后得到可作为油基钻井液基油的工业白油，和从碱液中提取的石油磺酸盐。本发明的方法可以生产出优质的油基钻井液基油，并可联产石油磺酸盐。



1. 一种生产高级油基钻井液基油并联产石油磺酸盐的方法,主要包括三步工艺:

1) 柴油馏分溶剂精制,去除柴油中的不安定组分;溶剂精制所用溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、乙醇或甲醇中的一个;溶剂精制主要工艺条件是:剂油比 0.1~3.0,精制时间 1min~30min,抽提温度 10°C~80°C,4~8 级逆流萃取工艺;

所述的柴油馏分为直馏柴油或加氢精制柴油、加氢裂化柴油;

2) 经步骤 1) 精制的柴油馏分溶剂抽提分离,将其分成贫芳烃的抽余精制油和富芳烃的抽出油;溶剂抽提所用溶剂是糠醛、苯酚中的一种;柴油馏分溶剂抽提过程中,柴油馏分与溶剂在抽提塔内逆向接触,完成液-液抽提过程,主要抽提工艺条件是:剂油比 0.1~8.0,抽提时间 2min~80min,塔顶温度 50°C~160°C,塔底温度 35°C~120°C;

3) 对步骤 2) 得到的贫芳烃的抽余精制油进行磺化处理,再经过碱液洗涤并分离后得到可作为油基钻井液基油的工业白油,和从碱液中提取的石油磺酸盐;具体过程如下:

a) 将步骤 2) 得到的贫芳烃的抽余精制油通入磺化装置中,并通入磺化反应剂,贫芳烃的抽余精制油与磺化反应剂通入的重量比为 100:6~30,将反应体系温度控制在 40~85°C;

b) 将步骤 a) 磺化反应后的物料通入水溶性石油磺酸盐沉降罐进行沉降,沉降后沉降罐上部得到酸油,下部得到沉淀物;

c) 将步骤 b) 沉降罐上部得到的酸油加 CaO 中和至 pH 值 7~9,即可直接出装置作为油基钻井液基油;

d) 将步骤 b) 沉降罐下部得到的沉淀物泵入中和罐,加入 20%~60% 的 CaCl<sub>2</sub>水溶液,使沉淀物与 CaCl<sub>2</sub>的重量比为 1:9,混合均匀,沉降 2 小时以上,在中和罐上部得到溶液,下部得到盐水及沉淀物;

e) 将步骤 d) 中和罐上部得到的溶液加 CaO 中和至 pH 值 7~9,即生产出水溶性石油磺酸盐。

2. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 1) 所提到的溶剂精制所用溶剂采用溶剂 N,N-二甲基甲酰胺。

3. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 1) 所述的溶剂精制工艺条件中,剂油比为 0.5~1.0,精制时间为 2min~10min,抽提温度为室温~45°C。

4. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 2) 所述的柴油馏分溶剂抽提过程中,剂油比为 1.0~2.5,抽提时间为 5~20min,塔顶温度为 50°C~70°C,塔底温度为 35°C~55°C。

5. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于:将步骤 3) 的步骤 c) 中和后的酸油加入乙醇萃取,乙醇量为酸油量的 10%~30%,沉降分相后,将下部油溶性石油磺酸盐溶液分离出来,泵入乙醇蒸馏塔,加热蒸馏回收乙醇后,即生产油溶性磺酸盐。

6. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 3) 所述的磺化反应剂是发烟硫酸、液态 SO<sub>3</sub>或硫磺燃烧产生的 SO<sub>3</sub>气体中的任意一种;步骤 3) 所述的磺化反应在釜式、列管式或膜式磺化反应器内进行。

## 一种生产高级油基钻井液基油并联产石油磺酸盐的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于石油化工领域,涉及一种从直馏石油馏分或二次加工石油馏分中生产油基钻井液高级基油并联产石油磺酸盐的方法。

### 背景技术

[0002] 早在 20 世纪 60 年代,国外就对油基钻井液十分重视,70 年代针对深井、超深井钻井的需要先后研制了一系列高温油基钻井液,逐渐成为钻探高难度的高温深井、海上钻井、大斜度定向井、水平井、各种复杂井段和保护储层的重要手段。国内 20 世纪 80 年代以来,先后在华北、新疆、中原、大庆等油田使用过油基钻井液,但由于成本和环境保护问题,应用十分有限,直到近年来,油基钻井液才逐步被关注。随着复杂井的数量越来越多,对油基钻井液体系的需求越来越多,且要求更高。

[0003] 与水基钻井液相比,油基钻井液抗污染能力强,润滑性好,抑制性强,有利于保持井壁稳定,能最大限度地保护油气层;同时油基钻井液性能稳定,易于维护,抗温能力强,热稳定性好。油基钻井液优良的抑制性及抗温性,使其在钻复杂井,特别是在钻高温深井和水敏性地层中优势更明显,能够更有效地保护水敏性油气层,提高油气产量。

[0004] 由于环境要求越来越严格,尤其海上钻井作业排放物毒性限制更加严格,过去通常使用的以柴油为基油的油基泥浆体系不能满足环境保护部门提出的毒性指标要求,所以近年来发展了低毒和无毒油基钻井液以满足生态环境方面的要求。油基泥浆的毒性主要来自基础油 - 柴油,实际上是来自柴油中的芳香烃,所含芳香烃的量越多,毒性越大。芳香烃的含量一般用苯胺点来表示,苯胺点越低,则芳香烃的含量越高,毒性也越大。由于柴油中所含的芳烃对钻井设备的橡胶部件有较强的腐蚀作用,因此芳烃含量不宜过高,一般要求柴油的苯胺点在 60℃以上。

[0005] 新一代油基钻井液一般期望:粘度低、无多环芳烃、毒性低可直接排放、热稳定性好。为达到此要求,国内外有公司采用合成气或甲醇制备的液态烃的作为油基钻井液的基油,但是成本太高。适当降低传统的钻井液基油——柴油中芳烃和其它杂原子含量,就能提供合格的新一代油基钻井液基油。如何降低传统的作为钻井液基油的炼厂柴油的芳烃?

[0006] 传统的润滑油基础油为原料生产白油的过程可提供借鉴,为除去石油馏分中的不饱和烃、芳香烃和 N、S、O 等杂原子化合物,得到结构稳定的烷烃、环烷烃。工业生产方法主要有如下 4 种:

[0007] 1. 磺化法:本法采用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、发烟 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或 SO<sub>3</sub>进化磺化,用 NaOH 溶液中和,异丙醇或乙醇溶液抽提,白土精制,过滤后得到白油。

[0008] 2. 加氢催化法:基础油在加热、高压条件下进行催化反应,再用白土精制,过滤后得到白油。

[0009] 3. 溶剂萃取:将基础油用己烷稀释,加入少量水,用溶剂萃取原料油中的杂质。常用的溶剂有 N, N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、糠醛 - 糠醇 - 水混合液和四氢糠醛水溶液等。溶剂萃取后,经白土精制,过滤后得到白油。

[0010] 4. 吸附法：用吸附剂将油中的杂质吸附，然后用乙醇或甲苯脱吸附，常用的吸附剂有硅胶、硅酸铝、分子筛。

[0011] 传统的润滑油基础油为原料生产白油的过程所采用馏分的大部分为常减压装置的减二线、减三线的 VGO 油品等重质石油馏分。谢琼玉等人研究了催化裂化柴油溶剂抽提工艺(谢琼玉,徐斌. 催化裂化柴油溶剂抽提降芳烃工艺技术研究 [J]. 石油炼制与化工, 2012, (43) :10~14), 催化柴油质量有所改善, 芳烃含量有明显的降低, 但质量分数仍在 40% 以上, 他们没有公开所用的抽提溶剂。

[0012] 本发明为生产新型油基钻井液基油, 要求无多环芳烃、毒性低, 所加工的石油馏分优先选用直馏柴油或加氢精制柴油、加氢裂化柴油, 不推荐采用含有大量烯烃、芳烃、二烯烃的催化裂化柴油、焦化柴油。

## 发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种低芳烃含量的油基钻井液基油的低成本生产方法, 并同时联产石油苯磺酸盐的方法。

[0014] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的：

[0015] 提供一种低芳烃含量油基钻井液基油的生产方法, 主要包括三步工艺：

[0016] 1) 柴油馏分溶剂精制, 去除柴油中的不安定组分；

[0017] 2) 经步骤 1) 精制的柴油馏分溶剂抽提分离, 将其分成贫芳烃的抽余精制油和富芳烃的抽出油；

[0018] 3) 对步骤 2) 得到的贫芳烃的抽余精制油进行磺化处理, 再经过碱液洗涤并分离后得到可作为油基钻井液基油的工业白油, 和从碱液中提取的石油磺酸盐。

[0019] 步骤 1) 所提到的溶剂精制所用溶剂可选用 N,N- 二甲基甲酰胺、乙醇或甲醇中的一个, 优选采用溶剂 N,N- 二甲基甲酰胺。

[0020] 步骤 1) 所提到的溶剂精制主要工艺条件是剂油比 0.1~3.0, (最佳 0.5~1.0), 精制时间 1min~30min (最佳 2min~10min), 抽提温度 10℃ ~80℃ (最佳室温 ~45℃ ), 4~8 级逆流萃取工艺。通过溶剂精制可有效脱除柴油中的胶质、杂原子化合物等不安定组分。溶剂可循环使用。

[0021] 步骤 2) 所提到的溶剂抽提所用溶剂可选用糠醛、苯酚或 N- 甲基吡咯烷酮中的一种作为主溶剂。

[0022] 步骤 2) 所述的柴油馏分溶剂抽提过程中, 柴油馏分与溶剂在抽提塔内逆向接触, 完成液 - 液抽提过程, 主要抽提工艺条件是剂油比 0.1~8.0 (优选 1.0~2.5), 抽提时间 2min~80min (最佳 5~20min), 塔顶温度 50℃ ~160℃ (优选 50℃ ~70℃ ), 塔底温度 35℃ ~120℃ (优选 35℃ ~55℃ )。塔顶和塔底分别生成抽余液和抽出液, 两股物料分别进入各自的溶剂回收部分回收溶剂; 抽余液中溶剂含量少, 在一个蒸发汽提塔即可完成溶剂回收, 在脱除溶剂后得到抽余油; 抽出液中含有大量的溶剂, 其回收工艺相对复杂, 一般采用二效或三效蒸发回收其中溶剂。

[0023] 步骤 3) 优选的具体过程如下：

[0024] a) 将步骤 2) 得到的贫芳烃的抽余精制油通入磺化装置中, 并通入磺化反应剂, 贫芳烃的抽余精制油与磺化反应剂通入的重量比为 100:6~30, 将反应体系温度控制在

40~85℃；

[0025] b) 将步骤 a) 碘化反应后的物料通入水溶性石油碘酸盐沉降罐进行沉降，沉降后沉降罐上部得到酸油，下部得到沉淀物；

[0026] c) 将步骤 b) 沉降罐上部得到的酸油加 CaO 中和至 pH 值 7~9，即可直接出装置作为油基钻井液基油；

[0027] d) 将步骤 b) 沉降罐下部得到的沉淀物泵入中和罐，加入 20%~60% 的 CaCl<sub>2</sub> 水溶液，使沉淀物与 CaCl<sub>2</sub> 的重量比为 1:9，混合均匀，沉降 2 小时以上，在中和罐上部得到溶液，下部得到盐水及沉淀物；

[0028] e) 将步骤 d) 中和罐上部得到的溶液加 CaO 中和至 pH 值 7~9，即生产出水溶性石油碘酸盐。

[0029] 本发明优选的一种方案中，也可以将步骤 c) 中和后的酸油加入乙醇萃取，乙醇量约为酸油量的 10%~30%，沉降分相后，将下部油溶性石油碘酸盐溶液分离出来，泵入乙醇蒸馏塔，加热蒸馏回收乙醇后，即生产油溶性碘酸盐。

[0030] 步骤 3) 所述的碘化反应剂可以是发烟硫酸、液态 SO<sub>3</sub> 或硫磺燃烧产生的 SO<sub>3</sub> 气体中的任意一种。

[0031] 步骤 3) 所述的碘化反应可以在釜式、列管式或膜式碘化反应器内进行。

[0032] 与现有技术相比，本发明具有如下特点：

[0033] (1) 采用相对低廉的直馏柴油和加氢柴油为原料，生产高价值的油基钻井液基油，并可以同时联产石油碘酸盐；

[0034] (2) 采用相对成熟的三种工艺对所述的柴油馏分进行依次加工，溶剂精制可有效去除柴油中的含氮化合物、硫醇和胶质，减少此类化合物对下面工艺的溶剂和酸的污染；溶剂抽提将柴油分为贫芳烃的抽余油和富芳烃的抽出油；将贫芳烃的抽余油再进行碘化精制，可进一步降低油品中芳烃含量并可得到油基钻井液基油，同时可副产一部分石油碘酸盐；

[0035] (3) 钻井液基油可以不分离出油溶性石油碘酸盐而直接作为油基钻井液基油，也可以通过乙醇萃取分离出油溶性碘酸盐。

## 附图说明

[0036] 图 1 是本发明的工艺流程示意图，图中仅包括工艺过程的主要装置的示意。

[0037] 图中溶剂精制单元包括溶剂精制塔 41、溶剂回收塔 42、精制液抽出溶剂塔 43，溶剂抽提分离单元包括抽提分离塔 44、抽出液溶剂回收塔 45、抽余液溶剂回收塔 46，碘化处理单元包括碘化反应器 47、水溶性石油碘酸盐沉降罐 48、中和罐 49 和 50、乙醇萃取装置 51。

## 具体实施方式

[0038] 本发明的具体实施方式采用三种国内原油和一种伊朗原油的直馏柴油，一种加氢裂化柴油共五种柴油，分别在不同操作条件下进行处理，依次按照以下工艺流程通过三种工艺，

[0039] 下面结合附图就工艺流程进行简要说明。

[0040] 柴油馏分 1 进入溶剂精制单元的溶剂精制塔 41 的塔底,从溶剂回收塔 42 塔顶回收的溶剂 4 和部分从塔 41 塔底抽出液 2 与精制液抽出溶剂塔 43 塔顶抽出的溶剂混合为溶剂 3 分别进入塔 41 塔顶,在预定的精制条件下,精制液 5 从塔顶抽出进入精制液抽出溶剂塔 43,将溶剂 7 从塔顶分离,塔底即得到了精制油 8。由于柴油中含氮化合物、硫醇和胶质等一般含量较少,溶剂回收塔 42 装置加工能力可以设计相对较小,另一部分从塔 41 塔底抽出液 2 进入塔 42,塔底抽出的富含杂质的油品 6 进入炼厂内加氢精制等装置作进一步处理。精制油 8 进入溶剂抽提分离单元的抽提分离塔 44 塔底,从溶剂回收塔 45、46 塔顶回收的溶剂进入塔 44 的塔顶的塔盘,在预定的抽提条件下,抽余液 9 从塔顶抽出进入抽余液溶剂回收塔 46,抽出液 10 从塔底抽出进入抽出液溶剂回收塔 45,富含芳烃的柴油馏分 12 从塔 45 塔底抽出,而贫芳烃的柴油馏分 14 从塔 46 塔底抽出进入磺化处理单元。

[0041] 发烟硫酸或  $\text{SO}_3\cdot 15$  与贫芳烃的柴油馏分 14 在磺化反应器 47 内在设定的原料配比及工艺条件下进行反应,反应产物进入水溶性石油磺酸盐沉降罐 48,使沉降下来,将下部的沉淀物 18 泵入中和罐 50,加入  $\text{CaCl}_2$  水溶液 20 混合均匀,并沉降 2~4 小时以上,将下部的盐水及沉淀物 24 排入炼厂的污水处理池,中和罐 50 沉降上部溶液 17 加  $\text{CaO}$  中和至 PH 值 7~9,即生产出水溶性石油磺酸盐溶液 23。水溶性石油磺酸盐沉降罐 48 的上部酸油 17 加  $\text{CaO}$  中和至 PH 值 7~9,将下部沉淀物 22 去除后,上层清油 21 即可直接出装置作为油基钻井液基油;上层清油 21 也可以进入乙醇萃取装置 51,搅拌后加入乙醇 25 萃取,沉降分相后,萃取塔上部为乙醇溶液 26,可将下部油溶性石油磺酸盐溶液 27 分离出来,泵入乙醇蒸馏塔,加热蒸馏回收乙醇后,即生产出油溶性磺酸盐。

[0042] 原料性质和工艺条件如下:

[0043] 表 1 原料油性质

[0044]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
原料	胜利直馏柴油	大庆直馏柴油	长庆直馏柴油	伊朗直馏柴油	加氢柴油
API 度	45.18	49.43	49.17	38.98	48.12
苯胺点, °C	55.8	64.1	59.4	65.7	67.1
硫含量, ug/g	920	169	278	10910	90
氮含量, ug/g	13	11	5	130.7	4
碱氮含量, ug/g	8	6	4	77.9	2
酸值, mgKOH/g	0.12	0.01	0.02	0.08	0.01
族组成, Vol%					
烷烃	42.34	54.23	53.23	40.59	59.59
芳烃	19.64	8.07	9.97	24.65	6.65
环烷烃	38.02	37.7	36.9	34.77	33.76

[0045] 表 2 三类装置的主要操作工艺条件

[0046]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
<b>溶剂精制条件</b>					
溶剂	N,N-二甲基 甲酰胺	N,N-二甲基 甲酰胺	乙醇	N,N-二甲基 甲酰胺	甲醇
剂油比	1.6	0.8	2	2.8	0.4
精制时间, min	12	2	8	18	1
抽提温度, ℃	40	30	25	40	75
塔板数	6	6	6	8	4
<b>溶剂抽提工艺条件</b>					
溶剂	糠醛	N-甲基吡咯烷酮	糠醛	糠醛	糠醛
剂油比	2	1.8	2.2	5	0.9
精制时间, min	15	10	15	25	3
塔顶温度, ℃	70	60	70	60	95
塔底温度, ℃	40	35	45	40	80
<b>磺化反应工艺条件</b>					
反应器类型	膜式	膜式	膜式	膜式	釜式
磺化反应物	气态 SO <sub>3</sub>	气态 SO <sub>3</sub>	气态 SO <sub>3</sub>	气态 SO <sub>3</sub>	发烟硫酸
原料配比 (SO <sub>3</sub> 等量/吨原料)	90	80	80	180	60
反应温度, ℃	45	45	45	40	65

[0047] 结果如下面的三个表所示,从表 3-5 中数据可以看出上述五种油品通过三种工艺的依次加工,可以生产出优质的油基钻井液基油,并可联产石油磺酸盐。

[0048] 表 3 溶剂精制后柴油性质

[0049]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
硫含量, ug/g	510	90	165	2890	72
氮含量, ug/g	6	6	3	59	4
碱氮含量, ug/g	3	2	2	29	2
酸值, mgKOH/g	0.04	0.01	0.01	0.04	0

[0050] 表 4 溶剂抽提后得到两种柴油馏分性质

[0051]

溶剂抽提后	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
<b>贫芳烃组分</b>					
收率, wt%	72	80	78	62	85
族组成, Vol%					
烷烃	54.1	63.1	61.9	52.3	65.5
芳烃	12.3	4.8	5.7	13.6	4.09
环烷烃	33.6	32.1	32.4	34.1	30.41
<b>富芳烃组分</b>					
收率, wt%	28	20	22	38	15
族组成, Vol%					
烷烃	13.1	20.8	23.5	22.5	27.1
芳烃	39.5	20.2	26.1	42.7	22.2
环烷烃	47.4	59.1	50.9	34.9	50.7

[0052] 表 5 碳化反应单元

[0053]

碳化反应单元	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
基油收率, wt%	62.6	74.9	72.4	51.9	80.6
水溶性磷酸盐收率, wt%	4.8	3	2.9	6.7	1.9
油溶性磷酸盐收率, wt%	3.6	1.3	1.5	2.3	1.1
基油族组成, Vol%					
烷烃	63.2	76.1	74.9	60.4	73.5
芳烃	6.3	2.8	2.7	7.6	3.09
环烷烃	30.5	21.1	22.4	32	23.41

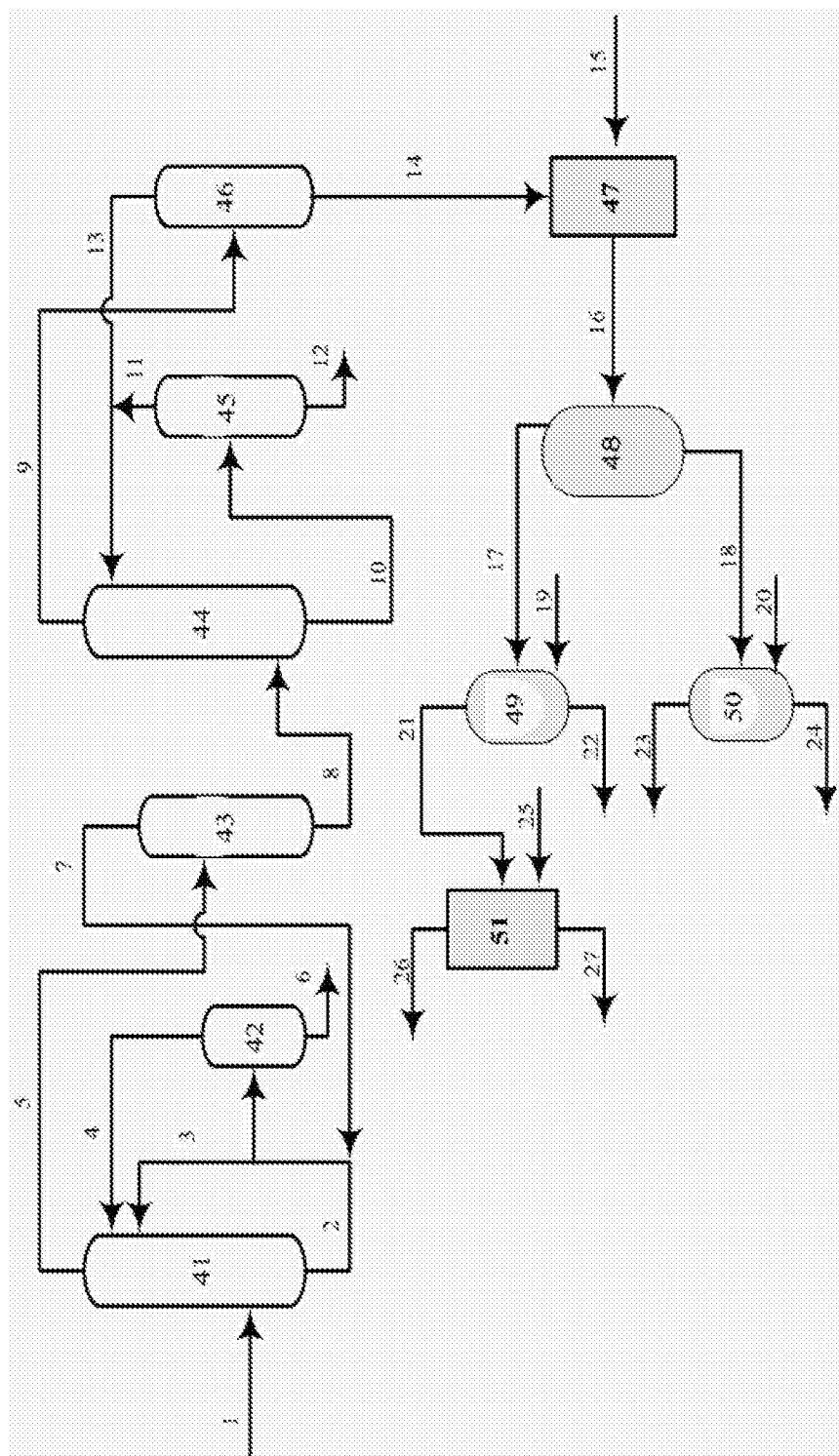


图 1