

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **034819**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2020.03.25**

**(21)** Номер заявки  
**201791355**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2014.12.23**

**(51)** Int. Cl. **C10G 31/08** (2006.01)  
**C10G 53/10** (2006.01)  
**C10G 17/04** (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ НАФТЕНАТОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЫРЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ**

---

**(43)** **2017.12.29**

**(86)** **PCT/EP2014/079147**

**(87)** **WO 2016/101998 2016.06.30**

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**СТАТОЙЛ ПЕТРОЛЕУМ АС (NO)**

**(56)** US-A-4988433  
US-A1-2010163457  
US-A1-2007125685  
US-A1-2004045875

**(72)** Изобретатель:  
**Гранд Кнут, Куммернес Хеге, Хёвик  
Ким Рейдар, Виндстад Енс Эмиль,  
Медиаас Хайди, Росволл Юрунн  
Стейнсланн, Хауг Ингвилд Юханн  
(NO)**

**(74)** Представитель:  
**Новоселова С.В., Липатова И.И.,  
Дощечкина В.В., Хмара М.В., Осипов  
К.В., Ильмер Е.Г., Пантелеев А.С.  
(RU)**

---

**(57)** В настоящем изобретении предложен способ удаления нафтенатов металлов из сырой углеводородной смеси на буровой площадке, включающий смешивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, с кислотой, которая имеет значение рКа менее 7, в присутствии воды в первом объемном сепараторе, причем во время реакции нафтенатов металлов и кислоты реакционная смесь содержит от 10 до 50 об.% воды, и кислота преобразует нафтенаты металлов в нафтенные кислоты и соли металлов; обеспечение перехода солей металлов в водную фазу; разделение сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтенные кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов; и перекачивание указанной сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтенные кислоты, во второй сепаратор, причем кислоту добавляют к указанной сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, перед первым объемным разделением и перед вторым разделением во втором сепараторе. Предложены также система для осуществления этого способа и способ добычи и очистки углеводородов из продуктивного пласта, содержащего углеводороды, на его основе.

---

**034819**  
**B1**

**034819**  
**B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к способу удаления нафтенатов металлов из сырой углеводородной смеси и к способу получения углеводородов, в котором нафтенаты металлов удаляют из сырой углеводородной смеси. Изобретение также относится к системе для удаления нафтенатов металлов из сырой углеводородной смеси.

### Предшествующий уровень техники

Тяжелые углеводороды являются колоссальным природным источником общемировых потенциальных резервов нефти. По современным оценкам объем резервов тяжелых углеводородов исчисляется несколькими триллионами баррелей, что более чем в 5 раз превышает известный объем запасов стандартных, то есть нетяжелых, углеводородов. Это отчасти обусловлено тем, что тяжелые углеводороды обычно трудно добывать с использованием традиционных способов добычи, и поэтому их месторождения не разрабатывали в том же объеме, как месторождения нетяжелых углеводородов.

Тяжелые углеводороды также создают много проблем на поверхности после извлечения из продуктивного пласта. Они имеют очень высокую вязкость, что создает трудности при перекачке их в естественном состоянии. Кроме того, тяжелые углеводороды характеризуются высокими концентрациями нежелательных соединений, таких как асфальтены, следы металлов и сера, которые необходимо соответствующим образом перерабатывать. Тяжелые углеводороды также содержат так называемые ARN-кислоты в миллионных долях.

Другим классом нежелательных соединений, которые присутствуют во многих углеводородах, и в частности в тяжелых углеводородах, являются нафтенаты металлов. Они могут присутствовать в сырых углеводородных смесях в значительных количествах. Например, сообщалось, что сырая нефть из месторождения Доба содержит более 400 миллионных долей нафтенатов металлов.

Нафтенаты металлов часто образуются из нафтеновых кислот. Существуют две основные категории нафтеновых кислот. Это (1) нафтеновые кислоты, которые являются монокислотами; и (2) ARN нафтеновые кислоты, которые являются  $C_{80-82}$  тетракислотами. ARN нафтеновые кислоты создают проблемы во время добычи, поскольку они образуют водорастворимые нафтенаты металлов, которые являются вязкопластичными твердыми веществами, которые затвердевают при контакте с воздухом и вызывают засорение трубопроводов и перерабатывающего оборудования. Однако настоящее изобретение относится к нафтеновым кислотам, которые являются монокислотами. Они также создают проблемы во время добычи, поскольку они образуют нефтерастворимые нафтенаты металлов, которые способствуют образованию стабильных эмульсий.

Нафтеновые кислоты обеих категорий присутствуют в сырой нефти в условиях нефтеносного пласта и содержатся в углеводородах. Нафтеновые кислоты, которые являются монокарбоновыми кислотами, могут присутствовать в количествах до 12 мас.%. Во время добычи из продуктивного пласта происходит снижение давления в сырой углеводородной смеси при ее перемещении по насосно-компрессорным трубам и в конечном итоге к поверхности. Это, в свою очередь, вызывает быстрое испарение  $CO_2$ , содержащегося в нефти, и возрастание pH воды, содержащейся в сырой углеводородной смеси. Это приводит к образованию нафтенатных солей с ионами, содержащимися в воде, например - нафтената кальция и нафтената магния. Некоторые нафтенаты металлов также могут образовываться в нефтеносном пласте. Это может происходить, например, в том случае, если pH водной фазы в нефтеносном пласте относительно высок, например превышает примерно 6,5, и вода имеет относительно высокую соленость. ARN нафтеновые кислоты образуют водорастворимые нафтенаты металлов, тогда как нафтеновые кислоты, которые являются монокислотами, образуют нефтерастворимые нафтенаты металлов. Поэтому нафтенаты металлов, присутствующие в сырой углеводородной смеси, происходят от монокарбоновых нафтеновых кислот, содержащихся в нефтеносном пласте, и/или образуются из монокарбоновых нафтеновых кислот во время добычи углеводородов из нефтеносного пласта.

Нефтерастворимые нафтенаты металлов, происходящие из монокарбоновых нафтеновых кислот, создают проблемы во время добычи углеводородов из нефтеносного пласта, поскольку они создают значительные проблемы во время отделения сырой углеводородной смеси от воды. Они имеют тенденцию скапливаться на поверхности раздела нефть/вода и действовать как поверхностно-активные вещества. Более конкретно нефтерастворимые нафтенаты металлов создают проблемы, включающие повышенную электропроводность и ухудшенное разделение в коалесцере, образование стабильных нефтеносных пластов, унос воды, плохое качество отработанной воды, образование накипи, коррозию и отравление катализаторов, используемых при переработке нефти. Кроме того, в некоторых случаях может снижаться качество топлива и кокса, полученного из осадка, если в исходной нефтяной фазе имеются относительно высокие концентрации кальция.

В современных коммерчески используемых способах большая часть нефтерастворимых нафтенатов металлов, присутствовавших в сырой углеводородной смеси, извлеченной из нефтеносного пласта, остается в сырой углеводородной смеси после объемного разделения фаз. Соответственно сырая углеводородная смесь, транспортируемая на нефтеперерабатывающий завод, часто содержит значительные количества нефтерастворимых нафтенатов металлов и соответственно такие металлы как кальций в углеводородной фазе. Их нужно удалить во время переработки на нефтеперерабатывающем заводе с использова-

нием дорогостоящих способов. На самом деле согласно оценкам расходы на удаление ионов металлов, происходящих из нефтерастворимых нафтенатов металлов, на нефтеперерабатывающем заводе составляют от примерно 0,5 долларов США на баррель до 5 долларов США на баррель. Способы также проблематичны. Описаны проблемы, возникавшие в установках для очистки сточных вод из-за повышенных концентраций солей металлов в сточных водах, и коррозия головных башен из-за использования уксусной кислоты для удаления нафтената кальция. В настоящее время нефтеперерабатывающие заводы не способны перерабатывать сырые углеводороды, содержащие более 100 мас.ч./млн нафтенатов металлов.

#### **Сущность изобретения**

С точки зрения первого аспекта настоящее изобретение обеспечивает способ удаления нафтенатов металлов из сырой углеводородной смеси на буровой площадке, включающий

смешивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, с кислотой, которая имеет значение рКа менее 7, в присутствии воды в первом объемном сепараторе, причем во время реакции нафтенатов металлов и кислоты реакционная смесь содержит от 10 до 50 об.% воды и кислота преобразует нафтенаты металлов в нафтеновые кислоты и соли металлов;

обеспечение перехода солей металлов в водную фазу;

разделение сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтеновые кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов; и

перекачивание указанной сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтеновые кислоты, во второй сепаратор,

причем кислоту добавляют к указанной сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, перед первым объемным разделением и перед вторым разделением во втором сепараторе.

С точки зрения следующего аспекта настоящее изобретение обеспечивает способ добычи и очистки углеводородов из продуктивного пласта, содержащего углеводороды, включающий

извлечение сырой углеводородной смеси из продуктивного пласта, содержащего углеводороды;

смешивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, с кислотой, которая имеет значение рКа менее 7, в присутствии воды в первом объемном сепараторе на буровой площадке, причем во время реакции нафтенатов металлов и кислоты реакционная смесь содержит от 10 до 50 об.% воды и кислота преобразует нафтенаты металлов в нафтеновые кислоты и соли металлов;

обеспечение перехода солей металлов в водную фазу;

разделение сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов;

перекачивание указанной сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтеновые кислоты, во второй сепаратор, и

перекачивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, на нефтеперерабатывающий завод,

причем кислоту добавляют к указанной сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, перед первым объемным разделением и перед вторым разделением во втором сепараторе.

С точки зрения следующего аспекта настоящее изобретение обеспечивает систему для удаления нафтенатов металлов из сырой углеводородной смеси на буровой площадке, содержащую

резервуар, содержащий кислоту, которая имеет значение рКа менее 7;

трубопровод для транспортировки сырой углеводородной смеси к объемному сепаратору;

первое устройство для добавления кислоты в трубопровод, транспортирующую сырую углеводородную смесь к первому объемному сепаратору, причем это устройство находится в жидкостном соединении с резервуаром, содержащим кислоту;

первый объемный сепаратор для разделения сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов, причем первый объемный сепаратор имеет впускное отверстие для сырой углеводородной смеси, выпускное отверстие для сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, и выпускное отверстие для водной фазы, содержащей соли металлов;

второй сепаратор, причем указанное выпускное отверстие для сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, указанного первого объемного сепаратора находится в жидкостном соединении с указанным вторым сепаратором;

второе устройство для добавления кислоты, расположенное между указанным первым объемным сепаратором и указанным вторым сепаратором, причем указанное второе средство находится в жидкостном соединении с указанным резервуаром, содержащим кислоту.

Предпочтительно система дополнительно содержит трубопровод для транспортировки водной фазы, содержащей соли металлов, в продуктивный пласт.

#### **Определения**

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "нафтеновые кислоты" относится к смеси монокарбоновых кислот, имеющих среднюю молекулярную массу в диапазоне от 200 до 2000 г/моль. Термин "нафтеновые кислоты" при использовании в контексте настоящего изобретения не включает ARN-кислоты.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "нафтенаты металлов" относится к

монокарбоксилатной соли, образованной нафтеновыми кислотами и ионами металлов. Предпочтительные нафтены металлов, описанные в настоящей публикации, являются нефтерастворимыми.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "углеводородная смесь" относится к комбинации различных углеводородов, то есть к комбинации различных типов молекул, которые содержат атомы углерода и во многих случаях присоединенные к ним атомы водорода. "Углеводородная смесь" может содержать большое число различных молекул, имеющих молекулярные массы, лежащие в широком диапазоне. В целом по меньшей мере 90 мас.% углеводородной смеси состоят из атомов углерода и водорода. До 10 мас.% могут составлять сера, азот и кислород, а также металлы, такие как железо, никель и ванадий (то есть по результатам измерения серы, азота, кислорода или металлов).

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "сырая углеводородная смесь" относится к углеводородной смеси после ее извлечения из продуктивного пласта и до ее обработки и/или транспортировки на нефтеперерабатывающий завод. Сырая углеводородная смесь может быть смесью, извлеченной из продуктивного пласта, и в этом случае она также содержит воду. Кроме того, сырая углеводородная смесь может быть смесью, полученной из способа разделения, например разделения фаз. В предпочтительных способах по настоящему изобретению и исходная смесь и конечная смесь способа по настоящему изобретению является сырой углеводородной смесью, поскольку способ не включает ее обработку.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "смесь тяжелых углеводородов" относится к углеводородной смеси, содержащей большую долю углеводородов, имеющих более высокую молекулярную массу, чем смесь относительно более легких углеводородов. Такие термины как "легкий", "более легкий", "более тяжелый" и т.п. в контексте настоящего изобретения следует интерпретировать относительно термина "тяжелый".

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "обработка" относится к способу, в котором углеводородную смесь изменяют так, чтобы она имела более желательные свойства, например с получением более легких синтетических сырых нефтей из смесей тяжелых углеводородов с использованием химических способов, включая висбрекинг.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "разбавитель" относится к углеводороду, имеющему плотность в градусах API (Американского института нефти, от англ. American Petroleum Institute), равную по меньшей мере 20°, и более предпочтительно по меньшей мере 30°.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "плотность в градусах API" относится к плотности в градусах API, измеренной согласно ASTM D287.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "вязкость" относится к вязкости в сСт при 15°C, измеренной способом согласно ASTM D445.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "жидкостно соединенный" включает прямые и не прямые жидкостные (гидравлические) соединения.

При использовании в контексте настоящего изобретения термины "продуктивный пласт" и "нефтеносный пласт" являются синонимами и относятся к подземной пористой или трещиноватой горной породе.

#### **Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения**

В способах по настоящему изобретению нафтены металлов, предпочтительно нефтерастворимые нафтены металлов, удаляют из сырой углеводородной смеси на буровой площадке. Способ включает смешивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтены металлов, с кислотой, которая имеет значение рКа менее 7, в присутствии воды в первом объемном сепараторе, причем во время реакции нафтенов металлов и кислоты реакционная смесь содержит от 10 до 50 об.% воды. Протон кислоты контактирует с нафтенами металлов и преобразует их в нафтеновые кислоты и соли металлов. Нафтеновые кислоты являются растворимыми в сырой углеводородной смеси, тогда как соли металлов являются водорастворимыми. Поэтому способ дополнительно включает обеспечение перехода солей металлов в водную фазу и последующее разделение сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтеновые кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов. Поэтому выгодным является то, что соли металлов, содержащиеся в форме нафтенов металлов в сырой углеводородной смеси, эффективно удаляются в водную фазу. В предпочтительных способах по настоящему изобретению водную фазу, содержащую соли металлов, перекачивают в продуктивный пласт, и предпочтительно в продуктивный пласт, из которого извлечены углеводороды. Это особо предпочтительно, поскольку устраняет необходимость обработки воды с целью удаления солей металлов перед ее подачей в систему сбора и отведения сточных вод. Более того, поскольку способы по настоящему изобретению осуществляют на буровой площадке, например на морском шельфе, сброс в продуктивный пласт, из которого извлечены углеводороды, является удобным.

В способах по настоящему изобретению сырая углеводородная смесь первоначально содержит по меньшей мере 40 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенов металлов. В предпочтительных способах по настоящему изобретению сырая углеводородная смесь первоначально содержит от 50 до 1500 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенов металлов, более предпочтительно от 100 до 1200 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенов металлов, еще более предпочтительно от 200 до 1000 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенов металлов, и еще более предпочтительно от 300 до 800 мас.ч./млн ионов метал-

ла в форме нафтенатов металлов. Эти концентрации нафтенатов металлов в характерном случае присутствуют в сырых углеводородных смесях, добываемых на месторождении Доба в Западной Африке или на месторождении Брессей в Северном море.

В способах по настоящему изобретению нафтенаты металлов могут быть любыми нафтенатами щелочноземельных металлов. Эти нафтенаты металлов предпочтительно растворимы в углеводородах (то есть в нефти). Например, нафтенаты металлов могут содержать  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  или их смеси. Однако предпочтительно, чтобы нафтенаты металлов содержали  $Ca^{2+}$  или  $Mg^{2+}$ , и еще более предпочтительно, чтобы нафтенаты металлов содержали  $Ca^{2+}$ . Соответственно в предпочтительных способах по настоящему изобретению нафтенаты металлов представляют собой нафтенат кальция.

В способах по настоящему изобретению нафтенаты металлов предпочтительно содержат  $C_{10-100}$  нафтенаты и более предпочтительно  $C_{12-60}$ -нафтенаты. Предпочтительные нафтенаты, удаляемые способом по настоящему изобретению, содержат от 4 до 8  $C_{3-8}$  колец, более предпочтительно от 5 до 7  $C_{3-8}$  колец и еще более предпочтительно 5 или 6  $C_{3-8}$  колец. Предпочтительные кольца содержат 4, 5 или 6 атомов углерода.  $C_{3-8}$  кольца могут быть насыщенными, ненасыщенными или ароматическими. Особо предпочтительные нафтенаты, удаляемые способом по настоящему изобретению, имеют молекулярную массу, равную по меньшей мере 200 г/моль, более предпочтительно от 200 до 2000 г/моль, еще более предпочтительно от 400 до 1200 г/моль и еще более предпочтительно от 500 до 800 г/моль.

В предпочтительных способах по настоящему изобретению нафтенаты металлов удаляют из сырой смеси тяжелых углеводородов. Сырая смесь тяжелых углеводородов предпочтительно имеет плотность в градусах API менее примерно  $18^\circ$ . Более предпочтительно плотность в градусах API сырой смеси тяжелых углеводородов лежит в диапазоне от 10 до  $18^\circ$ , более предпочтительно от 12 до  $18^\circ$  и еще более предпочтительно от 16 до  $18^\circ$ . Вязкость сырой смеси тяжелых углеводородов предпочтительно лежит в диапазоне от 250 до 10000 сСт при  $15^\circ C$ , более предпочтительно от 400 до 8000 сСт при  $15^\circ C$  и еще более предпочтительно от 500 до 5000 сСт при  $15^\circ C$ .

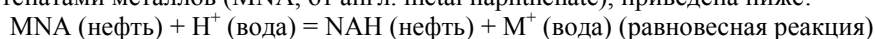
Часто смеси тяжелых углеводородов добывают на буровых площадках, расположенных на значительных расстояниях от нефтеперерабатывающего завода. Например, смесь тяжелых углеводородов может быть добыта на морском шельфе. Поэтому способы по настоящему изобретению осуществляют на буровой площадке. Водная фаза, содержащая соли металлов, предпочтительно может быть возвращена в продуктивный пласт, например в продуктивный пласт, из которого извлечены углеводороды, на буровой площадке. Способы по настоящему изобретению предпочтительно осуществляют с использованием сырой углеводородной смеси, которая не была обработана.

Перед выполнением первой стадии способа по настоящему изобретению сырую углеводородную смесь, например, добытую из продуктивного пласта, необязательно можно очистить. Предпочтительно сырую углеводородную смесь очищают. Сырая углеводородная смесь может быть, например, подвергнута обработке (или обработкам) с целью удаления твердых веществ, таких как песок или газ. Твердые вещества, такие как песок, можно удалить из сырой углеводородной смеси посредством, например, экстракции горячей водой, фильтрации или с использованием способов осаждения, известных в данной области техники. Точные детали способа очистки будут зависеть от того, каким образом была добыта сырая углеводородная смесь. Специалист в данной области техники легко сможет определить подходящие способы очистки.

Другой необязательной стадией, которую можно выполнить перед первой стадией способа по настоящему изобретению, является добавление разбавителя к сырой углеводородной смеси. Соответственно предпочтительный способ по настоящему изобретению дополнительно включает добавление разбавителя к сырой углеводородной смеси перед смешиванием сырой углеводородной смеси с кислотой. Добавление разбавителя можно использовать, например, для регулирования плотности в градусах API сырой углеводородной смеси до диапазона, в котором сырую углеводородную смесь и воду можно легко разделить. Разбавитель можно, например, добавить для доведения плотности в градусах API сырой углеводородной смеси до диапазона от примерно 15 до примерно  $20^\circ$ . Однако в других способах не добавляют разбавитель к сырой углеводородной смеси перед первой стадией способа по настоящему изобретению.

Если осуществляют добавление разбавителя, то предпочтительно разбавителем является углеводородный разбавитель. Предпочтительные углеводородные разбавители включают нефть и более легкие сырые нефти. В целом предпочтительные разбавители включают смесь  $C_{6-60}$  углеводородов, в частности  $C_{10-42}$  углеводородов, и более предпочтительно  $C_{12+}$  углеводородов. Разбавители, содержащие более длинные углеводороды, например  $C_{6+}$  или  $C_{10+}$ , предпочтительны, поскольку они с меньшей вероятностью вызывают быстрое испарение при добавлении к воде. Предпочтительные разбавители имеют плотность в градусах API, лежащую в диапазоне от 20 до  $80^\circ$ , более предпочтительно от 30 до  $70^\circ$ .

Ключевой стадией в способах по настоящему изобретению является добавление кислоты к сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов. Реакция, которая происходит при контакте кислоты с нафтенатами металлов (MNA; от англ. metal naphthenate), приведена ниже:



Полученные нафтенные кислоты (NAH) растворимы в сырой углеводородной смеси. Ионы метал-

лов являются водорастворимыми и переходят в водную фазу. Конечным результатом является удаление ионов металлов из сырой углеводородной смеси. Реакция, которая происходит в конкретном случае нафтената кальция, приведена ниже:



Присутствие кислоты (то есть ионов  $\text{H}^+$ ) сдвигает эти реакции в сторону нафтенатных кислот (НАН) и солей металлов и соответственно в сторону удаления ионов металлов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ , из сырой углеводородной смеси.

Кислота, используемая в способе по настоящему изобретению, имеет рКа менее 7, более предпочтительно рКа менее 6 и еще более предпочтительно рКа менее 5. Кислота может быть неорганической кислотой или органической кислотой. Выгодным является то, что неорганические кислоты не генерируют соли металлов, которые являются проблематичными для последующей переработки на нефтеперерабатывающем заводе. Органические кислоты выгодно являются менее коррозионными, чем неорганические кислоты.

Репрезентативные примеры подходящих неорганических кислот включают соляную кислоту, азотную кислоту, бромистоводородную кислоту, йодистоводородную кислоту, хлорную кислоту и фосфорную кислоту. Предпочтительной неорганической кислотой является соляная кислота.

Предпочтительные органические кислоты содержат по меньшей мере одну карбоксильную кислотную группу, например содержат 1, 2 или 3 карбоксильные кислотные группы. Репрезентативными примерами подходящих органических кислот являются уксусная кислота, муравьиная кислота, гликолевая кислота, глюконовая кислота, глиоксаль (альдегид), глиоксиловая кислота, тиогликолевая кислота, лимонная кислота, молочная кислота, трифторуксусная кислота, хлоруксусная кислота, аскорбиновая кислота, бензойная кислота, пропионовая кислота, фталевая кислота, фумаровая кислота, щавелевая кислота, винная кислота, малеиновая кислота, янтарная кислота, яблочная кислота, метансульфоновая кислота, бензолсульфоновая кислота и п-толуолсульфоновая кислота. Предпочтительными органическими кислотами для использования в способах по настоящему изобретению являются уксусная кислота и муравьиная кислота. Во многих случаях органические кислоты более предпочтительны, чем неорганические. Это связано с тем, что неорганические кислоты обычно имеют более низкие значения рН и могут в некоторых случаях вызывать коррозию в системе, и в частности в точке инъекции.

В предпочтительных способах по настоящему изобретению кислоту добавляют в форме раствора. Концентрация кислоты зависит от того, необходима ли дополнительная вода в смеси, что в свою очередь зависит от количества воды, присутствующей в сырой углеводородной смеси. Специалист в данной области техники легко сможет определить подходящую концентрацию. рН раствора кислоты (то есть в точке инъекции и до контакта с сырой углеводородной смесью) меньше 7. Более предпочтительно рН раствора кислоты лежит в диапазоне от 1 до 6,5, более предпочтительно от 2 до 6 и еще более предпочтительно от 3 до 6.

В предпочтительных способах по настоящему изобретению количество кислоты, смешиваемой с сырой углеводородной смесью, является по меньшей мере стехиометрическим количеством, основанном на количестве нафтенатных ионов, присутствующих в сырой углеводородной смеси. Предпочтительно кислота присутствует в по меньшей мере эквимолярном количестве относительно нафтенатных ионов. Соответственно в случае удаления нафтената кальция в предпочтительных способах по настоящему изобретению используют по меньшей мере два молярных эквивалента кислоты на моль нафтената кальция. В особо предпочтительных способах по настоящему изобретению стехиометрическое молярное отношение кислоты к нафтенатам металлов лежит в диапазоне от 2:1 до 10:1, более предпочтительно от 2:1 до 5:1 и еще более предпочтительно - от 3:1 до 5:1.

В способах по настоящему изобретению должна происходить реакция между нафтенатами металлов, присутствующими в сырой углеводородной смеси, и кислотой, присутствующей в воде. В характерном случае воду либо извлекают из продуктивного пласта, либо добавляют к углеводородам после извлечения с целью разделения фаз. В способах по настоящему изобретению реакционная смесь содержит от 10 до 50 об.% воды во время реакции нафтенатов металлов и кислоты, более предпочтительно от 15 до 35 об.% воды и еще более предпочтительно от 15 до 25 об.% воды в пересчете на общий объем жидкости.

Реакция между нафтенатами металлов, содержащимися в сырой углеводородной смеси, и кислотой требует смешивания фаз, предпочтительно тщательного смешивания, для достижения большой площади контакта на границе раздела между нафтенатами металлов и кислотой. Не ограничиваясь теорией, полагают, что реакция может происходить на поверхности раздела фаз или внутри сырой углеводородной смеси вследствие диффузии в нее протона от кислоты. Поэтому считается, что скорость реакции зависит от эффективности смешивания фаз и полученной площади поверхности раздела.

В предпочтительных способах по настоящему изобретению смешивание обеспечивается посредством инъекции кислоты в трубопровод, транспортирующий сырую углеводородную смесь. Предпочтительно трубопровод является продуктивным трубопроводом. Более предпочтительно трубопровод является трубопроводом, транспортирующим сырую углеводородную смесь из скважины в продуктивном пласте. Предпочтительно линейная скорость и скорость сдвига сырой углеводородной смеси в трубопроводе являются достаточными для обеспечения эффективного смешивания. Необязательно и предпочтительно в

трубопровод можно встроить статическое смесительное устройство для улучшения смешивания фаз.

Предпочтительно эффект смешивания состоит в образовании капель воды, содержащих кислоту. Более предпочтительно капли имеют средний диаметр, лежащий в диапазоне от 5 до 200 мкм, еще более предпочтительно от 5 до 150 мкм и еще более предпочтительно от 5 до 100 мкм. В целом капли, имеющие относительно малый средний диаметр, предпочтительны, поскольку при этом увеличивается площадь поверхности для контакта с нафтенами металлов. С другой стороны важно не создать слишком маленькие капли, иначе это будет негативно влиять на последующее разделение сырой углеводородной смеси и водной фазы.

В способах по настоящему изобретению осуществляют разделение водной фазы и фазы сырой углеводородной смеси. Как описано выше, нафтеновые кислоты, образующиеся в реакции между нафтенами металлов и кислотой, растворимы в сырой углеводородной смеси, тогда как соли металлов, образующиеся из нафтенов металлов, являются водорастворимыми и переходят в водную фазу. В предпочтительных способах по настоящему изобретению общее время обработки, которое является комбинацией времени реакции и времени разделения фаз, лежит в диапазоне от 1 до 30 мин, предпочтительно от 5 до 20 мин и более предпочтительно от 5 до 10 мин.

В некоторых предпочтительных способах по настоящему изобретению кислоту добавляют к сырой углеводородной смеси, извлеченной из подземного продуктивного пласта. В таких процессах кислоту добавляют перед объемным разделением сырой углеводородной смеси, содержащей сырую углеводородную смесь и воду, на сырую углеводородную смесь и воду. В этом случае сырая углеводородная смесь дополнительно содержит воду. Необязательно к смеси можно добавить дополнительную воду. Предпочтительно смесь, которая подвергается разделению, содержит от 10 до 50 об.%, более предпочтительно от 15 до 35 об.% и еще более предпочтительно от 15 до 25 об.% воды в пересчете на общий объем углеводородов и воды.

В других предпочтительных способах по настоящему изобретению кислоту добавляют к сырой углеводородной смеси, которая содержит по меньшей мере 95 об.% сырой углеводородной смеси. Необязательно, например - предпочтительно, воду добавляют к сырой углеводородной смеси перед добавлением кислоты, одновременно с добавлением кислоты или после добавления кислоты. Предпочтительно воду добавляют одновременно с кислотой. Еще более предпочтительно используют водный раствор кислоты. Предпочтительно смесь, подвергающаяся разделению, содержит от 10 об.% до 30 об.%, более предпочтительно - от 15 об.% до 25 об.%, и еще более предпочтительно - от 15 об.% до 20 об.%, воды, в пересчете на общий объем углеводородов и воды.

Способ по изобретению дополнительно включает перекачивание сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтеновые кислоты, во второй сепаратор. В способе по настоящему изобретению кислоту добавляют перед первым объемным разделением и перед вторым разделением во втором сепараторе.

В предпочтительных способах по настоящему изобретению сырая углеводородная смесь, полученная после разделения, содержит менее 100 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенов металлов. Более предпочтительно сырая углеводородная смесь, полученная после разделения, содержит от 0 до 100 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенов металлов и еще более предпочтительно от 1 до 80 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенов металлов и еще более предпочтительно от 10 до 50 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенов металлов. Обессоливатели на нефтеперерабатывающих заводах могут работать при такой концентрации нафтенов металлов без какой-либо модификации. Более предпочтительно сырая углеводородная смесь, полученная после разделения, содержит от 0,1 до 12 мас.% нафтеновых кислот, еще более предпочтительно от 1 до 10 мас.% нафтеновых кислот и еще более предпочтительно от 2,5 до 10 мас.% нафтеновых кислот. Плотность в градусах API сырой углеводородной смеси, полученной после разделения, предпочтительно лежит в диапазоне от 10 до 18°, более предпочтительно от 12 до 18° и еще более предпочтительно от 16 до 18°. Вязкость сырой углеводородной смеси, полученной после разделения, предпочтительно лежит в диапазоне от 250 до 10000 сСт при 15°C, более предпочтительно от 400 до 8000 сСт при 15°C и еще более предпочтительно от 500 до 5000 сСт при 15°C.

Предпочтительные способы по настоящему изобретению дополнительно включают обработку сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты. Особо предпочтительные способы по настоящему изобретению дополнительно включают обработку сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, с целью снижения ее плотности в градусах API. В предпочтительных способах по настоящему изобретению обработку проводят с использованием способа экстракции растворителем и/или термического способа (например, способа термического крекинга). Альтернативно или дополнительно можно произвести добавление разбавителя.

Экстракцию растворителем можно осуществить с использованием любого стандартного способа, известного в данной области техники. Предпочтительные растворители для использования в экстракции растворителем включают бутан и пентан. Хотя экстракция растворителем удаляет из углеводородной смеси асфальтены, в том числе нафтеновые кислоты, она не преобразует тяжелые углеводороды в более легкие углеводороды, то есть не происходит конверсия.

Предпочтительные термические процессы включают замедленное коксование, легкий крекинг, гид-

рокрекинг (например, гидрокрекинг в кипящем слое или гидрокрекинг во взвешенном слое) и гидрообработку (например, дистилляционную гидрообработку). Особо предпочтительно обработку осуществляют посредством гидрокрекинга или замедленного коксования, в частности посредством гидрокрекинга.

Добавление разбавителя можно выполнить с использованием любой стандартной процедуры, известной в данной области техники. Предпочтительными разбавителями являются разбавители, указанные выше.

Способы по настоящему изобретению осуществляют на буровой площадке. Соответственно нефтенаты металлов удаляют из сырой углеводородной смеси, прежде чем смесь перекачивают на нефтеперерабатывающий завод. Другие предпочтительные способы по настоящему изобретению дополнительно включают перекачивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, на нефтеперерабатывающий завод.

Настоящее изобретение также относится к способу добычи и очистки углеводородов из продуктивного пласта, содержащего углеводороды, который включает

извлечение сырой углеводородной смеси из продуктивного пласта, содержащего углеводороды;

смешивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтены металлов, с кислотой, которая имеет значение рКа менее 7, в присутствии воды в первом объемном сепараторе на буровой площадке, причем во время реакции нафтенов металлов и кислоты реакционная смесь содержит от 10 до 50 об.% воды, и кислота преобразует нафтены металлов в нафтеновые кислоты и соли металлов с целью удаления нафтенов металлов, как описано выше; и

перекачивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, на нефтеперерабатывающий завод;

причем кислоту добавляют к указанной сырой углеводородной смеси, содержащей нафтены металлов, перед первым объемным разделением и перед вторым разделением во втором сепараторе.

Предпочтительные способы по настоящему изобретению дополнительно включают добавление разбавителя к сырой углеводородной смеси, извлеченной из продуктивного пласта, перед смешиванием с кислотой. Другие предпочтительные способы дополнительно включают обработку сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, перед перекачиванием на нефтеперерабатывающий завод. Другие предпочтительные признаки способа получения углеводородов являются такими же, как признаки, описанные выше для способа удаления нафтенов металлов из сырой углеводородной смеси.

Настоящее изобретение также относится к системе для удаления нафтенов металлов из сырой углеводородной смеси на буровой площадке. Система содержит

резервуар (например, цистерну), содержащий кислоту, которая имеет значение рКа менее 7;

трубопровод для транспортировки сырой углеводородной смеси к объемному сепаратору;

первое устройство для добавления кислоты в трубопровод, транспортирующую сырую углеводородную смесь, к первому объемному сепаратору, причем это устройство находится в жидкостном соединении с резервуаром, содержащим кислоту;

первый объемный сепаратор для разделения сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов, причем первый объемный сепаратор имеет выпускное отверстие для сырой углеводородной смеси, необязательно выпускное отверстие для воды, выпускное отверстие для сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, и выпускное отверстие для водной фазы, содержащей соли металлов;

второй сепаратор, причем указанное выпускное отверстие для сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, указанного первого объемного сепаратора находится в жидкостном соединении с указанным вторым сепаратором;

второе устройство для добавления кислоты, расположенное между указанным первым объемным сепаратором и указанным вторым сепаратором, причем указанное второе средство находится в жидкостном соединении с указанным резервуаром, содержащим кислоту; и

предпочтительно трубопровод для транспортировки водной фазы, содержащей соли металлов, в продуктивный пласт.

В предпочтительной системе по настоящему изобретению трубопровод для транспортировки сырой углеводородной смеси находится в жидкостном соединении с системой скважин в продуктивном пласте. В другой предпочтительной системе по настоящему изобретению устройством для добавления водного раствора кислоты является инжектор. В другой предпочтительной системе по настоящему изобретению трубопровод для транспортировки сырой углеводородной смеси является продуктивным трубопроводом. В особо предпочтительных системах по настоящему изобретению трубопровод для транспортировки сырой углеводородной смеси содержит статическое смесительное устройство, предпочтительно между точкой инъекции кислоты и первым объемным сепаратором.

В некоторых предпочтительных системах по настоящему изобретению выпускное отверстие сепаратора для сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, находится в жидкостном соединении с технологической установкой для обработки. В предпочтительных системах по настоящему изобретению второй сепаратор является гравитационным сепаратором. Предпочтительно второй сепаратор дополнительно содержит выпускное отверстие для воды.



Сырая углеводородная смесь, полученная способами, описанными выше, предпочтительно содержит от 0,1 до 12 мас.% нафтеновых кислот, более предпочтительно от 1 до 10 мас.% нафтеновых кислот и еще более предпочтительно от 2,5 до 10 мас.% нафтеновых кислот. Более предпочтительно сырая углеводородная смесь, полученная способами, описанными выше, предпочтительно содержит от 0 до 100 мас.ч./млн нафтенатов металлов, еще более предпочтительно от 1 до 80 мас.ч./млн нафтенатов металлов и еще более предпочтительно от 10 до 50 мас.ч./млн нафтенатов металлов.

Более предпочтительно сырая углеводородная смесь, полученная способами, описанными выше, имеет плотность в градусах API менее примерно 18°. Более предпочтительно плотность в градусах API сырой смеси тяжелых углеводородов лежит в диапазоне от 10 до 18°, более предпочтительно от 12 до 18° и еще более предпочтительно от 16 до 18°. Вязкость сырой смеси тяжелых углеводородов, полученной способами, описанными выше, предпочтительно лежит в диапазоне от 250 до 10000 сСт при 15°C, более предпочтительно от 400 до 8000 сСт при 15°C и еще более предпочтительно от 500 до 5000 сСт при 15°C.

#### Краткое описание графических материалов

Фиг. 1 является схематическим изображением способа и системы по настоящему изобретению.

Фиг. 2 является схематическим изображением предпочтительного способа и системы по настоящему изобретению.

Фиг. 3 является графиком зависимости концентрации Са (в ч./млн) в углеводородной фазе от концентрации уксусной кислоты в демонстрационном эксперименте.

Фиг. 4 является графиком зависимости концентрации Са (в ч./млн) в углеводородной фазе от pH в демонстрационном эксперименте.

Фиг. 5 является графиком зависимости концентрации Са (в ч./млн) в углеводородной фазе от стехиометрического количества добавленной уксусной кислоты.

#### Подробное описание графических материалов

Согласно фиг. 1 сырую углеводородную смесь, содержащую нафтенаты металлов, таких как нафтенат кальция, извлекают из продуктивного пласта. Сырая углеводородная смесь также содержит воду. Сырая углеводородная смесь, извлеченная из продуктивного пласта, в характерном случае имеет содержание нафтената кальция, лежащее в диапазоне от 400 до 1000 мас.ч./млн. Ее плотность в градусах API в характерном случае равна примерно 18°.

Сырую углеводородную смесь перекачивают по трубопроводу 1 к объемному сепаратору 2. Кислоту добавляют через трубопровод 3 в сырую углеводородную смесь во время ее транспортировки к объемному сепаратору. Из-за того, что сырая углеводородная смесь течет с высокой скоростью по трубопроводу 3, кислота образует капли в воде. Образование капель означает, что обеспечивается высокий уровень контакта между нафтенатами металлов и кислотой, даже несмотря на то, что они находятся в различных фазах, то есть в углеводородной фазе и в водной фазе соответственно.

Кислота реагирует с нафтенатами металлов с образованием нафтеновых кислот и солей металлов, например  $\text{Ca}^{2+}$ . Соли металлов переходят в водную фазу, тогда как нафтеновые кислоты остаются в сырой углеводородной смеси. В сепараторе 2 удаляется газ по трубопроводу 4 и обеспечивается возможность разделения углеводородной и водной фаз. Процесс разделения усиливается за счет удаления нафтенатов металлов из сырой углеводородной смеси. После завершения разделения сырую углеводородную смесь, содержащую нафтеновые кислоты, транспортируют по трубопроводу 5 к технологической установке 7 для обработки. В технологической установке 7 для обработки сырую углеводородную смесь, содержащую нафтеновые кислоты, обрабатывают перед перекачиванием на нефтеперерабатывающий завод. Водную фазу, содержащую соли металлов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ , удаляют из сепаратора по трубопроводу 6 и перекачивают в продуктивный пласт, из которого удалены углеводороды, в непосредственной близости от местоположения скважины.

Сырая углеводородная смесь, полученная из сепаратора 2, в характерном случае имеет содержание нафтената кальция, лежащее в диапазоне от 0 до 100 мас.ч./млн, и содержание нафтеновых кислот, лежащее в диапазоне от 0,1 до 12 мас.%. Ее плотность в градусах API в характерном случае равна примерно 18°. После обработки сырая углеводородная смесь в характерном случае имеет содержание нафтената кальция, лежащее в диапазоне от 0 до 100 мас.ч./млн, и содержание нафтеновых кислот, лежащее в диапазоне от 0,1 до 12 мас.%. Ее плотность в градусах API в характерном случае равна примерно 20°.

Согласно фиг. 2 способ и система во многом идентичны способу и системе, показанным на фиг. 1, и поэтому использованы идентичные ссылочные номера. Тем не менее в способе, изображенном на фиг. 2, к сырой углеводородной смеси добавляют разбавитель по трубопроводу 11 во время ее транспортировки к сепаратору 2.

Кроме того, сырую углеводородную смесь, содержащую нафтеновые кислоты, транспортируют по трубопроводу 5 к второму сепаратору 10. Дополнительное количество кислоты добавляют по трубопроводу 3' к сырой углеводородной смеси во время ее транспортировки ко второму сепаратору 10. Как описано выше в связи с фиг. 1, образуются капли водного раствора кислоты, которые обеспечивают большую площадь поверхности для контакта с нафтенатами металлов, содержащимися в сырой углеводородной смеси. Необязательно добавляют дополнительное количество воды по трубопроводу 9 во второй сепаратор 10 для усиления процесса разделения. После завершения разделения сырую углеводородную

смесь, содержащую нафтеновые кислоты, транспортируют по трубопроводу 8 к технологической установке 7 для обработки, а водную фазу, содержащую соли металлов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ , удаляют из сепаратора по трубопроводу 6' и перекачивают в продуктивный пласт, из которого извлечены углеводороды, в непосредственной близости от местоположения скважины.

Сырая углеводородная смесь, полученная из сепаратора 10, в характерном случае имеет содержание нафтената кальция, лежащее в диапазоне от 0 до 100 мас.ч./млн, и содержание нафтеновых кислот, лежащее в диапазоне от 0,1 до 12 мас.%. Ее плотность в градусах API в характерном случае равна примерно 18°. После обработки сырая углеводородная смесь в характерном случае имеет содержание нафтената кальция, лежащее в диапазоне от 0 до 100 мас.ч./млн, и содержание нафтеновых кислот, лежащее в диапазоне от 0,1 до 12 мас.%. Ее плотность в градусах API в характерном случае равна примерно 20°.

Преимуществами настоящего изобретения являются следующие преимущества.

Исключается дорогостоящий процесс удаления нафтенов металлов на нефтеперерабатывающем заводе.

Улучшается процесс объемного разделения.

Улучшается любой последующий процесс разделения.

Соли металлов, удаленные в составе водной фазы, можно в конечном итоге закачать обратно в продуктивный пласт, содержащий углеводороды, с целью поддержания давления.

Размещение на буровой площадке.

### Описание примеров осуществления изобретения

Пример 1. Лабораторный демонстрационный тест на удаление кальция уксусной кислотой.

Провели серию демонстрационных экспериментов, в которых уксусную кислоту добавляли к смеси сырой нефти из месторождения Брессей с ксилолом (50 об.%/50 об.%), смешанной с синтетической водой из продуктивного пласта, содержавшей 16940 ч./млн Na (в виде NaCl) и 1719 ч./млн Ca (в виде  $\text{CaCl}_2$ ). После смешивания и разделения фаз количество Ca, оставшегося в нефтяной фазе, определяли посредством спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP; от англ. inductively coupled plasma).

Результаты показаны на фиг. 3, где по оси Y отложено количество Ca, содержащегося в нефтяной фазе после разделения фаз, а по оси X количество добавленной уксусной кислоты. Результаты показывают, что меньше Ca содержится в нефтяной фазе после добавления больших количеств уксусной кислоты.

Пример 2. Лабораторный демонстрационный тест на удаление кальция и образование нафтената при различных значениях pH.

Провели серию демонстрационных экспериментов, в которых уксусную кислоту добавляли к смеси сырой нефти из месторождения Брессей с ксилолом (50 об.%/50 об.%), смешанной с синтетической водой из продуктивного пласта, содержавшей 16940 ч./млн Na (в виде NaCl) и 1719 ч./млн Ca (в виде  $\text{CaCl}_2$ ). Смесь забуферивали до желаемого значения pH посредством добавления MOPS-буфера. После перемешивания измеряли значение pH водной фазы и после разделения фаз определяли количество Ca, оставшегося в нефтяной фазе, посредством ICP.

Результаты показаны на фиг. 4, где по оси Y отложено количество Ca, содержащегося в нефтяной фазе после разделения фаз, а по оси X - pH. Результаты показывают, что если достигнуто значение pH, равное 6,3 или ниже, то происходит удаление Ca из нефтяной фазы. (Красные квадратные и синие ромбовидные символы обозначают результаты двух независимых экспериментов.)

Пример 3. Эксперимент с непрерывным потоком.

Сырую нефть из месторождений Брессей/Асгард (85 об.%/15 об.%) смешали с синтетической водой из продуктивного пласта, содержавшей 16940 ч./млн Na (в виде NaCl) и 1719 ч./млн Ca (в виде  $\text{CaCl}_2$ ). Обводненность смеси лежала в диапазоне от 20 до 25 об.%.

Затем непрерывно добавляли уксусную кислоту в стехиометрическом количестве согласно уравнению равновесия, то есть в количестве, равном 1,0 по оси X. Статическое смешительное устройство, установленное в трубопроводе после точки инъекции кислоты, обеспечивало смешивание фаз. После фиксированного промежутка времени, равного 20 мин, фазы разделяли и определяли количество Ca, содержащегося в нефтяной фазе, посредством ICP.

Результаты показаны на фиг. 5, где по оси Y отложено количество Ca, содержащегося в нефтяной фазе после разделения фаз, а по оси X - стехиометрическое количество добавленной кислоты. Из фиг. 5 можно видеть, что для полного удаления кальция необходимо примерно 1,2 стехиометрического эквивалента кислоты. (Три независимых эксперимента, обозначенных белыми, вертикально заштрихованными и заштрихованными в клетку ромбами, были выполнены при 0, 40 и 70°C соответственно).

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления нафтенов металлов из сырой углеводородной смеси на буровой площадке, включающий

смешивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтены металлов, с кислотой, которая имеет значение рКа менее 7, в присутствии воды в первом объемном сепараторе, причем во время реакции нафтенов металлов и кислоты реакционная смесь содержит от 10 до 50 об.% воды и кислота пре-

- образует нафтенаты металлов в нафтеновые кислоты и соли металлов;  
 обеспечение перехода солей металлов в водную фазу;  
 разделение сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтеновые кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов; и  
 перекачивание указанной сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтеновые кислоты, во второй сепаратор,  
 отличающийся тем, что кислоту добавляют к указанной сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, перед первым объемным разделением и перед вторым разделением во втором сепараторе.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что сырая углеводородная смесь первоначально содержит от 100 до 1200 мас.ч./млн нафтенатов металлов.
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что нафтенат металла является нафтенатом кальция.
4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что сырая углеводородная смесь является сырой смесью тяжелых углеводородов.
5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он дополнительно включает добавление разбавителя к сырой углеводородной смеси перед смешиванием сырой углеводородной смеси с кислотой.
6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что кислота имеет значение рКа менее 6.
7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что кислота является неорганической кислотой.
8. Способ по п.7, отличающийся тем, что кислота выбрана из соляной кислоты, азотной кислоты, бромистоводородной кислоты, йодистоводородной кислоты, хлорной кислоты и фосфорной кислоты.
9. Способ по любому из пп. с 1 по 6, отличающийся тем, что кислота является органической кислотой.
10. Способ по п.9, отличающийся тем, что кислота выбрана из уксусной кислоты, муравьиной кислоты, гликолевой кислоты, глюконовой кислоты, глиоксаля (альдегида), глиоксиловой кислоты, тиогликолевой кислоты, лимонной кислоты, молочной кислоты, трифторуксусной кислоты, хлоруксусной кислоты, аскорбиновой кислоты, бензойной кислоты, пропионовой кислоты, фталевой кислоты, фумаровой кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, малеиновой кислоты, янтарной кислоты, яблочной кислоты, метансульфоновой кислоты, бензолсульфоновой кислоты и п-толуолсульфоновой кислоты.
11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что смешивание обеспечивают посредством инъекции кислоты в трубопровод, транспортирующий сырую углеводородную смесь.
12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что трубопровод является продуктивным трубопроводом.
13. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что смешивание обеспечивает образование капель воды, содержащих кислоту.
14. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что сырая углеводородная смесь, полученная после разделения, содержит менее 100 мас.ч./млн ионов металла в форме нафтенатов металлов.
15. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что сырая углеводородная смесь, полученная после разделения, содержит от 0,1 до 12 мас.% нафтеновых кислот.
16. Способ по любому из предыдущих пунктов, дополнительно включающий обработку сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, с целью снижения ее плотности в градусах API.
17. Способ по любому из предыдущих пунктов, дополнительно включающий перекачивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, на нефтеперерабатывающий завод.
18. Способ добычи и очистки углеводородов из продуктивного пласта, содержащего углеводороды, включающий  
 извлечение сырой углеводородной смеси из продуктивного пласта, содержащего углеводороды;  
 смешивание сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, с кислотой, которая имеет значение рКа менее 7, в присутствии воды в первом объемном сепараторе на буровой площадке, причем во время реакции нафтенатов металлов и кислоты реакционная смесь содержит от 10 до 50 об.% воды и кислота преобразует нафтенаты металлов в нафтеновые кислоты и соли металлов;  
 обеспечение перехода солей металлов в водную фазу;  
 разделение сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов;  
 перекачивание указанной сырой смеси тяжелых углеводородов, содержащей нафтеновые кислоты, во второй сепаратор; и  
 перекачивание указанной сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, на нефтеперерабатывающий завод,  
 отличающийся тем, что кислоту добавляют к указанной сырой углеводородной смеси, содержащей нафтенаты металлов, перед первым объемным разделением и перед вторым разделением во втором сепараторе.

19. Способ по п.18, включающий перекачивание водной фазы, содержащей соли металлов, в продуктивный пласт.

20. Способ по п.18 или 19, дополнительно включающий добавление разбавителя к сырой углеводородной смеси, извлеченной из продуктивного пласта, перед смешиванием с кислотой.

21. Способ по любому из пп.18-20, дополнительно включающий обработку сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, перед перекачиванием ее на нефтеперерабатывающий завод.

22. Система для удаления нафтенов металлов из сырой углеводородной смеси на буровой площадке, которая содержит

резервуар, содержащий кислоту, которая имеет значение рКа менее 7;

трубопровод для транспортировки сырой углеводородной смеси к объемному сепаратору;

первое устройство для добавления кислоты в трубопровод, транспортирующей сырую углеводородную смесь к первому объемному сепаратору, причем это устройство находится в жидкостном соединении с резервуаром, содержащим кислоту; и

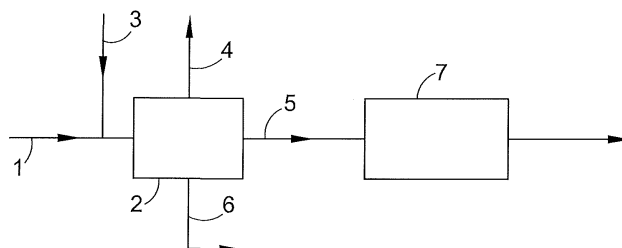
первый объемный сепаратор для разделения сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, и водной фазы, содержащей соли металлов, причем первый объемный сепаратор имеет впускное отверстие для сырой углеводородной смеси, выпускное отверстие для сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, и выпускное отверстие для водной фазы, содержащей соли металлов;

второй сепаратор, причем указанное выпускное отверстие для сырой углеводородной смеси, содержащей нафтеновые кислоты, указанного первого объемного сепаратора находится в жидкостном соединении с указанным вторым сепаратором;

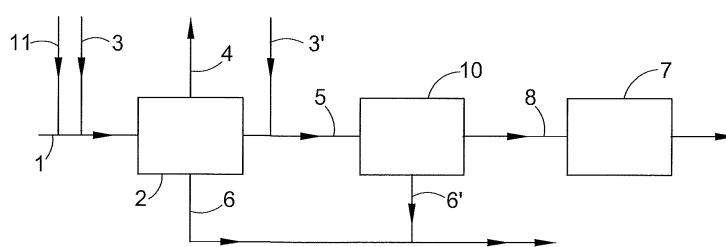
второе устройство для добавления кислоты, расположенное между указанным первым объемным сепаратором и указанным вторым сепаратором, причем указанное второе средство находится в жидкостном соединении с указанным резервуаром, содержащим кислоту.

23. Система по п.22, где указанная система дополнительно содержит трубопровод для транспортировки водной фазы, содержащей соли металлов, в продуктивный пласт.

24. Система по п.22 или 23, отличающаяся тем, что второй сепаратор является гравитационным сепаратором.



Фиг. 1

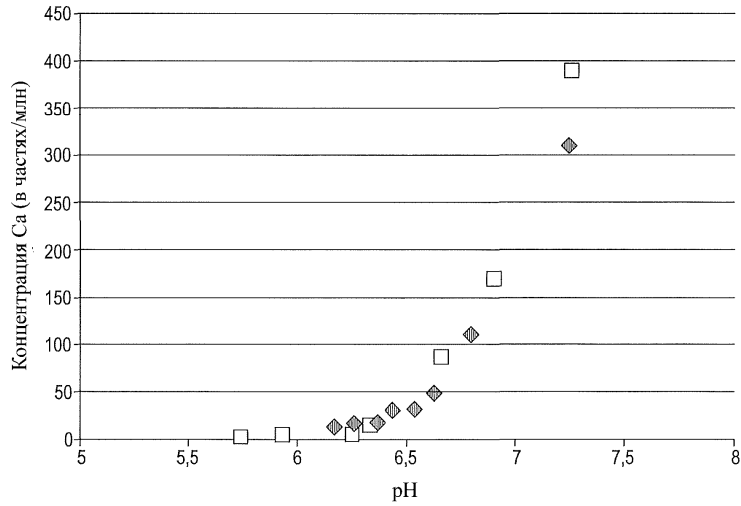


Фиг. 2

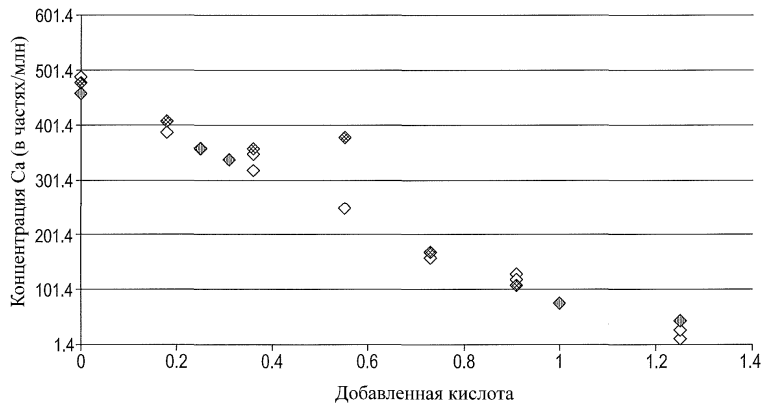


Фиг. 3

Содержание Са как функция рН  
(вода из месторождения Брессей с Са, добавленная к промытой кислотой углеводородной смеси из месторождения Брессей)



Фиг. 4



Фиг. 5

