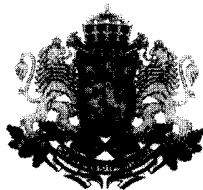


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 99351A

(51) C10G 33/04

B01D 17/04

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 99351 (22) Заявено на 16.01.1995 (24) Начало на действие на патента от:			(71) Заявител(и): "ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС" АД, . , 8104 БУРГАС, . (BG); (72) Изобретател(и): ПРЕМЯНОВА, ЙОРДАНКА Х. . , БУРГАС (BG); ХРИСТОВ, ГЕОРГИ Ц. . , БУРГАС (BG); КОВАЧЕВА, КЕРКА И. . , БУРГАС (BG); СТОЯНОВА, СИЙКА А. . , БУРГАС (BG); ИВАНОВ, ГЕОРГИ А. . , БУРГАС (BG); ИВАНОВ, АТАНАС С. . , БУРГАС (BG); ЦИНЦАРСКА, ЛИЛИЯ Н. . , БУРГАС (BG); КАЛОЯНОВ, ПЕТКО Р. . , БУРГАС (BG); (74) Представител по индустриална собственост: (86) № на РСТ заявка: (87) № и дата на РСТ публикация:
Приоритетни данни			
(31)	(32)	(33)	
(41) Публикувана заявка в бюлетин № 7 31.07.1996 (45) Отпечатано на (46) Публикувано в бюлетин № на (56) Информационни източници:			
(62) Разделена заявка от рег. №			

(54) ДЕЕМУЛГАТОР ЗА ОБЕЗВОДНЯВАНЕ И ОБЕЗСОЛЯВАНЕ НА НЕФТ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

(57) Деемулгаторът (ДОАЕ-20) представлява оксиетилирани амидоестери на растителни мастни киселини (РМК) и моноетаноламин (МЕА) с обща формула $N(CH_2CH_2O)_n - N - CH_2CH_2OOCR$ в която R означава алкилен радикал с C14-22 и n е броят на оксиетиленовите звена, който е от 15 до 20. Деемулгаторът се получава от РМК, МЕА и етиленов окис (ЕО) в два стадия. Първо се получават амидоестери на РМК и МЕА, след което се оксиетилират получените в първия стадий на процеса амидоестери в присъствие на катализатор с алкални свойства - калиева или натриева основа. Деемулгаторът включва следните компоненти в %: фракция РМК C14-22 от 10,5 до 17,6; МЕА 0,9-1,5; ЕО от 18,6 до 30,9 и разтворител (толуол или бензол или ксилоли (o,p), или смес от диетиленгликол и етилов алкохол) от 50,0 до 70,0. При концентрация 10 ppm в нефт със съдържание на соли 82,6 mg/dm³ с деемулгатора се постига обезводняване 100% и обезсоляване 93%, с което се създава възможност за използването му при обработка на нефт с високо съдържание на соли.

2 претенции, 0

BG 99351A

15.01.95

Йорданка Христова Премянова
Георги Цанев Христов
Керка Иванова Ковачева
Сияка Ангелова Стоянова
Георги Алексиев Иванов
Атанас Стоянов Иванов
Дилия Николова Цинцарска
Петко Райков Калоянов

ДЕЕМУЛГАТОР ЗА ОБЕЗВОДНЯВАНЕ И ОБЕЗСОЛЯВАНЕ НА НЕФТ

Изобретението се отнася до деемулгатор от нейногенен тип за обезводняване и обезсоляване на нефт.

ПРЕДШЕСТВУВАЩО СЪСТОЯНИЕ НА ТЕХНИКАТА

Известни са нейногенен тип деемулгатори за обезводняване и обезсоляване на нефт, които представляват оксиетилирани амиди (ди-, три- или висши амиди) на мастни киселини като например: етокситриамид - РЕ - 20 /1/, етоксидиамид - 55 /2/ и *Prochinor* 2558 - етоксиларани висши амиди на мастни киселини /3/.

За синтезирането на посочените по-горе деемулгатори са използвани различни амини: алкилентриамини /1/, алкилендиамини /2/ или полиамини /3/.

Деемулгаторът *Prochinor* 2558 е получен при оксиетилиране на висши амиди на синтетични мастни киселини, като броят на оксиетиленовите звена е от 8 до 10. Търговският продукт е разтвор в ароматен разтворител, който съдържа 45 % активна маса /3/.

Деемулгаторът етоксидиамид - 55 /2/ е получен при оксиетилиране на алкилендиамиди на синтетични мастни киселини, като в качеството на изходни амини са използвани етилен - или хексаметилендиамини или съдържащи ги отпадъци, например кубовия остатък от производството на карбамол. Той се отличава с брой на оксиетиленовите звена от 19 до 30. Търговският продукт представлява разтвор на синтезирания продукт в изопропилов алкохол със съдържание на активна маса 60 ± 70 % /2/.

Деемулгаторът РЕ - 20 /1/ представлява оксиетилирани диетилентриамиди - синтезирани от растителни мастни киселини и диетилентриамин. Броят на оксиетиленовите звена е от 15 до 25. Тър-

говският продукт представлява разтвор в ароматен разтворител (толуол, метилетерол, метанол, н-бутанол, 2-етилхексанол), съдържащ активна маса 50 % /1/.

Деемулгаторът РДЕ-20 се характеризира със следния състав:

- фракция от растителни мастни киселини	
C ₁₄ - C ₂₂	16,4 + 26,2 %
- диетилентриамин	1,8 + 2,8 %
- етиленов окис	32,0 + 51,0 %
- толуол или метилетанол, или метанол или н-бутанол или 2-етилхексанол	20,0 + 50,0 %

и с физико-химични показатели, отразени в таблица 1.

Таблица 1
Физико-химични показатели на деемулгатор
РДЕ-20 и на активната маса (а. М)

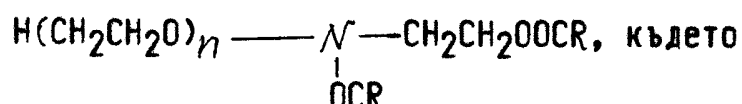
Показатели	100 % а, М	РДЕ-20 с 20% толуол
1. Относителна плътност при 20°C	1,06	1,0
2. Вискозитет при 50°C, cSt	63,0	60,0
3. Молекулна маса	800	-
4. Температура на застиване, °C плюс	8	минус 6
5. Аминно число, %	0,6	0,5
6. Съдържание на вода, %	отс.	отс.
7. Повърхностно напрежение на 1 %-ен разтвор - воден, MN/m	39,1	-
8. РН на 10 %-ен воден разтвор	10,9	-
9. Йодно число, g I ₂ / 100g	42,6	-

Недостатък на описаните по-горе деемулгатори е, че не осигуряват достатъчно висока степен на обезсоляване и обезводняване на нефта.

ТЕХНИЧЕСКА СЪЩНОСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Целта на изобретението е създаването на ефективен и достъпен деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт.

Същността на изобретението се изразява в това, че в качеството на деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт се използват оксиетилирани амидоестери на растителни мастни киселини (РМК) и моноетаноламин (МЕА) с обща формула:



R - алкилен радикал с брой на въглеродните атоми от 14 до 22

n - брой на оксиетиленовите звена

n - равно на 15 ÷ 20

и следния състав:

- фракция от растителни мастни киселини	
C ₁₄ ÷ C ₂₂	10,5 ÷ 17,6 %
- моноетаноламин	0,9 ÷ 1,5 %
- етиленов окис	18,6 ÷ 30,9 %
- разтворител	50,0 ÷ 70,0 %

Исходните суровини за получаване на предлагания деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт са:

- растителни мастни киселини с брой на въглеродните атоми от 14 до 22, които са продукт, получен при разлагане на "Соапдок" (утайките, които отпадат след алкална обработка на слънчогледови или соеви масла) с минерална киселина, наричани още "свободни мастни киселини".

- моноетаноламин (МЕА)

- етиленов окис (ЕО)

Предлаганият деемулгатор се получава в два стадия:

1 - получаване на амидоестери на растителните мастни киселини при температура 135 ÷ 165°C в продължение на 2 ÷ 4 часа при атмосферно налягане и под вакуум до степен на превръщане на РМК в съответните им амидоестери не по-ниска от 99,0 %.

2 - оксиетилиране на амидоестерите на РМК в присъствие на катализатор с алкални свойства - натриева или калиева основа (0,2 ÷ 1 % спрямо амидоестерите на РМК), при налягане 0,2 ÷ 0,5 МПа,

температура $135 \pm 175^\circ\text{C}$ и времетраене на процеса 4 – 6 часа.

Предимствата на предлагания деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт съгласно изобретението са:

– по-висока степен на обезводняване и обезсоляване на нефта в резултат на което се подобрява качеството на получаваните нефтопродукти и се намалява корозията в нефтопреработващите инсталации.

– използване на моноетаноламин в качеството на аминна суровина, с което се разширява обхвата на суровинните източници за получаване на деемулгатори.

Лабораторният тест за оценка на деемулгиращата активност на деемулгаторите е проведен по методика за термостатично обезводняване и обезсоляване на нефт, при следните условия: температура 90°C , промивна вода 7 % об., концентрация на деемулгатора от 5 до 15 ppm, време $5 \pm 180 \text{ min}$.

ПРИМЕРИ ЗА ИЗПЪЛНЕНИЕ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Пример 1. Деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт със следния състав:

фракция РМК с $\text{C}_{14} - \text{C}_{22}$	-	17,6 %
моноетаноламин	-	1,5 %
етиленов окис	-	30,9 %
разтворител толуол	-	50,0 %

се получава в реактор с периодично действие, снабден с бъркалка, в който след проверка за херметичност се зареждат РМК с брой на въглеродните атоми от 14 до 22 в количество 0,176 кг (като съдържанието на мастни киселини, изчислени като олеинова киселина трябва да бъде не по-ниско от 70 %) и МЕА в количество 0,0150 кг.

Сместта в реактора се подгръва в индиректна водна пара при непрекъснато разбъркване до температура 135°C , при която започва процесът на кондензация и естерификация на РМК и МЕА, който протича при атмосферно налягане, температура $135 \pm 165^\circ\text{C}$, в продължение на 2 ± 4 часа. Процесът завършва с вакуумиране при остатъчно налягане $0,015 \pm 0,035 \text{ MPa}$ до степен на превръщане не по-ниска от 99,0 % (аминното число на получените амидоестери е под 1 %).

Получените амидоестери са доказани с ИЧ-спектроскопия и се характеризират със следните по-важни физико-химични показатели:

– относителна плътност при 20°C – $0,940 \pm 0,970$

18.01.95

- 5 -

- вискозитет при 50°C, *cSt* - 55 + 62
- молекулна маса - 550 + 650
- аминно число, % не по-високо от 1

След охлаждане на реакционната маса до температура 100°C в реактора се дозира катализатор калиева основа (0,5+1 %) спрямо амидоестерите и се провежда повторно вакуумиране в продължение на 1/2 часа с цел отстраняване на влагата, внесена с катализатора. Следва загряване на реакционната маса и при достигане на температура 120°C в реактора започва дозирано подаване на етиленов окис - 20 мола спрямо амидоестерите при непрекъснато разбъркване. Оксиетилирането протича при температура 135 + 175°C и налягане 0,2 + 0,5 МПа в продължение на 4 + 6 часа. Реакторът се охлажда до 40 + 50°C и полученият продукт се разтваря с 0,500 кг разтворител толуол.

В таблица 2 са представени физико-химичните показатели на получената активна маса и на деемулгатора (ДОАЕ-20), който представлява разтвор в толуол със съдържание на активната маса 50 %.

Таблица 2

Физико-химични показатели на деемулгатор ДОАЕ-20
и на активната маса (а.м.)

№	Показатели	100 % а.м.	ДОАЕ-20 с 50% толуол
1.	Относителна плътност при 20°C	1,050	0,948
2.	Вискозитет при 50°C, <i>cSt</i>	65	24,4
3.	Молекулна маса	900	-
4.	Температура на застиване, °C	плюс 14	минус 9
5.	Аминно число, %	0,5	0,3
6.	Съдържание на вода, %	отс.	отс.
7.	Повърхностно напрежение на 1%-ен воден разтвор, <i>МN/m</i>	40,0	-
8.	РН на 10%-ен воден разтвор	11	-
9.	Йодно число $g\ Y_2 / 100\ g$	36,8	-

Пример 2. Деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт, получен както в Пример 1, със следния състав:

РМК	-	10,5 %
МЕА	-	0,9 %

ЕО - 18,6 %
 разтворител толуол - 70,0 %

Пример 3. Деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт, получен както в Пример 1, със състав:

РМК - 17,6 %
 МЕА - 1,5 %
 ЕОХ - 30,9 %

разтворител - (бензол или ксилоли (о,р), или смес от диетиленгликол и етилов алкохол, взети в съотношение 1 : 1) - 50%

Пример 4. Изследвана е деемулгиращата активност на разтвори на предлагания деемулгатор ДОАЕ-20, получен съгласно примери 1 и 3 при обезводняване и обезсоляване на нефт тип "руска експортна смес" с изходно съдържание на соли $82,6 \text{ mg/dm}^3$. Резултатите са отразени в Таблица 3.

Пример 5. На получения съгласно Пример 1 деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт е изследвана в лабораторни условия деемулгиращата активност върху нефт, както в Пример 4 и сравнена с тази на деемулгатор РДЕ - 20, който е съпоставим с деемулгаторите *Prockinor* и *Dissolvan 111*.

В Таблица 4 са отразени резултатите от сравнителните изпитания на деемулгаторите ДОАЕ - 20 и РДЕ - 20.

От изложените резултати в Таблица 4 следва, че при концентрация 5 ppm на ДОАЕ - 20 в нефта, степента на обезводняване е 92,8 %, която е със 7,1 % по-висока от тази на деемулгатор РДЕ - 20 при същата концентрация. Степента на обезсоляване постигната с деемулгатор ДОАЕ-20 при концентрация 5 ppm е 88,3 % и е с 5,3 % по-висока от тази на РДЕ-20 при същите условия.

При концентрация 10 ppm, степента на обезводняване на нефта с деемулгатор ДОАЕ-20 е 100 %, а с деемулгатор РДЕ-20 е 92,8 %, т.е. със 7,2 % по-ниска от тази на ДОАЕ-20.

При сравняване на степените на обезсоляване при концентрация 10 ppm се вижда, че с деемулгатор ДОАЕ-20 се постига - 93,0 %, а с РДЕ-20 - 89,2 % степен на обезсоляване т.е. 3,8 % по-ниска.

Въз основа на направеното сравнение следва, че предлагания деемулгатор със състав съгласно Пример 1 притежава по-висока деемулгираща активност от тази на деемулгатор РДЕ-20.

Таблица 3

Деемулгираща активност на деемулгатор ДОАЕ-20 с различни разтворители
върху нефт тип "руска експортна смес" със съдържание на соли $82,6 \text{ mg/dm}^3$

Вид на деемулгатора	Концентрация на деемулгатора, ppm	Количество вода, % об.	Степен на обезводняване, %		Степен на обезсоляване, %	
			след 10 min	след 60 min	след 180 min	
1 %-ен толуолов разтвор на ДОАЕ-20	10	7	64,2	100,0	100,0	93,0
1 %-ен бензолов разтвор на ДОАЕ-20	10	7	57,1	100,0	100,0	88,0
1 %-ен ксилолов разтвор на ДОАЕ-20	10	7	50,0	71,4	100,0	88,3...
1 %-ен разтвор на ДОАЕ-20 с разтворител-смес от диетилен-гликол и етилов алкохол в съотношение 1 : 1	10	7	2,8	85,7	100,0	85,8...

Таблица 4

Резултати от сравнителните изпитания за оценка на деемулгиращата активност на деемулгатори РДЕ-20 и ДОАЕ-20 върху нефт тип "руска експортна смес" със съдържание на соли $82,6 \text{ mg/dm}^3$

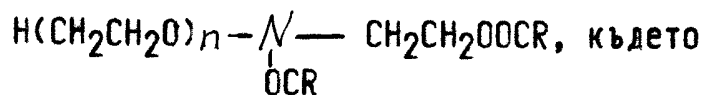
Вид на деемулгатора	Концент-рация на дее-мулг. ррм	Количество во вода, % об.	Количество в отделена вода, ml								Степен на обез-няване, не, %	Степен на обезсо-ляване, %
			Време, min									
			0	5	10	20	30	60	120	180		
1 %-ен толуолов разтвор на ДОАЕ - 20	5 10 15	7 7 7	- - -	2 3,0 2,5	3,5 4,5 4,0	5,5 6,0 4,5	6,0 6,5 6,0	6,5 7,0 6,5	6,5 7,0 7,0	6,5 7,0 7,0	92,8 100 100,0	88,3 93,0 91,7
1 %-ен толуолов разтвор на РДЕ - 20	5 10 15	7 7 7	- - -	1,5 2,5 2,0	2,0 4,5 2,5	4,5 5,0 4,0	5,5 5,5 5,0	6,0 6,0 5,5	6,0 6,0 5,5	6,0 6,5 6,0	85,7 92,8 85,7	83,0 89,2 85,4

.....
.....
.....
.....

16.01.95

АВТОРСКИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт от нейногенен тип, чиято активна маса представлява оксиетилирани амидоестери на растителни мастни киселини с обща формула:



R - алкилен радикал $\text{C}_{14} + \text{C}_{22}$

n - брой на оксиетиленовите звена и равно на $15 + 20$

2. Деемулгатор за обезводняване и обезсоляване на нефт, съгласно претенция 1, съдържащ активна маса и разтворител, характеризираш се със следния състав:

- Фракция растителни мастни киселини с брой на въглеродните атоми $\text{C}_{14}-\text{C}_{22}$	10,5÷17,6%
- моноетаноламин	0,9÷1,5 %
- етиленов окис	18,6÷30,9%
- толуол или бензол или ксилоли (о, р), или смес от диетиленгликол и етилов алкохол	50,0÷70,0%

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. България № 33666, 25.12.1981 г.
2. Авт. свид. СССР № 34694, 29.05.1973 г.
3. Проспект за деемулгатор *Prochinor* 2558 - СЕСА - Франция, 1975 г.