(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 039915 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.28

(21) Номер заявки
201990053

(22) Дата подачи заявки
2017.06.22

(51) Int. Cl. ***C10G 21/08*** (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01)
C10G 29/02 (2006.01)
C10C 3/02 (2006.01)

(54) ОТДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ СОЛИ И ПОЛИМЕРА

(31) **62/353,287; 15/457,029**
(32) **2016.06.22; 2017.03.13**
(33) **US**
(43) **2019.07.31**
(86) **PCT/US2017/038682**
(87) **WO 2017/223274 2017.12.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭКСТРАКТ ПРОУСЕСС СОЛЮШНЗ, ЭлЭлСи (US)

(72) Изобретатель:
Лупински Эрон, Миллер Брюс Дж., Пэйнтер Пол К. (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) US-A-4270609
US-A1-20100258477
US-A-4250016
US-A1-20080251418
US-A-5968349

(57) Отделение углеводородов от композиции, включающей углеводороды и твердые вещества, такие как нефтеносные пески, побочные продукты нефтеносных песков, асфальтовые композиции и т.д., включает обработку такой композиции смесью, включающей водорастворимую соль. Смесь может необязательно также включать полимерный флокулянт и/или органический разбавитель. Отделенные углеводороды могут иметь высокий выход и низкое содержание твердых мелких фракций.

039915 B1

039915 B1

Перекрестная ссылка на родственную заявку

Эта заявка притязает на приоритет по предварительной заявке на патент США № 62/353287, зарегистрированной 22 июня 2016 г., и заявке на патент США № 15/457029, зарегистрированной 13 марта 2017 г., все содержание которых включено настоящим в данный документ посредством ссылки.

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к отделению и извлечению углеводородов, например битума и нефти, из композиций, включающих такие углеводороды и твердые вещества. Такие углеводородные композиции включают, например, нефтеносные пески, битуминозную пену, смолистые материалы, углеводородсодержащую породу, грунт и т.д.

Уровень техники

Отделение и извлечение нефти и битума из грунта, песка или других форм минерального вещества является затруднительным и дорогостоящим процессом. Например, промышленные процессы, применяемые в настоящее время для извлечения битума из канадских нефтеносных песков, включают грубое измельчение нефтеносной песчаной руды и объединение ее с горячей или теплой водой и химическими добавками, такими как гидроксид натрия (NaOH), чтобы образовать суспензию. Химические добавки наряду с механическим воздействием на перемещение суспензии через трубопровод для перемещения углеводородов способствуют отделению битума от частиц нефтеносного песка. Кондиционированную суспензию затем выпускают в камеры для разделения и битума отделяют от воды посредством аэрации, чтобы образовать пену, содержащую битум, которая может быть отведена с поверхности воды. Такие промышленные процессы требуют большого количества энергии и приводят в результате к образованию значительных количеств отходов и промышленных сточных вод. Потребность в больших количествах воды является одной из причин, вследствие которых экономические запасы США в отношении смолянистых песков (оцениваемые как составляющие 32 миллиардов баррелей нефти) не разрабатываются промышленным образом. Энергия и экологические факторы также являются препятствием для отделения нефти или сланцевой смолы от содержащего их песка, который является результатом обычных буровых работ (например, в случае нефти, покрывающей буровой шлам) или некоторых из новых технологий, применяемых для извлечения тяжелой нефти, таких как гравитационное дренирование при закачке пара (SAGD).

Вследствие экологических факторов, создаваемых теплой водой, применяемой при извлечении, были проведены исследования в отношении извлечения растворителем для нефтеносных песков. Способы извлечения растворителем, однако, склонны производить битум при избыточном количестве мелких фракций, например более чем 1%. Отделенный битум, содержащий избыточное количество мелких фракций, требуют дополнительных стадий обработки, чтобы уменьшить содержание мелких фракций до приемлемого уровня. Кроме того, способы извлечения растворителем требуют, чтобы остаточный растворитель был извлечен из песка, подвергнутого извлечению.

Обработка и удаление песка и грунта, содержащего нефть или битум, является основной проблемой после разливов нефти, либо случайных, как в инцидентах с выбросом нефти из танкера "Эксон Вальдес" или со взрывом нефтяной платформы Deepwater Horizon, или вследствие умышленных военных действий, как в Кувейте. Кроме того, нефтешлам (смесь тяжелой нефти, мелких фракций и воды) образуется в резервуарах для хранения и супертанкерах, и имеет место не только основная проблема, связанная с удалением, но также значительные потери сырой нефти. Было оценено, что 1-3% мировой нефтедобычи теряется в форме шлама и других отходов.

Несколько вариантов обработки может быть применено для песка и горных пород, содержащих нефть, включая сжигание, дистилляцию, промывку детергентами, извлечение при применении органических растворителей или биологическую очистку. Некоторые из этих способов оказались неэкономичными вследствие их потребности в энергии, другие не удаляют полностью нефть из песка, или же применяемые химикаты могут являться неприемлемыми в отношении воздействия на окружающую среду. Ни один из этих способов, как представляется, не является полностью удовлетворительным, однако длительное хранение (например, на полигонах для захоронения отходов) нефтезагрязненного песка является также острой проблемой.

Предпочтительным решением явилось бы извлечение нефти по причине ее экономической ценности, наряду с образованием песка в его чистой форме, так что он может быть применен для восстановления окружающей среды. Это нелегко, поскольку, по меньшей мере, в случае отходов нефть обычно подвергается атмосферным влияниям, теряет большую часть своих летучих компонентов и находится в форме вязкого шлама или смолистых шариков.

Соответственно, имеет место неудовлетворенная потребность в разработке технологии, которая может экономичным образом отделять углеводороды от неорганических твердых веществ, включающих композиции нефтеносных песков и композиции углеводород-твердые вещества при высоких выходах с минимальным содержанием мелких фракций и с улучшенным влиянием на окружающую среду.

Сущность изобретения

Преимуществом изобретения является способ отделения углеводородов от композиций, включающих такие углеводороды, смешанные с твердыми веществами, при высоких выходах, в котором отделен-

ные углеводороды содержат малое количество мелких фракций или минеральных компонентов.

Эти и другие преимущества удовлетворены, по меньшей мере частично, посредством способа отделения углеводородов от композиции, содержащей углеводороды и твердые вещества. Данный способ включает обработку композиции водной смесью, включающей по меньшей мере одну соль, обладающую высокой растворимостью в воде, и необязательно по меньшей мере один полимерный флокулянт и необязательно по меньшей мере один органический разбавитель, чтобы отделить углеводороды от композиции. Выгодным образом, такая смесь для извлечения может отделять углеводороды от композиции при высоких выходах, например, по меньшей мере примерно 80%, таких как по меньшей мере примерно 85% или примерно 90% или выше, углеводородов, включенных в композицию. Отделенные углеводороды могут выгодным образом содержать малое количество мелких фракций и/или минералов, например, менее чем примерно 1 мас.% или не более чем примерно 0,5 мас.% или не более чем примерно 0,1 мас.%.

Варианты осуществления включают одну или несколько из следующих особенностей индивидуальным или комбинированным образом. Например, в некоторых вариантах осуществления композиция может включать значительное количество по массе мелких фракций. В других вариантах осуществления, по меньшей мере одна соль, обладающая высокой растворимостью в воде, является аммониевой солью, такой как хлорид аммония, сульфат аммония или их комбинации. В еще одних вариантах осуществления обработанная композиция может иметь солевой состав с концентрацией хорошо растворимой в воде соли или солей по меньшей мере 0,5 мас.% и/или полимерный состав в композиции с концентрацией одного или нескольких полимерных флокулянтов не менее чем примерно 0,005 мас.%.

Дополнительные преимущества данного изобретения станут ясно очевидными специалистам в данной области техники из последующего подробного описания, где представлен и описан лишь предпочтительный вариант осуществления данного изобретения, всего лишь посредством иллюстрирования лучшего варианта, представляющего выполнение данного изобретения. При реализации данное изобретение предоставляет возможность других и отличных вариантов осуществления, и некоторые его детали допускают модификации в различных очевидных аспектах, все без отклонения от сущности данного изобретения. Соответственно, чертежи и описание предназначены являться иллюстративными по природе и неограничивающими.

Краткое описание чертежей

Ссылки сделаны на прилагаемые чертежи, где элементы, имеющие одни и те же цифровые обозначения, представляют аналогичные элементы на всем протяжении и где

фиг. 1 представляет собой вид флакона, показывающий битум, извлеченный из нефтеносных песков Кентукки посредством разделительной смеси в соответствии с вариантом осуществления изобретения;

фиг. 2 - сравнение инфракрасных спектров исходного образца нефтеносных песков Кентукки по отношению к остаточному минеральному веществу после извлечения;

фиг. 3 - инфракрасные спектры двух пленок битума, отделенного от нефтеносных песков Кентукки посредством разделительной смеси в соответствии с вариантом осуществления данного изобретения;

фиг. 4 - вид флаконов, содержащих нефтеносные пески Кентукки, которые были обработаны различным образом;

фиг. 5 - вид флаконов, содержащих канадские нефтеносные пески, которые были обработаны различным образом.

фиг. 6 - инфракрасные спектры, сравнивающие битум, отделенный от канадских нефтеносных песков, и остаточный песок после извлечения;

фиг. 7 - инфракрасные спектры, сравнивающие образец первоначальных канадских нефтеносных песков и остаточный песок после извлечения;

фиг. 8 - виды флаконов, содержащих образцы (слева) извлеченного минерального вещества и (справа) извлеченного битума из нефтеносных песков Кентукки;

фиг. 9 - инфракрасные спектры, сравнивающие битум, отделенный от нефтеносных песков Кентукки, и остаточное минеральное вещество после извлечения.

Подробное описание изобретения

Изобретение относится к отделению углеводородов от композиций, включающих такие углеводороды, смешанных с неорганическими твердыми веществами или присоединенными к ним. Типично такие углеводородные композиции также включают воду, либо в ее природной форме, либо добавленную во время обработки углеводородных композиций. Неорганические твердые вещества включают, например, горную породу, песок, минеральные вещества, например минералы и минералоподобные материалы, такие как глины, и ил, далее в данном документе называемые как твердые вещества. Углеводородные композиции, которые могут быть отделены в соответствии со способами по данному изобретению, включают нефтеносные пески, битуминозную пену или углеводороды, содержащие побочные продукты извлечения нефтеносных песков, асфальтовые композиции и смолистые материалы и другие природные и неприродные композиции, содержащие асфальт, твердые вещества, загрязненные углеводородами, такие как углеводородсодержащий песок, такой как в Кувейте, углеводородсодержащую породу, грунт, углеводородные отходы, содержащие твердые вещества, такие как нефтешлам и т.д. Углеводороды могут включать сланцевую смолу, сырую нефть, тяжелую нефть или другие углеводородные масла, битум, ас-

фальтены и т.д.

При осуществлении аспекта данного изобретения, способ включает обработку, посредством смешивания, объединения, контактирования и т.д. композиции, содержащей углеводороды и твердые вещества с водной смесью, включающей по меньшей мере одну хорошо растворимую в воде соль, чтобы отделить углеводороды от композиции. Смесь может необязательно также включать по меньшей мере один водорастворимый полимер, например полимерный флокулянт, и/или необязательно включать по меньшей мере один органический разбавитель, чтобы отделять углеводороды от композиции. Такая обработанная композиция может образовывать несколько фаз, включающих углеводородную фазу, водную фазу и фазу агрегированных твердых веществ. Углеводородная фаза может включать органический разбавитель наряду с тем, что водная фаза может включать водные компоненты.

Мы нашли, что отделение текучей среды, включающей воду и одну или несколько солей, один или несколько полимеров и один или несколько органических разбавителей может отделять углеводороды от углеводородных композиций при высоких выходах, например, по меньшей мере примерно 80%, таких как по меньшей мере примерно 85% или примерно 90% или выше углеводородов, включенных в композицию. Все величины процентного содержания, примененные в данном документе, являются массовыми процентами, если не указано иное. Полагают, что хорошо растворимая в воде соль (или соли) в отделяемой текучей среде способствует(ют) извлечению в ряде способов, включая уменьшение связи между углеводородами и поверхностями минеральных веществ. Одна или несколько хорошо растворимых в воде солей способствуют агрегированию твердых веществ в композициях, особенно композициях тонких твердых веществ, для которых может быть затруднено агрегирование. Полагают, что полимер действует совместно с солью (солями), чтобы связывать твердые вещества, особенно их мелкие фракции, и минимизировать образование эмульсии в обработанной композиции. Один или несколько органических разбавителей способствуют отделению углеводородов и уменьшает вязкость вязких углеводородов, отделяемых от композиции, что способствует извлечению углеводородов.

Термины "коагуляция" и "флокуляция" часто применяют взаимозаменяемым образом в литературе. Как использовано в данном документе, однако, коагуляция означает агрегирование частиц, вызванное добавлением солей, в то время как флокуляция означает агрегирование частиц под воздействием флокулирующих полимеров. Агрегирование, вызванное добавлением солей, как полагают, является результатом дестабилизации частиц, суспендированных в текучей среде, посредством изменения или экранирования поверхностного электрического заряда частиц, чтобы уменьшить силы отталкивания между частицами, которые препятствуют агрегированию, в то время как агрегирование, вызванное флокуляцией, как полагают, является результатом полимерного связывания с частицами, посредством чего имеет место связывание частиц одних с другими в виде так называемых хлопьев, вызывающее агрегирование частиц.

Углеводороды, отделенные от обработанной композиции, могут затем быть извлечены из обработанной композиции посредством нескольких процессов, применимых для извлечения углеводородов, отделенных от твердых веществ и водной смеси, например, посредством удаления пены или пенного слоя с поверхности, декантирования, дистилляции, центрифугирования и т.д., при применении таких устройств, как декантаторы, дистилляционные колонны, сепараторы с применением давления, центрифуги, сборный резервуар с нормальным атмосферным давлением, гидроциклоны, осадительные камеры или другие сепараторы и т.д.

Выгодным образом, углеводороды, отделенные от композиции, могут содержать малое количество мелких фракций. Термин "мелкие фракции", как использовано в данном документе, соответствует системе классификации канадских нефтеносных песков и означает твердые частицы с размерами, равными или менее чем 44 микрона (мкм). Песком считаются твердые частицы с размерами более чем 44 мкм. Многие из углеводородных композиций, которые могут быть обработаны в соответствии с данным изобретением, включают значительное количество по массе (>5%) тонких твердых веществ. Например, отложения нефтеносных песков включают приблизительно 10-30 мас.% твердых веществ в качестве мелких фракций. Такие мелкие фракции находятся типично в форме минералов или минералоподобных материалов, и извлеченные углеводороды с высоким содержанием минералов могут быть проблематичными при процессах, включающих последующую очистку или облагораживание извлеченных углеводородов, поскольку минералы препятствуют таким процессам.

В определенных вариантах осуществления способов по данному изобретению композиции, которые имеют значительное количество по массе твердых веществ в качестве мелких фракций (>5%), обрабатывают. Такие композиции могут быть обработаны водной смесью, включающей по меньшей мере одну соль, обладающую высокой растворимостью в воде, по меньшей мере один полимерный флокулянт и по меньшей мере один органический разбавитель, чтобы отделить углеводороды от композиции. Выгодным образом, углеводороды, отделенные от композиции, могут содержать малое количество мелких фракций или иметь низкое содержание минералов, например, менее чем примерно 1 мас.% или не более чем примерно 0,5 мас.% или не более чем примерно 0,1 мас.%. Определение содержания мелких фракций может быть определено посредством определения содержания минеральное вещества в отделенных углеводородах инфракрасной спектроскопией, рентгеновской дифракцией, по содержанию золы или эквивалентным методом.

Соли, которые применимы при осуществлении способов по данному изобретению, включают соли, которые являются хорошо растворимыми в воде. Хорошо растворимая в воде соль, как использовано в данном документе, является солью, которая имеет растворимость в воде более чем 2 г соли на 100 г воды (т.е. растворимость соль/вода 2 г/100 г) при 20°C. Предпочтительно хорошо растворимая в воде соль имеет растворимость в воде по меньшей мере примерно 5 г/100 г при 20°C, например, по меньшей мере примерно 10 г/100 г соль/вода при 20°C.

Кроме того, соли, хорошо растворимые в воде, применяемые в способах по данному изобретению, являются предпочтительно негидролизуемыми. Гидролизуемые соли подвергаются гидролизу при добавлении к воде с образованием гидроксидов металлов, которые осаждаются из раствора. Такие гидролизуемые соли, как полагают, образуют открытые хлопья с ухудшенным содержанием твердых веществ и не могут быть легко повторно использованы для применения с дополнительными углеводородными композициями в непрерывных или полунепрерывных процессах. Кроме того, гидролизуемые соли обычно имеют низкую растворимость в воде и применимы при повышенных температурах, чтобы улучшить достаточную растворимость для агрегирования, которое является энергоемким процессом.

Кроме того, соли, хорошо растворимые в воде, являются предпочтительно неионными жидкостями (т.е. солями, имеющими температуру плавления ниже 100°C). Ионные жидкости могут быть дорогостоящими, и может требоваться уменьшение их до низких уровней на извлеченных твердых веществах, например, песке.

Соли, хорошо растворимые в воде, которые не являются гидролизуемыми и применимы при осуществлении способов по данному изобретению, включают соли, имеющие одновалентный катион, например, щелочно-галоидные соли, такие как хлорид натрия, хлорид калия; также соли с одновалентными катионами, такие как нитрат натрия, нитрат калия, фосфаты натрия и калия, сульфаты натрия и калия, и т.д., применимы при осуществлении способов по данному изобретению. Другие одновалентные катионные соли, применимые при осуществлении способов по данному изобретению, включают аммониевые соли, такие как ацетат аммония ($NH_4C_2H_3O_2$), хлорид аммония (NH_4Cl), бромид аммония (NH_4Br), карбонат аммония ($(NH_4)_2CO_3$), бикарбонат аммония (NH_4HCO_3), нитрат аммония (NH_4NO_3), сульфат аммония ($(NH_4)_2SO_4$), гидросульфат аммония (NH_4HSO_4), дигидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$), гидрофосфат аммония ($(NH_4)_2HPO_4$), фосфат аммония ($(NH_4)_3PO_4$) и т.д.

Аммониевые соли применимы для практического осуществления данного изобретения, поскольку остаточные аммониевые соли, которые остаются на твердых веществах, не являются вредными для флоры и соответственно могут легко делать возможным размещение твердых веществ, например, на полигонах для захоронения отходов. В сущности, многие аммониевые соли применимы в качестве удобрений и являются по сути полезными для флоры, например хлорид аммония, нитрат аммония, сульфат аммония и т.д. Многие из одновалентных сульфатных и фосфатных солей также применимы в качестве удобрений. В определенных вариантах осуществления данного изобретения хорошо растворимая в воде соль или соли, применяемые в способах по данному изобретению, могут предпочтительно являться нетоксичными и полезными для флоры, чтобы способствовать восстановлению окружающей среды и рекультивации рудничных площадок. Такие соли, хорошо растворимые в воде, включают аммониевые соли и/или фосфатные соли.

Соли, хорошо растворимые в воде, которые могут быть применены при осуществлении данного способа, могут также включать соли, имеющие многовалентные катионы. Такие соли включают, например, соли с двухвалентным катионом, такие как соли с катионом кальция и магния, такие как хлорид кальция ($CaCl_2$), бромид кальция ($CaBr_2$), нитрат кальция ($Ca(NO_3)_2$), хлорид магния ($MgCl_2$), бромид магния ($MgBr_2$), нитрат магния ($Mg(NO_3)_2$), сульфат магния ($MgSO_4$); и соли с трехвалентным катионом, такие как соли с катионом алюминия и железа (III), например хлорид алюминия ($AlCl_3$), нитрат алюминия ($Al(NO)_3)_3$), сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3$), хлорид железа (III) ($FeCl_3$), нитрат железа (III) ($Fe(NO_3)_3$), сульфат железа (III) ($Fe_2(SO_4)_3$ и т.д. Однако соли с многовалентным катионом могут увеличивать засорение контейнеров и образование менее связанных уплотненных материалов по сравнению с солями, хорошо растворимыми в воде, имеющими одновалентные катионы. Кроме того, некоторые многовалентные соли, такие как $FeCl_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, являются чрезвычайно коррозионными, и $Fe_2(SO_4)_3$ образуется при окислении пирита и приводит к избытку кислых шахтных вод, что делает такие соли менее предпочтительными для применения в способах по данному изобретению.

Для сравнительно коротких времен процесса концентрация по меньшей мере одной соли, хорошо растворимой в воде, должна предпочтительно составлять по меньшей мере 0,5 мас.% и предпочтительно не менее чем примерно 1 мас.%, например по меньшей мере примерно 2 мас.% и даже по меньшей мере примерно 3, 4, 5, 10 мас.% или выше в водной смеси. Когда композиция, подлежащая обработке, включает значительное количество воды, концентрация хорошо растворимой в воде соли в водной разделительной смеси может быть увеличена, чтобы соответствовать значительному количеству воды в композиции.

Водная смесь, применяемая при отделении углеводородов от композиции, может включать водорастворимый полимерный флокулянт. Применение водорастворимого полимерного флокулянта в способах по данному изобретению может выгодным образом способствовать агрегированию твердых веществ

в обработанной композиции и может также минимизировать образование эмульсий в обработанной композиции. Эмульсии, также называемые как слои смеси диспергированной нефти, воды и твердых частиц, могут образовываться на границе раздела углеводородов и водной фазы в обработанной композиции. Полагают, что слои смеси диспергированной нефти, воды и твердых частиц стабилизированы посредством тонких твердых веществ и определенных углеводородов, таких как асфальтены, в углеводородных композициях. Для таких эмульсий может быть затруднено деэмульгирование, когда они образованы.

Полимеры, которые применимы при осуществлении на практике аспектов данного изобретения, включают полиакриламиды или их сополимеры, такие как неионные полиакриламиды, анионные полиакриламиды (APAM) и катионные полиакриламиды (CPAM), содержащие сомономеры, такие как хлорид акрилоксиэтилтриметиламмония (DAC), хлорид метакрилоксиэтилтриметиламмония (DMC), хлорид диметилдиаллиламмония (DMDAAC) и т.д. Другие водорастворимые полимеры, такие как полиэтиленоксид и его сополимеры, полимеры на основе модифицированного крахмала и другие полиэлектролиты, такие как полиамины и сульфонированные полистиролы, могут быть применены. Полимерные флокулянты могут быть синтезированы в формах с различными молекулярными массами (MW), типами электрического заряда и величинами плотности заряда, чтобы соответствовать конкретным требованиям.

Количество одного или нескольких полимеров, применяемых для обработки углеводородных композиций должно предпочтительно быть достаточным, чтобы флоккулировать твердые вещества в композиции. В некоторых вариантах осуществления по данному изобретению концентрация одного или нескольких полимерных флокулянтов в водной разделительной смеси составляет не менее чем примерно 0,001 мас.%, например не менее чем примерно 0,005 мас.%. Сравнительно малое количество мелких фракций, содержащихся в отделенных углеводородах, может быть получено при концентрациях полимера не менее чем примерно 0,01 мас.%, например не менее чем примерно 0,04 мас.%. Когда композиция, подлежащая обработке, включает значительное количество воды, концентрация полимерного флокулянта в водной разделительной смеси может быть увеличена, чтобы соответствовать значительному количеству воды в композиции.

Способы по данному изобретению могут также включать органический разбавитель, чтобы обрабатывать углеводородную композицию для разбавления углеводородов и способствовать отделению и извлечению углеводородов. Органические разбавители, применимые для способов по данному изобретению, являются растворимыми или легко смешиваемыми с углеводородами, однако являются несмешиваемыми с водой. Органические разбавители, применимые для способов по данному изобретению, способствуют разбавлению углеводородов, отделенных от композиции, чтобы уменьшить их вязкость. Такие органические разбавители включают, например, ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилол, неароматические углеводороды, такие как гексаны, циклогексан, гептаны, смеси углеводородов, такие как лигроин, например легкий или тяжелый лигроин, керосин и парафиновые разбавители и т.д.

Способы по данному изобретению также могут быть осуществлены на практике при сравнительно низких температурах. Например, углеводороды, такие как битум и/или нефть, могут быть отделены от композиции посредством обработки композиции водной смесью, включающей по меньшей мере одну хорошо растворимую в воде соль, по меньшей мере один полимерный флокулянт и органический разбавитель при температуре ниже чем 100°C, например ниже чем 50°C и даже ниже чем 35°C, чтобы отделить углеводороды от композиции. В качестве альтернативы, когда углеводородная композиция включает большое количество углеводородов, например более чем 15 мас.%, и/или если углеводороды имеют высокую вязкость, способы по данному изобретению также могут быть осуществлены на практике при повышенных температурах, чтобы уменьшать вязкость отделяемых углеводородов и способствовать отделению. Температура обработки может быть повышена любыми методами нагревания, включающими нагрев электрическим током, электромагнитный нагрев, нагрев токами сверхвысокой частоты и т.д.

Обработка композиции, включающей углеводороды и твердые вещества, по меньшей мере одной хорошо растворимой в воде солью, по меньшей мере одним полимерным флокулянтом и по меньшей мере одним органическим разбавителем может быть выполнена рядом способов. В определенных вариантах осуществления обработка композиции включает объединение и/или смешивание различных компонентов. Кроме того, водорастворимая соль может быть добавлена непосредственным образом к композиции в качестве неразбавленного порошка или в качестве раствора; полимерный флокулянт может быть добавлен непосредственным образом к композиции в качестве неразбавленного материала или в качестве раствора, и органический разбавитель может быть добавлен к композиции непосредственным образом или посредством его соли и/или полимера или их растворов. Соль и полимер могут быть объединены в одном водном растворе и объединены или смешаны с композицией перед, во время или после объединения или смешивания органического разбавителя.

Однако, как правило, первоначально приготавливают один или несколько растворов, включающих одну или несколько хорошо растворимых в воде солей и один или несколько полимерных флокулянтов с последующим объединением одного или нескольких растворов с композицией. Дополнительно было найдено, что смешивание водного раствора одной или нескольких солей и одного или нескольких полимерных флокулянтов с углеводородной композицией с последующим смешиванием органического раз-

бавителя являлось более эффективным при отделении углеводородов от композиции при определенных операциях.

Способ по данному изобретению делает возможной крупномасштабную обработку углеводородных композиций в непрерывном или полунепрерывном процессе. Например, обработка композиции может включать смешивание или объединение потока композиции с потоком водного раствора, включающего по меньшей мере одну хорошо растворимую в воде соль и по меньшей мере один полимерный флокулянт, и смешивание или объединение данных потоков с потоком органического разбавителя. Объединение потоков отделяет углеводороды от композиции, которые могут быть извлечены. Кроме того, после обработки композиции водный раствор может выгодным образом включать значительное количество одной или нескольких хорошо растворимых в воде солей, и по меньшей мере часть их может быть извлечена и повторно использована для обработки дополнительных углеводородных композиций.

Способы по данному изобретению могут быть реализованы для различных углеводородных композиций. Например, способ по данному изобретению может быть применен для нефтеносных песков, таких как канадские нефтеносные пески. Нефтеносные пески являются отложениями рыхлого песка, включающими битум, твердые вещества и воду. Нефтеносные пески могут быть найдены по всему миру и иногда называются смолянистыми песками или битуминозными песками. Нефтеносные пески в провинции Альберта, Канада, включают, в среднем, примерно 10-15 мас.% битум, примерно 80 мас.% твердых веществ и примерно 5 мас.% воды.

Хотя способ по данному изобретению был описан для обработки углеводородных композиций, которые обычно имеют содержание углеводородов ниже примерно 15%, способ по данному изобретению может также быть применим для смесей, имеющих более высокое содержание углеводородов, таких как смеси, имеющие содержание углеводородов более 15, 20, 30, 40, 50% и выше. Такие композиции могут также необязательно включать значительное количество воды. Например, способ по данному изобретению может быть применен к битуминозной пене, которая обычно содержит более 40% углеводородов по массе, например некоторая битуминозная пена может включать примерно 50-60% битума, 30-40% воды и примерно 10-14% твердых веществ, в основном мелких фракций.

Способ по данному изобретению может также быть применим к смолистым материалам, таким как смолистые материалы от естественных отложений. Например, естественные отложения битумного озера Питч-Лейк (Pitch Lake) являются смесью битума, минералов, воды, разложившейся растительности. Такие материалы могут включать более чем примерно 50% битума, до 30% мелких фракций (в основном в форме глин) и примерно 10% воды в качестве эмульсии в композиции. Эмульгированная природа битума/воды/минералов таких углеводородных композиций делает извлечение битума обычными способами затрудненным.

Выполнение способов по данному изобретению включает обработку углеводородной композиции, включающей значительное количество по массе мелких фракций (>5%). Композиции могут включать, например, нефтеносные пески, канадские нефтеносные пески, битуминозную пену или углеводороды, содержащие побочные продукты извлечения нефтеносных песков, асфальтовые композиции и смолистые материалы и другие природные и неприродные композиции, содержащие асфальт, твердые вещества, загрязненные углеводородами, такие как углеводородсодержащая порода, грунт, углеводородные отходы, содержащие неорганические твердые вещества, такие как нефтешлам и т.д. Такие композиции могут быть обработаны водной смесью, включающей по меньшей мере одну соль, обладающую высокой растворимостью в воде, по меньшей мере один полимерный флокулянт и по меньшей мере один органический разбавитель, чтобы отделить углеводороды от композиции. Выгодным образом, углеводороды, отделенные от композиции, могут содержать малое количество мелких фракций и/или минералов, например, менее чем примерно 1 мас.% или не более чем примерно 0,5 мас.% или не более чем примерно 0,1 мас.%.

Примеры

Приведенные ниже примеры предназначены для дополнительного иллюстрирования определенных предпочтительных вариантов осуществления данного изобретения и не являются ограничивающими по своей сути. Специалисты в данной области техники смогут также установить или будут в состоянии определить, при применении обычного экспериментирования, многочисленные эквиваленты конкретных веществ и процедур, описанных в данном документе.

Обработка нефтеносных песков Кентукки для отделения от них углеводородов.

Для этого эксперимента образец нефтеносных песков из Кентукки, США, просто смешивают с 10%-ным раствором хлорида аммония, который также содержит 0,1% неионного полиакриламида (доступного от Sigma Aldrich или SNF Co., и имеющего молекулярную массу более 4 миллионов). Полимер действует совместно с солевым раствором, чтобы связывать глины и минимизировать образование эмульсии. Тяжелый лигроин (полученный от Sherwin Williams (VM&P лигроин)) также добавляли, чтобы уменьшить вязкость битума и сделать возможным отделение при комнатной температуре. Образец перемешивали при применении лабораторной магнитной мешалки в течение 5 мин и выдерживали в течение менее 1 мин. Соотношение по массе нефтеносных песков, солевого раствора и лигроина составляло 1:1:1 соответственно в этом иллюстративном примере, чтобы сделать возможной ясную визуализацию процесса. Другие соотношения могут быть применены в зависимости от природы извлекаемых твердых частиц и

требований отделения.

Фиг. 1 представляет собой вид флакона, показывающий извлечение битум из нефтеносных песков посредством смеси для обработки. После выдерживания в течение нескольких минут можно наблюдать ясное разделение на три фазы. На дне флакона находится песок, подвергнутый извлечению. Между песком и битумом (нефтью), разбавленным лигроином, находится слой солевого раствора. Этот слой выглядит оптически прозрачным. В обычных процессах на водной основе для подвергания нефтеносных песков экстрагированию, водный слой является обычно мутным вследствие наличия мелких фракций и ультратонких, в основном глинистых, частиц. Мелкие фракции и ультратонкие частицы имеют поверхностный заряд, который значительно затрудняет агрегирование и осаждение этих частиц. Полагают, что солевой раствор экранирует эти отталкивающие заряды, способствуя агрегированию. Полимер улучшает агрегирование и осаждение посредством объединения мелких фракций и грубых частиц, которые затем становятся частью нижнего слоя остаточных песков.

В этом примере одностадийного извлечения примерно 87% битума было удалено из нефтеносных песков. Количество удаленного битума проиллюстрировано посредством инфракрасного спектра первоначальных нефтеносных песков, показанного на фиг. 2, где он сравнивается со спектром песка, подвергнутого извлечению. В этом аналитическом метод, инфракрасное излучение поглощается (или рассеивается) при определенных частотах (обычно представляемых как волновые числа, $см^{-1}$), соответствующих типам присутствующих химических групп. Высота пиков поглощения пропорциональна количеству этих присутствующих групп. Спектр нефтеносных песков является таким образом смесью полос от нефтяных углеводородов и полос от минералов, как показано в верхней кривой на фиг. 2. Минералы абсорбируют гораздо более интенсивно в инфракрасной области, чем простые углеводороды и полосы, обусловленные кремнеземом и глинами, доминируют в спектре при волновых числах, ($см^{-1}$) менее чем 2300 $см^{-1}$. Единственные полосы, обусловленные углеводородами, которые можно видеть, находятся между 2800 и 3000 $см^{-1}$, поскольку это является областью, в которой отсутствуют минеральные полосы.

При применении растворителей с неразветвленной цепью для извлечения мы определили, что содержание нефтяных углеводородов в этом конкретном образце составляло лишь примерно 8%, поскольку он был взят на краю кучи отходов, которая была сохранена под открытым небом в течение ряда лет. Все фракции легких нефтяных углеводородов были испарены, оставляя более тяжелые фракции с избыточным содержанием асфальтенов, которые могут быть проблематичными в отношении отделения, особенно при применении неароматического разбавителя, такого как лигроин, применяемый в этом эксперименте. Тем не менее, спектр песка, подвергнутого извлечению, показал лишь очень слабое поглощение углеводородов (нижняя кривая на фиг. 2). Посредством нормирования интенсивности углеводородной полосы вблизи 2920 $см^{-1}$ по отношению к интенсивности минеральной полосы вблизи 1900 $см^{-1}$, мы оценили, что 87% углеводородов было извлечено. Более высокая величина может быть получена при применении более подходящего разбавителя или растворителя для тяжелой нефти (например, ксилола), посредством извлечения при более высоких температурах или посредством выполнения двух последовательных извлечений с применением лигроина.

Спектры извлеченного битума (после удаления лигроина) показаны на фиг. 3. При обращении снова к фиг. 2 наиболее интенсивные минеральные полосы находятся на правом конце графика, вблизи 500 $см^{-1}$. Они фактически отличаются от масштаба на фиг. 2. В спектрах двух отлитых пленок битума, любые полосы в этой области находятся по существу на уровне шума графика, показывая, что были получены битумы с содержанием минеральных компонентов значительно ниже 1%.

Сравнительные обработки нефтеносных песков Кентукки.

Для этого эксперимента образцы нефтеносных песков из Кентукки, США, обрабатывали лигроином и либо водой без соли ("чистой водой") или водным раствором хорошо растворимой соли (хлорида аммония или хлорида натрия), содержащим водорастворимый полимер. Две концентрации растворов хлорида аммония и хлорида натрия (10 и 25%), содержащих 0,1% полимера (полиакриламида (PAM)) применяли для обработки образцов. Как показано на фиг. 4, хорошие результаты отделения были получены при всех солевых растворах, однако при применении чистой воды наблюдалась мутная суспензия, и имелся значительный слой смеси диспергированной нефти, воды и твердых частиц между углеводородной фазой наверху и слоем воды внизу (средним слоем выше минералов). Кроме того, фаза нефтяных углеводородов во флаконе с чистой водой проявляла включение захваченных минералов, вероятно мелких фракций.

Обработка канадских нефтеносных песков для отделения от них углеводородов.

При разработке крупномасштабного процесса затраты на материалы (главным образом соль и полимер) должны быть минимизированы. Кроме того, высокие концентрации солей могут приводить к проблемам, связанным с коррозией. Поэтому был проведен ряд экспериментов, направленных на минимизирование применения соли и полимера. Результаты показаны на фиг. 5. Канадские нефтеносные пески (полученные от Alberta Innovates, провинция Альберта, Канада), которые включали примерно 11% битума, применяли для этих экспериментов. Канадские нефтеносные пески смешивали с различными водными растворами и лигроином при соотношении 1:1:1 по массе. Это соотношение предоставляет возможность ясной визуализации процесса отделения, однако на практике могут быть применены другие

соотношения. В этих экспериментах, водные растворы сульфата аммония, содержащие 1% сульфата аммония по массе, были применены совместно с различными концентрациями полимера (полиакриламида (PAM)). Компоненты смешивали и разделяли под действием силы тяжести.

Один лишь 1%-ный солевой раствор применяли в крайнем левом флаконе (COS-1), наряду с тем, что в следующем флаконе применяли лишь водный раствор PAM (0,1 мас.%) (COS-2), в качестве контроля. Чистое разделение компонентов на три слоя, песок, подвергнутый извлечению, в нижней части, водный раствор в средней части и битум, разбавленные растворителем, в верхней части не получали посредством одного лишь 1%-ного солевого раствора (COS-1). Имелся значительный слой смеси диспергированной нефти, воды и твердых частиц между жидкими фазами, и солевой раствор (средний слой) был немного мутным вследствие наличия некоторых суспендированных частиц. Слой смеси диспергированной нефти, воды и твердых частиц является эмульсией, содержащей битум, разбавленный растворителем, водный раствор и мелкие фракции, в основном глины. Второй контрольный флакон, в котором применяли водный раствор одного лишь полимера (0,1%) (COS-2), предоставлял еще худшие результаты, с очень мутным средним слоем и также значительный слой смеси диспергированной нефти, воды и твердых частиц.

Оставшиеся три флакона показывают результаты применения 1%-ного раствора соли сульфата аммония с 0,1% PAM, 0,05% PAM и 0,01% PAM, слева направо (COS-3, COS-4, COS-5, соответственно). При 0,1% PAM средний слой является еще слегка мутным, однако слой смеси диспергированной нефти, воды и твердых частиц является значительно уменьшенным. Флаконы, содержащие 0,05% PAM и 0,01% PAM (COS-4 и COS-5) имели прозрачный средний слой и лишь небольшой слой смеси диспергированной нефти, воды и твердых частиц, который было трудно отделить и измерить с какой-либо точностью. Инфракрасные спектры извлеченных образцов показали, что лучшие результаты были получены при применении 1%-ного раствора соли и 0,01%-ного раствора полимера. Количество остаточных углеводородов на песке было минимизировано, наряду с тем, что извлеченный битум не содержал обнаруживаемых минералов.

Инфракрасные спектры извлеченных битума и остаточного песка сравнены на фиг. 6. Наиболее ярко выраженные углеводородные и минеральные полосы отмечены на фигуре. Можно видеть, что любые минеральные полосы в извлеченном битуме находятся ниже предела обнаружения измерительного прибора (ниже примерно 0,1 мас.%). Имеется небольшое количество остаточных углеводородов на песке, по сравнению с тем, которое наблюдалось для образца нефтеносных песков Кентукки.

В этом примере одностадийного извлечения примерно 87% битума было удалено из канадских нефтеносных песков. Это проиллюстрировано посредством инфракрасного спектра первоначальных нефтеносных песков, показанного на фиг. 7 (верхняя кривая), где он сравнивается со спектром песка, подвергнутого извлечению, (нижняя кривая). Больше углеводородов может быть получено при применении более подходящего разбавителя или растворителя для тяжелой нефти (например, ксилола), посредством извлечения при более высоких температурах или посредством выполнения двух или более последовательных извлечений с применением разбавителя или растворителя для углеводородов.

Крупномасштабная обработка нефтеносных песков Кентукки для отделения углеводородов.

Крупномасштабное извлечение битума из нефтеносных песков Кентукки было успешно выполнено при применении раствора соли с полимером в опытной установке. Раствор хорошо растворимой соли (сульфата аммония) и полимера (полиакриламида) первоначально приготавливали. Концентрация сульфата аммония в растворе составляла 10%, и концентрация полиакриламида в растворе составляла 0,1 мас.%. Примерно 100 фунтов (45,4 кг) или 150 фунтов (68 кг) нефтеносных песков Кентукки обрабатывали данным раствором. Нефтеносные пески обрабатывали посредством смешивания нефтеносных песков с раствором сульфата аммония/полиакриламида с последующим добавлением лигроина при дополнительном перемешивании. Соотношение нефтеносных песков, раствора соли/полимера и лигроина составляло 1:1:0,5 по массе.

В испытаниях с применением флаконов, двойное извлечение было применено, чтобы более чем 90% битума. Небольшая опытная установка предоставляла до некоторой степени более высокие результаты, отчасти, поскольку были применены центрифуги большего размера, прикладывающие более высокие центробежные силы. Опытная установка включала сосуд для смешивания, декантирующую центрифугу и тарельчатую центрифугу для отделения. Нефтеносные пески смешивали в течение примерно 10 мин с раствором соли/полимера и лигроином, затем закачивали в декантирующую центрифугу, где массу твердых веществ отделяли от жидкостей. Жидкости, содержащие небольшое количество каменной мелочи, затем закачивали в тарельчатую центрифугу для отделения, где несмешиваемый раствор соли/полимера (плюс мелкие фракции) отделяли от смеси углеводороды/лигроин битума. Во время отделения первоначально смешанный продукт получали в первые минуты операции, однако быстро достигали равновесия в отделении и достигали высокого отделения.

Изображение флаконов, содержащих извлеченные минералы, показано на фиг. 8. Визуально, извлеченные минералы (в основном песок и глины) выглядят чистыми, и извлеченный битум выглядит свободным от минералов и эмульгированной воды. Это было подтверждено инфракрасной спектроскопией. Спектры остаточных минералов и битума, представленные на фиг. 9, показывают, что углеводородные

полосы (вблизи 2900 $см^{-1}$) находились на уровне шума базовой линии в спектре извлеченного минерального вещества. Аналогичным образом, минеральные полосы в спектре извлеченного битума ниже предела обнаружения. Наиболее интенсивные минеральные полосы находятся в интервале 600 $см^{-1}$-400 $см^{-1}$ и в этом случае также на уровне шума базовой линии. Можно видеть, что любые минеральные полосы в извлеченном битуме находятся ниже предела обнаружения измерительного прибора (ниже примерно 0,1 мас.%).

Лишь предпочтительный вариант осуществления изобретения и примеры его эксплуатационной гибкости показаны и описаны в данном изобретении. Следует понимать, что данное изобретение допускает применение в различных других комбинациях и окружающих средах и допускает изменения или модификации в пределах объема идеи данного изобретения, как представлено в данном документе. Соответственно, например, специалисты в данной области техники смогут также установить или будут в состоянии определить при применении обычного экспериментирования многочисленные эквиваленты конкретных веществ, процедур и устройств, описанных в данном документе. Такие эквиваленты рассматриваются как находящиеся в пределах объема данного изобретения и охваченные приведенной ниже формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отделения углеводородов от композиции, содержащей углеводороды и твердые вещества, при этом данный способ включает обработку композиции водной смесью, включающей по меньшей мере одну хорошо растворимую в воде соль, по меньшей мере один полимерный флокулянт и по меньшей мере один органический разбавитель, чтобы отделить углеводороды от композиции, при этом указанная по меньшей мере одна хорошо растворимая в воде соль содержит щелочно-галоидную соль и концентрация указанной щелочно-галоидной соли в водной смеси составляет не менее чем 1 мас.%, и при этом указанный по меньшей мере один полимерный флокулянт содержит полиакриламид или его сополимер.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий извлечение отделенных углеводородов из водной смеси.

3. Способ по п.1, где композиция является нефтеносными песками, битуминозной пеной, углеводородами, содержащими побочные продукты обработки нефтеносных песков, асфальтовыми композициями, смолистыми материалами, твердыми веществами, загрязненными углеводородами или углеводородными отходами.

4. Способ по любому одному из пп.1-3, где композиция включает значительное количество по массе мелких фракций и отделенные углеводороды, полученные непосредственно после отделения композиции от водной смеси, содержат менее чем 1 мас.% мелких фракций.

5. Способ по любому одному из пп.1-3, включающий дополнительную обработку композиции разбавителем, выбранным из неароматических углеводородов.

6. Способ по любому одному из пп.1-3, где по меньшей мере одна хорошо растворимая в воде соль содержит хлорид натрия.

7. Способ по любому одному из пп.1-3, где концентрация по меньшей мере одной хорошо растворимой в воде соли в указанной водной смеси составляет по меньшей мере 2 мас.%.

8. Способ по любому одному из пп.1-3, где по меньшей мере один полимерный флокулянт содержит неионный полиакриламид.

9. Способ по п.8, где обработанная композиция имеет полимерный состав с концентрацией по меньшей мере одного полимерного флокулянта не менее чем примерно 0,005 мас.%.

10. Способ по любому одному из пп.1-3, где обработка композиции включает объединение композиции с водным раствором, включающим по меньшей мере одну хорошо растворимую в воде соль и по меньшей мере один полимерный флокулянт, и смешивание данной комбинации с органическим разбавителем.

11. Способ по любому одному из пп.1-3, включающий извлечение отделенных углеводородов посредством одной или нескольких операций, выбранных из декантирования, фильтрования, вакуумирования, дистилляции углеводородов, отделенных от композиции.

12. Способ по любому одному из пп.1-3, где по меньшей мере 80% углеводородов отделяют от композиции.

13. Способ по любому одному из пп.1-3, где композицию обрабатывают при температуре ниже чем 50°C, чтобы отделять углеводороды от композиции.

14. Способ отделения углеводородов от композиции, содержащей углеводороды и твердые вещества, данный способ включает обработку композиции нефтеносных песков, битуминозной пены, углеводородов, содержащих побочные продукты обработки нефтеносных песков, и/или углеводородсодержащего песка водной смесью, включающей по меньшей мере одну хорошо растворимую в воде соль, по меньшей мере один полимерный флокулянт и органический разбавитель, чтобы отделить углеводороды от композиции; и извлечение отделенных углеводородов, при этом указанная по меньшей мере одна хорошо растворимая в воде соль содержит щелочно-галоидную соль, и концентрация этой щелочно-галоидной соли

в указанной водной смеси составляет не менее чем примерно 1 мас.%, и при этом указанный по меньшей мере один полимерный флокулянт содержит полиакриламид или его сополимер.

15. Способ по п.14, дополнительно включающий извлечение и повторное использование по меньшей мере части указанной щелочно-галоидной соли для обработки дополнительных композиций, содержащих углеводороды и твердые вещества.

16. Способ по любому одному из пп.14, 15, где водная смесь отделяет по меньшей мере 85% углеводородов от композиции.

17. Способ по любому одному из пп.14, 15, где щелочно-галоидная соль представляет собой хлорид натрия.

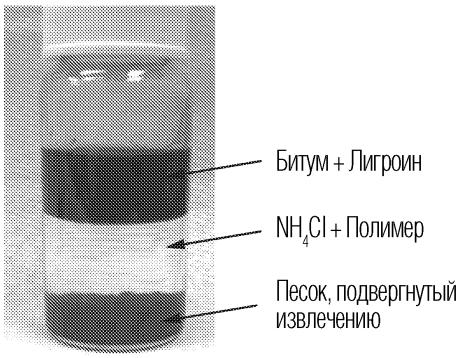
18. Способ по п.17, где указанная смесь имеет концентрацию щелочно-галоидной соли по меньшей мере 2 мас.%.

19. Способ по любому одному из пп.14, 15, где органический разбавитель выбирают из неароматических углеводородов.

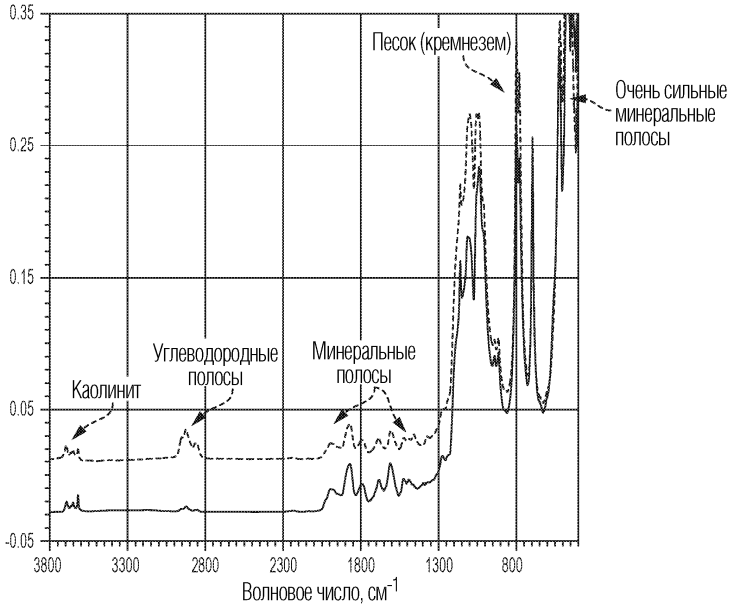
20. Способ по любому одному из пп.14, 15, где отделение углеводородов от композиции включает обработку указанной композиции указанной смесью при температуре ниже чем 100°C.

21. Способ по любому одному из пп.14, 15, где извлечение углеводородов включает удаление пены или пенного слоя с поверхности, декантирование и/или дистилляцию по меньшей мере части углеводородов из водной смеси или центрифугирование и/или фильтрование композиции после контактирования со смесью.

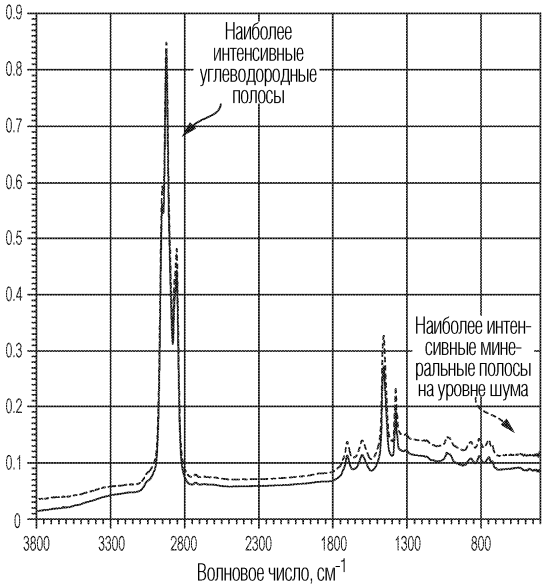
22. Способ по любому одному из пп.14, 15, где смесь имеет концентрацию щелочно-галоидной соли по меньшей мере 2 мас.%.



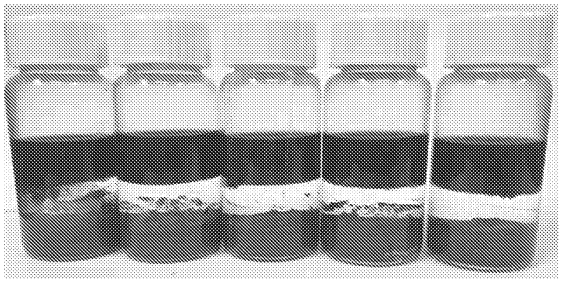
Фиг. 1



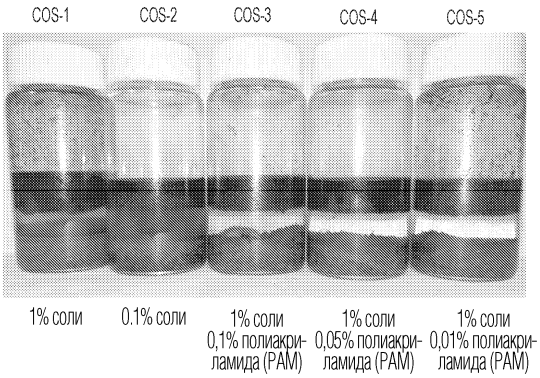
Фиг. 2



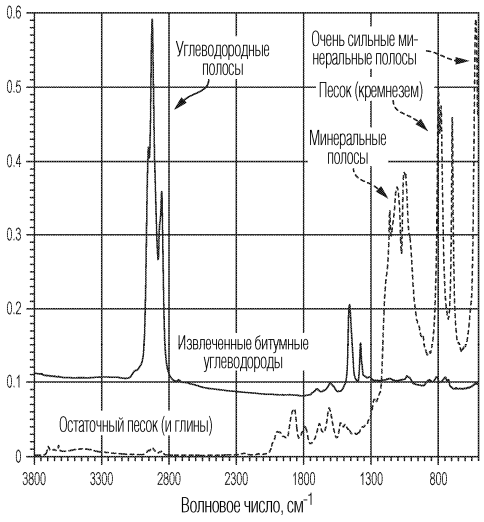
Фиг. 3



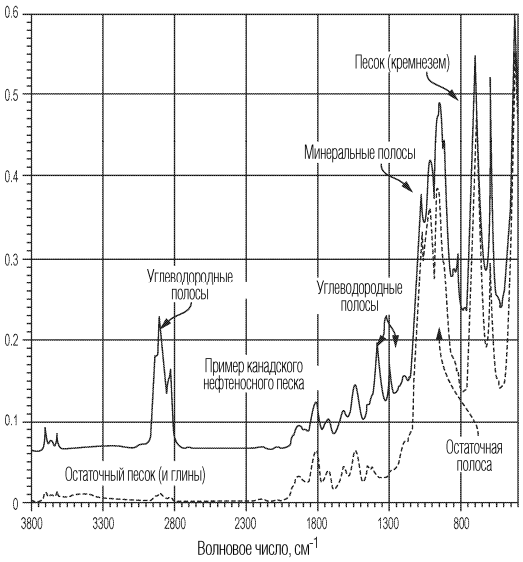
Фиг. 4



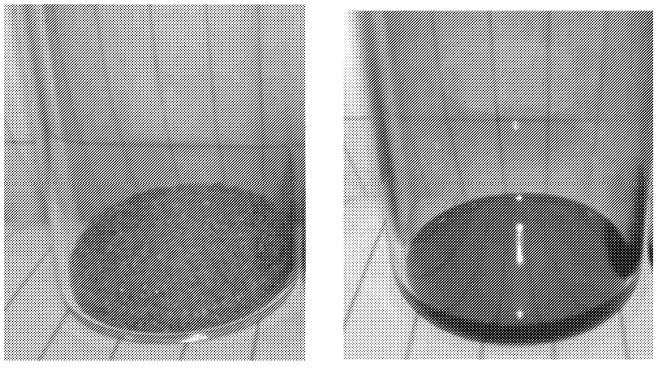
Фиг. 5



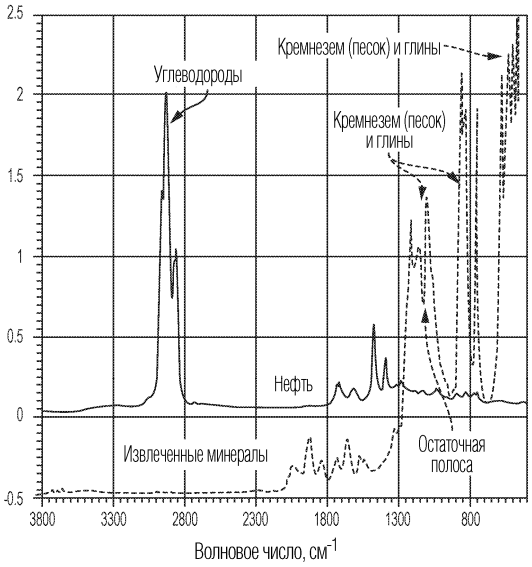
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8


2.5
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
3800
3300
2800
2300
1800
1300
800
Углеводороды
Кремнезем (песок) и глины
Кремнезем (песок) и глины
Нефть
Извлеченные минералы
Остаточная полоса
Волновое число, см-1

Фиг. 9