

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201900183** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.08.31

(22) Дата подачи заявки
2019.02.14

(51) Int. Cl. **C07F 9/06** (2006.01)
C09K 8/54 (2006.01)
C23F 11/167 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА ОТЛОЖЕНИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

(96) 2019/007 (AZ) 2019.02.14

(71) Заявитель:
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
НЕФТИ И ГАЗА (НИПИИГ) (AZ)**

(72) Изобретатель:

**Сулейманов Багир Алекпер оглы,
Гасанов Худаяр Исмаил оглы, Ага-
заде Алескер Дадаш оглы, Акберова
Айгюн Фазиль кызы (AZ)**

(57) Изобретение относится к химии фосфорсодержащих соединений и может использоваться в области нефтяной промышленности для борьбы с труднорастворимыми неорганическими солями, накопившимися в насосном и нефтепромысловом оборудовании в процессе добычи, подготовки и транспорте нефти. Основными задачами изобретения являются разработка безотходного способа получения ингибиторов отложений минеральных солей, получение целевого продукта простым путем, повышение эффективности защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от минеральных отложений и расширение сырьевой базы. Указанные результаты получения ингибиторов отложений минеральных солей, работающих в минерализованных средах, достигаются тем, что в способе получения ингибитора отложений минеральных солей, включающем взаимодействие аминоксодержащего соединения с фосфорной кислотой, в качестве аминоксодержащего соединения используют моноэтаноламин, или диэтаноламин, или триэтаноламин, а взаимодействие осуществляют при температуре 60-65°C и мольном соотношении реагентов моноэтаноламин, или диэтаноламин, или триэтаноламин:85%-ная фосфорная кислота, равном (1-3):1, после чего полученные моноэтанолфосфаты, или диэтанолфосфаты, или триэтанолфосфаты охлаждают до 20-25°C и разбавляют водой до образования 2%-ного раствора.

A1

201900183

201900183

A1

Изобретение относится к химии фосфорсодержащих соединений и может использоваться в области нефтяной промышленности для борьбы с труднорастворимыми неорганическими солями, накопившимися в насосном и нефтепромысловом оборудовании в процессе добычи, подготовки и транспорте нефти.

Отложение солей на стенках скважинного и насосного оборудования осложняет добычу нефти, приводит к порче дорогостоящего оборудования. Главный источник солеотложений - минерализованная вода, сопутствующая нефтедобыче. Ее химический состав постоянно меняется по мере выработки запасов нефти.

Известны способы получения твердой динатриевой соли нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ) с предварительным получением НТФ-кислоты, например, взаимодействием аммиачной воды, формалина и соединений трехвалентного фосфора [1] и тринатриевой соли нитрилотриметилфосфоновой кислоты [2].

Недостатками известных способов получения ингибиторов отложений минеральных солей являются недоступность сырья, а именно, соединений трехвалентного фосфора.

Известен способ получения ингибитора отложений минеральных солей взаимодействием производных аммиака, в т.ч. аммония хлористого или отхода производства полиэтиленполиаминов с формальдегидом и фосфористой кислотой как таковой или продуктом гидролиза треххлористого фосфора в среде разбавленной соляной кислоты при повышенной температуре с последующей нейтрализацией полученного раствора гидроксидом Na до pH $6,5 \pm 1,0$. Процесс ведут при мольном соотношении

исходных реагентов - аммиак: формальдегид: фосфористая кислота 1,0:2,35-2,65:2,2-2,4 [3].

Недостатками известного способа являются проведение процесса при повышенной температуре и недоступность сырья, а именно фосфористой кислоты, а также недостаточная эффективность ингибирования.

В предложенном способе получения ингибитора отложений минеральных солей аммиак или диэтилентриамин, или триэтилентетрамин, или техническую смесь полиэтиленполиаминов подвергают взаимодействию с формальдегидом при температуре $0 \div$ минус 10°C в течение двух часов, с последующим взаимодействием с фосфорной кислотой при температуре $95-96^{\circ}\text{C}$, с дальнейшей нейтрализацией гидроксидом натрия и добавлением к продукту фосфометилирования метилового спирта и воды [4].

Недостатками способа являются получение указанного продукта по 3-х стадийной реакционной схеме, проведение процесса фосфометилирования в особом режиме - сначала в отрицательной, затем при повышенной температуре ($95-96^{\circ}\text{C}$) и дополнительно проведение реакции нейтрализации, а также использование при приготовлении композиции токсического вещества метанола.

Наиболее близким к заявляемому способу и принятым в качестве прототипа способе получения ингибитора отложений минеральных солей проводят взаимодействием в качестве азотосодержащих соединений диэтилентриамин, триэтилентетрамина и полиэтиленполиамин с фосфорной кислотой, перед взаимодействием азотосодержащих соединений с фосфорной кислотой к фосфорной кислоте добавляют воду и процесс осуществляют при мольном соотношении исходных реагентов диэтилентриамин : фосфорная кислота : вода равном 1 : 1-2 : 18,8-24,8; триэтилентетрамин : фосфорная кислота : вода равном 1 : 1-2 : 20,4-28,4; полиэтиленполиамин : фосфорная кислота : вода равном 1 : 1-2 : 20,4-28,8, и при температуре $70-80^{\circ}\text{C}$ [5].

Получение продукта, указанного в прототипе, осуществляют при относительно высокой температуре (70-80 °Ж), следовательно, испарение воды в реакционной среде даже в малых количествах является недостатком этого способа.

Задачей изобретения является разработка безотходного способа получения ингибиторов отложений минеральных солей, получение целевого продукта простым путем, повышение эффективности защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от минеральных отложений и расширение сырьевой базы.

Указанный результат получения ингибиторов отложений минеральных солей, работающих в минерализованных средах, достигается тем, что в способе получения ингибитора отложений минеральных солей, включающем взаимодействие аминоксодержащего соединения с фосфорной кислотой, в качестве аминоксодержащего соединения используют моноэтаноламин, или диэтаноламин, или триэтаноламин, а взаимодействие осуществляют при температуре 60-65°C, и мольном соотношении реагентов моноэтаноламин или диэтаноламин или триэтаноламин: 85%-ная фосфорная кислота равном (1-3):1, после чего полученные моноэтанолафосфаты, или диэтанолафосфаты, или триэтанолафосфаты охлаждают до 20-25°C, и разбавляют водой до образования 2 %-ного раствора.

Ингибиторы отложения минеральных солей получают по одностадийной реакционной схеме, и полученные химические соединения разбавляют водой. Во время процесса отход не образуется и поэтому загрязнение окружающей среды не происходит. В отличие от прототипа процесс проводится в несколько пониженных температурах (60-65°C) и это приводит к снижению затрат на энергию. С другой стороны, продукты реакции при температуре 20-25° С разбавляются водой. В связи с этим вода не испаряется, и состав не изменяется и тем самым приготовленные ингибиторы становятся более безопасными веществами.

Использованные реагенты для получения ингибиторов отложения минеральных солей производятся по нижеследующим нормативным документам.

Моноэтаноламин производится по ТУ 2423-159-00203335-2007.

Диэтаноламин производится по ТУ 2423-178-00203335-2007.

Триэтаноламин производится по ТУ 2423-168-00203335-2007.

Фосфорная кислота производится по ГОСТ 6552-80.

Способ получения ингибиторов отложения минеральных солей приводится в нижеследующих примерах.

Пример 1. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 6,108 г (0,1 моля) моноэтаноламина. Моноэтаноламин подогревается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в моноэтаноламин. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж. Полученное соединение моноэтанолдигидрофосфат охлаждается до температуры 20-25⁰С. Охлажденный продукт растворяется в 779,5 г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей. Результаты приведены в таблице.

Пример 2. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 12,216 г (0,2 моля) моноэтаноламина. Моноэтаноламин подогревается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в моноэтаноламин. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж.

Полученное соединение димонэтанолгидрофосфат охлаждается до температуры 20-25°C. Охлажденный продукт растворяется в 1078,9 г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей. Результаты приведены в таблице.

Пример 3. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 18,324 г (0,3 моля) моноэтанолamina. Моноэтанолamin подогрывается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в моноэтанолamin. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж. Полученное соединение тримонэтанолфосфат охлаждается до температуры 20-25°C. Охлажденный продукт растворяется в 1378,1г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей. Результаты приведены в таблице.

Пример 4. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 10,514 г (0,1 моля) диэтанолamina. Диэтанолamin подогрывается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в диэтанолamin. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж. Полученное соединение диэтанолдигидрофосфат охлаждается до температуры 20-25°C. Охлажденный продукт растворяется в 995,4 г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей. Результаты приведены в таблице.

Пример 5. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 21,028 г (0,2 моля) диэтаноламина. Диэтаноламин подогревается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в диэтаноламин. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж. Полученное соединение диэтанолмоногидрофосфат охлаждается до температуры 20-25⁰С. Охлажденный продукт растворяется в 1510,6 г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей. Результаты приведены в таблице.

Пример 6. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 31,542 г (0,3 моля) диэтаноламина. Диэтаноламин подогревается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в диэтаноламин. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж. Полученное соединение диэтанолфосфат охлаждается до температуры 20-25⁰С. Охлажденный продукт растворяется в 2025,8 г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей. Результаты приведены в таблице.

Пример 7. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 14,919 г (0,1 моля) триэтаноламина. Триэтаноламин подогревается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в

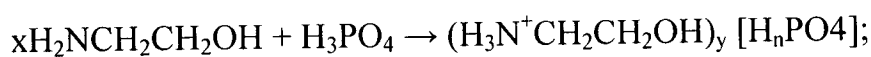
рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в триэтаноламин. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж. Полученное соединение триэтанолдигидрофосфат охлаждается до температуры 20-25⁰С. Охлажденный продукт растворяется в 1211,3 г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей. Результаты приведены в таблице.

Пример 8. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 29,838 г (0,2 моля) триэтанолamina. Триэтаноламин подогревается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в триэтаноламин. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж. Полученное соединение триэтанолмоногидрофосфат охлаждается до температуры 20-25⁰С. Охлажденный продукт растворяется в 1942,3 г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей. Результаты приведены в таблице.

Пример 9. В трехгорлую колбу, которая снабжена механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и делительной воронкой, загружают 44,757 г (0,3 моля) триэтанолamina. Триэтаноламин подогревается до температуры 60-65⁰Ж. В делительную воронку вводится 11,53 г (0,1 моля) 85%-ной фосфорной кислоты. После приведения механической мешалки в рабочее состояние фосфорная кислота по каплям подается в триэтаноламин. Фосфорная кислота полностью вводится в колбу, и реакция продолжается в течение 2-х часов при температуре 60-65⁰Ж. Полученное соединение триэтанолфосфат охлаждается до температуры 20-25⁰С. Охлажденный

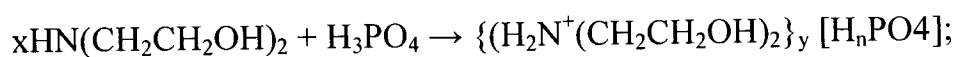
продукт растворяется в 2673,3 г воде до образования 2%-ного водного раствора. Приготовленным водным раствором определяется эффективность для отложений минеральных солей

Общая реакционная схема синтеза моноэтанолфосфатов по примерам 1, 2 и 3 представляется следующим образом:



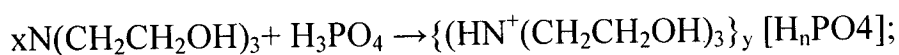
где $x=1-3$, $y=1-3$, $n=0-2$.

Общая реакционная схема синтеза диэтанолфосфатов по примерам 4, 5 и 6 представляется следующим образом:



где $x=1-3$, $y=1-3$, $n=0-2$.

Общая реакционная схема синтеза триэтанолфосфатов по примерам 7, 8 и 9 представляется следующим образом:



где $x=1-3$, $y=1-3$, $n=0-2$.

Полученные этанолфосфаты путем синтеза являются прозрачными жидкостями светло-желтого цвета.

Испытания по определению защитного эффекта приготовленных ингибиторов отложений минеральных солей проведены для предотвращения отложений сульфата кальция в модели пластовых вод. Для моделирования образования отложений использованы нижеследующие соединения.

$CaCl_2$	13,6 г/дм ³
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1,24 г/дм ³
Na_2SO_4	13,0 г/дм ³
$NaCl$	18,8 г/дм ³

По методике испытаний [6] после подачи ингибитора в модель пластовых вод пробы с ингибитором и без него - «холостая» проба, держатся в термостате при температуре 80°C в течение 5 часов. После охлаждения

проб отфильтровывался выпавший осадок. Остаточное содержание в растворе катионов кальция определялось трилонометрическим титрованием. Эффективность ингибирования (Ξ , %) рассчитывалась по формуле:

$$\Xi = (C_p - C_x) \cdot 100 / (C_0 - C_x), \%$$

где C_p - содержание ионов кальция в пробе с ингибитором после термостатирования, мг/л; C_x - содержание ионов кальция в «холостой» пробе, мг/л; C_0 - содержание ионов кальция в исходном растворе, мг/л.

Результаты получения ингибиторов отложений минеральных солей и испытаний по определению их защитного эффекта приведены в таблице.

Литература

1. Патент РФ 2131433, С 07F9/38, 1999 г.
2. Патент РФ 2056428, С07F9/38, 1986 г.
3. Патент РФ 2133751, С07F9/38, 1999 г.
4. Патент РФ 2378281, С07F9/38, 2010 г.
5. Заявка на изобретение № а 2010 0191, С09F9/38, Официальный Бюл "Промышленная собственность" № 1, 31.03.2015 г., Азербайджанская Республика
6. Бикчантаева Н.В., Монахова Н.В., Алешкина И.В. Исследование свойств нового ингибитора солеотложений СНПХ-5312 (марок С и Т) "Нефтяное хозяйство" 11, 2000, С.39-40.

Заместитель директор



Б.Сулейманов

Таблица

№	Ингибитор	Мольное соотношение веществ, входящих в состав ингибитора			Расход ингибитора, мг/л	Защитный эффект ингибитора, %
		Азотсодержащее соединение	Фосфорная кислота	Вода		
1	(Моноэтаноламин + фосфорная кислота) + вода	0,1	0,1	43,37	20	86,3
					25	95,6
					30	98,3
2		0,2	0,1	59,98	20	88,4
					25	96,7
					30	98,6
3		0,3	0,1	76,59	20	89,6
					25	96,3
					30	98,8
4	(Диэтаноламин + фосфорная кислота) + вода	0,1	0,1	55,35	20	86,5
					25	95,8
					30	98,8
5		0,2	0,1	83,95	20	89,1
					25	97,3
					30	99,0
6		0,3	0,1	112,55	20	89,7
					25	97,7
					30	99,2
7	(Триэтаноламин + фосфорная кислота) + вода	0,1	0,1	67,33	20	86,8
					25	96,5
					30	99,1
8		0,2	0,1	107,91	20	89,2
					25	96,3
					30	99,3
9		0,3	0,1	148,49	20	89,7
					25	96,8
					30	99,4

Формула изобретения

Способ получения ингибитора отложений минеральных солей, включающий взаимодействие аминсодержащего соединения с фосфорной кислотой, отличающийся тем, что в качестве аминсодержащего соединения используют моноэтаноламин, или диэтаноламин или триэтаноламин, а взаимодействие осуществляют при температуре 60-65°C, и мольном соотношении реагентов моноэтаноламин, или диэтаноламин или триэтаноламин : 85%-ная фосфорная кислота равном (1-3):1, после чего полученные моноэтанолфосфаты, или диэтанолфосфаты, или триэтанолфосфаты охлаждают до 20-25°C, и разбавляют водой до образования 2 %-ного раствора.

Заместитель директора



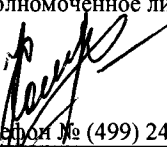
Б.Сулейманов

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201900183

Дата подачи: 14 февраля 2019 (14.02.2019)		Дата испрашиваемого приоритета:	
Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА ОТЛОЖЕНИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ			
Заявитель: НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА (НИПИИГ)			
☐ Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа) ☐ Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)			
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:			
МПК:	C07F 9/06 (2006.01)	СПК:	C07F 9/06 (2017-08)
	C09K 8/54 (2006.01)		C09K 8/54 (2013-01)
	C23F 11/167 (2006.01)		C23F 11/167 (2013-01)
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК			
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:			
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК)			
C07F 9/06, 9/38, C23F 0011/08, D06M 13/453, C06B 29/08, C05B 15/00, C01G 30/00			
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:			
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ			
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей		Относится к пункту №
Y	AZ 20100191 A (ИНСТИТУТ ИССЛЕДОВАНИЙ НЕФТЯНОГО ГАЗА) 01.09.2010, реферат		1
Y	RU 2077607 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "НАПОР") 20.04.1997, примеры, формула, реферат		1
Y	RU 2133751 C1 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ХИМПРОМ" и др.) 27.07.1999, примеры, формула, реферат		1
Y	CN 103409995 A (CHANGZHOU TEXTILE GARMENT INSTITUTE) 27.11.2013, примеры, формула, реферат		1
A	RU 2378281 C1 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "КАУСТИК") 10.01.2012		1
A	RU 2131433 C1 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ХИМПРОМ") 10.06.1999		1
A	RU 2056428 C1 (РУДОМИНО МАРИАННА ВАСИЛЬЕВНА и др.) 20.03.1996		1
☐ последующие документы указаны в продолжении графы В ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении			
* Особые категории ссылочных документов:			
"А" документ, определяющий общий уровень техники		"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения	
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее		"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности	
"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.		"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории	
"Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета		"&" документ, являющийся патентом-аналогом	
"D" документ, приведенный в евразийской заявке		"L" документ, приведенный в других целях	
Дата действительного завершения патентного поиска:		05 сентября 2019 (05.09.2019)	
Наименование и адрес Международного поискового органа:		Уполномоченное лицо :	
Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		 А.Р. Комарова Телефон № (499) 240-25-91	