

Study on Deep Dehydration Performance of Low-Water Content Crude Oil

Xianghong Zhang Yanqing Wu Ankang Chang Kaiquan Yin Weiwei Chen

Deshi Energy Technology Group Co., Ltd., Dongying, Shandong, 257000, China

Abstract

Currently, some crude oils exhibit rapid initial dehydration but insufficient subsequent dehydration, resulting in inadequate deep dehydration performance and the presence of small amounts of emulsified water, which fails to meet the requirement of $\leq 0.5\%$ water content for external transportation. This study synthesized four types of demulsifier products using phenol-amine-aldehyde resin, phenol-formaldehyde resin, propylene glycol, and tetraethylene pentamine as starting agents. Performance evaluations were conducted on two combined station crudes (with emulsified water contents of 6% and 3%, respectively). The results indicate that the phenol-amine resin-based demulsifier DP-150 and the polyamine-based demulsifier DP-213 demonstrate high dehydration rates, rapid dehydration speed, clear water quality, and well-defined interfaces. Both product types feature multi-branch structures, providing direction for the subsequent rapid development of demulsifiers suitable for low-water-content crude oils.

Keywords

phenolamine aldehyde; phenol alcohol; polyamine; low moisture content; demulsification

低含水原油的深度脱水性能研究

张向红 吴艳青 常安康 尹凯全 陈维维

德仕能源科技集团有限公司, 中国·山东 东营 257000

摘要

目前针对部分原油出现的前期脱水快、后期脱水力度不足问题,表现出深度脱水性能不够,少量乳化水存在原油中,致使达不到外输含水 $\leq 0.5\%$ 的要求。本文以酚胺醛树脂、酚醛树脂、丙二醇、四乙烯五胺为起始剂合成了四个类型破乳剂产品,以两个联合站原油(乳化含水分别为6%和3%)为目标进行性能评价,结果表明酚胺醛树脂类破乳剂DP-150和多胺类破乳剂DP-213脱水率较高、脱水速度快、脱出水水质清、界面齐,其两类产品具有多支链结构,为后续快速匹配适用于低含水原油的破乳剂产品提供方向。

关键词

酚胺醛; 酚醛醇; 多胺; 低含水; 破乳

1 引言

无论是陆上常规/非常规油田,还是海上平台,外输原油含水率一般要求 $\leq 0.5\%$ 。随着各主力油田进入高含水开发后期,采出液的含水率较高,经过一、二级分离后,原油中含水被脱除大部分,仍有一部分原油呈现低含水(3%~10%)的特点,少量水以微滴形式高度分散在油相中,形成油包水(W/O)型稳定乳液,常规沉降或电脱水难以进一步深度脱水^[1-3]。

低含水意味着体系水相比例小,水滴间距大,碰撞聚并几率低,破乳动力学过程慢,并且天然表面活性物质(胶质、沥青质、有机酸)与开采助剂协同形成弹性界面膜,水滴粒径分布和界面膜强度直接影响破乳几率,表现出低含水

难破乳的现象。

本文合成四个不同类型破乳剂,以四种结构破乳剂为初步研究对象,选取低含水原油进行性能评价,筛选出适用于低含水原油的破乳剂,实现深度脱水。

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂:起始剂原料:双酚A、甲醛溶液、二乙烯三胺、腰果酚、丙二醇、四乙烯五胺,以上均为分析纯;催化剂:氢氧化钾(分析纯),中和剂:冰乙酸(分析纯),其他原料:环氧丙烷(工业品,含量 $\geq 99.90\%$)、环氧乙烷(工业品,含量 $\geq 99.90\%$)。

仪器:油浴锅、恒速电动搅拌器、电子天平、永磁旋转搅拌高压釜、循环水式真空泵、电子秤、恒温水浴、微量注射器、台式离心机。

【作者简介】张向红(1991-),女,中国山东潍坊人,本科,工程师,从事油田用化学品的研究。

2.2 合成过程

2.2.1 酚胺醛类破乳剂的合成

以双酚 A、甲醛和二乙烯三胺为原料，按 1 : 4 : 6 的摩尔比例，双酚 A 和二乙烯三胺，放入圆底烧瓶中搅拌，直到双酚 A 完全溶解，以一定速度滴加一定量的甲醛，滴加完毕后恒温反应一段时间，在 120℃ 真空减压蒸馏，除去过量的甲醛和二乙烯三胺及反应副产物水，得到酚胺醛树脂。将上述酚胺醛树脂作为起始剂依次与环氧丙烷、环氧乙烷进行开环聚合，最终得到酚胺醛类破乳剂 DP-150。

合成的产品红外谱图见图 1：

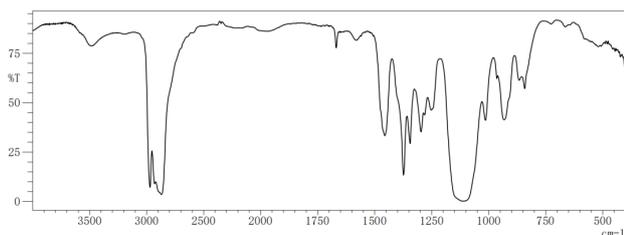


图 1 酚胺醛类破乳剂 DP-150 的红外谱图

由图 1 可知，在 3355 cm^{-1} 和 3028 cm^{-1} 处双酚 A 中的一 OH 振动吸收峰及双酚 A 苯环上的 C—H 伸缩振动峰消失。在 1110 cm^{-1} 处出现 C—O—C 特征峰，在 2930 cm^{-1} 处有 R—CH₂—NR₂ 特征峰，且在波数为 1347 cm^{-1} 处出现了芳香叔胺 C—N 键的伸缩振动，说明了 C—N 键与苯环相连，在 1458 cm^{-1} 处出现了一 CH₂—的弯曲振动，在波数为 2970 cm^{-1} 和 839 cm^{-1} 处出现了 C—H 和—C(CH₃)₂ 特征峰，说明分子存在双酚 A 骨架，由此红外光谱图可以看出，所得产物与目标分子结构一致，实验得到了预期结果。

2.2.2 酚醛类破乳剂的合成

以腰果酚、甲醛为原料，以氢氧化钾为催化剂，腰果酚与甲醛摩尔反应比按 1:1，在 30-35℃ 下反应 2 小时，再在 140℃ 减压蒸馏，得到酚醛树脂起始剂。将合成的酚醛树脂起始剂与环氧丙烷在高压釜中反应，控制温度在 130-135℃，逐步加入环氧丙烷反应后加入环氧乙烷继续聚合，最终得到酚醛类破乳剂 DP-382。

合成的产品红外谱图见图 2：

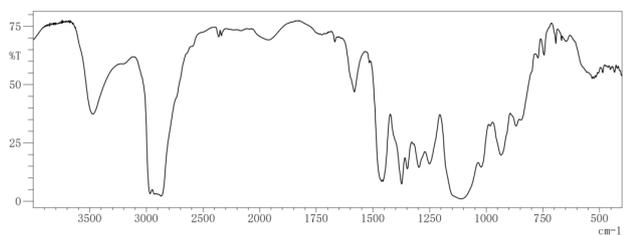


图 2 酚醛类破乳剂 DP-382 的红外谱图

在 3486 cm^{-1} 处出现—OH 的伸缩振动吸收峰，在 1110 cm^{-1} 处出现 C—O—C 的伸缩振动吸收峰，在 2970 cm^{-1} 处出现饱和 C—H 键的对称伸缩振动吸收峰，在 1254 cm^{-1} 处

出现=C—O—C (芳醚) 的伸缩振动吸收峰，表明环氧乙烷、环氧丙烷接枝到了酚醛树脂的分子上；在 772 cm^{-1} 和 665 cm^{-1} 之间的 698 cm^{-1} 处出现了吸收峰，表明苯环间位上有取代基；从图上还可以看出，1737 cm^{-1} 处的 C=O 吸收峰较弱，说明合成的产物中几乎没有原料甲醛残留。此外，苯环及碳链上其他官能团的特征吸收峰依然存在，从而表明酚醛树脂与环氧丙烷和环氧乙烷发生了聚合反应。

2.2.3 醇类破乳剂的合成

以丙二醇为起始剂，在氢氧化钾催化下与环氧丙烷在高压釜中反应，控制温度在 135±5℃，逐步加入环氧丙烷反应，再加入环氧乙烷在 120℃ 继续聚合，最终得到多元醇类破乳剂 DP-360。

合成的产品红外谱图见图 3：

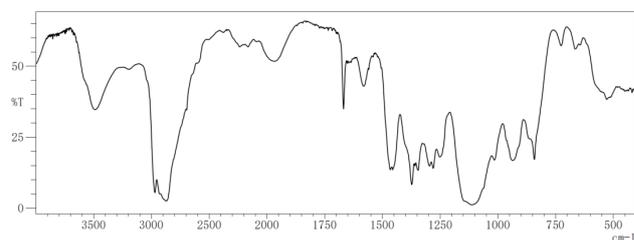


图 3 醇类破乳剂 DP-360 的红外谱图

由图 3 可知，1383 cm^{-1} 是—CH₃ 的对称变形振动吸收峰，1458 cm^{-1} 是—CH₂—的面内弯曲振动吸收峰，在 3486 cm^{-1} 左右为—OH 的特征吸收峰，在 1110 cm^{-1} 处出现 C—O—C 的伸缩振动吸收峰，说明有丙二醇与与环氧丙烷和环氧乙烷发生了聚合反应。

2.2.4 多胺类破乳剂的合成

以四乙烯五胺为起始剂，在氢氧化钾催化下与环氧丙烷在高压釜中反应，控制温度在 135±5℃，逐步加入环氧丙烷反应，形成油头后，加入环氧乙烷在 125±5℃ 聚合，最终得到多元胺类破乳剂 DP-213。

合成的产品红外谱图见图 4：

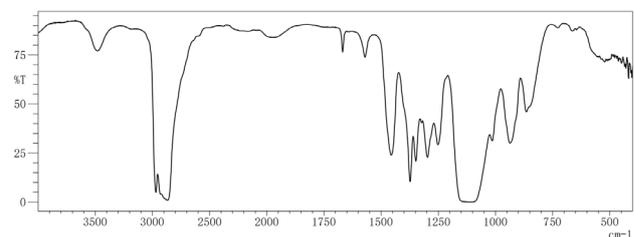


图 4 胺类破乳剂 DP-213 的红外谱图

在 3486 cm^{-1} 附近的峰对应于 OH 的拉伸振动，1383 cm^{-1} 是—CH₃ 的对称变形振动吸收峰，1458 cm^{-1} 是—CH₂—的面内弯曲振动吸收峰，位于 1657 cm^{-1} 和 1290 cm^{-1} 的峰分别对应于 N—H 的弯曲振动和 C—N 的拉伸振动。1110 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C—O—C 键的拉伸振动，说明了目标产物制备成功。

2.3 破乳剂的性能评价

采用石油天然气行业标准 SY/T 5280-2018《原油破乳剂通用技术条件》规定的评价方法，对四个产品进行性能评价。

3 结果与讨论

采用某站点 1# 原油进行性能评价，原油乳化含水 6%，试油量为 80ml，脱水温度 63℃、破乳剂加量 200mg · L⁻¹、脱水时间为 7h；四个破乳剂产品的脱水实验结果见表 1。

由表 1 可知，对于联合站 1# 原油，酚胺醛树脂类破乳剂 DP-150 及多胺类破乳剂 DP-213 脱水率较高，可达到

97.9% 和 95.8%，性能优于 DP-382 和 DP-360，并且 DP-150 和 DP-213 表现出脱出水清、界面齐的特点。

第二个目标原油为某联合站 2# 二段处理后的原油，原油乳化含水 3%，试油量为 80ml，脱水温度 60℃、破乳剂加量 200mg · L⁻¹、脱水时间为 24h；四个破乳剂产品的脱水实验结果见表 2。

由表 2 可知，对于联合站 2# 二段处理原油，酚胺醛树脂类破乳剂 DP-150 及多胺类破乳剂 DP-213 脱水率较高，可达到 91.7% 和 95.8%，性能优于 DP-382 和 DP-360，并且 DP-150 和 DP-213 表现出脱出水清、界面齐的特点，在脱水速度上 DP-213 脱水速度更快。

表 1 四种破乳剂对联合站 1# 原油的破乳性能

破乳剂产品	产品用量 /mg · L ⁻¹	脱水时间与脱水量 /mL							脱水率 %	水质	界面
		15min	30min	1h	1.5h	2h	3h	7h			
DP-150	200	0	1.2	1.8	2.4	3.7	4.3	4.7	97.9	清	齐
DP-382	200	0	0.3	0.8	1.3	2.5	3.0	3.5	72.9	较清	较齐
DP-360	200	0	0.2	0.6	1.0	2.0	2.7	2.9	60.4	较清	较齐
DP-213	200	0	0.9	1.3	2.0	3.2	4.2	4.6	95.8	清	齐
空白	-	0	0	0	0.1	0.1	0.2	0.2	-	不清	不齐

表 2 四种破乳剂对联合站 2# 二段处理原油的破乳性能

破乳剂产品	产品用量 /mg · L ⁻¹	脱水时间与脱水量 /mL							脱水率 %	水质	界面
		15min	30min	1h	2h	3h	4h	24h			
DP-150	200	0	0.5	1.2	1.6	1.8	1.9	2.2	91.7%	清	齐
DP-382	200	0	0	0.5	0.7	0.7	0.8	1.2	50%	较清	较齐
DP-360	200	0	0.1	0.6	0.8	1.2	1.5	1.7	70.8%	较清	较齐
DP-213	200	0.1	0.7	1.4	1.9	2.0	2.1	2.3	95.8%	清	齐
空白	-	0	0	0	0	0.1	0.2	0.2	-	不清	不齐

4 结语

(1) 对某站点 1# 原油，原油乳化含水 6%，在 63℃ 的破乳温度下，破乳剂总用量 200mg · L⁻¹，脱水时间 7h，破乳剂 DP-150 和 DP-213 脱水速度快、脱出水清、界面齐，脱水速度分别达到 97.9% 和 95.8%。

(2) 对联合站 1# 二段处理原油，原油乳化含水 3%，在 60℃，破乳剂总用量 200mg · L⁻¹，脱水时间 24h，破乳剂 DP-150 和 DP-213 脱水速度快、脱出水清、界面齐，脱水速度分别达到 91.7% 和 95.8%。

(3) 从产品结构看，DP-150 和 DP-213 破乳剂为多支

链型破乳剂，经过初步产品研究，可得结论，多支链型破乳剂产品针对低含水原油的深度脱水更有效，在针对其他低含水原油的深度脱水问题，可往支链结构型破乳剂方向研究。

参考文献

[1] 丁昱.基于原油乳液的低温破乳剂制备及其破乳性能研究[D].长江大学,2024.
 [2] 魏立新,王锦秀,侯进才,等.原油低温破乳剂的研究与应用综述[J].内蒙古石油化工,2009,35(23):5-8.
 [3] 冯涛.低温破乳剂的研制与应用[D].东北石油大学,2007.DOI:10.7666/d.y1224952.