



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104011330 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201280063173.7

(22)申请日 2012.12.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104011330 A

(43)申请公布日 2014.08.27

(30)优先权数据
61/578,292 2011.12.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/070141 2012.12.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/096218 EN 2013.06.27

(73)专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙

(72)发明人 霍中心 T·M·谢伊

C·A·T·魁耶温霍文 张莹

(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 11038

代理人 张钦

(51)Int.Cl.
E21B 43/22(2006.01)
C09K 8/035(2006.01)
C10G 75/00(2006.01)

(56)对比文件
US 7795183 B2,2010.09.14,
CN 1531578 A,2004.09.22,
GB 2337522 A,1999.11.24,
US 5425422 A,1995.06.20,

审查员 王军伟

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

用于抑制烃混合物内的沥青质沉积的方法和组合物

(57)摘要

抑制含烃混合物内的沥青质沉积的方法,该方法包括使所述混合物与含至少一种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物的组合物接触。

1. 一种抑制含烃混合物内的沥青质沉积的方法,该方法包括使所述混合物与包含至少一种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物的组合物接触,其中所述烃包括由含烃地层生产的原油,所述聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物的化学式为:



其中Y是氢或任选取代的烃基,A是二价任选取代的烃基,n是1-100,m是1-4,q是1-4和p是整数,使得 $pq=m$,Z是通过氮原子连接到羰基上的任选取代的二价桥连基团,r是0或1, R^+ 是铵基和 X^{q-} 是阴离子。

2. 权利要求1的方法,其中将聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物注入到井头或注入井内。

3. 权利要求1-2任何一项的方法,其中将聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物注入到运输原油的管线内。

4. 权利要求1-2任何一项的方法,其中将聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物注入到含烃地层的接近井口的区域内。

用于抑制烃混合物内的沥青质沉积的方法和组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2011年12月21日提交的美国临时申请No.61/578,292的权益,在此通过参考将其引入。

发明领域

[0003] 本发明涉及用于抑制烃混合物内的沥青质沉积的方法和组合物,和在一个实施方案中,涉及在油气生产过程中抑制沥青质沉积的方法和组合物。

[0004] 发明背景

[0005] 从生产井中生产的原油常常含有沥青质,所述沥青质形成可引起生产设备堵塞和靠近井口的地层堵塞的沉积物。可能非常难以除去这些沥青质并从堵塞的地层中回收。沥青质是原油内最重和最大极性的组分,且它们常常含有氮、氧、硫和痕量的钒与镍。重质油含有高得多比例的沥青质。

[0006] 当从井中生产原油时,沥青质开始从烃中沉积出来且可堵塞管道或地层。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供抑制含烃混合物内的沥青质沉积的方法,该方法包括使所述混合物与包含至少一种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物的组合物接触。

[0009] 本发明进一步提供用于抑制烃混合物内的沥青质沉积的组合物,它包含至少一种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物。

[0010] 本发明还提供沥青质抑制了的混合物,它包括水、烃和组合物,所述组合物包含至少一种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物。

[0011] 发明详述

[0012] 本发明涉及处理从油气生产井中生产的烃的方法。在这些烃经历的生产、运输和加工步骤过程中,这些烃易于沉积沥青质。通过用包含一种或多种离子液体的组合物处理烃,本发明解决了这一问题。可结合离子液体与本领域技术人员已知的可用于处理由烃生产井生产的烃的额外组分。

[0013] “离子液体”通常定义为在室温下是液体或按定义具有小于100°C的熔点的熔盐。它们几乎没有蒸气压并表现出高的热稳定性。在本申请中使用术语“离子液体”时,其可适用于上述熔盐或溶解在溶液(水性或其它)中的盐。

[0014] 离子液体可用式 C^+A^- 表示,其中 C^+ 是合适的阳离子和 A^- 是合适的阴离子。

[0015] 离子液体的优选实施方案是聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物。可结合聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物与本领域技术人员已知的可用于处理由烃生产井生产的烃的额外组分。

[0016] 在本发明中使用的“聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物”也可称为超分散剂。本发明所述的一种或多种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物是具有下式(III)的聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物:

[0017] $[Y-CO[O-A-CO]_n-Z_r-R^+]_m p X^{q-}$ (III)

[0018] 其中Y是氢或任选取代的烃基,A是二价任选取代的烃基,n是1-100,m是1-4,q是1-

4和p是整数,使得 $pq=m$,Z是通过氮原子连接到羰基上的任选取代的二价桥连基团,r是0或1, R^+ 是铵基和 X^q 是阴离子。

[0019] R^+ 可以是伯、仲、叔或季铵基。优选 R^+ 是季铵基。

[0020] 式(III)中的A优选是下文针对式(I)和(II)描述的二价直链或支链烃基。

[0021] 也就是说,式(III)中的A优选是任选取代的芳族、脂族或脂环族直链或支链二价烃基。更优选,A是亚芳基、亚烷基或亚烯基,尤其是含有4-25个碳原子,更优选6-25个碳原子,更优选8-24个碳原子,更优10-22个碳原子,和最优12-20个碳原子的亚芳基、亚烷基或亚烯基。

[0022] 优选地,在式(III)的所述化合物中,存在在羰基和由羟基衍生的氧原子之间直接相连的至少4个碳原子,更优选至少6个碳原子,和甚至更优选8-14个碳原子。

[0023] 在式(III)化合物的基团A中的任选的取代基优选选自羟基、卤基或烷氧基,特别地 C_{1-4} 烷氧基。

[0024] 在式(III)(和式(I))中,n的范围为1-100。优选地,n的范围的下限是1,更优选2,甚至更优选3;优选地n的范围的上限是100,更优选60,更优选40,更优选20,和甚至更优选10(即n可以选自任何下述范围:1-100,2-100,3-100,1-60,2-60,3-60,1-40,2-40,3-40,1-20,2-20,3-20,1-10,2-10和3-10)。

[0025] 在式(III)中,Y优选是下文针对式(I)所述的任选取代的烃基。

[0026] 也就是说,式(III)中任选取代的烃基Y优选是含有最多50个碳原子,更优选7-25个碳原子的芳基、烷基或烯基。例如,任选取代的烃基Y可以常规地选自庚基,辛基,十一烷基,月桂基,十七烷基,十七烯基,十七碳二烯基,硬脂基,油烯基和亚油基。

[0027] 在本文式(III)中的所述任选取代的烃基Y的其他实例包括 C_{4-8} 环烷基,例如环己基;多环烷基,例如多环萜烯基(它衍生自天然存在的酸,例如松香酸);芳基,例如苯基;芳烷基,例如苄基;和多芳基,例如萘基,联苯基,stibenyl和苯基甲基苯基。

[0028] 在本发明中,式(III)中的任选取代的烃基Y可含有一个或多个官能团,例如羰基,羧基,硝基,羟基,卤基,烷氧基,氨基,优选叔氨基(没有N-H键),氧基,氰基,磺酰基和亚砷基(sulphoxy1)。在取代的烃基内的除了氢以外的大多数原子通常是碳,且杂原子(例如氧,氮和硫)通常仅仅占少数,小于或等于所存在的全部非氢原子的约33%。

[0029] 本领域技术人员将理解,在取代的烃基Y内的官能团例如羟基、卤基、烷氧基、硝基和氰基将取代烃基中的氢原子之一,而在取代的烃基内的诸如羰基、羧基、叔氨基(-N-)、氧基、磺酰基和亚砷基之类的官能团将取代烃基中的-CH-或-CH₂-部分。

[0030] 更优选,式(III)中的烃基Y未被取代或被选自羟基、卤基或烷氧基(甚至更优选 C_{1-4} 烷氧基)中的基团取代。

[0031] 最优选,式(III)中的任选取代的烃基Y是硬脂基,12-羟基硬脂基,油烯基或12-羟基油烯基,和由天然存在的油例如妥尔油脂肪酸衍生的那些基团。

[0032] 式(III)中的Z优选是用式(IV)表示的任选取代的二价桥连基团:

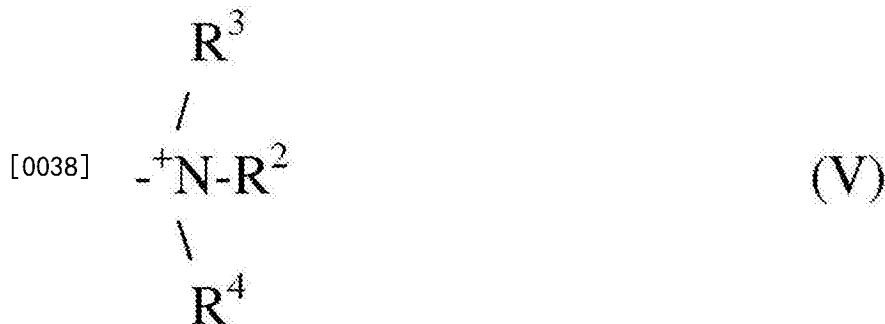


[0034] 其中 R^1 是氢或烃基,和B是任选取代的亚烷基。

[0035] R^1 的烃基的实例包括甲基,乙基,正丙基,正丁基和十八烷基。B的任选取代的亚烷基的实例包括亚乙基,三亚甲基,四亚甲基和六亚甲基。式(III)中的优选的Z部分的实例包括 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{NHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 。

[0036] 在式(III)中, r 优选是1,即具有式(III)的聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物必须含有任选取代的二价桥连基团Z。

[0037] 优选地, R^+ 可用式(V)表示:



[0039] 其中 R^2 , R^3 和 R^4 可选自氢和烷基,例如甲基。

[0040] 式(III)的化合物中的阴离子 X^{q-} 不是关键的,且可以是适合于平衡聚(羟基羧酸)酰胺阳离子的正电荷的任何阴离子(或阴离子的混合物)。

[0041] 式(III)的化合物中的阴离子 X^{q-} 可常规地是含硫的阴离子,例如选自硫酸根和磺酸根阴离子的阴离子。

[0042] 然而,可能期望维持生产的油气内低的硫含量,因此在式(III)的化合物中使用不含硫的阴离子可能是所需的,这取决于在油气内的硫浓度和/或在含一种或多种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物的油气组合物内所需的硫浓度。

[0043] 因此,式(III)的化合物中的阴离子 X^{q-} 也可以是适合于平衡聚(羟基羧酸)酰胺阳离子的正电荷的任何不含硫的阴离子(或阴离子的混合物),例如不含硫的有机阴离子或不含硫的无机阴离子。

[0044] 合适的阴离子的非限制性实例是 OH^- , CH^- , NH_3^- , HCO_3^- , HCOO^- , CH_3COO^- , H^- , BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, HCO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- , NO_3^- , NO_2^- , N^{3-} , NH_2^- , O^{2-} , O_2^{2-} , BeF_3^- , F^- , Na^- , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, SiO_3^{2-} , SiF_6^{2-} , H_2PO_4^- , P^{3-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- , ClO^- , KO^- , SbOH_6^- , SnCl_6^{2-} , $[\text{SnTe}_4]^{4-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , NiCl_6^{2-} , $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{4-}$, AsO_4^{3-} , Br^- , BrO_3^- , IO_3^- , I^- , CN^- , OCN^- 等。

[0045] 合适的阴离子也可包括由含羧酸基的化合物衍生的阴离子(例如,羧酸根阴离子),由含羟基的化合物衍生的阴离子(例如醇盐、酚盐或烯醇化物(enolate)阴离子),氨基阴离子例如硝酸根和亚硝酸根,磷基阴离子例如磷酸根和膦酸根,或其混合物。

[0046] 由含羧酸基的化合物衍生的合适的阴离子的非限制性实例包括乙酸根,油酸根,水杨酸根阴离子及其混合物。

[0047] 由含羟基的化合物衍生的合适的阴离子的非限制性实例包括酚盐阴离子及其混合物。

[0048] 在本发明的优选实施方案中,阴离子 X^{q-} 是选自 OH^- , 酚盐基团,水杨酸根基团,油酸根基团和乙酸根基团的不含硫的阴离子,更优选阴离子 X^{q-} 是 OH^- 。

[0049] 可通过使胺和式(I)的聚(羟基羧酸)与酸或季化试剂反应,获得一种或多种聚(羟

基羧酸)酰胺盐衍生物:

[0050] $Y-CO[O-A-CO]_n-OH$ (I)

[0051] 其中Y是氢或任选取代的烃基,A是二价任选取代的烃基,和n是1-100。

[0052] 本文中使用的术语“烃基”表示通过从烃的碳原子中除去一个或多个氢原子(在除去更多氢原子的情况下,不必须是相同的碳原子)形成的基团。

[0053] 烃基可以是芳族,脂族,无环或环状基团。优选地,烃基是芳基,环烷基,烷基或烯基,在此情况下,它们可以是直链或支链基团。

[0054] 代表性烃基包括苯基,萘基,甲基,乙基,丁基,戊基,甲基戊基,己烯基,二甲基己基,辛烯基,环辛烯基,甲基环辛烯基,二甲基环辛基,乙基己基,辛基,异辛基,十二烷基,十六烷基,二十烷基,二十六烷基,三十烷基和苯基乙基。

[0055] 在本发明中,使用措辞“任选取代的烃基”描述任选地含有一个或多个“惰性”的含杂原子的官能团的烃基。“惰性”是指该官能团不在显著的程度干扰化合物的功能。

[0056] 本文式(I)中的任选取代的烃基Y优选是含有最多50个碳原子,更优选7-25个碳原子的芳基、烷基或烯基。例如,任选取代的烃基Y可以常规地选自庚基,辛基,十一烷基,月桂基,十七烷基,十七烯基,十七碳二烯基,硬脂基,油烯基和亚油基。

[0057] 本文式(I)中的所述任选取代的烃基Y的其它实例包括C₄₋₈环烷基,例如环己基;多环烷基,例如多环萜烯基(它衍生于天然存在的酸,例如松香酸);芳基,例如苯基;芳烷基,例如苄基;和多芳基,例如萘基,联苯基,stibenyl和苯基甲基苯基。

[0058] 在本发明中,任选取代的烃基Y可含有一个或多个官能团,例如羰基,羧基,硝基,羟基,卤基,烷氧基,叔氨基(没有N-H键),氧基,氰基,磺酰基和亚砷基。在取代的烃基内的除了氢以外的大多数原子通常是碳,且杂原子(例如氧,氮和硫)通常仅仅占少数,小于或等于所存在的全部非氢原子的约33%。

[0059] 本领域技术人员将理解,在取代的烃基Y内的官能团例如羟基、卤基、烷氧基、硝基和氰基将取代烃基中的氢原子之一,而在取代的烃基内的诸如羰基、羧基、叔氨基(-N-)、氧基、磺酰基和亚砷基之类的官能团将取代烃基中的-CH-或-CH₂-部分。

[0060] 更优选,在式(I)中的烃基Y未被取代或被选自羟基、卤基或烷氧基(甚至更优选C₁₋₄烷氧基)中的基团取代。

[0061] 最优选,在式(I)中的任选取代的烃基Y是硬脂基,12-羟基硬脂基,油烯基、12-羟基油烯基,或或由天然存在的油例如妥尔油脂肪酸衍生的基团。

[0062] 在本发明的一个实施方案中,一种或多种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物中的至少一个或所有是含硫的聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物。

[0063] 在这一实施方案中,所述一种或多种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物优选具有至多2.5wt%的硫含量,例如范围为0.1-2.0wt%的硫含量,方便地范围为0.6-1.2wt%的硫,这通过ICP-AES来测定,基于所述聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物的总重量。

[0064] 在本发明的另一实施方案中,一种或多种聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物是不含硫的聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物。

[0065] 聚羟基羧酸及其酰胺或其他衍生物的制备是已知的,且例如在EP0164817,US5,753,022,US5,646,212,US5,536,445,US4,224,212,GB1342746,GB1373660,US5,000,792和US4,349,389中被公开,其公开内容在此通过参考引入。

[0066] 根据公知的方法,任选地在催化剂存在下,通过一种或多种式(II)的羟基羧酸的酯交换,可制备式(I)的聚羟基羧酸:

[0067] HO-A-COOH (II)

[0068] 其中A是二价任选取代的烃基。这些方法例如公开于US3,996,059,GB1373660和GB1342746中。

[0069] 在所述酯交换中的链终止剂可以是非羟基羧酸。在羟基羧酸内的羟基和在羟基羧酸或非羟基羧酸内的羧基在特征上可以是伯、仲或叔型。

[0070] 可通过任选地在合适的烃溶剂例如甲苯或二甲苯中加热起始材料,并共沸除去所形成的水,进行羟基羧酸和非羟基羧酸链终止剂的酯交换。可在最多-250℃的温度下,方便地在溶剂的回流温度下,进行该反应。

[0071] 在其中羟基羧酸内的羟基是仲或叔羟基的情况下,所采用的温度不应当高到导致酸分子脱水。

[0072] 可包括用于酯交换的催化剂,例如对甲苯磺酸,乙酸锌,环烷酸钴或钛酸叔丁酯,其目的是在给定温度下增加反应速率或者降低给定反应速率所要求的温度。

[0073] 在式(I)和(II)的化合物中,A优选是任选取代的芳族、脂族或脂环族的直链或支链的二价烃基。优选地,A是亚芳基,亚烷基或亚烯基,尤其是含有4-25个碳原子,更优选6-25个碳原子,更优选8-24个碳原子,更优选10-22个碳原子,和最优选范围为12-20个碳原子的亚芳基、亚烷基或亚烯基。

[0074] 优选地,在所述式(I)和(II)的化合物中,存在在羰基和由羟基衍生的氧原子之间直接相连的至少4个碳原子,更优选至少6个碳原子,和甚至更优选8-14个碳原子。

[0075] 在式(I)和(II)的化合物中,在基团A中的任选的取代基优选选自羟基、卤基或烷氧基,特别地C₁₋₄烷氧基。

[0076] 在式(II)的羟基羧酸中的羟基优选是仲羟基。

[0077] 合适的羟基羧酸的实例是9-羟基硬脂酸,10-羟基硬脂酸,12-羟基硬脂酸,12-羟基-9-油酸(蓖麻油酸),6-羟基己酸,优选12-羟基硬脂酸。商业的12-羟基硬脂酸(氢化的蓖麻油脂肪酸)通常含有最多15wt%硬脂酸和其他非羟基羧酸作为杂质且可在没有进一步混合的情况下方便地使用,产生分子量为约1000-2000的聚合物。

[0078] 在其中非羟基羧酸独立地引入到反应中的情况下,为了生产给定分子量的聚合物或低聚物所要求的比例可通过简单实验或者通过本领域技术人员计算来确定。

[0079] 在式(I)和(II)的化合物中的基团(-O-A-CO-)优选是12-氧基硬脂基,12-氧基油烯基或6-氧基己酰基。

[0080] 与胺反应的式(I)的优选聚羟基羧酸包括聚(羟基硬脂酸)和聚(羟基油酸)。

[0081] 与式(I)的聚羟基羧酸反应形成聚(羟基羧酸)酰胺中间体的胺可包括在US5,855,629中定义的那些。

[0082] 例如,在US3,275,554,US3,438,757,US3,454,555,US3,565,804,US3,755,433和US3,822,209中描述了各种胺及其制备,其公开内容在此通过参考引入。

[0083] 胺反应物优选是二胺、三胺或多胺。优选的胺反应物是选自亚乙基二胺,N,N-二甲基-1,3-丙二胺中的二胺,和选自二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺,五亚乙基六胺和三(2-氨基乙基)胺中的三胺和多胺。

[0084] 可根据本领域技术人员已知的方法,通过任选地在合适的烃溶剂例如甲苯或二甲苯中加热聚(羟基羧酸)与胺反应物,和共沸除去所形成的水,从而进行在胺反应物和式(I)的聚(羟基羧酸)之间的酰胺化。可在催化剂例如对甲苯磺酸、乙酸锌、环烷酸钴或钛酸四丁酯存在下进行所述反应。

[0085] 根据公知的方法,由胺和式(I)的聚(羟基羧酸)反应形成的聚(羟基羧酸)酰胺中间体与酸或季化试剂反应,形成盐衍生物。

[0086] 形成盐衍生物可使用的酸可选自有机酸或无机酸。所述酸方便地选自羧酸,含氮的有机和无机酸,含硫的有机酸或无机酸(例如硫酸、甲磺酸和苯磺酸)。

[0087] 形成盐衍生物可使用的季化试剂可选自二甲基硫酸,具有1-4个碳原子的二烷基硫酸酯,烷基卤例如甲基氯,甲基溴,芳基卤例如苄基氯。

[0088] 在优选的实施方案中,季化试剂是含硫的季化试剂,尤其是二甲基硫酸或具有1-4个碳原子的二烷基硫酸酯。季化试剂优选二甲基硫酸酯。

[0089] 季化是本领域中公知的方法。例如,使用二甲基硫酸酯的季化描述于US3,996,059,US4,349,389和GB1373660中。

[0090] 在本发明中优选的聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物是各自的TBN值(总碱值)小于10mgKOH/g的那些,这通过ASTM D4739来测定。更优选,聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物各自的TBN值小于5mg KOH/g,最优选小于或等于2mg KOH/g,这通过ASTM D4739测定。

[0091] 可将含离子液体的处理流体注入到生产井、注入井、烃生产系统内或以本领域普通技术人员已知的任何其它方式注入。可在一个或多个位置注入处理流体,和可一起或者独立地在不同的位置处或在不同的时间注入大于一种不同的处理流体。

[0092] 据信,含离子液体的组合物有效地减少在地层中接近井口的区域内沥青质的沉积,因为离子液体是极性的且可吸收和/或粘附到地层岩石上。为了实现这一效果,必须通过注入井注射离子液体到含烃地层的接近井口的区域内。这允许离子液体比注射到井内的任何典型的化学品(它们与烃一起被泵送出来)长得多地继续抑制沥青质沉积。

[0093] 本发明的方法减少或抑制沥青质沉积,如下述示意性实施例中所示。

实施例

[0094] 实施例1比较了离子液体对沥青质沉积的影响。在这一实验中,原油样品被置于试管内。添加十六烷,直到沥青质颗粒开始从油中沉积出来。在第二实验中,将相同的油样品置于第二试管中,并将1000ppmw聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物加入到该试管中。也将十六烷加入到该试管中。

[0095] 对于每一实验来说,根据式 $P = 1 + (\text{庚烷体积}) / (\text{油的质量})$,计算P值,并在表1中示出。较高的P值表明沥青质更加稳定且不那么可能从油中沉积,根据该结果可看出,添加聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物提供其中沥青质更加稳定且不那么可能从油中沉积的组合物。因此,添加聚(羟基羧酸)酰胺盐衍生物降低因沥青质沉积引起的堵塞可能性。

[0096] 表1

[0097]

试验	P值
1	1.25

2	2.5
---	-----