



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34491
(51) C10L 1/192 (2006.01)
C10L 1/16 (2006.01)
C10M 105/06 (2006.01)
C10M 149/12 (2006.01)
C10M 157/04 (2006.01)
C10M 149/14 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0907.1

(22) 05.12.2018

(45) 30.07.2020, бюл. №30

(72) Бойко Галина Ильясовна; Сармурзина Раушан Гайсиевна; Карабалин Узакбай Сулейменович; Любченко Нина Павловна; Тиесов Данияр Суиншликович; Шайхутдинов Еренгайып Маликович; Айткалиева Гульзат Сляшевна; Бойко Леонид Сергеевич

(73) Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

(56) KZ 30435 A4, 15.10.2015

RU 2541680 C1, 20.02.2014

RU 2285034 C2, 10.10.2006

RU 2671198 C1, 30.10.2018

(54) **ИНГИБИТОР
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ**

(57) Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности и предназначено для предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) при добыче, транспорте и

хранении нефти, а также для снижения температуры потери текучести высокопарафинистой нефти и улучшения реологических свойств.

Задачей изобретения является создание ингибитора комплексного действия для предотвращения образования АСПО и улучшения температурных характеристик высокопарафинистой нефти.

Техническим результатом настоящего изобретения является расширение арсенала средств для предотвращения образования АСПО, повышение эффективности ингибитора АСПО и улучшение температуры потери текучести высокопарафинистой нефти.

Технический результат достигается ингибитором АСПО, содержащим продукт, полученный радиационной прививкой мономера на полимер, и алкилароматический углеводород при следующем соотношении (масс.%): сополимер аллиламина и атактического полипропилена - 5-10, алкилароматический углеводород - 90-95. Концентрация присадки составляет 100-300 ppm.

(19) KZ (13) B (11) 34491

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности и предназначено для предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) при добыче, транспорте и хранении нефти, а также для снижения температуры потери текучести высокопарафинистой нефти и улучшения реологических свойств.

В настоящее время для предотвращения выпадения из нефти асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) используется широкий ряд веществ из различных классов органических соединений, а также композиций на их основе.

В качестве ингибиторов парафиновых отложений известен сополимер акриловой и метакриловой кислот (ингибитор ДН-1), сополимеры этилена и винилацетата (ингибитор ВЭС 501), продукт конденсации синтетических жирных кислот и триэтанолamina (ингибитор Азолят-7), блок-сополимеры оксиалкилированных алкилфенолов и этилендиамина, зарубежные ингибиторы фирмы "Налко" и "Серво-Чемпион", зарубежный ингибитор ХТ-48 и др. (Оленев Л.М. Новые отечественные ингибиторы парафиноотложений. - М.: ВНИИОЭНГ, 1990. - 51 с.), отличающихся недостаточно высокой ингибирующей способностью асфальтосмолопарафиновых отложений.

Известно применение амидов синтетических жирных кислот и полиэтиленполиаминов в качестве ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений при их содержании 0,01-0,5% масс. (Патент РФ 2326153 С09К 8/524, Cl, 2008), однако они отличаются недостаточно высокой ингибирующей способностью асфальтосмолопарафиновых отложений.

Известна присадка ДП-65, представляющая собой продукт синтеза синтетических жирных кислот (СЖК) фракции C_{21-25} и полиэтиленполиаминов (ПЭПА) (Патент РФ 2106395, С10М 149/14, 149/22, 1998). Присадка ТюмИИ-77 является продуктом синтеза фракции синтетических жирных кислот с пентаэритритом и фталевым ангидридом (А.с. 1063802 СССР. Б.И. №48. 01.09.1983). Она препятствует образованию кристаллической структуры углеводородов, тем самым снижает температуру застывания, а реагент ДП-65 является реагентом модифицирующего типа, который непосредственно взаимодействует с молекулами твердых углеводородов, тем самым снижая их температуру помутнения (Агаев С.Г., Гребнев А.Н., Землянский Е.О.: Ингибиторы парафиновых отложений бинарного действия // Нефтепромысловое дело. 2008. - №9. - с.46-52). Однако композиция описанных присадок обладает недостаточной эффективностью для ингибирования АСПО различного состава.

Широкое применение нашел зарубежный ингибитор марки Flexoil WM 1470 на основе сополимеров алкилакрилатов и алкилметакрилатов (Т.В. Иванова, Е.В. Бешагина. Исследование действия присадок на свойства нефтей. - Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело» №2, 2013 г., с. 121-122). Недостатками данного

ингибитора являются избирательность его действия и низкая ингибирующая эффективность.

Известна присадка, содержащая продукт совместного окисления тяжелых пиролизной смолы (ТПС) с атактическим полипропиленом (АПП), взятыми в соотношениях по массе 10:(0,5-1,5), и алкилароматические углеводороды при следующем соотношении компонентов, % мас.: продукт совместного окисления ТПС с АПП - 43-60; ароматические углеводороды (ксилол, толуол) — остальное. Присадка при концентрации в нефти 0,03- 0,05% мас. снижает температуру застывания нефти на 19,0-21,5°C и ингибирует образование асфальтосмолистых веществ на 20,9-32,3% (Пат. РФ 2285034, опубл. 10.10.2006). Основным недостатком присадки является слабая депрессорная и ингибирующая АСПО эффективность при высоких концентрациях (0,03-0,05% мас.).

В заявке РСТ/FR01/00528 (патент РК 14109 С08F 220/18 С08F 226/08, публ.16.01.2006) предложены сополимеры N-винилпирролидона и алкилакрилатов и/или -метакрилатов, содержащие от 10 до 50 углеродных атомов с особыми распределениями в цепи, которые могут быть использованы в качестве добавок для ингибирования АСПО и улучшения реологических свойств сырых нефтей, а также в качестве компонентов в добавках, предназначенных для уменьшения температуры потери текучести сырых нефтей и улучшения реологических свойств. Описан способ получения указанных сополимеров.

Известна депрессорная присадка и ингибитор АСПО, полученные с использованием привитого окисленного атактического сополимера (инновационный патент РК № 30438, С01L 1/192 С01L 1/18, опубл. 15.10.2015). Депрессорная присадка представляющей собой продукт радиационной прививки винилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ) на макромолекулу окисленного атактического полипропилена (ОАПП) и алкилароматический углеводород, в частности, о-ксилол, при следующем соотношении компонентов (масс.%): Продукт прививки ВЭЭГ на ОАПП-5 - 10, алкилароматический углеводород -90-95. Концентрация присадки составляет 0,01-0,03 от массы нефти.

Наиболее близким по технической сути и достигаемому эффекту является ингибитор АСПО и депрессорная присадка, полученный с использованием привитого окисленного атактического сополимера (инновационный патент РК № 30435, С09К 8/526 С01L 1/192, публ. 15.10.2015). Ингибитор по прототипу представляющей собой продукт радиационной прививки винилбутилового эфира (ВБЭ) на макромолекулу высокоокисленного атактического полипропилена (ОАПП-В) и алкилароматический углеводород, в частности, о-ксилол, при следующем соотношении компонентов (масс.%): продукт прививки ВБЭ на ОАПП-В - 5- 10, алкилароматический углеводород - 90-95. Предлагаемая присадка ингибирует осаждение

АСПО на 74,80% и снижает температуру потери текучести на 24°C при расходе реагента 300 ppm.

Недостатком присадки по прототипу является содержание в ее составе окисленного атактического полипропилена, который получают дополнительной стадией его окисления. Это ограничивает сырьевую базу для получения ингибитора АСПО, кроме того, ингибитор АСПО недостаточно эффективен.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является создание ингибитора комплексного действия для предотвращения образования АСПО и улучшения температурных характеристик высокопарафинистой нефти.

Техническим результатом настоящего изобретения является расширение арсенала средств для предотвращения образования АСПО, повышение эффективности ингибитора АСПО и улучшение температуры потери текучести высокопарафинистой нефти. Технический результат достигается ингибитором АСПО, содержащим продукт, полученный радиационной прививкой мономера на полимер, и алкилароматический углеводород. Согласно предлагаемому изобретению, в качестве мономера используют аллиламин, а в качестве полимера атактический полипропилен, при этом ингибитор содержит компоненты при следующем соотношении (масс.%): сополимер аллиллина и атактического полипропилена - 5-10, алкилароматический углеводород - 90-95. Согласно изобретению, предпочтительным алкилароматическим углеводородом является о-ксилол. Концентрация присадки составляет 100-300 ppm.

Радиационно-прививочную полимеризацию аллиллина (АА) на матрицу атактического полипропилена (АПП) осуществляли с применением источника излучения, которым является высокоэнергетическое ионизирующее излучение ЭЛВ-4. Общая поглощенная доза облучения составляет 200, 400, 800 и 1200 кГр. Необходимую дозу облучения достигали последовательным пропусканием ампулы через радиационный бокс.

В результате радиационно-прививочной полимеризации АА на матрицу АПП образуются новые продукты - сополимеры, нерегулярной структуры с новыми функциональными группами. На ИК-спектре появляются новая полоса поглощения 1215см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям связи N-H, а также малоинтенсивный пик на ^1H ЯМР-спектре при 2,6 м.д., который отнесен к протону групп NH_2 в аминах. На ^{13}C ЯМР-спектре отмечается наличие концевой аминогруппы, связанной с алкильной цепочкой, увеличивая сдвиг атома C- α примерно на 30 м.д., что наблюдается для $-\text{CH}_3$ группы в области 48 ppm. ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектрометрические методы подтверждают образование новых сложных сополимеров - продуктов радиационной сополимеризации АА и АПП.

Указанный продукт, растворенный в алкилароматическом растворителе, предпочтительно, о-ксилоле, в при соотношении

радиационный сополимер АПП -АА - 5-10, алкилароматический углеводород - 90-95, является ингибитором АСПО. Кроме того, он обладает депрессорной активностью, снижая температуру потери текучести ($T_{\text{пт}}$).

Эффективность предлагаемого ингибитора исследовали на высокопарафинистой нефти месторождения Кумколь (содержание парафиновых углеводородов - 13,02%).

Процесс ингибирования АСПО исследовали методом "холодного стержня" ("cold finger") на специальной установке, моделирующей процесс осаждения АСПО на магистральном трубопроводе. Измерения проводили согласно РД 39-3-1273-85. В цилиндрический термостатируемый стакан из нержавеющей стали объемом 500 мл заливали при комнатной температуре нефть (350 мл) и доводили ее до температуры 30°C при перемешивании магнитной мешалкой. После термостатирования (15 минут) в стакан помещали охлаждаемый стержень, изготовленный из нержавеющей стали, в котором поддерживали постоянную температуру (5°C). Осаждение проводили в течение 5 часов. После этого стержень извлекали из стакана и погружали в ацетон для смыва нефти. Осажденные АСПО удаляли механически и нагретым до 70°C толуолом. Массу АСПО определяли после отгонки толуола. Количество АСПО определялось весовым методом. Эффективность ингибирования выражается в массовых процентах:

$$\Theta = (m_0 - m_1) \cdot 100 / m_0, \%$$

где m_0 - масса АСПО из нефти не содержащей ингибитора; m_1 - масса АСПО после добавления ингибитора.

Температуру потери текучести определяли по стандарту ASTM 5853. Пробу образца нефти нагревали до 60°C и вводили в нее рассчитанное количество депрессорной присадки. Смесь перемешивали с помощью электромеханической мешалки при заданной температуре в течение 30 минут. Затем образец с нефтью медленно охлаждали до 20°C и осуществляли дальнейшие измерения. Испытуемый продукт заливают в пробирку и погружают в охлаждающую смесь. После того как продукт принимает заданную температуру, пробирку наклоняли под углом 45° и наблюдали за смещением мениска пробирки. При спускании мениска проводили испытания дальше, вынимая пробу при снижении температуры на каждые 4° С до тех пор, пока мениск не застынет. Температуру потери текучести образца фиксируют по не смещающемуся мениску в течение 1 минуты.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения.

Пример 1. Продукт радиационной прививки АА на АПП

Радиационно-прививочную полимеризацию на поверхность АПП осуществляли совместным облучением полимера (АПП) и мономера (АА).

В стеклянную ампулу вносили АПП и АА в соотношении 1:0,5, продували инертным газом и запаивали, охлаждали реакционную смесь жидким азотом. Источником излучения служит

высокоэнергетическое ионизирующее излучение ЭЛВ-4. Общая поглощенная доза облучения составляет 200. Необходимую дозу облучения достигали последовательным пропусканием через радиационный бокс. Сополимер выделяли из реакционной массы путем удаления непрореагировавших реагентов растворением: АА - в воде, АПП - в н-гептане при 25°C. Сополимер сушили до постоянного веса в вакуумном сушильном шкафу. Степень прививки мономера на матрицу АПП, определенная весовым методом, составляла 5,32%. С увеличением дозы облучения от 200 до 1200 кГр степень прививки увеличивается от 5 до 29%. Результаты представлены в таблице 1.

Наиболее высокая степень прививки и молекулярная масса характерна для сополимера АА на АПП, полученного при дозе облучения 1200 кГр.

Анализ ИК- спектра продукта радиационной прививки АА на АПП выявил наряду с основными полосами, характерными для АПП, появление новой полосы поглощения 1215см^{-1} , относящийся к деформационным колебаниям связи N-H. С увеличением дозы облучения с 200 до 1200 кГр заметно увеличивается интенсивность полос поглощения в области 1215см^{-1} . Для продукта, полученного радиационной прививкой АА на АПП при дозе облучения 1200 кГр, появляется широкая полоса с максимумом 3400см^{-1} , свойственная для N-H-связи в первичных аминах.

Пример 2. Ингибитор АСПО

Продукт радиационной прививки АА на АПП при дозе облучения 200 кГр растворяли в о-ксилоле при комнатной температуре в соотношении (мас.%): о-ксилол - 95, продукт АПП-АА - 5. Пробу нефти нагревали до 60°C и добавляли ингибитор в количестве 100ppm. Ингибирующая эффективность по РД 39-3-1273-85 составляет 51,39%. Результаты определения эффективности ингибитора АСПО, содержащего продукт, полученного радиационной прививкой при различных дозах облучения и концентрации ингибитора АСПО, представлены в таблице 2.

Степень ингибирования АСПО нефти месторождения Кумколь отличается высокими значениями при увеличении дозы облучения реагентов. При вводе в нефть ингибитора, содержащего продукт радиационной прививки АА на АПП при дозе облучения 1200кГр, ингибирующая эффективность составляла 79,7%. Максимальное значение этого показателя для ингибитора по прототипу равно 68,6 %, что на 11% выше.

Изучение концентрационной зависимости эффективности ингибитора от его концентрации показало, что оптимальным количеством является диапазон 100-300 ppm. Верхний предел концентрации ингибитора определяется экономической целесообразностью.

Заявленное содержание в ингибиторе АСПО продукта радиационной прививки АА на АПП в количестве 5-10 масс.% является оптимальным. Ниже нижнего предела концентрации

ингибирующий эффект незначителен. При концентрации сополимера АПП-АА в ингибиторе выше 10% эффективность ингибирования растет слабо, но увеличивается расход активного компонента и, соответственно, стоимость ингибитора АСПО.

Пример 3.

Продукт радиационной прививки АА на АПП, полученный при дозе облучения 800 кГр, растворяли в о-ксилоле при комнатной температуре в соотношении (мас.%): о-ксилол - 95, продукт АПП-АА - 5. Полученный ингибитор добавляли в нефть в количестве 300 ppm и нагревали до 60°C. Смесь перемешивали при заданной температуре в течение 30 минут, затем охлаждали до 20°C. Депрессия составляет 15°C. Результаты определения эффективности ингибитора АСПО в качестве депрессорной присадки в зависимости от дозы облучения при получении продукта радиационной прививкой АА на АПП и от концентрации ингибитора представлены в таблице 3.

Введение продукта радиационной прививки АА на АПП существенно понижает температуру потери текучести нефти и улучшает реологические характеристики высокопарафинистой нефти. Максимальная депрессия характерна для продукта, полученного при дозе облучения 1200 кГр. Оптимальной концентрацией присадки является 300 ppm, которая обеспечивает депрессию 21°C, что близко к значениям, полученным для присадок по прототипу. Преимуществом заявленного изобретения относительно прототипа является расширение сырьевой базы для получения ингибитора АСПО, т.к. АПП является отходом производства полипропилена.

Таким образом, заявленный ингибитор АСПО, представляющий собой раствор продукта радиационной прививки АА на АПП в алкилароматическом углеводороде, предпочтительно, о-ксилоле, проявляет комплексное действие в эффективном ингибировании образования АСПО и снижении температуры потери текучести нефти, проявляя депрессорную активность для высокопарафинистых нефтей месторождений Республики Казахстан.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Ингибитор асфальтосмолопарафиновых отложений, содержащий продукт, полученный радиационной прививкой мономера на полимер, и алкилароматический углеводород, *отличающийся* тем, что в качестве мономера используют аллиламин, а в качестве макромолекулы атактический полипропилен, при этом ингибитор содержит компоненты при следующем соотношении компонентов (масс.%):

сополимер аллиламина и атактического полипропилена - 5-10,

алкилароматический углеводород - 90-95.

Таблица 1

Степень прививки АА и средневязкостная молекулярная масса продукта, полученного радиационной прививкой АА на АПП в зависимости от дозы облучения.

Образец полимера	Доза облучения, кГр	Степень прививки, %	η , 10^{-3}
АПП	-	-	15,62
АПП+АА	200	5,32	16,93
	400	17,42	18,78
	800	23,80	25,26
	1200	29,34	26,57

Таблица 2

Эффективность ингибитора АСПО в зависимости от дозы облучения при получении продукта радиационной прививки АА на АПП

№ пробы	Доза облучения при радиационной прививке АА на АПП, кГр	Концентрация ингибитора, ppm	Эффективность, %
1	200	100	51,39
2		300	59,28
3	400	300	48,52
4	800	100	57,38
5		300	64,34
6	1200	100	59,46
7		300	79,70

Таблица 3

Оценка эффективности действия ингибитора АСПО в качестве депрессорной присадки

Доза облучения, кГр	Концентрация, ppm	Тпт, °С	Депрессия, °С	Кинематическая вязкость при температуре °С, $\text{м}^2/\text{с}$			
				25	30	40	50
200	100	+3	6				
	300	0	9	10,92	8,06	5,19	4,33
400	100	0	9				
	300	-3	12	10,5	8,05	4,66	3,39
800	100	-3	12				
	300	-6	15	10,12	7,79	4,67	3,28
1200	100	-6	15	10,12	7,69	4,49	3,20
	300	-12	21	9,43	7,16	4,15	3,11
	500	-6	15	10,29	7,27	4,33	3,30