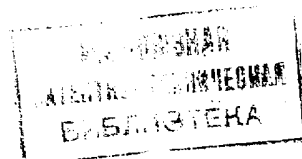




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



1

- (21) 3916002/23-05
(22) 19.06.85
(31) 8409747
(32) 21.06.84
(33) FR
(46) 15.09.89. Бюл. № 34
(71) Сосьете Насьональ ЕЛФ Акитен
и Сека С.А. (FR)
(72) Жиль Мёнье, Рене Бруард,
Поль Мальдонадо и Жан-Люк Волль (FR)
(53) 621.892.21(088.8)
(56) Патент США № 4178951,
кл. 137-13, опублик. 1979.

2

- (54) СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ В СЫРЫХ МАСЛАХ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ НЕФТИ ИЗ СКВАЖИНЫ
(57) Изобретение относится к способам ингибирования кристаллизации парафинов в сырых маслах при извлечении нефти из скважины и может быть использовано в нефтедобывающей промышленности. Способ позволяет повысить эффективность ингибирования (в 1,5-2,0 раза снизить количество осадка в маслах) за счет введения в сырое масло 100-700 ppm сополимера винилацетата, 80 мол.% C_{20-22} н-алкилакрилата, 10 мол.% малеинового ангидрида и 10 мол.% винилацетата или стирола с $M_w = 33000-39000$. 8 табл.

Изобретение относится к области ингибирования кристаллизации парафинов в сырых маслах при извлечении нефти из скважины.

Целью изобретения является повышение эффективности ингибирования.

Полимерную присадку согласно изобретению получают полимеризацией 80% $C_{20}-C_{22}$ н-алкилакрилата, 10% малеинового ангидрида и 10% винилацетата или стирола.

Полимеризацию можно осуществлять в массе, следовательно, без растворителя или же в органическом растворителе, в котором растворимы как мономеры, так и сополимеры. В числе этих растворителей можно назвать углеводородные растворители с алифатической или ароматической структурой, химически инертной относительно мономеров.

Предпочтительно растворителями являются, например, ксилол или толуол или фракция ароматического характера.

Когда полимеризацию осуществляют в растворителе, общая концентрация мономера может достигать 10-100 вес.% растворителя, предпочтительно 20-60%, чтобы иметь после полимеризации раствор, который можно перекачивать при температуре, близкой к комнатной.

Температура полимеризации может изменяться в довольно широких пределах, например, 50-150°C, предпочтительно 70-120°C.

Давление выбирают в зависимости от структуры мономеров, оно может изменяться между атмосферным и повышенным порядка 100 бар.

Ненасыщенное α, β -дикарбоновое соединение и мономер с ненасыщенной этиленовой связью используют каждое из расчета 0,05-0,5 моль сложного алкилового эфира ненасыщенной монокарбоновой кислоты.

Катализаторы выбирают обычно среди соединений, источников свободных радикалов, растворимых в реакционной среде, например, таких как перекись бензоила, перекись ацетила, перекись ди-трет-бутила, или азосоединений, как, например, азо-бис-изобутиритрил. Обычно используют 10^{-5} - 10^{-1} моль катализатора, предпочтительно $5 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-2} моль/моль мономера.

Молекулярный вес в большинстве полимеров может изменяться от 5000 до 300000, предпочтительно 20000 - 150000. Полидисперсность может составлять 2-7. Молекулярные веса определяют хроматографией путем проникания геля (GPC).

Присадку по изобретению вводят в сырые масла с весовой концентрацией, достигающей 5-400 ppm, предпочтительно 100-1500. Включение осуществляют при температуре, превышающей на 20° точку текучести сырого материала, при перемешивании.

Степень полимеризации сополимеров измеряют гелепроникающей хроматографией (GPC), что позволяет измерять молекулярные веса в области величин, эквивалентной полистиролу, и показатель полидисперсности. Инфракрасную спектрометрию используют, чтобы дозировать в полимере введенное количество малеинового ангидрида в расчете на первоначальную смесь мономеров.

Чтобы определить эффективность этих сополимеров как ингибиторов осаждения парафинов, используют три различных измерения: точку текучести по нормам Американского общества по испытанию материалов ASTM D97B; испытание на текучесть, называемое "динамическим", которое учитывает возможное усилие сдвига, встречаемое при перевозке сырой нефти и состоит в измерении (см) расстояния, которое проходит сырая нефть вдоль трубопровода с наклоном 5° , и поддерживаемого при температуре, которая на 10°C ниже точки затвердевания масла; испытание на

осаждение на холодных трубах, которое заключается в исследовании количества и природы осаждения парафинов на холодных станках, погруженных в сырую нефть. Погружают в нефть, в которой поддерживают температуру ее добычи, фотозлемент, включающий две пластины, температура которых установлена приблизительно на 20° ниже температуры сырой нефти. Сравнивают веса осадков, обнаруженных в сырых маслах без присадок, и в сырых маслах, содержащих присадки по изобретению. Величину (E), представляющую эффективность присадок, определяют отношением:

$$(E) = \frac{E_1 - E_2}{E_1} \times 100$$

где E_1 - вес осадка в сыром масле без присадки;

E_2 - вес осадка в сыром масле, содержащем присадку.

Пример 1 (получение сополимерной присадки). В реактор объемом 1 л вводят 122 г (0,33 моль) н-алкилакрилата со средней длиной цепи $C_{20}-C_{22}$, 4,2 г (0,042 моль) малеинового ангидрида и 3,6 г (0,042 моль) винилацетата в 240 г ксилола, реактор предварительно приводят в атмосферу азота. Температуру реактора доводят до 80°C . В начале реакции добавляют 0,34 г перекиси бензоила и поддерживают температуру при 80°C , охлаждая реакционную смесь. По прошествии 1, 2 и 3 ч реакции добавляют одинаковое количество перекиси бензоила таким образом, что общее количество используемого катализатора составляет 1,36 г. Общее время полимеризации 6 ч.

Выход реакции 78% и весовое количество малеинового ангидрида, определенное инфракрасной спектрометрией, 3,3%. Количество включенного малеинового ангидрида и винилацетата 100%.

Молекулярные веса, определенные гелепроникающей хроматографией, равны: $M_n = 13700$; $M_w = 33000$.

Пример 2. 122 г н-алкилакрилата, 4,2 г малеинового ангидрида и 4,4 г стирола помещают в реактор примера 1 и полимеризуют при тех же условиях. Общее время полимеризации 6 ч. Выход реакции 79% и количест-

во малеинового ангидрида в сополи-
мере, определенное инфракрасной спек-
трометрией, 3%. Количество включенно-
го малеинового ангидрида 94%, коли-
чество стирола 100%.

Молекулярные веса, определенные
гельпроникающей хроматографией, сос-
тавляют: $M_n = 11000$; $M_w = 34000$.

П р и м е р 3. Количества, экви-
валентные примеру 1, вводят в 136,5 г
ксилола, реактор предварительно за-
полняют азотом. Температура реакто-
ра доводится до 80°C. Непрерывно до-
бавляют в течение 6 ч 1,36 г переки-
си бензоила в растворе в нескольких
см³ ксилола. Разбавляют раствор до
37 вес.% твердого вещества ксилолом
к концу реакции. Выход реакции 89%
и количество малеинового ангидрида,
определенное инфракрасной спектромет-
рией, 3,3%. Количества включенного
малеинового ангидрида и винилацета-
та 100%.

Молекулярные веса, определенные
гельпроникающей хроматографией, сос-
тавляют: $M_n = 15000$; $M_w = 41000$.

П р и м е р 4. Синтез эквивален-
тен примеру 3, но 4,2 г винилацетата
заменяют 4,4 г стирола. Выход реак-
ции 95% и количество малеинового
ангидрида, определенное инфракрасной
спектрометрией, 3,1%. Количество
включенного малеинового ангидрида
94%, количество стирола 100%.

Молекулярные веса, определенные
гельпроникающей хроматографией, сос-
тавляют: $M_n = 13000$; $M_w = 39000$.

П р и м е р 5 (сравнительный). В
качестве сравнения 137,4 (0,375 моль)
н-алкилакрилата со средней длиной
цепи $C_{20}-C_{22}$ и 4,2 г (0,042 моль)
малеинового ангидрида полимеризуют
при тех же условиях, что в примере
1. Выход реакции 77%, количество
малеинового ангидрида, определенное
инфракрасной спектрометрией, 1,9%.
Количество включенного малеинового
ангидрида 64%.

Молекулярные веса, определенные
гельпроникающей хроматографией,
составляют: $M_n = 16000$; $M_w = 44000$.

П р и м е р 6 (сравнительный). В
качестве сравнения 186,6 г (0,4 моль)
н-алкилакрилата со средней длиной
цепи $C_{20}-C_{22}$ полимеризуют при тех
же условиях, как в примере 1. Выход
реакции 88%.

Молекулярные веса, определенные
гельпроникающей хроматографией, сос-
тавляют: $M_n = 19000$; $M_w = 58000$.

В табл.1 представлены характери-
стики испытываемых сырых масел, в
табл.2-7 - точки текучести и ре-
зультаты испытаний на динамическую
текучесть сырых масел без присадки
и с изменяемыми концентрациями
присадок, полученных по примерам 1-5.
В табл.8 - результаты испытаний на
осаждение.

Кроме того, при испытании "в ме-
сторождениях" в скважинах эльзас-
ской сырой нефти использованное
1000 ppm присадки, описанной в при-
мере 3, позволило транспортировать
эту нефть нефтепроводом на рассто-
яние 15 км, устранив проблемы вязко-
сти и осаждения парафинов.

Осаждение парафинов, исходящих
число атомов углерода выше 40, оп-
ределенное хроматографией в газовой
фазе, практически устранено.

35 Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ ингибирования кристалли-
зации парафинов в сырых маслах при
извлечении нефти из скважины путем
добавления к маслу 100-700 ppm со-
полимера винилацетата, отлича-
ющийся тем, что, с целью повы-
шения эффективности ингибирования,
в качестве сополимера винилацетата
используют сополимер 80 мол.%,
 $C_{20}-C_{22}$ н-алкилакрилата, 10 мол.%,
малеинового ангидрида и 10 мол.%,
винилацетата или стирола с $M_w =$
= 33000-39000.

Т а б л и ц а 1

Показатели	Происхождение сырой нефти			
	Габон	Индия	Нигерия	Франция (Эльзас)
Плотность, кг/м ³ , при 15°C	852	820	873	830
Точка текучести, °C	18	27-30	40	27
Содержание парафи- нов, % *	15	20-25	39	27,5
Вязкость, сст	40°C			50°C
	8,6	22-27	50°C	4,3
	60°C		8,4	60°C
	5,9	20°C	60°C	3,6
			5,0	

* Хроматография в газовой фазе.

Т а б л и ц а 2

Присадка по при- меру	Расстояние, см, при температуре текучести, °C			
	0	100	200	700
1	30	27	21	15
2	30	24	21	12
3	30	24	18	12
4	30	24	18	9
5 (контр.)	30	27	27	21
Известный терполи- мер,	30	30	27	27

П р и м е ч а н и е. Сырое масло индий-
ского происхождения.

Т а б л и ц а 3

Присад- ка по при- меру	Расстояние, см, при темпе- ратуре текучести, °C		
	0	100	200
1	0	27,6	34
2	0	27,5	38,5
3	0	28,8	40
4	0	28,7	34
5	0	13,5	26
Известный терполи- мер	0	5	15

П р и м е ч а н и е. Сырое масло
индийского происхождения.

Т а б л и ц а 4

Присадка по приме- ру	Расстояние, см, при точке текучести, °С	
	0	700
1	27	15
2	27	15
3	27	12
4	27	12
5 (сравнит.)	27	21
Прототип		18

П р и м е ч а н и е. Сырая нефть
эльзасского происхождения.

Т а б л и ц а 5

Присадка по приме- ру	Расстояние, см, при тем- пературе текучести, °С	
	0	700
1	1	27
2	1	28,4
3	1	27,5
4	1	28,6
5 (сравнит.)	1	19,3
Прототип		21,2

Т а б л и ц а 6

Присадка по примеру	Расстояние, см, при точке текуче- сти, °С			
	0	100	200	700
1	30	18	15	12
2	30	18	15	9
3	30	18	15	12
4	30	18	15	9
5 (сравнит.)	30	24	21	18
Прототип		27	24	21

П р и м е ч а н и е. Сырая нефть нигерийского
происхождения.

Т а б л и ц а 7

Присадка по примеру	Расстояние, см, при температуре текучести, °С			
	0	100	200	700
1	9,5	33,6	38,5	44
2	9,5	32,5	37	44
3	9,5	34,5	38,9	44
4	9,5	33,1	37,8	44
5 (сравнит.)	9,5	27	30	37
Прототип		25	27	35

Т а б л и ц а 8

Присадки по примеру	Е (снижение осажде- ния), %
1	50
2	60
5 (сравнит.)	40
6	20
Прототип	30

П р и м е ч а н и е. Сырая нефть
габонского происхождения. Концен-
трация = 2000 ppm.

Редактор О.Спесивых Составитель В.Полякова
Техред А.Кравчу Корректор Т.Палий

Заказ 5556/59 Тираж 433 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101