

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034982

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.04.14

(21) Номер заявки
201792309

(22) Дата подачи заявки
2016.04.19

(51) Int. Cl. C09K 8/52 (2006.01)
C11D 1/66 (2006.01)
C11D 1/75 (2006.01)
C11D 1/825 (2006.01)
C11D 1/90 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ АМИНОКСИД И ТЕНЗИД, И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ

(31) 102015000012885

(32) 2015.04.23

(33) IT

(43) 2018.02.28

(86) PCT/IB2016/052219

(87) WO 2016/170473 2016.10.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КИМЕК С.П.А. (IT)

(56) US-A-6102986
KR-A-20100129918
EP-A2-0387049
WO-A1-03018733

(72) Изобретатель:
Букколини Марко, Мантарро
Милена, Дзоккарато Татьяна,
Куаранта Андреа, Фиоретти Маттиа
(IT)

(74) Представитель:
Угрюмов В.М. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к композиции, содержащей аминоксид и поверхностно-активное вещество, и к ее применению при очистке нефтеперерабатывающих установок, нефтехимических установок и резервуаров для хранения сырой нефти.

B1

034982

034982

B1

Настоящее изобретение относится к композиции, содержащей аминоксид и поверхностно-активное вещество, и к ее применению при очистке нефтеперерабатывающих установок, нефтехимических установок и резервуаров для хранения сырой нефти.

Уровень техники

Нефтеперерабатывающие установки, нефтехимические установки и резервуары для хранения нефти должны периодически подвергаться техническому обслуживанию и очистке. Загрязнение вызывают, в первую очередь, неочищенные масла, содержащие высокие концентрации серы и приводящие к образованию органических и неорганических сульфидов, которые прилипают к стенкам, приводят к закупорке оборудования и которые особенно опасны и трудно удаляются.

Перед открытием таких аппаратов при их остановке и техническом обслуживании необходимо принять меры безопасности, чтобы избежать опасности взрыва (при взаимодействии смесей углеводородов с воздухом), пожароопасности (из-за реакционноспособных и пирофорных сульфидов) и в целом ситуаций, опасных для операторов, которые должны проводить операции по очистке и техническому обслуживанию.

По этим причинам к настоящему времени консолидированная рутинная процедура заключается в обеззараживании аппарата паром и/или химическими продуктами в горячем водном растворе перед его открытием. В настоящем изобретении предлагается применение смеси химических веществ, которые имеют важные преимущества по сравнению с теми химическими веществами, которые в настоящее время используются на рынке, в частности с точки зрения воздействия на окружающую среду.

Под термином "химическая промывка" подразумевается деятельность по удалению отложений различной природы с целью очистки и последующего оптимального перезапуска промышленной установки.

Как правило, промывка необходима, когда количество и/или характер отложений таковы, что обычная эксплуатация установки делается невозможной: термин "химический" почти всегда используется, чтобы подчеркнуть, что промывка проводится с использованием химических веществ (растворителей, детергентов, кислот или оснований), такая промывка часто противопоставляется механическому удалению собственно осадка, которое может быть произведено вручную после открытия устройства.

По определению, химическая промывка может быть осуществлена без открытия установки, что невозможно сделать в случае механического удаления (кроме очень сложных исключительных случаев, при которых средства для автоматического удаления предварительно помещаются в саму установку).

"Утилизация отходов" или "деактивация" представляет собой деятельность, всегда необходимую во время остановки нефтеперерабатывающих установок (колонны, сепараторы, факельные линии и т. д.) и нефтехимических установок (реакторы, разделительные колонны и т. д.) и делающую возможным безопасное открытие самих установок, позволяющее работать после этого непосредственно внутри установки для ее окончательной очистки и возможного ремонта. При открытии установок могут возникать следующие проблемы, препятствующие немедленному входу операторов.

Высокая концентрация ЛОС (летучие органические соединения; VOC - Volatile Organic Compounds), что делает среду токсичной для человека Концентрации углеводородов в диапазоне взрывоопасности, что при минимальном воздействии и при первом попадании небольшого количества воздуха может вызвать взрывы с очень серьезными последствиями для людей и для установки.

Присутствие пирофорного сульфида железа (он представляет собой тип осадка (отложения), образующийся при наличии сульфидов в обрабатываемой жидкости, и поэтому практически всегда обнаруживается в нефтеперерабатывающих установках и часто на нефтехимических заводах, сульфид железа является настолько тонким порошком, что его реакционная способность по отношению к воздуху очень высока, он может загораться спонтанно при контакте, вызывая пожары с очень высокими температурами, приводя к ситуациям, опасным для людей и разрушительным для установки).

Наличие углеродных отложений, которые покрывают пирофорный сульфид железа: удаление таких отложений вручную может приводить к самовозгоранию пирофорного отложения, подвергая огромному риску операторов, проводящих очистку.

Чтобы избежать всех описанных опасных ситуаций, традиционная технология обеспечивает процедуру "испарения" в течение довольно длительного времени (два - три дня), то есть очистку, выполняемую с использованием высокотемпературного пара, вводимого в устройство, до полного удаления опасных паров; пар дополнительно гарантирует увлажнение пирофорного сульфида железа, позволяя безопасно открывать устройство, постоянное увлажнение осадка предотвращает возгорание. Процедуры, выполняемые в таком режиме, занимают время (причем остановка установки приводит к существенным убыткам), являются ненадежными (осадок должен быть постоянно влажным, и он все еще может загореться) и оказывают большое воздействие на окружающую среду (запах пара, выбрасываемого после ввода в установку в атмосферу в течение нескольких дней, часто непереносим для проживающего вокруг промышленной площадки населения).

В предшествующем уровне техники предлагаются несколько технологий, главным образом основанных на введении химических продуктов в пар или на рециркуляции горячей воды: одной из наиболее используемых является смесь поверхностно-активных веществ и ферментов, очень эффективных при очистке, которые выделяют кислород контролируемым образом и которые затем окисляют сульфид же-

леза, полностью удаляя его. Такая технология позволяет безопасно открывать установку уже через один день (или несколько позже), обеспечивая выгоду по времени, устраняя или почти устраняя опасность возгорания пирофорного сульфида железа и значительно уменьшая воздействие неприятных запахов за пределами промышленной площадки. В US 5462607 впервые раскрывается применение смеси поверхностно-активного вещества (Lauryldimethylamine Oxide) в сочетании с ферментами для очистки промышленных установок. В данном патенте предполагается отдельный нагрев раствора, содержащего вышеуказанную смесь, при сильном образовании пены, которая сама затем используется для очистки устройства: предположение, которое приводится, заключается в том, что очистительная способность смеси в основном обеспечивается ферментами, которые реагируют даже с обработанными серной кислотой газами, устраняя их, тогда как поверхностно-активное вещество, как предполагается, в основном участвует в разложении углеродных отложений и образовании большого количества пены.

В патенте США 5551989 сам заявитель немного меняет цель, заявляя, что с обработанными серной кислотой газами взаимодействует поверхностно-активное вещество. Ферменты тогда занимают второе место, в то время как поверхностно-активное вещество играет самую важную роль: по правде говоря, это вещество имеет аминоксидную группу, с очень лабильной координатной связью азота и кислорода. Вполне вероятно, что при сильном нагревании данные вещества выделяют кислород и затем могут окислять соединения серы, присутствующие в отложениях, загрязняющих установку. Такие вещества также являются оптимальными поверхностно-активными веществами, атакующими и разлагающими жиры, масла и остаточные углеводороды, присутствующие в устройстве, производя сильное очищающее действие.

В US 5642743 описывается замкнутая и находящаяся под давлением система, в которой смесь поверхностно-активного вещества/ферментов может использоваться для очистки технологических устройств, при этом приводится другая положительная особенность продукта (колонка 1, строка 25): когда достигается состояние покоя, после очистки установки от масел, жиров и отложений, масляная часть легко отделяется от водного раствора, который затем может быть легко выгружен (и масляная часть извлечена).

Данная важная особенность смеси подчеркивается в других патентах (US 5660732 и US 5686297); по правде говоря, в обычной практике очень важно, чтобы после непродолжительного периода покоя промысловый раствор быстро отделялся от масляной части, а затем его можно было выгружать в установку для очистки сточных вод, которую каждое нефтеперерабатывающее предприятие или нефтехимическая установка обязательно должно иметь. Важными параметрами, которые должна иметь такая сточная вода, являются следующие параметры.

Низкий COD (chemical oxygen demand; химическое потребление кислорода (ХПК)): данный параметр часто является узким местом для очистного сооружения, рассчитанного на определенное количество сточной воды и для поглощения определенной органической нагрузки самой воды. Во время фаз остановки, когда действительно проводится очистка от загрязнений, обычно используется огромное количество воды, больше, чем потребляется при обычной рутинной работе установки. Тогда установка для удаления сточных вод уже находится под "стрессом", конечно, она не выдерживает дополнительных больших количеств воды с высокой органической нагрузкой и, следовательно, высоким COD.

Низкая токсичность: в промысловой воде присутствуют загрязняющие вещества, накопившиеся в установке, которые затем оказывают воздействие на бактерии биологической установки для очистки сточных вод. Тем самым продукт, который используется для очистки от загрязнений, может не очень хорошо переноситься такими бактериями.

В US 2011/0120958, заявленной все тем же заявителем, доказывается, что существует проблема утилизации воды, загрязненной удаляемыми из установок маслянистыми остатками, а также и остатками собственно продукта, используемого для обеззараживания. На первой странице (пар. 008) заявлено, что целью изобретения является уменьшение COD сточных вод, а также их воздействия на биологическое очистное сооружение. В действительности указанный продукт (ZYME-FLOW) включает поверхностно-активное вещество аминоксид (Amine-Oxide), обладающее существенной биоцидной способностью, в высоких концентрациях, не совместимых с бактериями очистного сооружения. Как утверждается на стр. 3, пар. 0244 патента, воду, содержащую продукт, обрабатывают солями железа для удаления поверхностно-активного вещества (LaurylDiMethylAmine Oxide - LDMAO) путем получения соответствующего амина (LaurylDimethylAmine), нерастворимого в воде, который затем можно удалить с масляной частью сточной воды. Напротив, ферменты не устраняются, обеспечивая остаточный COD, чего невозможно избежать.

Конечно, на рынке есть продукт, который считается лидером в данной области (линейка продуктов Zyme-Flow), который, несмотря на ряд преимуществ (он является эффективным очистителем; он производит пену, делающую возможной очистку в труднодоступных высоких частях установок; он способен окислять сульфиды и особенно пирофорный сульфид железа; после выгрузки он позволяет легко отделить масляную фазу) не отвечает полностью требованиям применения.

Рынок, особенно европейский, в настоящее время развивается в направлении экологически чистых продуктов и технологий с низким уровнем воздействия на окружающую среду, даже при таких процедурах как утилизация отходов и дезактивация установок. Исследования, проведенные Total и CNR, продемонстрировали токсичное и биоцидное действие аминоксида, содержащегося в продукте Zymeflow 657

(в том числе Lauryl Dimethyl Amine Oxide - LDMAO) и ULI.

Данный активный продукт, содержащийся в вышеуказанной линейке продуктов и, таким образом, относящийся к уровню техники, при определенных концентрациях может в значительной степени обесценить активность биологической установки, оказывая биоцидное действие после очистительной обработки. Данный эффект проявляется очень заметным образом на нефтехимических предприятиях, где низкое количество сульфидов приводит к увеличению количества непрореагировавшего аминоксида и, следовательно, увеличивает его концентрацию при выгрузке.

Недостатки, связанные с применением продукта уровня техники (Zymeflow 657), полностью решены с помощью настоящего изобретения без каких-либо потерь в эффективности или положительных свойствах, обеспечивших этой технологии лидерство на рынке.

Описание изобретения

Преимущества, признаки и способы применения настоящего изобретения будут очевидны из последующего подробного описания некоторых вариантов осуществления, показанных в качестве примера, а не с ограничительной целью.

Настоящее изобретение относится к композиции, содержащей аминоксид (Amine-Oxide), который отличается от заявленных в вышеописанных патентах, который является не поверхностно-активным веществом, а только окислителем и полностью биоразлагаемым поверхностно-активным веществом с низким COD, эффективным при очистке, но без токсичности в отношении биологического очистного сооружения.

Используемый аминоксид - триметиламиноксид (Tri Methyl Amine Oxide (TMAO)).

Преимущества композиции по изобретению заключаются в следующем:

нет поверхностно-активного свойства, а также нет биоцидного действия;

композиция классифицируется как не опасная при обращении;

хорошая окислительная способность (выше, чем у LDMAO);

значительно более высокое содержание кислорода, чем у LDMAO, и, таким образом, достижение той же окислительной способности при гораздо более низких концентрациях;

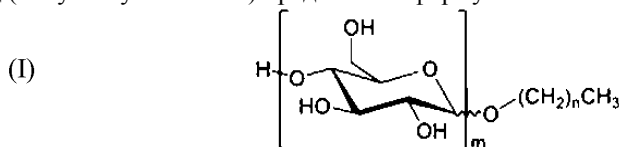
при взаимодействии с сульфидами композиция образует триметиламин, который является газом, он не остается в сточных водах и не увеличивает COD; обычно он уносится в газовом разряде в горящем факеле, как и все пары углеводородов, во время фазы обеззараживания.

Аминоксид, который должен быть вставлен в композицию по настоящему изобретению, представляет собой триалкиламиноксид, причем триалкильный радикал является линейным или разветвленным и содержит от 1 до 6 атомов углерода.

В частности, предпочтительным аминоксидом (Amine Oxide) является триметиламиноксид (Tri Methyl Amine Oxide) (триметиламин, N-оксид, CAS-No: 62637-93-8; формула: $C_3H_9NO \cdot 2H_2O$; молекулярная масса: 111,14 г/моль).

В предпочтительном варианте осуществления поверхностно-активные вещества, которые могут быть использованы в композиции по настоящему изобретению, относятся к общему классу алкилполиглюкозидов. В частности, в наиболее интересных молекулах алкильная цепь имеет длину C_8 - C_{10} или C_{10} - C_{16} , а глюкозидные блоки повторяются от 0 до 3 раз (CAS № 68515-73-1 или CAS № 110615-47-9, CE № 500-220-1 или CE № 600-975-8).

Алкилполиглюкозид (Alkyl Poly Glucoside) представлен формулой I



в которой

n составляет от 8 до 16;

m является целым числом от 1 до 3.

Данное семейство продуктов обладает следующими свойствами:

полисахаридное производное с естественным протеолизом;

полностью биоразлагающееся;

мощное пенообразующее соединение;

оптимальное очищение;

образует характеризующиеся небольшой стабильностью эмульсии с легко удаляемыми масляными фазами, лучше, чем LDMAO;

его водные растворы имеют низкий COD;

без биоцидной способности, напротив, поскольку он представляет собой производное сахара, он легко метаболизируется бактериями установок для удаления сточных вод.

Преимущественно в композиции по настоящему изобретению аминоксид и поверхностно-активное вещество присутствуют в массовом соотношении, составляющем от 100:1 до 1:100. Увеличение и уменьшение компонентов позволяют более целенаправленное применение композиции: в качестве при-

мера, на установках по нефтепереработке, где присутствие сульфидов выше, чем на нефтехимических установках, будет предпочтительным большее количество окисляющего амина.

В композицию по настоящему изобретению преимущественно можно добавлять добавки, обычные для технического уровня, и даже это является предметом настоящего изобретения. Такие добавки принадлежат к классу, образованному ингибиторами коррозии, отдушками, красителями, пероксидами, терпенами и биодизельным топливом. Предметом настоящего изобретения является также применение композиций по изобретению для очистки нефтеперерабатывающих установок, нефтехимических установок и резервуаров для хранения сырой нефти и применение триалкиламинооксида, в котором алкильный радикал может быть линейным или разветвленным, и он может иметь от 1 до 6 атомов углерода для очистки нефтеперерабатывающих установок, нефтехимических установок и резервуаров для хранения сырой нефти.

Краткое описание чертежа

К настоящему описанию прилагается чертеж, показывающий результаты испытаний эмульгирующей способности. На чертеже показано, что водный раствор, отделяемый в контейнере первого испытания (последовательность изображений в верхней части фигуры, фотографии A, B, C и D, от 40 мин до 4 ч, продукт A) явно чище, полностью прозрачен (прозрачность очевидна, так как можно очень четко видеть маленькую магнитную мешалку). Во втором испытании, показанном в виде последовательности изображений внизу (фотографии E, F, G и H, продукт B), вода очень грязная, даже через 4 ч невозможно увидеть маленькую магнитную мешалку.

Примеры

Ниже представлены примеры осуществления настоящего изобретения в сравнении с известными продуктами. Показано, что эффективности композиции по настоящему изобретению сопоставимы с таковыми лучших эталонных продуктов в испытаниях на очистку и выгрузку (образование пены), но композиция по настоящему изобретению значительно более эффективна в отношении окисления H_2S , испытания на COD и испытания эмульгирующей способности.

Но, в первую очередь, испытание с респирометром демонстрирует, что эталонные продукты известного уровня техники, включая LDMAO, не могут быть полностью выгружены в биологическую установку для обработки сточных вод нефтеперерабатывающей установки без риска полной дезактивации активированного ила, с очень серьезными последствиями для возможности очистки самой установки. Тем более, что растворы, включая LDMAO, вообще не могут быть выгружены во внешнюю среду без надлежащей обработки.

Напротив, вода, включающая даже высокие концентрации смеси, заявленной в данном изобретении, может безопасно выводиться в установку для удаления сточных вод без риска несоблюдения спецификации или выхода из строя самой установки.

Пример 1. Испытание на очистительную способность.

Испытание на проверку очистительной способности было разработано с использованием документа "Evaluation of Household or Industrial Cleaning Products for Remediation of Chemical Agents", подготовленного Агентством США по охране окружающей среды (US EPA).

Была получена однородная вязкая паста с использованием осадка, поступающего из установки CDU (ХДС (дистилляции сырой нефти)) нефтеперерабатывающего предприятия, смешанного с тяжелым дизельным топливом и парафином (весовое соотношение 4:1:0,2). Данное соотношение позволило заявителям иметь очень однородную пасту без присутствия комков, настолько жидкую, чтобы ее можно было легко нанести на предназначенный для испытания металлический образец, но довольно вязкую, чтобы оставаться хорошо закрепленной на вышеуказанном образце. Были использованы предназначенные для испытания на коррозию образцы из стали, C1018 (поставщик Metal Samples, P/N CO100, размеры 1/2"x3"x1/16", отверстие 3/16", общей площадью 3,38 кв. дюйма).

Предварительно взвешенный испытуемый образец погружали в пасту, загрязняя с обеих сторон до желаемого уровня; струей горячего воздуха удаляли избыточную жидкость, что способствовало адгезии пасты на самом испытываемом образце. Таким образом фиксированное количество загрязняющей пасты (около 0,3 г) наносили на испытуемый образец.

После взвешивания загрязненного испытуемого образца его погружали в пол-литра деминерализованной воды при перемешивании средней интенсивности при комнатной температуре и при 40°C. Испытания повторяли, используя сначала только воду, а затем растворы исследуемых продуктов при различных концентрациях. По окончании испытания испытуемый образец помещали в печь при температуре 40°C в течение получаса, чтобы испарить остатки воды, которые могли повлиять на конечную массу, и затем взвешивали.

Результаты

1. Продукт A: 12%-ный активный раствор Alkyl Poly Glucoside в воде.
 2. Продукт B: 12%-ный активный раствор LDMAO в воде.
 3. Zymeflow 657 (предполагаемое содержание LDMAO 12%).
- Заявители испытывали продукты с концентрациями, равными 0,2%, 0,5% и 2%.

Комнатная температура.

Контроль (без продукта): 12% удаления.

Продукт А (0,2%): 19,5%.

Продукт А (0,5%): 79,0%.

Продукт А (2,0%): 72,0%.

Продукт В (0,2%): 26,5%.

Продукт В (0,5%): 79,0%.

Продукт В (2,0%): 82,0%.

Zymeflow 657 (0,2%): 24,0%.

Zymeflow 657 (0,5%): 79,5%.

Zymeflow 657 (2,0%): 80,0%.

Температура 40°C.

Контроль (без продукта): 42% удаления.

Продукт А (0,2%): 88,0%.

Продукт А (0,5%): 85,0%.

Продукт А (2,0%): 85,5%.

Продукт В (0,2%): 76,5%.

Продукт В (0,5%): 84,0%.

Продукт В (2,0%): 91,0%.

Zymeflow 657 (0,2%): 77,0%.

Zymeflow 657 (0,5%): 84,5%.

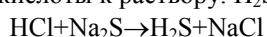
Zymeflow 657 (2,0%): 89,0%.

Продукт А, основанный на зеленом поверхностно-активном веществе, давал результаты, сопоставимые с LDMAO и Zymeflow 657, отличаясь даже более эффективным действием при низких концентрациях и высоких концентрациях (условия, представляющие повышенный интерес).

Пример 2. Испытание на окисление H_2S .

Аминооксиды обладают окислительной способностью относительно H_2S , используя только катализатор, возможно наблюдение реакции при не слишком высоких температурах. Заявители проводили реакцию взаимодействия 100 м.д. сульфидов в водном растворе (добавляемых в виде сульфида натрия) с аминооксидами в бутылке из боросиликатного стекла при 80°C с использованием в качестве катализатора кобальта и металлической меди.

Смесь нагревают при 80°C и оставляют при перемешивании при постоянной температуре в течение 5 ч, после чего проводят измерение остаточного (не окисленного) сероводорода путем добавления соляной кислоты к раствору. H_2S высвобождается из сильно кислой среды, после следующей реакции:



Анализ был проведен после отгонки H_2S с помощью азота и измерения с флаконом Draeger.

Контрольное испытание (без добавок): все количество H_2S выделилось, и флакон Draeger окрашен полностью.

Испытание с 2400 м.д. LDMAO: как и в контрольном испытании, флакон полностью окрашен.

Испытание с 1000 м.д. TMAO: флакон окрашен на 40% меньше по сравнению с контролем и LDMAO.

Таким образом, подтверждается, что TMAO является более эффективным окислителем, чем LDMAO.

Пример 3. Испытание на разгрузку.

Чтобы проверить вспенивающие способности поверхностно-активных веществ, испытания проводили на колонке, изготовленной из стекла, в которую постоянно поступал поток воздуха для пробуксовки с целью получения избыточной пены. Когда поверхностно-активные вещества очень эффективны, пена будет достигать высокой части колонки и она будет перетекать в другой контейнер: подобным образом переносимая с пеной вода, измеренная по массе, может служить мерой измерения "разгрузки".

Процедура

Испытание проводили с одинаковой концентрацией поверхностно-активного вещества в объеме 100 мл воды с постоянным потоком воздуха (7 л/мин) и при комнатной температуре.

Результаты

1. Продукт А: 12%-ный активный раствор Alkyl Poly Glucoside в воде.

2. Продукт В: 12%-ный активный раствор LDMAO в воде.

3. Zymeflow 657 (предполагаемое содержание LDMAO 12%).

Продукт А (3000 мг/л): 67,8%.

Продукт А (3500 мг/л): 75,0%.

Продукт В (3000 мг/л): 74,8%.

Zymeflow 657 (3000 мг/л): 73%.

Разгрузочная способность зеленого поверхностно-активного вещества очень близка к возможно-

стям LDMAO и Zymeflow 657; применение PolyAlkyl Glucoside при несколько более высокой концентрации, чем LDMAO, приводит к существенному паритету по производительности.

Пример 4. Испытание на COD.

Такое испытание представляет собой первую оценку воздействия на окружающую среду продуктов, включая LDMAO (Zymeflow 657) и смесь Alkyl Poly Glucoside - TMAO.

Процедура

Испытание проводили с использованием водных растворов в известных концентрациях с использованием набора Hach для измерения COD в диапазоне от 0 до 1500 м.д. O₂.

Результаты

Продукт А: 0,06% Alkyl Poly Glucoside+0,02% TMAO (всего 0,08%) в воде.

Продукт В: 0,5% Zymeflow 657 (что соответствует предполагаемому содержанию LDMAO 0,06% в воде).

Результаты

Продукт А: 954 м.д. O₂.

Продукт В: 4660 м.д. O₂.

Продукт, основанный на Alkyl Poly Glucoside+TMAO, даже с более высокой общей концентрацией активных элементов, имеет намного меньший COD, чем раствор LDMAO. Таким образом, сточные воды, содержащие продукт на основе Alkyl Poly Glucoside+TMAO, будут оказывать безусловно меньшее воздействие на установку биологической очистки, чем те же воды, содержащие LDMAO.

Пример 5 Испытание на эмульгирующую способность.

Была оценена эмульгирующая способность Alkyl Poly Glucoside по сравнению с эмульгирующей способностью LDMAO.

Процедура

Испытание проводили с использованием для каждого продукта 98 мл воды, 2 мл 12%-ного раствора двух активных веществ и 50 мл маслянистого раствора, состоящего из осадка из установки ХДС+тяжелое дизельное топливо, в соотношении 1:10. Все гомогенизировали при перемешивании на магнитной мешалке в течение 10 мин и оставляли стоять в течение 4 ч, чтобы оценить скорость разрыва эмульсии во времени.

Результаты (см. чертеж)

Комментарии

На чертеже показано, что водный раствор, который отделяется в контейнере первого испытания (последовательность изображений в верхней части чертежа, фотографии А, В, С и D, от 40 мин до 4 ч, продукт А) явно чище, полностью прозрачен (прозрачность очевидна, так как можно очень четко видеть маленькую магнитную мешалку). Во втором испытании, показанном в виде последовательности изображений в нижней части чертежа (фотографии Е, F, G и H, продукт В), вода очень грязная, даже через 4 ч невозможно увидеть маленькую магнитную мешалку.

Очевидно, что раствор, включающий Alkyl Poly Glucoside в качестве поверхностно-активного вещества, отделяется более легко и быстро, чем раствор, включающий такую же концентрацию LDMAO.

Пример 6. Испытание с респирометром.

Данное испытание проводится для проверки биоцидного действия вещества на бактерии, обитающие в активном осадке установки для очистки сточных вод.

Принцип способа.

Испытания заключаются в измерении количества растворенного кислорода, потребляемого за определенный промежуток времени илом, инкубированным в присутствии и в отсутствие исследуемого вещества, потенциально способного оказывать ингибирующее действие на способность биомассы окислять биodeградируемый углеродсодержащий субстрат (конечное содержание пептона 60 мг/л). Потребление кислорода, как известно, является количественным показателем общей окислительной (преимущественно бактериальной) активности ила (нормальные окислительные значения: от 10 до 50 мг O₂ г-1 VSS ч-1); ингибирующий эффект вещества определяется уменьшением кинетики потребления кислорода, вплоть до выхода на нулевой уровень в случае сильной токсичности продукта.

Цель испытаний.

Целью испытаний является оценка возможного ингибирующего действия на активный ил биологической установки для очистки отходящей воды после ввода в резервуар с активным илом испытуемых продуктов, которые непрерывно или с перерывами могут поступать на установку после разгрузки.

Используемые аналитические способы.

Испытания проводят в соответствии со стандартным способом 2710B и способом IRSA on the sludge Request of oxygen Quad. IRSA n64 (1983). Испытание состоит в определении "скорости поглощения кислорода", выраженной в виде O₂ г-1 VSS ч-1, на активном иле установки по биологической очистке, в присутствии углеродсодержащего субстрата (пептон) и продукта, подлежащего тестированию; продукты добавлялись к активному илу в концентрациях, подобных тем, которые могут поступать на установку для очистки сточных вод во время обеззараживания.

Продукт А: 12% Alkyl Poly Glucoside + 6% TMAO в воде.

Продукт В: 12% LDMAO в воде.

Испытания, проведенные с продуктом А, не показывают эффектов, видимых при дыхательной активности активного ила до концентрации 20000 мг/л. Испытания с еще более высокой концентрацией не проводились.

Напротив, продукт В начинает оказывать отрицательные эффекты уже при концентрации 2000 мг/л, вызывая частичное обратимое подавление дыхательной активности активного ила. При концентрации 4000 мг/л эффект становится летальным, дыхательная способность подавляется полностью и необратимо. Испытание, проведенное с 10000 мг/л продукта В, вызывает полное разрушение бактериальной колонии, что подтверждает, что при концентрации выше 4000 мг/л данный раствор является токсичным для активного ила и оказывает сильное биоцидное действие на данный бактериальный субстрат.

Другими словами, раствор, включающий LDMAO в данной концентрации, не может быть каким-либо образом выгружен в биологическую установку для очистки сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия без риска полной дезактивации активного ила, что может иметь очень серьезные последствия для способности самой установки производить очистку. В отсутствие действующей установки по удалению отходов, нефтеперерабатывающее предприятие не сможет осуществлять сброс сточных вод в соответствии с законом, и оно должен прекратить свою деятельность с соответствующими экономическими потерями. Тем более водный раствор, включающий LDMAO в такой концентрации, ни в коем случае не может быть выгружен во внешнюю среду без надлежащей обработки.

Таким образом, актуальный уровень техники обеспечивает в случае высоких концентраций применяемого в настоящее время продукта, временное хранилище использованной для очистки воды с тем, чтобы иметь возможность утилизировать ее в небольших количествах (содержащих низкую концентрацию продукта) и в течение очень длительного времени; это, однако, связано с соответствующими затратами, иммобилизацией резервуара и сохраняющимися тем не менее определенными рисками в случае неправильного обращения с такой водой.

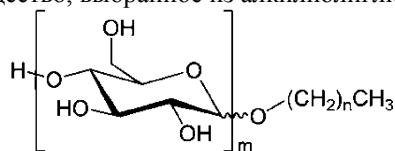
Промывочные воды, включающие вместо такого продукта даже высокие концентрации продукта А, не только гарантируют такую же эффективность при удалении отложений, при окислении сульфидов и на всех критических стадиях удаления загрязнений, но они также могут безопасно отводиться на установку для утилизации сточных вод без риска несоблюдения спецификации или вывода из строя самой установки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для очистки нефтеперерабатывающих установок, нефтехимических установок и резервуаров для хранения сырой нефти, включающая:

а) триалкиламиноксид, причем триалкильный радикал является линейным или разветвленным и содержит от 1 до 6 атомов углерода, и

б) поверхностно-активное вещество, выбранное из алкилполиглюкозидов формулы I



(I)

в которой

n составляет от 8 до 16,

m является целым числом от 1 до 3.

2. Композиция по п.1, в которой указанный триалкильный радикал представляет собой триметил.

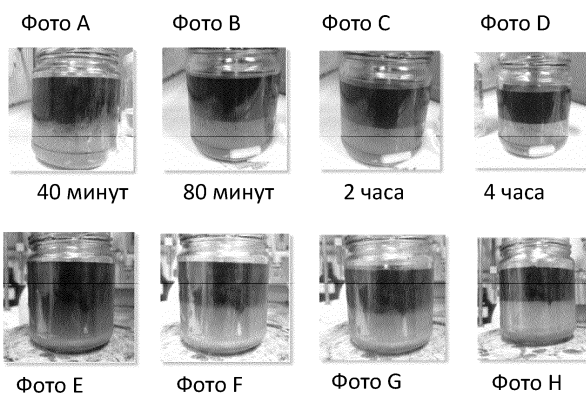
3. Композиция по п.1 или 2, в которой триалкиламиноксид и указанное поверхностно-активное вещество содержатся в массовом соотношении в диапазоне от 100:1 до 1:100.

4. Композиция по пп.1-3, дополнительно содержащая ингибиторы коррозии, отдушки, красители, пероксиды, терпены и биодизельное топливо.

5. Применение композиции по любому из предшествующих пунктов для очистки нефтеперерабатывающих установок, нефтехимических установок и резервуаров для хранения сырой нефти.

6. Применение триалкиламинооксида, в котором триалкильный радикал является линейным или разветвленным и содержит от 1 до 6 атомов углерода для очистки нефтеперерабатывающих установок, нефтехимических установок и резервуаров для хранения сырой нефти.

7. Применение по п.6, в котором указанный триалкильный радикал представляет собой триметил.



Продукт А (последовательность изображений в верхней части фигуры, фотографии А, В, С и D):
12% активный раствор Alkyl Poly Glucoside в воде

Продукт В (последовательность изображений в верхней части фигуры, фотографии Е, F, G и H):
12% активный раствор LDMAO в воде



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
