



УКРАЇНА

UA (її) 35565 (із)
C2

(51) 6 C02F1/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ІНГІБІТОР УТВОРЕННЯ ТВЕРДИХ ВІДКЛАДЕНЬ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН З ВУГЛЕВОДНЕВИХ СУМІШЕЙ

(21)93004125

(22)22.12.1992 (24)

16.04.2001 (31) P

4143056.5

(32)30.12.1991 (33)

DE

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р. (72) Фон
Тапавіча Стефан, DE, Зельнер Вольфганг, DE,
Герольд Клаус-Петер, DE, Грофе Жак, FR, Руе
Жан, FR (73) ХЕНКЕЛЬ КГаА, DE (86)

PCT/EP92/02974, 22.12.1992

(56) ЕП № 0 198 225 А2, 1986 г., кл. C11D 01:34,
ЕП № 0 323 775 А1, 1988 г., кл. E21B 43/32, B01F
17:22, B08B 17:02, F17D 01:02.

(57) 1. Применение

(А) эфиров ортофосфорной кислоты и/или ее час-
тичных солей с алкоксилированными алифатиче-
скими, циклоалифатическими и/или ароматиче-
скими спиртами и/или

(В) олигодиаляноламинов жирной кислоты
в качестве ингибиторов образования твердых от-
ложений на основе органических твердых веществ
из углеводородных смесей, которые являются
жидкими и/или газообразными, и склонны к обра-
зованию таких твердых отложений.

2. Применение по п. 1, **отличающееся** тем, что
ингибиторы (А) и (В) являются поверхностно-
активными веществами, способными к увлажне-
нию и, в особенности, к распространению по твер-
дой рабочей поверхности в присутствии текучей
углеводородной фазы.

3. Применение по п.1 или 2, **отличающееся** тем,
что поверхностно-активные ингибиторы применя-
ют на защищаемой поверхности в виде раствора
и/или эмульсии или дисперсии, соответственно, в
водных и/или органических вспомогательных жид-
костях, причем ингибиторы предпочтительно сме-
шиваются в небольших количествах с углеводо-
родными смесями, образующими твердые отло-
жения.

4. Применение по любому из пп.1-3, **отличаю-
щееся** тем, что поверхностно-активные ингибито-
ры содержатся в жидких углеводородных смесях в
количествах от 5 до 1000 частей на миллион,
предпочтительно в количествах от 10 до 500 час-
тей на миллион, особенно предпочтительно в ко-
личествах от 20 до 200 частей на миллион.

5. Применение по любому из пп.1-4, **отличаю-
щееся** тем, что соотношение между компонентами
(А) и (В) составляет от 5/95 до 95/5, предпочти-
тельно от 25/75 до 75/25, еще более предпочти-
тельно от 40/60 до 60/40.

6. Применение по любому из пп.1-5, **отличаю-
щееся** тем, что неполные эфиры фосфорной ки-
слоты и/или ее солей с алкоксилированными фе-
нольными соединениями, используемые в качест-
ве компонента (А), предпочтительно представля-
ют собой моно- и/или диэфиры фосфорной кисло-
ты и/или ее солей с этоксилированными и/или
пропоксилированными алкилфенолами.

7. Применение по п.6, **отличающееся** тем, что
используемая в качестве компонента (А) смесь
солей моно- и/или диэфиров фосфорной кислоты
с нонилфенолом, имеющем в среднем от 5 до 10
единиц окиси этилена на 1 моль нонилфенола,
предпочтительно представлена солями щелочных
металлов, аммония, алканолamina и/или амина.

8. Применение по любому из пп.1-7, **отличаю-
щееся** тем, что олигодиаляноламины, исполь-
зуемые в качестве компонента (3), представляют
собой продукт взаимодействия насыщенных и/или
ненасыщенных C12-C14-монокарбоновых кислот и
избытка диалканолamiнов, предпочтительно, ди-
этанолamina.

9. Применение по п.8, **отличающееся** тем, что
олигодиаляноламины, используемые в качестве
компонента (В), представляют собой продукт
взаимодействия преимущественно ненасыщенных
C16-C20-карбоновых кислот и 0,5-3 молярного из-
бытка диэтанолamina.

10. Применение по п.8, **отличающееся** тем, что
олигодиаляноламины, используемые в качестве
компонента (В), представляют собой продукт
взаимодействия жирных кислот таллового масла с
диэтанолamiном в молярном соотношении от
1:1,5 до 1:3, полученный при удалении воды и, по
крайней мере, повышенной степени олигомериза-
ции диэтанолamina.

11. Применение по любому из пп.1-10, **отличаю-
щееся** тем, что указанные ингибиторы используют
в сырой нефти и/или нефтяных фракциях, склон-
ных к образованию твердых отложений, для защи-
ты трубопроводов, насосов, фильтров, баков и
другого оборудования от нежелательного образо-
вания твердых отложений.

О

Ю

090909

o>

Настоящее изобретение относится к предложению усовершенствованной обработки жидких углеводородных смесей, имеющих тенденцию к образованию при хранении и/или обработке твердых органических отложений, особенно на основе углеводородов, которые затем остаются в виде нежелательных плотных отложений внутри трубопроводов, насосов, фильтров, контейнеров и подобного оборудования, и требуют значительных затрат на очистку. В частности, эта проблема касается транспортировки, хранения и/или перекачки сырой нефти, имеющей высокое содержание углеводородов парафинового ряда и/или соответственно обработки нефтяных фракций, содержащих такие углеводородные соединения. Подобные проблемы могут также возникать при перекачке и обработке природного газа; см., например, научную работу. F. Kerekes et al., "Massnahmen gegen Paraffin-Ablagerungen in der Erdöl- und Erdgas-furderung", Erdöl-Erdgas-Zeitschrift, 99(4/1983), 110-118 и приведённую здесь литературу.

Нарушения в углеводородных смесях, которые в нормальных условиях являются жидкими, вызванные отложением органических твердых частиц, в частности, парафинов и/или асфальтенов, многообразны и проявляются различным способом. Одним важным параметром в этом отношении является диапазон температур текучести или температур застывания жидкой углеводородной смеси. При превышении этого температурного диапазона будет, в основном, обеспечиваться текучесть, тогда как при более низких температурах углеводородная смесь будет затвердевать. Текучесть нефти и/или углеводородных фракций, имеющих сравнительно высокие температуры текучести и застывания, может быть повышена также при более низких температурах посредством добавления так называемых агентов, снижающих точку течения (PPD). Добавление PPD снижает критическую температуру, ниже которой утрачивается текучесть углеводородной смеси, благодаря взаимодействию с частицами твердого вещества, кристаллизующегося в жидкой фазе.

Однако, независимо от указанных здесь масштабов проблемы, существует другая комплексная проблема при практической обработке таких жидких углеводородных смесей, а также газообразных углеводородных смесей. Речь идет о твердых отложениях, которые на практике приводят к нарушениям в нормальной работе и сформированы твердыми углеводородными соединениями на внутренних стенках, например, трубопроводов, насосов, на фильтрах или в резервуарах для хранения нефтепродуктов, и которые появляются даже в том случае, когда сама по себе текучесть углеводородной смеси сохраняется. Таким образом, например, внутренняя часть трубопроводов для транспортировки сырой нефти должна регулярно подвергаться процедурам очистки, которые требуют больших затрат времени и средств, так как при обычной перекачке нефти плотные отложения твердых углеводородных соединений всё в большей и большей степени формируются на внутренней стенке трубопроводов. Во время непрерывной эксплуатации такое образование плотных отложений угрожает порядку работы насосов и фильтров, если беспрепятст-

венно позволяет создавать плотные отложения этого типа. Особые угрозы в этих направлениях вызываются также в тех случаях, когда протекание жидкости на основе углеводородов прерывается неизбежными остановками.

До настоящего времени усилия, предпринятые для нахождения способа решения этих проблем, имели только ограниченный практический успех. Путём добавления эффективных ингибиторов старались предотвратить, или по крайней мере сократить эту нежелательную тенденцию к образованию твердых отложений, в частности, прилипания, например, парафиновых отложений, к твердым поверхностям, соприкасающимся с жидкими и/или газообразными фазами. Здесь добавка известных агентов подобного вида, снижающих точку застывания и/или текучести, не обеспечивает устранения недостатка. Действительно, до сих пор не были предложены приемлемые ингибиторы для жидких углеводородных смесей в целях согласно изобретению. В приводимой выше ссылке на литературу из "Erdöl-Erdgas-Zeitschrift, 99" рассматриваются парафиновые отложения из конденсатов природного газа, а также другие отложения. Здесь говорится о лабораторных экспериментах для разработки парафиновых ингибиторов, основанных на увлажнителях и/или диспергаторах. Такие увлажнители, действуя через водяную фазу, формируют поверхностную плёнку на стенках, которая в значительной степени противодействует отложению парафинов и/или инфильтратов и, соответственно, мобилизует уже имеющиеся плёнки. В частности, для практического использования предлагается комбинация этоксилата нонил фенола и сульфоната додецилбензила.

Известны средства для удаления парафина из нефтяной скважины, представляющие собой смесь поверхностно-активного эфира алкиларалкилполиокси-алкиленфосфорной кислоты, растворителя и воды (пат США № 4813482); смесь сополимера 4-винилпиридина и эфиров спиртов с числом атомов углерода не менее 10, акриловой кислоты, органического растворителя, воды, эмульгатора и нейтрализатора (заявка ФРГ № 2612757). Однако данные средства не обеспечивают эффективного предотвращения образования твердых углеводородных отложений в трубопроводах, насосах, на фильтрах при перекачке жидкой углеводородной смеси (нефти), а также в резервуарах для ее хранения.

В заявке ЕР 0198225 описан ингибитор предотвращения осаждения и отложения асфальтенов, в качестве которого используют раствор или дисперсию эфиров фосфорной кислоты. Однако, эффективность данного ингибитора не достаточна для использования его в условиях транспортировки нефти.

В заявке ЕР 0323775 описана композиция для предотвращения осаждения и агломерации гидратов в жидких системах газ-вода. Она создана на основе гидроксикарбиламидов, полученных с использованием жирной кислоты и диэтаноламина.

Неожиданно авторами изобретения было обнаружено, что введение олигодиаканоламидов жирных кислот в сочетании с эфирами фосфорной кислоты и/или ее частичными солями с алкоксиллированными алифатическими, циклоалифатиче-

скими и/или ароматическими спиртами в жидкие и/или газообразные углеводородные смеси предотвращает образование плотных отложений в магистральных трубопроводах транспортирования нефти, его комплекствующих частях, а также в резервуарах для ее хранения.

В основе настоящего изобретения лежит способность этих двух классов веществ, предпочтительно поверхностно-активного характера, отдельно описанных в дальнейшем, решать проблему, рассматриваемую здесь, ранее неизвестным способом. В соответствии с изобретением эти вспомогательные вещества, в дальнейшем обозначенные как активные вещества (А) и (В), очевидно отличаются тем, что они способны, предположительно вследствие своего химического состава, распространяться по твердой рабочей поверхности, обычно металлической, и, тем самым, препятствовать образованию и росту твердых углеводородных отложений.

Таким образом, настоящее изобретение относится к использованию:

(А) эфиров фосфорной кислоты и/или частицных солей с алкоксилированными алифатическими, циклоалифатическими и/или ароматическими спиртами и/или

(В) олигодиаляноламинов жирной кислоты в качестве ингибиторов образования твердых углеводородных отложений из углеводородных смесей, которые являются жидкими и склонны к образованию таких плотных отложений. Термин "ароматические спирты", использованный в контексте компонента (А) включает фенолы и соответствующие соединения, имеющие связь группы ОН с ароматической частью.

Предпочтительно применять ингибиторы в соответствии с компонентами (А) и/или (В), которые проявляют характер поверхностно-активного вещества и, кроме того, обладают способностью увлажнения твердых рабочих поверхностей и, особенно, распространения по твердым рабочим поверхностям также и в присутствии фазы жидкого углеводорода, даже если речь идет о смесях смесей жидкого углеводорода.

Предлагаемые ингибиторы согласно (А) и/или (В) пригодны, в частности, для защиты металлических поверхностей материала, которые соприкасаются с фазой жидкого углеводорода, имеющего тенденцию к образованию плотных отложений.

Для определения заявляемых ингибиторов (А):

Использованные в соответствии с настоящим изобретением активные вещества этого класса ингибиторов представляют собой эфиры фосфорной кислоты с выбранными спиртами. В настоящее изобретение включает при этом использование соответствующих триэфиров фосфорной кислоты. В предпочтительных примерах осуществления изобретения применяются частичные сложные эфиры или смеси частичных сложных эфиров фосфорной кислоты и выбранных спиртов, которые в дальнейшем будут описаны здесь. При этом, в случае применения таких частичных сложных эфиров целесообразно использовать незтерифицированные кислотные группы в форме солей щелочных металлов, солей аммония, солей алифатического аминоспирта и/или солей амина.

В качестве ингибитора компонента (А) особенно пригодны смеси моно и/или диэфиров фосфорной кислоты или их соответствующих солей.

В качестве эфиобразующей спиртовой компоненты ингибитора (А) применяются алкоксилированные алифатические, циклоалифатические и/или ароматические спирты, которые предпочтительно содержат, по крайней мере, 3, особенно предпочтительно, по крайней мере, от 4 до 6, атомов углерода в остатке алифатического, циклоалифатического и/или ароматического спирта. Особенно пригодный класс эфиобразующих спиртов составляют производные алкоксилированного фенола, среди которых алкоксилированные алкил-фенолы могут иметь особое значение в качестве компонентов эфиобразующего спирта фосфорной кислоты. Алкоксилированные жирные спирты составляют другой предпочтительный класс соединений для получения ингибиторов (А).

В качестве алкоксилированных продуктов указанных спиртов в рамках настоящего изобретения, в частности, используются этоксилированные и/или пропоксилированные производные монофункциональных спиртов или фенолов. Степень алкоксилирования может быть, например, в пределах диапазона от 1 до 20, в частности, в пределах диапазона примерно от 3 до 15, и является также, известным образом, зависимой от размера соответствующего остатка гидрокарбила в монофункциональном спирте. Таким образом, например, этоксилированные нонилфенолы, имеющие в среднем от 5 до 10 единиц окиси этилена /ЕО/ на 1 моль нонилфенола, оказались очень пригодными в качестве уравновешенных и эффективных алкоксилированных спиртов, служащих для образования ингибитора компонента (А) согласно данному изобретению. Предпочтительным компонентом (А) в рамках настоящего изобретения являются смеси солей натрия моно- и диэфиров фосфорной кислоты с такими продуктами присоединения нонилфенол/5-10 ЕО. Продукты присоединения ЕО жирных спиртов диапазона Св-20, в частности, до-1в, содержащие от 1 до 20 единиц ЕО, предпочтительно примерно от 3 до 15 единиц ЕО, являются другим важным классом для образования ингибиторов (А).

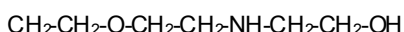
Использованные в соответствии с настоящим изобретением ингибиторы активного вещества класса (В) представляют собой олигодиаляноламиды жирной кислоты. Термин жирные кислоты включает монокарбоновые кислоты, содержащие, по крайней мере, от 6 до 8 атомов углерода, причем кислоты, содержащие не менее 10 атомов углерода, и, прежде всего, монокарбоновые кислоты с 12 и более атомами углерода, особенно предпочтительны. Карбоновая кислота с учетом объяснений, предоставленных здесь в дальнейшем, может быть насыщенной и/или ненасыщенной. Моно- и/или полиненасыщенные карбоновые кислоты олефинового ряда, особенно из диапазона являются особенно подходящими представителями.

В компоненте (В) в соответствии с настоящим изобретением карбоновые кислоты присутствуют в виде олигодиаляноламинов, то есть, в виде амидов карбоновой кислоты, полученных в результате реакции с незначительным избытком

диалканоламинов. Предпочтительными в качестве диалканоламинов являются соединения, имеющие сравнительно короткие части гидроксипалкила, особенно, с соответствующими остатками имеющими вплоть до 5, и предпочтительно вплоть до 3 атомов углерода. Диэтанолламин может быть особенно пригодным для приготовления компонента (В).

Пригодными в рамках настоящего изобретения, являются продукты реакции жирных кислот, полученные с применением незначительного избытка диалканолламина сверх количества, стехиометрически требуемого для образования амида жирной кислоты. В частности, пригодными являются компоненты (В) ингибитора, при получении которых компонент реакции на основе жирной кислоты взаимодействовал с избытком диалканолламина в количестве около 0,5 моль. Пригодными могут быть продукты реакции жирных кислот и диалканолламинов, которые содержат диалканолламин примерно в пределах от 0,5 до 3,0 молярного избытка, относительно количества карбоновой кислоты. Если взаимодействие реагентов, образующих ингибиторный компонент (В), осуществляется при достаточно высоких температурах - например, при температурах от 175°C до 180°C - тогда, с одной стороны, продолжается образование амида карбоновой кислоты, а с другой стороны, осуществляется увеличение цепи амидообразующего реагента вследствие удаления воды и образование эфира между свободными гидроксильными группами диалканолламинов, как показано в дальнейшем ниже для идеальной реакции между одной грамм-молекулой карбоновой кислоты RCOOH и двумя грамм-молекулами диэтанолламина:

При температурах реакции в диапазоне примерно 190°C получается амид жирной кислоты имеющий идеальную формулу:



Возможна также связь с образованием атома третичного азота в группе удлиненной цепи.

Для действия ингибиторного компонента (А) и/или (В), в соответствии с настоящим изобретением, важным может быть тот факт, чтобы они имели определенную текучесть. В этой связи, в частности, при выборе соединений амида карбоновой кислоты могут иметь важное значение моно- и/или полиненасыщенные карбоновые кислоты олефинового ряда. Соответствующие жирные кислоты природного происхождения, и среди них, в особенности, смеси ненасыщенных жирных кислот олефинового ряда, особенно пригодны для состава ингибиторных компонентов (В). Для этой цели известным существенным примером являются жирные кислоты таллового масла, преобладающая часть которых состоит из смеси олефинового ряда мононенасыщенных, диненасыщенных и триненасыщенных С-т-монокрбоновых кислот. Другими соответствующими натуральными исходными материалами для ненасыщенных жирных кислот являются растительные эфирные масла, содержащие олефинового ряда мононенасыщен-

ные и, иногда, полиненасыщенные карбоновые кислоты, в особенности, кислоты диапазона С16-24- Например, следует упомянуть пальмовое масло, арахисовое масло, касторовое масло, соевое масло, рыбий жир и в особенности сурепное (рапсовое) масло.

Каждый из ингибиторных компонентов (А) и (В), определенных в соответствии с настоящим изобретением, может использоваться сам по себе в углеводородной смеси, склонной к образованию твердых отложений. Однако, предпочтается использовать смеси (А) и (В), причем здесь имеет место широкий диапазон соотношений количеств А/В примерно от 5/95 до 95/5. Предпочтительные соотношения компонентов смеси находятся в пределах диапазона примерно от 25/75 до 75/25 и, точнее, в пределах диапазона примерно от 40/60 до 60/40. Соотношения количеств и/или диапазоны, соответственно, основываются на соотношении по массе компонентов (А) и (В). Особенно важные в смысле изобретения ингибиторные содержат приблизительно равные количества по массе (А) и (В).

Существует ряд технических решений для защиты участков стенок от нежелательного образования твердых отложений. Один из примеров осуществления изобретения содержит способ нанесения ингибиторов или ингибиторных смесей в соответствующей вспомогательной жидкости на участки стенок, которые должны быть защищены, с обеспечением возможности проникнуть в них. Например, растворы ингибиторов или ингибиторных смесей в растворителях могут наноситься на защищаемые участки стенок, например, распылением, прежде чем соответствующее рабочее устройство будет соприкасаться с углеводородной смесью, склонной к образованию твердых отложений.

Пригодными в качестве вспомогательных жидкостей являются соответствующие водные и/или органические системы. Согласно изобретению, использованные ингибиторы имеют в предпочтительном варианте осуществления изобретения определенную растворяющую способность и/или самозмульгирующую способность в водной фазе, вследствие их поверхностно-активных свойств, и в этой форме могут подаваться на защищаемые участки стенок или другие участки твердого материала. Однако, растворы и/или эмульсии ингибиторов в органических или органических-водных жидких системах также пригодны для такой предварительной обработки, вследствие высокого сродства к твердым поверхностям, в частности, изготовленным из металла. В случае необходимости, однородность жидкой фазы для защиты участков стенок от нежелательного образования твердых отложений может быть обеспечена или улучшена применением вспомогательных эмульгаторов известным способом.

Однако, образование защитных слоев, согласно изобретению, от нежелательного образования твердых отложений не ограничивается такой предварительной обработкой защищаемых участков. Как правило, намного легче добавлять сравнительно небольшие количества ингибиторов в углеводородные смеси, которые, при отсутствии добавок, согласно изобретению, способствуют

нежелательному образованию твердых отложений. Так, целесообразно добавлять поверхностно-активные ингибиторы в жидкие углеводородные смеси в количествах примерно от 5 до 1 000 частей на миллион, предпочтительно в количествах примерно от 10 до 500 частей на миллион и, в особенности, в количествах примерно от 20 до 200 частей на миллион. Было обнаружено, что даже в таких высоких разбавлениях, которые в практическом использовании могут составлять примерно от 30 до 100 частей на миллион, поверхностно-активные ингибиторы поглощаются участками поверхности стенок изоготовленных, например, из металла, и, таким образом, эффективно решать задачу данного изобретения. Кроме того, было обнаружено, что эффективная защита может также достигаться в том случае, если эта добавка ингибиторов, согласно изобретению, осуществляется только порционным способом, например, в качестве добавки в поток сырой нефти, проходящий по трубопроводу. Внутренние участки поверхности стенок остаются инертными к нежелательному отложению парафина в течение значительного периода времени, даже если в этот последующий период поток сырой нефти не содержит ингибиторных компонентов. Примеры осуществления изобретения, описанные здесь, могут быть также комбинированными.

В важном примере осуществления настоящего изобретения определённые ингибиторные компоненты (А) и (В) используются в сочетании с обычными веществами, понижающими температуру застывания, причем для характеристики этих соединений можно сослаться на уровень техники, веществами, понижающими температуру застывания являются, например, соединения разветвлённого полимера имеющие более длинные остатки, например, акрилатные полимеры, содержащие остатки жирных спиртов с длинной цепью - в особенности диапазона C₁₀-24 - в эфирной связи с полимерной цепью. Другие примеры известных присадок, улучшающих свойства потока, или веществ, понижающих температуру застывания, названного здесь типа должны быть отнесены к классам полиэтиленов и сополимерам этилена и винилацетата и/или сополимерам этилена и винилпропионата. Даже если механизм действия отдельных продуктов не полностью объяснен, для них общим является то, что сначала вспомогательные модификаторы должны быть нагреты вместе с сырой нефтью до температур, намного превышающих температуру застывания. При последующем охлаждении, происходят взаимодействия между растворёнными ингибиторами типа агентов, снижающих точку течения (PPD), и осаждающимися органическими твердыми телами. Как правило, рост кристаллов будет заторможен так, что формируются небольшие частицы, которые препятствуют образованию решеток. Что касается подробностей, ссылка делается на первоначально цитированную в: "Erdöl-Erdgas-Zeitschrift 99", 113-114 публикацию.

Ингибирование твердых отложений в пределах объёма идеи данного изобретения очевидно определено другими закономерностями. Адсорбция на поверхности стенок, защищаемых от образования твердых отложений и распространение по

указанным поверхностям ингибиторов (А) и/или (В), согласно данному изобретению, не требует общего нагревания, например, транспортируемого потока сырой нефти и ингибиторов или комбинации ингибиторов, согласно изобретению.

Однако, было установлено, что совместное использование ингибиторов (А) и (В), согласно изобретению также может оказать влияние на формирование, например, парафиновых твёрдых кристаллов в потоке нефти. Образования кристаллов, которые возникли ниже так называемой температуры помутнения, могут также подвергаться воздействию совместного использования ингибиторов (А) и (В) согласно изобретению. Проведённые исследования показали, что характерный феномен может быть представлен уменьшением размера кристаллитов и, таким образом, находящихся в жестком соединении частиц твердого вещества. Этот феномен может осуществлять положительное воздействие на характеристику потока течения нефти, содержащей твёрдые осадки, даже если это необязательно связано с уменьшением температуры застывания.

ПРИМЕРЫ

Экспериментальная установка

Резервуар, имеющий ёмкость 5 литров, для вмещения исследуемой нефти, оснащен мешалкой, термометром для измерения температуры нефти, трубкой для отвода нефти и трубкой подачи нефти. Указанные трубки подачи и отвода нефти являются частью системы циркулирования нефти, приведённой в действие посредством насоса, подающего нефть с контролируемой скоростью потока.

В этом трубопроводе циркуляции для потока нефти имеется одна часть трубы, изготовленная из железа, заполненная плотным пакетом колец Рашига. Указанная часть железной трубы размещается в охлаждающей ванне, температура которой термостатируется в течение соответствующего периода работы. Кроме того, температура сырьевого нефтепродукта в резервуаре регулируется или поддерживается до заданного значения термостатическим контролем во время операции циркуляции.

Давление жидкого потока нефти, отведённого из резервуара, измеряется на точке непосредственно перед тем, как указанный поток нефти входит в заполненную кольцами Рашига часть железной трубы и измеряется соответствующим манометром.

Условия осуществления процесса

Температуру нефти, содержащейся в резервуаре, устанавливают на заданном значении, которое примерно на 20-30°C выше температуры застывания каждой пробы нефти, и поддерживают термостатически такую температуру.

Температура охлаждающей ванны, в которую погружают заполненную кольцами Рашига часть железной трубы циркулирующего потока, устанавливают в пределах диапазона примерно на 4°C выше, чем температура застывания используемой пробы нефти и поддерживают на таком заранее определённом значении с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Мощность насоса в циркулирующем потоке нефти устанавливается на заранее определённом

значении и поддерживают постоянной при указанном значении в течение эксперимента. В описанных ниже испытаниях, скорость подачи нефти составляет 15 мл/мин.

Экспериментальный цикл длится, как правило, 8 часов. Вследствие образования твердых отложений в заполненной кольцами Рашига части железной трубы наступает - по мере образования отложений и сужения просвета в трубе для потока нефти - повышение давления в потоке нефти непосредственно перед его вхождением в охлаждаемую часть трубы. Каждый цикл испытаний заканчивается в течение 8 часового периода, когда повышение давления составляет до 50 % первоначального давления нефти в начале цикла испытаний.

Экспериментальные результаты

Для сырой нефти, содержащей парафин и имеющей температуру застывания, определённую в соответствии со стандартом ASTM D97B (ASTM - Американское общество по испытанию материалов), (максимальная температура застывания $18 \pm 1^\circ\text{C}$) устанавливают нормальную температуру в резервуаре 40°C . Температура охлаждающей ванны для части заполненной кольцами Рашига железной трубы поддерживается на уровне 22°C .

Давление, измеренное непосредственно после запуска и регулировки процесса циркулирования нефти в трубе отвода непосредственно перед вхождением в часть охлаждённой трубы, составляет примерно 2 бара (2×10^5 Па).

Первое испытание проведено при отсутствии ингибиторов согласно изобретению. После того, как нефть циркулировала в изложенном выше режиме в течение 4,5 часов, давление в точке измерения в потоке нефти увеличивали на 50 %. Затем эксперимент прекращали.

В последующих испытаниях применяли определённую в дальнейшем ингибиторную смесь компонентов (А) и (В) в соответствии с настоящим изобретением:

Ингибиторный компонент (А)

Смесь сложных моно- и диэфиров фосфорной кислоты получают введением во взаимодействие 2,8 грамм-молекул нонилфенола +6,5 ЕО с одной грамм-молекулой P_2O_5 . Смесь кислого сложного эфира преобразовывается в соответствующие соли со стехиометрическим количеством 50%-ного водного раствора гидроксида натрия. Незначительное количество нонилфенола +6,5 ЕО добавляется к смеси в качестве вспомогательного эмульгатора (примерно 23% по массе вспомогательного эмульгатора, по отношению ко всей сме-

си). Ингибитор присутствует в виде жидкой фазы с высоким коэффициентом вязкости, которая эмульгируется/растворяется в воде и жидких органических растворителях.

Ингибиторный компонент (В)

Используют олигодизтаноламид жирной кислоты таллового масла, полученный из 1 грамм-молекулы жирной кислоты таллового масла (примерно 2% по массе остаточной смолы) и 2 грамм-молекул диэтанолamina. Продукт, полученный при температуре реакции 190°C , имеет аминовое число 123 и кислотное число 4,4. Это продукт реакции жидкий при нормальных условиях.

В следующих экспериментах ингибиторы (А) и (В) применяются в виде смеси, содержащей одинаковые количества по массе каждого из двух.

Пример 1

Ингибиторную смесь, в соответствии с настоящим изобретением, добавляют в сырую нефть в количестве 30 частей на миллион и равномерно распределяют в ней, до того как начинается циркуляция потока нефти. Затем, циркуляцию нефти поддерживают при указанном режиме процесса в течение 8 часов. После окончания периода испытаний повышение давления в потоке нефти на входе в часть заполненной кольцами Рашига трубы составляло примерно 5%.

Пример 2

Повторяется процедура, описанная в примере 1, за исключением того, что ингибиторную смесь в соответствии с настоящим изобретением добавляют в количестве 250 частей на миллион в сырую нефть.

По окончании испытания через 8 часов не было зафиксировано какого-либо заметного повышения давления в потоке циркулирующей нефти.

Пример 3

До начала проведения испытания часть наполненной кольцами Рашига трубы циркуляционной системы погружают на всю ночь в водную 2%-ную эмульсию ингибиторной смеси согласно изобретению. После отекания водной фазы часть железной трубы вставляют в предусмотренную циркуляционную систему. Затем сырую нефть, склонную к осаждению парафина, загружают в резервуар без добавления каких-либо дополнительных ингибиторов (А) и/или (В), и процесс циркулирования нефти инициируют при описанных условиях. Спустя 8 часов не было определено какого-либо существенного повышения давления в потоке циркулирующей нефти перед вхождением в часть охлаждённой трубы.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку 40 2001 р. Формат 60х84 1/8. .
Обсяг 0.85 обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. ч * \$

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
