

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245668 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439609**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.29 BUP 22/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.16 WUP 38/2024**

(51) MKP:

C10G 33/04 (2006.01)

B01D 17/05 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**PACHEMTECH SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Płock, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
BARBARA GAŹDZIK, Kraków, PL
ROMAN KEMPIŃSKI, Płock, PL
STEFAN PTAK, Gorlice, PL
ZBIGNIEW PAČKOWSKI, Płock, PL
ADAM WIŚNIEWSKI, Płock, PL
SABINA WILKANOWICZ, Gdańsk, PL
MIECZYŚŁAW SOCHA, Kraków, PL
SYLWIA RAJEWSKA, Sierpc, PL
KAMIL POMYKAŁA, Kraków, PL
ANNA SERWACH, Płock, PL
KATARZYNA PIASECKA, Płock, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Aleksandra Marcińska-Porzuc,
Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych
w elektrodehydratorach**

PL 245668 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych, zwłaszcza o indeksie API powyżej 40°, przeznaczony do zastosowania w elektrodehydratorach zwłaszcza w rafineriach, a także w kopalniach ropy naftowej.

Nawet po oczyszczeniu na polu naftowym ropy naftowe zawierają zbyt wiele zanieczyszczeń, pochodzących ze złoża, środków transportu, zbiorników i innych urządzeń, z którymi stykała się ropa na drodze do rafinerii. Należą do nich osady mineralne, produkty korozji, parafiny i asfalteny.

Ropy naftowe docierające do rafinerii na ogół zawierają 30-1500 mg/dm³ soli nieorganicznych oraz 0,1-1,0% objętościowych wody. Sole pochodzące z wody morskiej zawierają 70-80% masowych chlorku sodu NaCl, 10-20% masowych chlorku magnezu MgCl₂ i 10-20% masowych chlorku wapnia CaCl₂. Chlorki magnezu i wapnia są odpowiedzialne za najbardziej intensywną korozję podczas przebiegu ropy w rafinerii.

Zawartość chlorków w ropie tłoczonych do instalacji DRW (destylacji rurowo-wieżowej) nie powinna przekraczać 10 mg/dm³ ropy, ponieważ powoduje to zatykanie wymienników ciepła, korozję aparatury, szczególnie szczytu kolumny atmosferycznej, zwiększoną ilość sodu w pozostałości atmosferycznej, zatrucie katalizatorów w procesach krakingu i hydrokrakingu.

Do odsalania ropy w rafineriach i niektórych kopalniach ropy naftowej, stosowane są jedno- lub wielostopniowe elektrodehydratory (EDH). Odsalanie prowadzi się w ten sposób, że ropę naftową kierowaną na DRW najpierw ogrzewa się do temperatury 100-150°C, a następnie miesza się z 2-4% objętościowych wody, w celu rozpuszczenia w wodzie kryształków soli znajdujących się w ropie. Do tak wytworzonej emulsji ropa-woda dozuje się deemulgator, po czym emulsję z deemulgatorem wprowadza się do EDH, gdzie jest poddawana działaniu pola elektrostatycznego o 10-30 kV, które ułatwia aglomerację wody. Proces prowadzi się przy ciśnieniu 500-1000 kPa, w czasie ok. 15 minut. Odsolona ropa wyprowadzana jest u góry dehydratora, natomiast woda zrzutowa kierowana jest na oczyszczalnię ścieków.

Wody stosowane do odsalania ropy to wody obiegowe, skropliny pochodzące z destylacji atmosferycznej po usunięciu siarkowodoru i amoniaku oraz wody słodkie pozyskiwane z pobliskich jezior lub rzek.

W przedstawionym stanie techniki w opisie patentowym US8168062 ujawniono wieloskładnikowy deemulgator zawierający alkoksylowaną żywicę fenolowo-formaldehidową podstawioną C5-C7 alkilem i co najmniej jeden trójblokowy kopolimer tlenku polialkilenu, składniki deemulgatora są rozpuszczone w ciężkiej aromatycznej nafcie.

Według patentu PL215744 deemulgator o działaniu odsalającym do ropy naftowej, stosowany do wydzielania wody z surowej ropy naftowej, zawiera 0,1% do 70% masowych, soli amoniowych wytworzonych w reakcji alifatycznej poliaminy (korzystnie dietylenotriaminy) z kwasem alkilobenzenosulfonowym i/lub polimery i/lub kopolimery i/lub kopolimery blokowe, korzystnie kopolimery blokowe tlenku etylenu i/lub propylenu, w ilości od 0,1 do 70% masowych, korzystnie od 1 do 40% masowych i/lub mieszaninę rozpuszczalników węglowodorowych, korzystnie aromatycznych, zwłaszcza będących mieszaniną alkilobenzenów w ilości od 5 do 95% masowych i/lub ksylenu w ilości od 5 do 95% masowych.

Według patentu PL226111 deemulgator do rozdzielania emulsji lekkiej ropy naftowej, stosowany do wydzielania wody z surowej ropy naftowej, zawiera od 0,1% do 70% wagowych, korzystnie od 1% do 40% wagowych soli amoniowych wytworzonych w reakcji alifatycznej poliaminy z kwasem alkilobenzenosulfonowym i polimery i/lub kopolimery, korzystnie kopolimery blokowe tlenku etylenu i propylenu, w ilości od 0,1 do 70% wagowych, korzystnie od 1 do 40% wagowych i alkoksylowane polimery silikonowe, w ilości od 0,1 do 70%, korzystnie od 1 do 30% i mieszaninę rozpuszczalników węglowodorowych w ilości do 100% wagowych, korzystnie aromatycznych, zwłaszcza będących mieszaniną alkilobenzenów w ilości od 5 do 95% wagowych i/lub ksylenu w ilości od 5 do 95% wagowych.

Według opisu patentowego RU2107711 kompozycja deemulgatora zawiera oksyetylenowany i oksypropylenowany glikol propylenowy lub glikol etylenowy, aromatyczny naftowy rozpuszczalnik, niearomatyczny wodorozpuszczalny rozpuszczalnik, np. metanol i oksyalkilowaną poliestrową żywicę o masie cząsteczkowej 4000-6000 daltonów.

W opisie patentowym RU2152423 przedstawiono kompozycję zawierającą kopolimer blokowy tlenku etylenu/tlenku propylenu, produkt reakcji oksyetylowanej żywicy alkilofenolowo-dioksanowej

z bezwodnikiem ftalowym oraz rozpuszczalnik. Kompozycja może zawierać dodatkowo oksyetylenowany poliester. Środek wykazuje jednocześnie działanie rozbijania emulsji woda-ropa, chroni przed korozją oraz zapobiega powstawaniu asfaltenowych depozytów.

Ujawniony w opisie patentowym US2009306232 deemulgator stanowi kompozycję zawierającą bezwodnik alkilowy (zwłaszcza octowy i propionowy) i aryłowy oraz deemulgator wybrany z grupy jonowych i niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, takich jak żywice alkilofenolowe, alkoksylany i ich pochodne, etery poliglikoli i ich pochodne, alkoksylany amin i ich pochodne, alkoksylany poliamin i ich pochodne oraz ich kombinacje.

W patencie US2011172473 ujawniono kompozycję deemulgatora zawierającą w składzie oksalkilowaną żywicę alkilową i/lub usieciowany glikol polipropylenowy, środek powierzchniowo czynny, diketon i rozpuszczalnik aromatyczny. Patent dopuszcza również możliwość wprowadzenia kwasu hydroksykarboksylowego i / lub co najmniej jednego kwasu mineralnego w celu obniżenia pH wody.

Według patentu RU 2681532 deemulgator zawiera modyfikowany alkoksylowany polimer, etoksylovaną żywicę fenolową w aromatycznym rozpuszczalniku oraz blokowe kopolimery tlenu etylenu i propylenu i modyfikowane poliole oksyetylenowany i oksypropylenowany glikol propylenowy lub etylenowy, aromatyczny rozpuszczalnik, niearomatyczny rozpuszczalnik rozpuszczalny w wodzie, np. metanol, oksyalkilowaną żywicę poliestrową o ciężarze cząsteczkowym 4000-6000 daltonów.

Głównym zadaniem deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych o indeksie API powyżej 40° w elektroddehydratorach w rafineriach i kopalniach ropy naftowej jest skuteczne odsolenie ropy naftowej.

Niestety rafinerie obecnie borykają się z ogromnymi problemami związanymi z osadami, które zanieczyszczają powierzchnie instalacji rafineryjnych, a ich czyszczenie wymaga częstych przestojów. Tworzące się osady to głównie siarczany i węglany wapnia i magnezu, a tworzący się kamień siarczany i węglany jest również przyczyną korozji podosadowej i korozji mikrobiologicznej.

Niestety, znane deemulgatory do odsalania parafinowych rop naftowych o indeksie API powyżej 40° w elektroddehydratorach w rafineriach nie wykazują również tak korzystnej dodatkowej funkcji jak przeciwdziałanie korozji. Sól zawarta w ropie naftowej, a następnie rozpuszczona w wodzie, tworzy środowisko wyjątkowo korzystne dla procesów korozyjnych. Procesy korozyjne są spowodowane głównie obecnością chlorków, siarczanów i węglanów sodu, potasu, wapnia oraz magnezu. Najgroźniejsze są jony wapnia i magnezu. W takich układach najczęściej występuje korozja elektrochemiczna.

Niestety, znane deemulgatory do odsalania parafinowych rop naftowych o indeksie API powyżej 40° w elektroddehydratorach w rafineriach nie wykazują również tak korzystnej dodatkowej funkcji jak dyspergowanie cząsteczek parafin i asfaltenów, zawartych w asfaltenowej ropie naftowej. Efektem braku tej cechy jest depozycja osadów parafinowo-asfaltenowych.

Kolejnym ważnym problemem jest zanieczyszczanie węglowodorami fazy wodnej opuszczającej elektroddehydratory. Źródłem węglowodorów w wodzie jest tworzenie się trzeciej fazy tzw. międzyfazy podczas procesu deemulgowania i ma miejsce, kiedy brak jest ostrego rozdziału emulsji na dwie czyste fazy: ropa naftowa i woda. W takim przypadku zawartość węglowodorów często przekracza dopuszczalne normy, nawet powyżej 300 ppm. Skutkiem zanieczyszczenia wody węglowodorami jest wysokie Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu tej wody, ze stratą dla środowiska wodnego z powodu tworzącego się dużego deficytu tlenowego w wodzie.

Kolejnym problemem jest zbyt wysokie dozowanie deemulgatora na instalacjach DRW w rafineriach, od 10 ppm do nawet 50 ppm.

Inną niedogodnością znanych deemulgatorów do odsalania rop parafinowych w elektroddehydratorach jest zbyt wolny proces deemulgowania.

Celem wynalazku było zatem opracowanie wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach, który zapewni efektywny, ostry rozdział na dwie fazy: węglowodorową i wodną, przy całkowitym braku międzyfazy. Taki rozdział zapewni niższe Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu oddzielonej wody i mniejszą zawartość węglowodorów w tej wodzie, z korzyścią dla środowiska naturalnego. Oddzielona ropa naftowa będzie zawierała poniżej 5 ppm chlorków.

Celem wynalazku było również opracowanie wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach, który będzie równocześnie pełnił cztery funkcje. Dodatkowo opracowany wielofunkcyjny deemulgator według wynalazku będzie przeciwdziałał korozji oraz osadzaniu się kamienia w elektroddehydratorach, ale również w zbiornikach z kondensatem wodnym

i w rurociągach odprowadzających wodę. Nowy deemulgator powinien również utrzymać parafiny i asfalteny zawarte w ropie naftowej w formie zdyspergowanej w ropie i przeciwdziałać osadzaniu się ich na powierzchniach instalacji rafineryjnych.

Celem wynalazku było również zmniejszenie poziomu dozowania deemulgatora w stosunku do znanych deemulgatorów. Rozwiązaniem będzie technologia innowacyjnego czterofunkcyjnego deemulgatora, który będzie efektywnie i szybko odsalał ropę naftową, do poziomu chlorków poniżej 5 ppm, już przy dozowaniu 5 ppm na strumień ropy naftowej.

Nieoczekiwanie okazało się, że cel ten osiągnięto w rozwiązaniu według wynalazku, w którym wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach, zawierający rozpuszczalniki węglowodorowe, modyfikowane poliole, alkoksylowane żywice i kopolimery blokowe, charakteryzuje się tym, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę deemulgatora:

- składnik a) od 0,1 do 50% masowych soli sodowej kwasu poliasparginowego ($C_4H_4NNaO_3$)_n, o masie cząsteczkowej od 1000 do 15000 i/lub od 0,1 do 50% masowych soli sodowej Na (2-9) kwasu dietylenotriaminopenta (metylenofosfonowego) i/lub od 0,1 do 50% masowych homopolimeru kwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 1000 do 3000 i/lub od 0,1 do 50% masowych kwasu aminotrimetylenofosfonowego, o masie ok. 300;
- składnik b) od 0,1 do 50% masowych modyfikowanych alkoksylowanych poliolei, charakteryzujących się Względą Liczbą Rozpuszczalności od 10 do 30 i/lub od 0,1 do 50% masowych alkoksylowanej żywicy fenolowej, charakteryzującej się Względą Liczbą Rozpuszczalności od 10 do 30;
- składnik c) od 0,1 do 50% masowych kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o wzorze $HO(CH_2CH_2O)_x[CH(CH_3)CH_2O]_n(CH_2CH_2O)_yH$, gdzie n to ilość cząsteczek tlenku propylenu, a x+y to ilość cząsteczek tlenku etylenu, gdzie iloraz liczby cząsteczek propylenu do liczby cząsteczek etylenu wynosi 1 do 4, o łącznej masie cząsteczkowej kopolimeru od 1000 do 9000, korzystnie charakteryzujące się Równowagą Hydrofilowo-Lipofilową od 2 do 10;
- składnik d) od 5 do 99% masowych rozpuszczalników węglowodorowych o temperaturze wrzenia 50 do 300°C, korzystnie od 60 do 250°C i/lub rozpuszczalników wielowodorotlenowych takich jak glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol dipropylenowy, butyloglikol i butylodiglikol i/lub rozpuszczalników alkoholowych takich jak metanol, etanol, izopropanol, alkohol izobutylový i/lub kondensatu wodnego o odczynie pH około 7,0 lub ich mieszaniny.

Korzystnie wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku, zawiera sól sodową kwasu poliasparginowego ($C_4H_4NNaO_3$)_n, o stężeniu w wodzie co najmniej 38%, o pH 8,5 do 11,5, o gęstości około 1,3 g/cm³ i o lepkości 20-60 mPas w 20°C.

Korzystnie wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku, zawiera sól sodową Na (2-9) kwasu dietylenotriaminopenta(metylenofosfonowego) o stężeniu w wodzie co najmniej 30%, o pH od 6 do 8 i gęstości około 1,3 g/cm³, korzystnie jest solą sodową Na (7) kwasu dietylenotriaminopenta (metylenofosfonowego) Na(7)DTPMP, stężeniu 31-33% w wodzie.

Korzystnie wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku, zawiera homopolimer kwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 2000, stężeniu 54% i pH 5,0.

Korzystnie wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku, zawiera kwas aminotrimetylenofosfonowy o masie cząsteczkowej około 300, o stężeniu co najmniej 49-51% i gęstości około 1,2-1,4 g/cm³.

Korzystnie wchodzący w skład wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku alkoksylowany poliol charakteryzujący się Względą Liczbą Rozpuszczalności od 10 do 30, charakteryzuje lepkością w 25°C 800-1100 cP oraz pH 9-11 w roztworze wodnym.

Korzystnie wchodząca w skład wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku alkoksylowana żywica fenolowa, charakteryzująca się Względą Liczbą Rozpuszczalności od 10 do 30, charakteryzuje się gęstością 1,02 g/cm³ oraz lepkością w 25°C 800-1100 cP.

Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku, wytwarzany jest w temperaturze otoczenia.

Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach zawiera składnik a) wykazujący co najmniej 80% ochrony przed wytrącaniem się siarczanu wapnia z roztworu przy dozowaniu 20 ppm w badaniu według Przykładu 6 oraz wykazujący co najmniej 80% ochrony przed wytrącaniem się węglanu wapnia z roztworu przy dozowaniu 20 ppm w badaniu według Przykładu 7 oraz wykazujący co najmniej 40% ochrony przed korozją przy dozowaniu 50 ppm w badaniu korozyjnym według Przykładu 8.

Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach zawiera składnik b) wykazujący właściwości deemulgujące i dodatkowo wykazujący co najmniej 50% ochrony przed korozją przy dozowaniu 50 ppm, w badaniu korozyjnym według Przykładu 8.

Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach zawiera składnik c) wykazujący właściwości deemulgujące i dodatkowo wykazujący przy dozowaniu 50 ppm co najmniej 20% ochrony w badaniu korozyjnym według Przykładu 8 oraz co najmniej 20% ochrony w badaniu właściwości dyspergujących według Przykładu 9.

Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku, przeznaczony do zastosowania zwłaszcza w rafineriach, ale także w kopalniach ropy naftowej, powoduje efektywnie odsolenie parafinowej ropy naftowej, a poziom chlorków w ropie naftowej po wyjściu z EDH jest znacznie poniżej 5 ppm przy dozowaniu deemulgatora poniżej 5 ppm na strumień ropy naftowej, a uzyskane wyniki są znacznie lepsze niż w przypadku znanych deemulgatorów.

Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku zapewnia ostry rozdział emulsji ropa-woda, a tym samym powoduje, że zawartość węglowodorów w wodzie opuszczającej elektroddehydratory jest znacznie niższa niż w przypadku znanych deemulgatorów.

Dodatkowo wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku, wykazuje właściwości przeciwdziałania osadzaniu się kamienia w elektroddehydratorach, ale również w zbiornikach z kondensatem wodnym i w rurociągach odprowadzających wodę oraz zapobiega niebezpiecznej korozji podosadowej i korozji mikrobiologicznej. Tym samym wielofunkcyjny deemulgator wg wynalazku likwiduje uciążliwe osady kamienia i osady biologiczne, które zanieczyszczają powierzchnie instalacji rafineryjnych, a ich czyszczenie wymaga częstych przestojów.

Dodatkowo wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku wykazuje właściwości przeciwkorozyjne i tym samym zapobiega korozji wżerowej i równomiernej w elektroddehydratorach, a następnie wspomaga działanie inhibitora korozji podczas destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej.

Ponadto, wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku wykazuje właściwości przeciwdziałania osadzaniu się cząsteczek parafin i asfaltenów i tym samym zmniejsza ilość przestojów koniecznych do czyszczenia aparatury i urządzeń.

Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku charakteryzuje się niską temperaturą płynięcia i wysoką odpornością na przechowywanie w dłuższym okresie czasu.

Przedmiot wynalazku został szczegółowo przedstawiony w przytoczonych poniżej przykładach.

Przykład 1

Do reaktora wprowadzono 300 kg (30% masowych) wody zdemineralizowanej oraz 100 kg (10% masowych) soli sodowej kwasu poliasparginowego, o masie cząsteczkowej 10000, o stężeniu w wodzie 40%, o pH 9,0 i gęstości około 1,3 g/cm³. Zawartość reaktora wymieszano. Następnie wprowadzono 140 kg (14% masowych) modyfikowanego alkoksylowanego polioliu, o nazwie handlowej Kemelix D-501, charakteryzującego się Względą Liczbą Rozpuszczalności (j. ang: Relative Solubility Number, w skrócie RSN) 17, o lepkości w 25°C wynoszącej 800 cP i temperaturze płynięcia wynoszącej -3°C. Zawartość reaktora ujednorodniono. Następnie wprowadzono 10 kg (1% masowych) alkoksylowanej żywicy fenolowej, o nazwie Kemelix D-310, charakteryzującej się RSN 17, o lepkości w 25°C wynoszącej cP i temperaturze płynięcia wynoszącej -33°C. Zawartość reaktora ujednorodniono. Następnie wprowadzono 150 kg (15% masowych) kopolimeru blokowego tlenku etylenu i propylenu, o masie cząsteczkowej 2600 i Równowagą Hydrofilowo-Lipofilową (j. ang: Hydrophilic Lipophilic Balance, w skrócie HLB) 5,6, zawierającego 20 cząsteczek tlenku etylenu. Zawartość reaktora ujednorodniono do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy. Następnie wprowadzono 280 kg (28% masowych) butylodiglikolu oraz 20 kg (2% masowych) alkoholu izopropylowego.

Zawartość reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy, w iloŝci 1000 kg. Deemulgator wedlug Przykldu 1 stanowi klarown, jednoludn, ciecz, o gęŝoŝci 1,0484 g/cm³ w temperaturze 20°C i temperaturze plynienia - 54°C.

Przykld 2

Do reaktora wprowadzono 300 kg (30% masowych) wody zdemineralizowanej oraz 120 kg (12% masowych) soli sodowej Na (7) kwasu dietylenotriaminopenta (metylenofosfonowego), o stęzeniu w wodzie 34%, o pH 6,7 i gęŝoŝci 1,35 g/cm³. Zawartoŝ reaktora wymieszano. Następnie wprowadzono 140 kg (14% masowych) modyfikowanego alkoksylowanego poliolu, o nazwie Kemelix D-503, charakteryzujcego się RSN 17, o lepkoŝci w 25°C wynoszcej 1100 cP i temperaturze plynienia wynoszcej 9°C. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy. Następnie wprowadzono 10 kg (1% masowych) alkoksylowanej żywicy fenolowej, o nazwie Kemelix D-310, charakteryzujcej się RSN 17, o lepkoŝci w 25°C wynoszcej 800 cP i temperaturze plynienia wynoszcej -33°C. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy. Następnie wprowadzono 150 kg (15% masowych) kopolimeru blokowego tlenu etylenu i propylenu o masie cząsteczkowej 3000, charakteryzujcego się HLB 8,5, zawierajcego 30 cząsteczek tlenu etylenu. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy. Następnie wprowadzono 260 kg (26% masowych) alkoholu metylowego oraz 20 kg (2% masowych) alkoholu izobutyłowego.

Zawartoŝ reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy w iloŝci 1000 kg. Deemulgator wedlug Przykldu 2 stanowi klarown, jednoludn, ciecz o gęŝoŝci 1,0156 g/cm³ w temperaturze 20°C i temperaturze plynienia - poniżej 60°C.

Przykld 3

Do reaktora wprowadzono 270 kg (27% masowych) wody zdemineralizowanej oraz 90 kg (9% masowych) homopolimeru kwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 2000. Zawartoŝ reaktora wymieszano. Następnie wprowadzono 120 kg (12% masowych) modyfikowanego alkoksylowanego poliolu, o nazwie Kemelix D-501, charakteryzujcego się RSN 17, o lepkoŝci w 25°C wynoszcej 800 cP i temperaturze plynienia wynoszcej - 3°C. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy. Następnie wprowadzono 30 kg (3% masowych) alkoksylowanej żywicy fenolowej, o nazwie Kemelix D-310, charakteryzujcej się RSN 17, o lepkoŝci w 25°C wynoszcej 800 cP i temperaturze plynienia wynoszcej -33°C. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono. Następnie wprowadzono 150 kg (15% masowych) kopolimeru blokowego tlenu etylenu i propylenu o masie cząsteczkowej 2330, zawierajcego 13 cząsteczek tlenu etylenu, charakteryzujcego się HLB 5,0. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono, a następnie wprowadzono 290 kg (29% masowych) butyloglikolu oraz 50 kg (5% masowych) alkoholu izobutyłowego.

Zawartoŝ reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy, w iloŝci 1000 kg. Deemulgator wedlug Przykldu 3 stanowi klarown, jednoludn, bezbarwn, ciecz o gęŝoŝci 1,0645 g/cm³ w temperaturze 20°C i temperaturze plynienia - 65°C.

Przykld 4

Do reaktora wprowadzono 510 kg (51% masowych) ksylenu oraz 20 kg (2% masowych) kwasu aminotrimetylenofosfonowego, o stęzeniu 50%, o gęŝoŝci około 1,3 g/cm³. Zawartoŝ reaktora wymieszano. Następnie wprowadzono 100 kg (10% masowych) modyfikowanego alkoksylowanego poliolu, o nazwie Kemelix D-503, charakteryzujcego się RSN 17, o lepkoŝci w 25°C wynoszcej 1100 cP i temperaturze plynienia wynoszcej 9°C. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono, a następnie wprowadzono 100 kg (10% masowych) alkoksylowanej żywicy fenolowej, o nazwie Kemelix D-310, charakteryzujcej się RSN 17, o lepkoŝci w 25°C wynoszcej 800 cP i temperaturze plynienia wynoszcej - 33°C. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy. Następnie wprowadzono 100 kg (10% masowych) kopolimeru blokowego tlenu etylenu i propylenu o masie cząsteczkowej 2100, zawierajcego 8 cząsteczek tlenu etylenu, charakteryzujcego się HLB 3,4. Zawartoŝ reaktora ujednoludniono, a następnie wprowadzono 50 kg (5% masowych) alkoholu metylowego i 100 kg (10% masowych) alkoholu izobutyłowego oraz 20 kg (2% masowych) wody zdemineralizowanej.

Zawartoŝ reaktora ujednoludniono do uzyskania jednoludnej, klarownej cieczy, w iloŝci 1000 kg. Deemulgator wedlug Przykldu 4 stanowi klarown, jednoludn, bezbarwn, ciecz o gęŝoŝci 0,9078 g/cm³ w temperaturze 20°C i temperaturze plynienia poniżej - 80°C.

Przykład 5

Do oceny właściwości deemulgujących wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach według wynalazku zastosowano metodę opisaną poniżej.

Do cylindra pomiarowego o pojemności 100 ml wprowadzano 70 ml parafinowej ropy naftowej o indeksie API powyżej 40°, przeznaczonej do odsalania w elektroddehydratorach w rafineriach oraz 10 ml wody pobranej w rafinerii przeznaczonej do odsalania ropy w elektroddehydratorach. Cylinder pomiarowy wraz z zawartością wstawiano do łaźni wodnej o temperaturze 30°C. Po okresie 0,5 godziny zawartość cylindra mierzono mieszadłem z częstotliwością obrotów 1500 obrotów/minutę przez 5 minut. Do tak wytworzonej emulsji dozowano precyzyjnie deemulgator według wynalazku. Emulsję z udziałem deemulgatora według wynalazku mieszano z częstotliwością obrotów 100 obrotów/minutę przez 1 minutę. Po wyłączeniu mieszania określano w ml ilość wydzielających się trzech faz (ropa naftowa, emulsja, woda) po 2, 3, 5 i 7, 40 i 80 minutach odstawiania. Po 40 minutach odstawiania pobierano ropę naftową w celu oznaczenia w niej zawartości chlorków oraz wodę w celu oznaczenia w niej węglowodorów.

Przykład 6

Do oceny właściwości przeciwdziałania wytrącania się siarczanu wapnia z roztworu dla wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach, wg wynalazku, zastosowano normę „Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution”, NACE Standard TM0374-2007.

Do badań zastosowano Solankę A, zawierającą wapń, o składzie: 7,50 g / 1 NaCl oraz 11,10 g / 1 $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ w 1 litrze wody zdeminielizowanej oraz Solankę B, zawierającą siarczan, o składzie: 7,50 g / 1 NaCl oraz 10,66 g / 1 Na_2SO_4 w 1 litrze wody zdeminielizowanej.

Do testowych butelek o pojemności 250 ml dozowano wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych wg wynalazku. Następnie wlewano 50 ml Solanki A oraz 50 ml Solanki B. Zawartość butelek mieszano ręcznie, następnie umieszczano je w suszarce na okres 24 godzin w temperaturze $71 \pm 1^\circ\text{C}$. Wykonywano również próbę zerową, bez udziału deemulgatora. Po zakończeniu testu i ochłodzeniu zawartości butelek do temperatury $25 \pm 1^\circ\text{C}$, wykonywano dokumentację fotograficzną wyglądu zawartości butelek oraz osadów na dnie butelek. Następnie pobierano z nad osadu 50 ml cieczy, w celu oznaczenia w niej zawartości jonów Ca^{2+} , poprzez miareczkowanie roztworem EDTA.

Procent ochrony przed osadami nieorganicznymi (siarczan wapnia) obliczano wg wzoru: $\% \text{ochrony} = (\text{C}_a - \text{C}_b) / (\text{C}_c - \text{C}_b) \times 100$, gdzie C_a – stężenie jonów Ca^{2+} w badanej próbce po badaniu, mg/l oraz C_b – stężenie jonów Ca^{2+} w próbce zerowej (Solanka A+B) po badaniu, mg/l oraz C_c – stężenie jonów Ca^{2+} w próbce zerowej (Solanka A+B) przed badaniem, mg/l.

Przykład 7

Do oceny właściwości przeciwdziałania wytrącania się węglanu wapnia z roztworu dla wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach, według wynalazku, zastosowano normę „Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution”, NACE Standard TM0374-2007.

Do badań zastosowano: Solankę C zawierającą wapń: 12,15 g/l $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 3,68 g/l $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 33,0 g/l NaCl w 1 litrze wody zdeminielizowanej. Bezpośrednio przed użyciem nasycono dwutlenkiem węgla CO_2 oraz Solankę D zawierającą wodorowęglan: 7,36 g/l NaHCO_3 , 33,0 g/l NaCl w 1 litrze wody zdeminielizowanej. Bezpośrednio przed użyciem nasycono 30 minut dwutlenkiem węgla CO_2 .

Do testowych butelek o pojemności 250 ml dozowano wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektroddehydratorach, wg wynalazku. Następnie wlewano 50 ml Solanki C uprzednio poddanej barbotażowi CO_2 oraz 50 ml Solanki D uprzednio poddanej barbotażowi CO_2 . Zawartość butelek mieszano ręcznie, następnie umieszczano je w suszarce na okres 24 godzin w temperaturze $71 \pm 1^\circ\text{C}$. Wykonywano również próbę zerową, bez udziału inhibitora. Po zakończeniu testu i ochłodzeniu zawartości butelek do temperatury $25 \pm 1^\circ\text{C}$, wykonywano dokumentację fotograficzną wyglądu zawartości butelek oraz osadów na dnie butelek. Następnie pobierano z nad osadu 50 ml cieczy, w celu oznaczenia w niej zawartości jonów Ca^{2+} , poprzez miareczkowanie roztworem EDTA. Procent ochrony przed osadami nieorganicznymi (węglan wapnia) obliczano wg wzoru:

% ochrony = $(C_a - C_b) / (C_c - C_b) \times 100$, gdzie C_a – stężenie jonów Ca^{2+} w badanej próbce po badaniu, mg/l oraz gdzie C_b – stężenie jonów Ca^{2+} w próbce zerowej (Solanka C+D) po badaniu, mg/l oraz gdzie C_c – stężenie jonów Ca^{2+} w próbce zerowej (Solanka C+D) przed badaniem, mg/l.

Przykład 8

Do oceny właściwości przeciwkorozyjnych wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według wynalazku, zastosowano metodę „Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications, NACE 1D 182 -2005”.

Do badań stosowano wodę korozyjną według normy uprzednio poddaną barbotażowi ditlenkiem węgla CO_2 oraz olej parafinowy, zmieszanych w stosunku 90:10 procent objętościowych.

Do butelek testowych zawierających wodę korozyjną z olejem parafinowym, wprowadzano wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych wg wynalazku, a następnie umieszczano w nich płytki stalowe typu ShimStock. Butelki testowe szczelnie zamykano i umieszczano w termostacie w temperaturze $65,5^\circ C$, w aparacie obrotowym, który obracał się z prędkością 15 obrotów/minutę. Test prowadzono przez 72 godziny. Po badaniu płytki stalowe oczyszczano i oceniano ubytek masy oraz ewentualną obecność korozji wżerowej. Procent ochrony przed korozją obliczano z ubytku masy płytki stalowej w obecności wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, wg wynalazku, $W(\text{Deemulgator})$ oraz bez jego udziału $W(0)$.

Procent ochrony, % $P = W(0) - W(\text{Deemulgator}) / W(0) \times 100\%$

Przykład 9

Do oceny właściwości dyspergujących parafiny i asfalteny w ropie naftowej wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według wynalazku, zastosowano metodę opisaną poniżej.

Badanie prowadzono w laboratorium klimatyzowanym w temperaturze zbliżonej do $18^\circ C$. Próbkę ropy naftowej parafinowej o indeksie API powyżej 40° mieszano z osadem parafinowym w stosunku 90 do 10% masowych. Do zlewek o pojemności 100 ml zawierających po 80 gramów próbki ropy naftowej z osadem parafinowym, dozowano wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych wg wynalazku. Po osiągnięciu temperatury $60^\circ C$ do środka mieszaniny zakładano płytkę metalową i przykrywano szkiełkiem zegarkowym. Gotowe zestawy pozostawiono w laboratorium klimatyzowanym w temperaturze $18^\circ C$ na okres 24 godzin. Po badaniu płytki wyjęto, pozostawiono na 15 minut do ocieknięcia, następnie zważono.

Wynikiem badania była różnica wagi próbki metalowej z osadem parafinowym po badaniu i próbki metalowej przed badaniem.

Zdolność do dyspergowania parafin i asfaltenów wyliczano przy zastosowaniu następującego wzoru: % ochrony przed parafinami = $(X_0 - X_1) / X_0 \times 100\%$, gdzie X_1 – średni przyrost masy płytki z wielofunkcyjnym deemulgatorem do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według wynalazku, gdzie X_0 – średni przyrost masy płytki bez wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według wynalazku.

Tablica 1. Wyniki badań właściwości deemułgujących zgodnie z Przykładem 5, wykonanych dla wielofunkcyjnego deemułgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według wynalazku, według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemułgATOREM. Koncentracja wielofunkcyjnego deemułgatora wg wynalazku w układzie ropa naftowa-woda wynosiła 5 ppm.

Deemulgator według wynalazku	według Przykładu				Próba zerowa	Komercyjny deemulgator
	1	2	3	4		
Po 3 min odstawiania uzyskano						
Ropa naftowa, %	100,0	100,0	100,0	100,0	71,0	70,0
Międzyfaza, %	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0	6,0
Woda, %	100,0	100,0	100,0	100,0	3,0	4,0
Woda, wygląd	przeźroczysta ciecz	przeźroczysta ciecz	przeźroczysta ciecz	przeźroczysta ciecz	mętna ciecz	lekko mętna ciecz

Tablica 2. Wyniki badań właściwości przeciwdziałania osadzaniu się kamienia siarczanowego i węglanowego zgodnie z Przykładem 6 i 7, wykonanych dla wielofunkcyjnego deemułgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według wynalazku, według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemułgATOREM.

Decmulgator według wynalazku	według Przykładu				Komercyjny decmulgator
	1	2	3	4	
Dozowanie	% ochrony przed siarczanem wapnia				
20 ppm	brak osadu	brak osadu	brak osadu	brak osadu	duża ilość osadu
	73,34	76,4	73,34	36,4	0,0
50 ppm	brak osadu	brak osadu	brak osadu	brak osadu	duża ilość osadu
	81,8	82,9	81,8	42,9	0,0
Dozowanie	% ochrony przed węglanem wapnia				
20 ppm	brak osadu	brak osadu	brak osadu	brak osadu	duża ilość osadu
	72,9	73,6	72,9	36,6	0,0
50 ppm	brak osadu	brak osadu	brak osadu	brak osadu	duża ilość osadu
	100,0	100,0	100,0	51,0	0,0

Tablica 3. Wyniki badań właściwości przeciwkorozyjnych zgodnie z Przykładem 8, wykonanych dla wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według wynalazku, według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemulgatorem.

Deemulgator według wynalazku	według Przykładu				Komercyjny deemulgator
	1	2	3	4	
Koncentracja Deemulgatora wg wynalazku w medium korozyjnym	[% ochrony przed korozją]				
50 ppm	52,9	51,8	53,7	52,27	0,0

Tablica 4. Wyniki badań właściwości przeciwdziałania osadzaniu się parafin i asfaltenów zgodnie z Przykładem 9, wykonanych dla wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według wynalazku, według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemulgatorem.

Deemulgator według wynalazku	według Przykładu				Komercyjny deemulgator
	1	2	3	4	
Dozowanie	% ochrony przed osadzaniem się parafin i asfaltenów				
50 ppm	30,8	37,4	34,20	36,51	0,0

Tablica 5. Wyniki badań zawartości chlorków w ropie naftowej po procesie deemulgowania metodą miareczkowania potencjometrycznego oraz węglowodorów w wodzie po procesie deemulgowania wg PN-EN ISO 9377-2, wykonanych dla wielofunkcyjnego deemulgatora do odsalania parafinowych rop naftowych o indeksie API powyżej 40°, przeznaczonego do zastosowania w elektrodehydratorach w rafineriach i kopalniach ropy naftowej, zgodnie z wynalazkiem według Przykładu 1, 2, 3, 4, w porównaniu z komercyjnym deemulgatorem.

Deemulgator według wynalazku	według Przykładu				Komercyjny deemulgator
	1	2	3	4	
Dozowanie deemulgatora	Zawartość chlorków ropie naftowej po procesie odsalania, ppm				
5 ppm	2	3	3	3	powyżej 10
Dozowanie deemulgatora	Zawartość węglowodorów w wodzie po procesie odsalania, ppm				
5 ppm	39	35	40	39	powyżej 300

Zastrzeżenia patentowe

1. Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, zawierający rozpuszczalniki węglowodorowe, modyfikowane poliole, alkoksylowane żywice i kopolimery blokowe, **znamienny tym**, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę deemulgatora:
 - składnik a) od 0,1 do 50% masowych soli sodowej kwasu poliasparginowego (CH_4NNaO_3)_n, o masie cząsteczkowej od 1000 do 15000 i/lub od 0,1 do 50% masowych soli sodowej Na (2-9) kwasu dietylenotriaminopenta (metylenofosfonowego) i/lub od 0,1 do 50% masowych homopolimeru kwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 1000 do 3000 i/lub od 0,1 do 50% masowych kwasu aminotrimetylenofosfonowego, o masie ok. 300;
 - składnik b) od 0,1 do 50% masowych modyfikowanych alkoksylowanych poliolei, charakteryzujących się Względną Liczbą Rozpuszczalności od 10 do 30 i/lub od 0,1 do 50% masowych alkoksylowanej żywicy fenolowej, charakteryzującej się Względną Liczbą Rozpuszczalności od 10 do 30;
 - składnik c) od 0,1 do 50% masowych kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu o wzorze $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$, gdzie n to ilość cząsteczek tlenku propylenu, a x+y to ilość cząsteczek tlenku etylenu, gdzie iloraz liczby cząsteczek propylenu do liczby cząsteczek etylenu wynosi 1 do 4, o łącznej masie cząsteczkowej kopolimeru od 1000 do 9000, korzystnie charakteryzujące się Równowagą Hydrofilowo-Lipofilową od 2 do 10;
 - składnik d) od 5 do 99% masowych rozpuszczalników węglowodorowych o temperaturze wrzenia 50 do 300°C, korzystnie od 60 do 250°C i/lub rozpuszczalników wielowodorotlenowych takich jak glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol dipropylenowy, butyloglikol i butyldiglikol i/lub rozpuszczalników alkoholowych takich jak metanol, etanol, izopropanol, alkohol izobutylovowy i/lub kondensatu wodnego o odczynie pH około 7,0 lub ich mieszaniny.
2. Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera sól sodową kwasu poliasparginowego ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNaO}_3$)_n, o stężeniu w wodzie co najmniej 38%, o pH 8,5 do 11,5, o gęstości około 1,3 g/cm³ i o lepkości 20-60 mPas w 20°C.
3. Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera sól sodową Na (2-9) kwasu dietylenotriaminopenta(metylenofosfonowego) o stężeniu w wodzie co najmniej 30%, o pH od 6 do 8 i gęstości około 1,3 g/cm³, korzystnie sól sodową Na (7) kwasu dietylenotriaminopenta (metylenofosfonowego) Na(7)DTPMP, stężeniu 31-33% w wodzie.
4. Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera homopolimer kwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 2000, o stężeniu 54% i pH 5,0.
5. Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kwas aminotrimetylenofosfonowy o masie cząsteczkowej około 300, o stężeniu co najmniej 49-51% i gęstości około 1,2-1,4 g/cm³.
6. Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkoksylowany poliol charakteryzujący się Względną Liczbą Rozpuszczalności od 10 do 30, charakteryzuje lepkością w 25°C 800-1100 cP oraz pH 9-11 w roztworze wodnym.
7. Wielofunkcyjny deemulgator do odsalania parafinowych rop naftowych w elektrodehydratorach, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkoksylowana żywica fenolowa, charakteryzująca się Względną Liczbą Rozpuszczalności od 10 do 30, charakteryzuje się gęstością 1,02 g/cm³ oraz lepkością w 25°C 800-1100 cP.