



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 152 425** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 10 G 33/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 99122402/04, 28.10.1999
(24) Дата начала действия патента: 28.10.1999
(46) Дата публикации: 10.07.2000
(56) Ссылки: RU 2078095 C1, 27.04.1994. RU 2065478 C1, 20.08.1996. RU 2126029 C1, 10.02.1999. EP 0584708 A1, 02.03.1994. US 2754271 A, 10.07.1956.
(98) Адрес для переписки:
420071, г.Казань, ул. Парковая 14, кв.12,
Зотовой А.М.

(71) Заявитель:
Зотова Альбина Михайловна,
Зотов Сергей Рудольфович
(72) Изобретатель: Зотова А.М.,
Николаев В.Ф., Мальцева И.И., Вишневский
А.В., Зотов С.Р., Зотова Н.Р., Юсупов
Н.Х., Романов Н.В., Петров Ф.К., Габов
В.А., Евдокимов Г.М.
(73) Патентообладатель:
Зотова Альбина Михайловна,
Зотов Сергей Рудольфович

(54) СОСТАВ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, ОБЛАДАЮЩИЙ ЭФФЕКТОМ ИНГИБИРОВАНИЯ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ И АСФАЛЬТЕНО-СМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к процессам подготовки нефти для переработки, а именно к составам для разрушения водонефтяной эмульсии. Состав содержит, мас. %: блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе глицерина - 10-80, блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе этилендиамин а и/или гликоля - 5-80, растворитель - остальное или как преимущественный вариант состав содержит, мас. %: блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе глицерина - 10-80, блоксополимер окисей этилена и пропилена

на основе гликоля и/или этилендиамин а - 5-80, азотсодержащее соединение - 2-7, растворитель - остальное. При использовании состава достигают обезвоживания нефти до содержания остаточной воды 0,14-0,20 мас. % при его удельном расходе 15-25 г/т нефти. Состав также обладает высокой эффективностью для предотвращения отложений асфальтено-смолопарафиновых отложений на поверхности оборудования. Защитный эффект от коррозии составляет 88-97% при удельном расходе 25-50 г/т нефти. 1 з.п.ф-лы, 4 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 152 425** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 10 G 33/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99122402/04, 28.10.1999
(24) Effective date for property rights: 28.10.1999
(46) Date of publication: 10.07.2000
(98) Mail address:
420071, g.Kazan', ul. Parkovaja 14, kv.12,
Zotovoj A.M.

(71) Applicant:
Zotova Al'bina Mikhajlovna,
Zotov Sergej Rudol'fovich
(72) Inventor: Zotova A.M.,
Nikolaev V.F., Mal'tseva I.I., Vishnevskij
A.V., Zotov S.R., Zotova N.R., Jusupov
N.Kh., Romanov N.V., Petrov F.K., Gabov
V.A., Evdokimov G.M.
(73) Proprietor:
Zotova Al'bina Mikhajlovna,
Zotov Sergej Rudol'fovich

(54) COMPOSITION FOR DESTRUCTION OF WATER-OIL EMULSIONS AND PURIFICATION OF WASTE WATERS CAPABLE OF INHIBITING HYDROGEN SULFIDE AND CARBON DIOXIDE CORROSION AND ASPHALTENE-TAR-PARAFFIN DEPOSITS

(57) Abstract:

FIELD: crude oil treatment. SUBSTANCE: composition contains 10-80% of glycerol-based ethylene oxide/propylene oxide block copolymer, 5-80% of ethylenediamine- and/or glycerol-based ethylene oxide/propylene oxide block copolymer, and solvent - the balance. In preferable embodiment, composition also contains 2-7% of a

nitrogen-containing compound. Crude oil is dehydrated to residual water content 0.14-0.20% when composition is used in quantity 15-25 g per 1 t crude oil and protective effect against corrosion is 88-97% with 25-50 g/t of composition. EFFECT: improved desired characteristics of composition. 2 cl, 4 tbl

RU 2 1 5 2 4 2 5 C 1

RU 2 1 5 2 4 2 5 C 1

Изобретение относится к области подготовки нефти, а именно к составам для разрушения водонефтяных эмульсий с одновременной защитой нефтепромыслового оборудования от коррозии и асфальтено-смолопарафиновых отложений и может быть использовано: для обезвоживания нефти при подаче в систему сбора, а также транспорте парафинистых нефтей; для защиты нефтепромыслового оборудования, наземных транспортных коммуникаций от коррозии и предотвращения образования асфальтено-смолопарафиновых отложений; для очистки сточных вод от нефтепродуктов.

Известен состав для разрушения водонефтяных эмульсий, включающий блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе этилендиамина с молекулярной массой около 5000 в метаноле (ТУ 6-14-614-76 Дипроксамин 157-65М). Однако известный деэмульгатор неэффективен для разрушения высоковязких нефтяных эмульсий, содержащих асфальтены, смолы и парафины (АСПО), и не обладает свойствами предотвращать коррозию нефтепромыслового оборудования и отложений АСПО, а также не позволяет достичь высокой степени очистки сточных вод.

Известен состав для разрушения водонефтяных эмульсий, содержащий смесь двух блоксополимеров - оксиэтилированного и оксипропилированного пропиленгликоля или этиленгликоля и оксиэтилированного и оксипропилированного спирта (ТУ 6-55-54-910, Реапон - 4В). Известный деэмульгатор обладает достаточно высокой деэмульгирующей активностью, но не проявляют свойств ингибирования коррозии и АСПО.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является состав для разрушения водонефтяной эмульсии, обладающий свойствами ингибирования коррозии и АСПО, включающий блоксополимер пропилен- и этиленоксидов на основе гликолей общей формулы:

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHO})_n(\text{CH}_2\text{CHCHO})_m\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH})_m(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OH}$,
где R-CH₂CH₂; -CH₂(CH)-CH₂; CH₂CH₂CH₂CH₂,
2m=59-64; 2n=34-38 и растворитель (патент РФ N 2078095, МКИ С 10 G 33/04, 1994 г.). Известный деэмульгатор не обладает эффектом ингибирования углекислотной коррозии, эффектом очистки сточных вод, имеет низкий показатель ингибирования сероводородной коррозии.

Задачей данного изобретения является создание эффективного деэмульгатора комплексного действия для высоковязких нефтей.

Поставленная изобретением задача решается тем, что состав для разрушения водонефтяных эмульсий и очистки сточных вод, обладающий эффектом ингибирования сероводородной и углекислотной коррозии и асфальтено-смолопарафиновых отложений, включающий блоксополимер окисей этилена и пропилена и растворитель, в качестве блоксополимера окисей этилена и пропилена содержит блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе глицерина и блоксополимер окисей этилена и пропилена

на основе гликолей и/или на основе этилендиамина при следующем соотношении компонентов, мас. %:

БС ОЭ и ОП на основе глицерина - 10-80

БС ОЭ и ОП на основе этилендиамина и/или гликоля - 5 - 80

Растворитель - Остальное

В преимущественном варианте состав по п. 1 формулы изобретения дополнительно содержит азотсодержащее соединение при следующем соотношении компонентов, мас. %:

БС ОЭ и ОП на основе глицерина - 10-80

БС ОЭ и ОП на основе гликоля и/или этилендиамина - 5-80

Азотсодержащее соединение - 2-7

Растворитель - Остальное

Блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе глицерина - простой полиэфир получают алкоголятной полимеризацией окиси пропилена и глицерина с последующей блоксополимеризацией с окисью этилена, например: Лапрол 5003-2-Б10, Лапрол 5003-2-15, Лапрол 6003-2В-18, Лапрол 4503, Лапрол 3003, Лапрол 3603-2-12 (Патент РФ N 2089593, МКИ С 10 G 33/04, 1997 г.).

Блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе гликолей Лапрол 4202-Б-30, являющийся активной основой Реапона - 4В (ТУ-6-5554-91) или лапрол 5002-2Б-30 (ТУ 39-0575670-ОП-159-93).

Блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе этилендиамина - Дипроксамин-157 (ТУ 6-14-614-76) или Дипроксамин-157-65М - 65% метанольный раствор Дипроксамина-157 (ТУ 38-401-292-84).

В качестве азотсодержащего соединения могут быть использованы, например, триэтаноламины (ТЭА), диэтиламин (ДЭА); тетраметилдипропилен триамин (ТМДПТА); пиридин; полиэтиленполиамин (ПЭПА); моноэтаноламин (МЭА); триэтиламин (ТЭА); диэтаноламин (ДЭА); додициамин (ДА).

В качестве растворителя могут быть использованы любые органические, ароматические и неорганические растворители, например метанол технический, толуол нефтяной, ксилол (орто-, пара-, мета-), а также этилбензол, бутилбензол или их смесь и вода.

Анализ отобранных в процессе поиска известных решений показал, что в науке и технике нет объекта, аналогичного заявленной совокупности признаков и обладающего высоким деэмульгирующим эффектом, свойствами ингибирования сероводородной, углекислотной коррозии, АСПО и очистки сточных вод от нефтепродуктов, что позволяет сделать вывод о соответствии заявленного изобретения критериям "новизна" и "изобретательский уровень".

Для доказательства соответствия заявленного объекта критерию "промышленная применимость" приводим описание способа получения состава.

Состав готовят смешением компонентов с использованием растворителя частично в зависимости от природы используемых компонентов.

Качественный и количественный состав заявленного объекта представлен в таблице 1.

Полученные составы испытывают на эффективность на нефтях, представленных в таблицах 3, 4.

Минерализация модели пластовой воды, используемой для приготовления эмульсии, составляет 180 г/л, плотность 1,11 г/см³.

Испытание на деэмульгирующую активность проводят как на естественной, так и на искусственной эмульсиях.

Искусственную эмульсию 40% обводненности готовят на безводной угленосной нефти Ромашкинского месторождения и модели пластовой воды. Безводная нефть плотностью 0,8713 г/см³ отобрана из скважины 1457.

В водонефтяную эмульсию дозируют в неразбавленном виде, а также в виде 1% раствора в смеси толуола и изопропанола, взятых в соотношении 3:1 соответственно, испытываемый деэмульгатор и встряхивают на лабораторном встряхивателе Вагнера в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем термостатируют при 40°C в течение 2 часов и измеряют количество свободно выделившейся воды.

Определение содержания остаточной воды в нефти проводят в соответствии с ГОСТом 14870-77 методом Дина-Старка и методом газовой хроматографии.

Оценку эффективности образцов по предотвращению АСПО проводят по следующим показателям:

- по отмыву пленки нефти этим образцом;
- по величине дисперсии АСПО в среде образца;
- по отмыву АСПО.

Определение отмыва пленки нефти осуществляется в следующем порядке. В стеклянную пробирку до определенной метки наливают нефть, обработанную реагентом из расчета 0,005% на активную основу и отстаивают 20 минут. Затем нефть выливают, а в пробирку до половины наливают пластовую воду, добавляют нефть до метки, пробирка закрывается пришлифованной пробкой. После чего одновременно с выключением секундомера пробирку переворачивают. Нефть и вода меняются объемами. Фиксируют площадь отмыва поверхности пробирки, занятой пластовой водой взамен нефти. Результат считается отличным, если отмыв 70% площади происходит за 30 секунд, хорошим - за 60 секунд и удовлетворительным - за 180 секунд.

Диспергирование АСПО и отмыв поверхности. Эти 2 методики совмещены в одной лабораторной процедуре и проводятся в конической колбе, в которую помещают 50 мл пластовой воды, дозируют испытуемый реагент. В эту же колбу помещают парафиноотложения весом 0,5 г. Содержимое колбы нагревают до расплавления парафиноотложения (60 - 90 °C), а затем охлаждают, перемешивая. После охлаждения до 20 - 25°C замеряют величину частиц дисперсии парафина (s) и площадь рабочей поверхности колбы, не покрытой (замазанной) парафиноотложениями (S).

Согласно методике результат считается отличным при величине дисперсии 0,1 - 1,0 мм, хорошим при величине дисперсии 2,0 - 5,0 мм, неудовлетворительным при величине дисперсии больше 5 мм.

При оценке отмыва АСПО с поверхности

результат считается отличным, если доля отмыва от АСПО поверхности S (%) составляет 90-100, хорошим - 80-90, удовлетворительным - 50-80 и плохим - меньше 50.

Степень очистки сточных вод определяют по методике, описанной в ОСТ 39-133-182 "Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания нефти в промышленной сточной воде" и оценивают по содержанию нефти в сточной воде.

Антикоррозионную активность оценивают гравиметрическим методом нестандартной модели пластовой воды (минерализация 206 г/л, плотность 1,12 г/см³, pH 4,0 - 4,4), содержание H₂S 100 мг/л, испытания

проводят при 50 °C в течение 6 часов в герметично закрытых циркуляционных ячейках.

В условиях Западной Сибири используют электрохимическую методику, разработанную в лаборатории коррозии "НижневартовскНИПИнефть". Для подготовки модели пластовой воды используют следующие соли: NaCl - 17 г/л, NaHCO₃ - 0,64 г/л, CaCl₂ - 0,14 г/л.

Вначале в дистиллированную воду добавляют NaCl и NaHCO₃ и после продувки этой системы азотом в течение 30 минут и затем CO₂ (расход CO₂ ≈ 0,16-0,2 л/мин) производилось доведение CaCl₂.

Данные по деэмульгирующей и ингибирующей эффективности представлены в таблице 2, по очистке сточных вод от нефти - в таблице 1. Из представленных в таблицах данных видно, что заявленный состав деэмульгаторов является эффективным для широкого спектра нефтей и способным осуществлять глубокое обезвоживание и обладает свойствами ингибирования асфальтено-смолопарафиновых отложений и коррозии нефтепромышленного оборудования, а также позволяет эффективно очистить сточные воды от нефти.

Формула изобретения:

1. Состав для разрушения водонефтяных эмульсий и очистки сточных вод, обладающий эффектом ингибирования сероводородной и углекислотной коррозии и асфальтено-смолопарафиновых отложений, включающий блоксополимер пропилен- и этиленоксидов и растворитель, отличающийся тем, что в качестве блоксополимера пропилен и этиленоксидов он содержит блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе глицерина и блоксополимер окисей этилен и пропилен на основе гликолей и/или на основе этилендиамина при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Блоксополимер оксида этилена и оксида пропилена на основе глицерина - 10 - 80

Блоксополимер оксида этилена и оксида пропилена на основе этилендиамина и/или гликоля - 5 - 80

Растворитель - Остальное

2. Состав по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит азотсодержащее соединение при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Блоксополимер оксида этилена и оксида пропилена на основе глицерина - 10 - 80

Блоксополимер оксида этилена и оксида пропилена на основе гликоля и/или

этилендиамина - 5 - 80
Азотсодержащее соединение - 2 - 7

Растворитель - Остальное

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU ? 1 5 2 4 2 5 C 1

RU 2 1 5 2 4 2 5 C 1

Таблица 1

№	Блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе			Азотсодержащее соединение						
	Глицерина, массовая доля, масс. %	Гликоля, массовая доля, масс. %	Этилен- диамина, массовая доля, масс. %	ПЭПА	ДА	ТЭА	ДЭА	МЭА	ТМДТА	ТЭА
1	35	5	10	-	-	-	-	-	-	-
2	40	10	-	5	-	-	-	-	-	-
3	60	20	-	-	-	-	2	-	-	-
4	10	40	-	-	5	-	-	-	-	-
5	40	-	15	-	-	-	-	-	-	-
6	18	6	36	-	-	-	-	-	-	-
7	20	50	-	-	-	5	-	-	-	-
8	15	60	-	-	-	-	-	3	-	-
9	40	10	-	-	-	-	-	-	7	-
10	10	60	-	-	-	-	-	-	-	5
11	25	25	-	-	-	5	-	-	-	-
12	35	35	-	2	-	-	-	-	-	-
13	40	10	5	-	-	-	2	-	-	-
14	15	30	10	-	-	-	-	-	-	5
15	10	5	40	-	-	-	-	-	-	-
16	25	15	-	-	5	-	-	-	-	-
17	15	-	30	2	-	-	-	-	-	-
18	10	20	15	-	-	-	5	-	-	-
19	28	12	-	-	-	-	-	5	-	-
20	5	80	-	-	-	-	-	-	-	-
21	20	50	-	-	2	-	-	-	5	-
22	80	2	-	2	-	-	-	-	-	-
23	по прототипу									

Продолжение таблицы 1

№	Растворитель			Содержание нефти в сточной воде, мг/л
	Состав	Соотношение компонентов	Масс. %	
1	ББФ		50	25
2	нефрас		45	20
3	метанол: МБЭ ДЭГ	7 : 1	18	33
4	нефрас: метанол: вода	8 : 36 : 4 : 1	45	18
5	метанол: вода	4 : 1	45	35
6	толуол: ИПС6: МЭЭДЭГ	1 : 9 : 1	40	40
7	этилбензол: метанол	1 : 1	25	39
8	метанол: ацетон	8 : 1	22	30
9	метанол		43	25
10	этанол: вода	3 : 1	25	48
11	изопропанол		45	30
12	ксилольная фр: метанол	1 : 4	28	25
13	метанол: вода	1 : 1	43	20
14	нефрас: метанол	1 : 3	40	40
15	метанол		45	35
16	нефрас		55	18
17	метанол		53	33
18	этанол: вода	5 : 1	50	25
19	метанол: МБЭ ДЭГ	13 : 2	55	30
20	метанол: вода	2 : 1	13	33
21	метанол: ИПС: ксил.фр.	4 : 2 : 1	25	40
22	ксилольная фр.: метанол: МЭЭГ	2 : 7 : 1	16	25
23	по прототипу			200

Таблица 2

Состав	Массовая доля остаточной воды, % при удельном расходе, г/т безводной нефти				Эффективность предотвращения АСПО			Защитный эффект, % при удельном расходе, г/т			
	искусственная эмульсия		естественная эмульсия		отмыв пленки нефти, %/с	средняя величина частиц дисперсии, σ, мм	доля отмыва от АСПО поверхности S, %	при содержании H ₂ S 100мг/л		при насыщ. СО ₂	
	25	50	15	25				25	50	25	50
1	0,27	0,22	0,25	0,22	80/60	1,0	100	90	95	93	97
2	0,20	0,19	0,18	0,15	85/30	0,5	95	95	96	92	94
3	0,18	0,16	0,19	0,17	90/30	0,5	98	87	90	91	93
4	0,22	0,20	0,25	0,23	95/60	1,0	97	88	89	87	90
5	0,24	0,22	0,21	0,19	75/30	0,2	90	85	86	82	84
6	0,18	0,15	0,22	0,19	90/60	1,0	100	97	98	92	93
7	0,22	0,20	0,19	0,18	80/30	0,5	100	92	94	87	89
8	0,17	0,15	0,19	0,17	90/30	1,0	97	93	93	89	91
9	0,23	0,20	0,24	0,21	95/60	1,0	100	91	90	84	87
10	0,18	0,16	0,19	0,17	95/30	1,0	92	89	90	88	88
12	0,21	0,19	0,24	0,22	75/60	0,5	99	88	90	91	93
14	0,16	0,15	0,21	0,19	80/30	1,0	100	92	93	88	89
15	0,23	0,21	0,22	0,20	95/60	1,0	94	82	80	80	81
16	0,25	0,23	0,20	0,18	80/30	0,5	98	93	94	89	90
18	0,19	0,16	0,21	0,18	95/60	0,2	100	97	97	90	92
19	0,24	0,22	0,18	0,14	90/30	0,1	100	94	97	91	94
20	0,21	0,19	0,20	0,19	75/60	1,0	90	90	91	87	89
22	0,23	0,20	0,22	0,20	90/60	1,0	98	94	95	90	92
23	0,22	0,19	0,48	0,44	75/60	1,0	100	73	78	-	-

Таблица 3

Естественная эмульсия.

Физико-химический состав водонефтяных эмульсий

месторождений ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз»

Месторождение	Удельный вес, г/см ³	Вязкость		Мех. примесей, % вес	Сера, % вес	Асфальт, % вес	Смолы, % вес
		20°C	50°C				
Мегинское	0,850	7,53	3,82	0,0065	1	3,1	7,3
Мыхпай, ДНС	0,855	8,91	4,24	0,0106	0,96	1,4	5,5
Сев. Покурское, ДНС-1	0,861	12,7	5,62	0,0059	0,92	2,3	6,1

Таблица 4

Физико-химический состав АСПО нефтей

Месторождение	Массовая доля, %					t _{грав}
	Мех. примесей	Воды	Асфальтенов	Парафинов	Смолы	
Западно-Анастасьевское	1,0	3,2	0,6	57,0	38,2	69
Самотлорское	12,0	5,2	1,95	20,3	15,45	68