

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091866** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.10.28

(22) Дата подачи заявки
2017.05.17

(51) Int. Cl. **C09K 8/035** (2006.01)
C07C 45/00 (2006.01)
C07D 251/02 (2006.01)
C09K 8/532 (2006.01)

(54) СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АЦЕТАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И СПОСОБ УЛАВЛИВАНИЯ СУЛЬФИДОВ И МЕРКАПТАНОВ

(31) 15/200,390; 15/200,471; 15/467,688

(32) 2016.07.01; 2016.07.01; 2017.03.23

(33) US

(62) 201892679; 2017.05.17

(71) Заявитель:
КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(CH); КЛАРИАНТ С. А. (BR)

(72) Изобретатель:
Де Оливейра Филью Антонию Педру
(US), Кина Алина (BR), Тейлор Грэм,
Уайлд Джонатан, Бигил Джеймс,
Юсеф Али (US), Круль Маттиас,
Заль Майк (DE)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение описывает композицию, включающую I) по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота одноатомным спиртом и альдегидом или кетоном, II) по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота многоатомным спиртом и альдегидом или кетоном и, при необходимости, III) по меньшей мере один продукт реакции III.a) формальдегида и III.b) амина, выбранного из группы, состоящей из первичных алкиламинов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, и первичных гидроксиалкиламинов, имеющих от 2 до 4 атомов углерода, и, при необходимости, IV) по меньшей мере один агент подавления твердых веществ, выбранный из группы, состоящей из IV.a) гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов, IV.b) моно-, ди- или тригидроксиалкил-, арил- или алкилариламинов, IV.c) моно-, ди- или триалкил-, арил- или алкиларил- первичных, вторичных и третичных аминов или IV.d) многофункциональных аминов и IV.e) смесей соединений групп IV.a)-IV.c), где алкил представляет собой C₁-C₁₅-алкил, арил представляет собой C₆-C₁₅-арил, а алкиларил представляет собой C₇-C₁₅-алкиларил.

A1

202091866

202091866

A1

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АЦЕТАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И СПОСОБ УЛАВЛИВАНИЯ СУЛЬФИДОВ И МЕРКАПТАНОВ

Изобретение относится к композиции и способу улавливания (захвата) сероводорода из жидкостей и/или газа с использованием синергетической комбинации ацеталей с продуктом реакции формальдегида и аминов и агента подавления твердых веществ. Составы, содержащие композицию по изобретению, особенно хорошо подходят для улавливания сероводорода и/или меркаптанов, и в то же время предотвращают образование нежелательных эмульсий и/или осаждение нежелательных побочных продуктов, которое часто ассоциируют с использованием химикатов и/или составов предшествующего уровня техники.

Присутствие соединений, содержащих сульфгидрильную группу (-SH), и, в частности, сероводорода, создает проблемы во многих отраслях. Присутствие таких соединений может создавать серьезные проблемы для здоровья, безопасности и окружающей среды. Существует множество различных типов соединений, содержащих сульфгидрильную группу («сульфгидрильных соединений»). Наиболее часто встречающиеся молекулы такого типа включают сероводород (H_2S), сераорганические соединения, содержащие группы R-SH (также называемые меркаптанами), тиокарбоновые кислоты $RC(O)SH$, дитиокарбоновые кислоты $RC(S)SH$, а также родственные соединения.

В нефтегазовой отрасли содержание H_2S в сырой нефти и природном газе во многих областях мира достаточно велико, так что оно представляет угрозу для окружающей среды и безопасности. Сероводород представляет собой легковоспламеняющийся, коррозионный и высокотоксичный газ. H_2S является наиболее восстановленной формой серы и вырабатывается сульфат-восстанавливающими бактериями (SRB), которые часто встречаются в анаэробных нефтяных месторождениях, или образуется при термическом крекинге и термохимической сульфатредукции (TSR) углеводородами. Когда производится сырая нефть, происходит сброс давления, и растворенный H_2S высвобождается и затем он может переходить, например, в нефтяной буровой раствор во время процесса бурения, и это может стать опасным по мере рециркуляции бурового раствора из скважины на поверхность. На этапе добычи сырой нефти и природного газа газообразный H_2S может создать значительный риск целостности производства, поскольку он является кислым газом, а при растворении в добытой воде создает высококоррозионную среду. Кроме того, присутствие H_2S увеличивает риск сульфидного коррозионного растрескивания, водородной хрупкости и точечной коррозии некоторых конструкционных материалов, и H_2S требует удаления для безопасной работы

с жидкостями и газами.

Запах сульфидрильных соединений также представляет собой проблему, например в рабочих средах, связанных с обработкой металлов, но в равной степени и в процессах очистки воды, будь то водопроводная вода (например, при очистке сточных вод) или промышленные стоки (например, при рециркуляции шахтной воды). SRB часто присутствуют в системах рециркуляции жидкости, и хотя бактерии обычно можно контролировать с помощью биоцидных композиций, часто контроль за биологией в системе теряется, что приводит к образованию опасных H_2S и/или меркаптанов в системе. Кроме того, биоциды неэффективны при удалении H_2S после его образования, и приводят лишь к незначительному удалению в результате либо окисления (например, при применении гипохлорита натрия), либо высвобождения небольших количеств альдегида во время их разрушения (например, с глутаральдегидом). Сульфидрильные соединения и особенно H_2S могут представлять проблемы с точки зрения окружающей среды, токсичности и нарушения целостности в газообразных фазах в замкнутых пространствах, например в очистных сооружениях и особенно в контейнерах для транспортировки и хранения чувствительных к влаге материалов, которые могут выделять H_2S , который может накапливаться в газовом свободном пространстве. Необходимо иметь акцептор, который позволит уменьшить концентрацию H_2S в таких местах.

Наиболее часто используемые акцепторы сульфидрильных соединений имеют в основе металлы, например такие, как медь, цинк или железо, которые превращаются в нерастворимые сульфиды. Был предложен ряд альтернативных, не включающих металлы, способов удаления сероводорода и контроля сульфидрильных запахов в углеводород-содержащих системах, в том числе:

В WO-98/02501 описано применение бис-оксазолидинов, полученных реакцией 1,2 или 1,3 аминспиртов, содержащих от 3 до 7 атомов углерода, с альдегидами, содержащими 4 или меньше атомов углерода, как, например, 3,3'-метиленис-5-метилоксазолидин. Относительную растворимость в нефти и воде этих продуктов можно контролировать путем выбора исходных материалов. Эти бис-оксазолидины реагируют с сульфидрильными соединениями, присутствующими в потоках нефти и газа, приводя к их нейтрализации и, следовательно, удалению.

В US-5347004 описано применение продуктов реакции алкоксиалкиленамина, при необходимости в смеси с аммиаком и/или алкиламинами с альдегидами для удаления H_2S из газовых потоков, которые барботируют в водные растворы продуктов реакции.

В WO-2014/031537 описано применение высвобождающего альдегид соединения, предпочтительно гидантоина, для удаления сульфидрильных соединений из

углеводородных жидкостей.

В US-3928211 описано применение неорганических солей цинка (наиболее предпочтительно карбоната цинка), предпочтительно диспергированных в водных или неводных буровых растворах для нефтяных скважин с органическим диспергатором, таким как лигнинсодержащие материалы, для улавливания сероводорода в водных буровых растворах.

В WO-2002/051968 описан способ снижения уровня сероводорода в жидкости или газе путем обработки жидкости или газа продуктом, связывающим H_2S , полученным из реакции соединения, содержащего карбонильную группу, со спиртом, тиолом, амидом, тиамидом, мочевиной или тиомочевиной. Соединение, содержащее карбонильную группу, предпочтительно представляет собой формальдегид, и предпочтительно продукт можно получать путем взаимодействия формальдегида с не содержащим аминов спиртом или мочевиной, выбранным из этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, этилового спирта, н-бутанола, сахара, низкомолекулярного поливинилового спирта, жирной кислоты касторового масла и мочевины. Более конкретно, улавливающий продукт используют с амином, особенно моноэтаноламином или моноэтаноламинтриазином.

В US-4978512 описан способ снижения уровней H_2S , включающий приведение среды, содержащей H_2S , в контакт, среди прочего, с ацеталями и бис-оксазолидинами.

Целью настоящего изобретения является создание композиций, которые могут быть использованы для удаления сульфгидрильных соединений из сырой нефти, при добыче газа, при производстве воды, при введении воды, и в комбинациях указанного, причем сульфгидрильные соединения предпочтительно являются H_2S и/или меркаптанами, но не ограничиваются только этим. Композиции по изобретению должны отличаться повышенной безопасностью и эффективностью по сравнению с составами и химикатами предшествующего уровня техники, то есть они должны содержать низкие количества токсичных веществ, таких как формальдегид, даже после длительного хранения; обладать более высокой улавливающей эффективностью, особенно для обработки газов, например природного газа; обеспечивать эффективный захват сульфгидрильных соединений за короткое время контакта. Кроме того, необходимо иметь акцептор, который не образует нежелательных твердых побочных продуктов и/или не образует эмульсий, которые могут непреднамеренно загрязнять те самые системы, которые ими обрабатывают.

Неожиданно было обнаружено, что композиция, включающая по меньшей мере один продукт реакции между одноатомным спиртом и альдегидом или кетоном и по

меньшей мере один продукт реакции между многоатомным спиртом и альдегидом или кетоном, улучшает способность к захвату сульфгидрильных соединений по сравнению с продуктами реакции индивидуальных спиртов. Такая композиция позволяет: (i) снизить уровень дозы акцептора для получения того же уровня остаточного количества сульфгидрильного соединения, и/или (ii) достичь более низкого уровня остаточного количества сульфгидрильного соединения с тем же уровнем дозы акцептора. Кроме того, в комбинации с по меньшей мере одним продуктом реакции формальдегида и амина (далее также называемым «синергистом») кинетика удаления H_2S и/или меркаптанов, обеспечиваемая продуктами реакции одноатомного спирта и многоатомного спирта с альдегидом и/или кетоном, может быть значительно ускорена. В альтернативном варианте или в дополнение к первым двум компонентам композиции, добавка агента подавления твердых веществ в качестве дополнительной синергетической добавки способствует удалению продуктов сульфгидрильных реакций в непрерывных процессах очистки. Кроме того, такая добавка продлевает время прорыва газа сульфгидрильных соединений в контактной башне, содержащей продукт реакции одноатомного спирта и многоатомного спирта с альдегидом и/или кетоном.

Использование синергиста и/или дополнительного синергиста по изобретению позволяет смешанным полуацеталам и ацеталам намного эффективнее реагировать с сульфгидрильными соединениями и особенно с H_2S . Механизм, который, как считают, участвует в этой реакции, но который не должен рассматриваться как ограничивающий изобретение каким-либо образом, основан на вероятности того, что синергетический компонент предпочтительно реагирует с H_2S , образуя промежуточный реакционный комплекс, который затем, в свою очередь, реагирует с молекулой полуацетала, соответственно ацетала, реформируя молекулу синергиста и высвобождая соответствующий спирт, присутствующий в ацетале. После процесса удаления H_2S остаточный синергист действует как ингибитор коррозии, защищая целостность трубопроводов и оборудования, в котором его применяют.

В объеме настоящей заявки выражения «полуацеталь» и «ацеталь» охватывают продукты реакции спирта либо с альдегидом, либо с кетоном, т.е. они включают полукетали, соответственно, кетали, когда кетоны используют вместо альдегида в реакции с одноатомным и/или многоатомным спиртом. Выражение «(полу)ацетали» охватывает полуацетали, ацетали и их смеси, которые часто образуются во время реакции спиртов и карбонильных соединений.

В первом аспекте изобретения раскрывается композиция, включающая:

I. по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота

одноатомным спиртом и альдегидом или кетоном, и

II. по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота многоатомным спиртом и альдегидом или кетоном.

Во втором аспекте изобретения раскрывается композиция, включающая:

I. по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота одноатомным спиртом и альдегидом или кетоном, и

II. по меньшей мере, один продукт реакции между не содержащим азота многоатомным спиртом и альдегидом или кетоном, и

III. по меньшей мере один продукт реакции формальдегида и аммиака и/или амина, выбранный из группы, состоящей из первичных алкиламинов, имеющих от 1 до 10 атомов углерода, и первичных гидроксyalкиламинов, имеющих от 2 до 10 атомов углерода.

В третьем аспекте изобретения раскрывается композиция, содержащая:

I. по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота одноатомным спиртом и альдегидом или кетоном, и

II. по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота многоатомным спиртом и альдегидом или кетоном, и

III. по меньшей мере один продукт реакции формальдегида и аммиака и/или амина, выбранный из группы, состоящей из первичных алкиламинов, имеющих от 1 до 10 атомов углерода, и первичных гидроксyalкиламинов, имеющих от 2 до 10 атомов углерода, и

IV. по меньшей мере одно неорганическое или органическое щелочное соединение, которое функционирует в качестве агента подавления твердых веществ.

В четвертом аспекте изобретения раскрывается применение композиции по первому, второму или третьему аспекту изобретения в качестве акцептора для сульфгидрильных соединений для использования в нефтепромысловых операциях и технологических системах.

В пятом аспекте изобретения раскрывается способ улавливания сульфгидрильных соединений в нефтепромысловых операциях и технологических системах, включающий добавление к системе, восприимчивой к высвобождению сульфгидрильных соединений, композиции по первому, второму или третьему аспекту изобретения.

В шестом аспекте изобретения раскрывается применение по меньшей мере одного продукта реакции:

III. формальдегида и аммиака и/или амина, выбранного из группы, состоящей из первичных алкиламинов, имеющих от 1 до 10 атомов углерода, и первичных гидроксyalкиламинов, имеющих от 2 до 10 атомов углерода,

в качестве синергиста в реакции между

а) I. продуктом реакции между не содержащим азота одноатомным спиртом и альдегидом или кетоном, и

а) II. продуктом реакции между не содержащим азота многоатомным спиртом и альдегидом или кетоном, и

б) сульфгидрильным соединением.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения по меньшей мере один деэмульгатор (V) и/или ингибитор коррозии (VI) присутствует в любом аспекте изобретения.

Группа I

Соединение группы I представляет собой продукт реакции одноатомного спирта и альдегида или кетона. Одноатомный спирт не содержит азота.

Предпочтительными одноатомными спиртами, используемыми в качестве исходных материалов, являются алкильные, арильные и арилалкильные спирты, содержащие одну гидроксильную группу и от 1 до 15 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, и особенно от 2 до 5 атомов углерода, например от 1 до 5, от 2 до 15 или от 2 до 10 атомов углерода. Гидроксильная группа предпочтительных спиртов связана с алифатическим, алициклическим и/или ароматическим компонентом, предпочтительно с алифатическим, алициклическим и/или ароматическим углеводородным компонентом, и более конкретно с алифатическим или циклоалифатическим компонентом. Алифатические и циклоалифатические компоненты могут быть насыщенными или ненасыщенными, предпочтительно они являются насыщенными. Алифатические компоненты с 3 или более атомами углерода могут быть линейными или разветвленными. Более конкретно, одноатомный спирт может быть алифатическим. В частности, спирт может представлять собой алкиловый спирт. Примерами предпочтительных спиртов являются метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол и различные изомеры пентанола, гексанола, гептанола и октанола, как, например, 2-этилгексанол, и их смеси. Особо предпочтительными являются метанол и этанол.

Предпочтительные альдегиды или кетоны, используемые в качестве исходных материалов, содержат одну или несколько карбонильных групп, более предпочтительно одну или две карбонильные группы и особенно предпочтительно одну карбонильную группу. Кроме того, предпочтительные альдегиды и кетоны содержат от 1 до 10 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 7 и особенно предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода. В предпочтительных альдегидах карбонильная группа несет один, а в предпочтительных кетонах - два алифатических, алициклических и/или ароматических

заместителя, более предпочтительно алифатических, алициклических и/или ароматических углеводородных заместителя. Предпочтительные алифатические и циклоалифатические заместители могут быть насыщенными или ненасыщенными, наиболее предпочтительно они являются насыщенными. В кетонах оба заместителя могут быть одинаковыми или разными.

В предпочтительном варианте осуществления карбонильное соединение представляет собой альдегид, более предпочтительно моно- или диальдегид и особенно предпочтительно формальдегид. Следует понимать, что термины «альдегид» и «формальдегид» включают предшественники, такие как, например, параформальдегид, формалин и другие химические формы, из которых основная структура НСНО может быть высвобождена во время реакции со спиртом. Другие подходящие альдегиды включают, например, ацетальдегид, пропиональдегид, бутиральдегид, глутаральдегид и глиоксаль. Подходящие кетоны включают, например, ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон, метилизопропилкетон, гексаноны и гептаноны.

При необходимости могут быть использованы смеси двух или более карбонильных соединений, например двух или более альдегидов, упомянутых выше, например формальдегида и одного или нескольких других альдегидов.

В реакции между одноатомным спиртом и альдегидом и/или кетоном часть или все спирты могут быть превращены в полуацетали и/или ацетали. В предпочтительном варианте осуществления продукт реакции представляет собой полуацеталь. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 50 мол.% спирта, более предпочтительно от 60 до 99 мол.% спирта, особенно от 65 до 95 мол.% спирта и особо предпочтительно от 70 до 90 мол.% спирта, что соответствует, например, более 60 мол.%, более 65 мол.%, более 70 мол.% спирта или от 50 до 99 мол.%, от 50 до 95 мол.%, от 50 до 90 мол.%, от 60 до 95 мол.%, от 60 до 90 мол.%, от 65 до 99 мол.%, от 65 до 90 мол.%, от 70 до 99 мол.% или от 70 до 95 мол.% спирта, превращается в полуацетали и/или ацетали. В случае, если степень конверсии низка, в композиции остается некоторое количество непрореагировавшего одноатомного спирта. Наличие остаточного спирта в реакционной смеси оказалось выгодным, так как при его реакции с сульфгидрильными соединениями часто снижается образование твердого осадка. Кроме того, оставшийся спирт будет действовать, как растворитель.

Группа II

Соединение группы II представляет собой продукт реакции многоатомного спирта и альдегида или кетона. Многоатомный спирт не содержит азота.

Предпочтительные многоатомные спирты, используемые в качестве исходных

материалов, содержат от 2 до 20 атомов углерода и две или более гидроксильные группы. Предпочтительный многоатомный спирт содержит от 2 до 6, более предпочтительно от 3 до 6 гидроксильных групп. Предпочтительные многоатомные спирты содержат от 2 до 50, более предпочтительно от 2 до 20 и особенно от 3 до 10 атомов углерода, например от 2 до 10 атомов углерода, от 3 до 50 атомов углерода или от 3 до 20 атомов углерода. Предпочтительно они являются алифатическими. Примерами предпочтительных многоатомных спиртов являются этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, пентандиол, неопентилгликоль, гександиол, глицерин, пентаэритрит, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, олигомер глицерина с 2-15 и особенно 3-10, как, например, с 2-10 или 3-15 повторяющимися звеньями, молекула сахара (т.е. моносахаридное или дисахаридное соединение) или поливиниловый спирт с низкой молекулярной массой, так что продукт реакции с карбонильным исходным материалом остается жидкостью. Предпочтительно количество гидроксильных групп в многоатомном спирте является более низким или не превышает число атомов углерода. Наиболее предпочтительными полиолами являются этиленгликоль и глицерин.

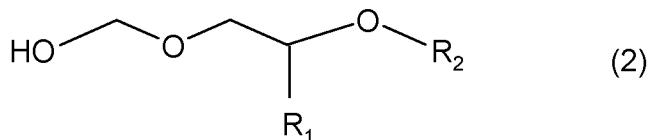
Предпочтительными альдегидами и кетонами, используемыми в качестве исходных веществ для соединений группы II, являются альдегиды и кетоны, которые уже были описаны выше в отношении группы I. Наиболее предпочтительным альдегидом для соединений II группы является формальдегид. Альдегид или кетон, используемый для реакции с многоатомным спиртом, может быть таким же, как тот, который используется для одноатомного спирта, или он может быть другим.

В реакции между многоатомным спиртом и альдегидом и/или кетоном часть гидроксильных групп или все гидроксильные группы могут быть превращены в полуацетали и/или ацетали. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 50 мол.% гидроксильных групп, более предпочтительно от 60 до 99 мол.% гидроксильных групп, особенно от 65 до 95 мол.% гидроксильных групп и особо предпочтительно от 70 до 90 мол.% гидроксильных групп, например более 60 мол.%, более 65 мол.%, более 70 мол.% спирта или от 50 до 99 мол.%, от 50 до 95 мол.%, от 50 до 90 мол.%, от 60 до 95%, от 60 до 90 мол.%, от 65 до 99 мол.%, от 65 до 90 мол.%, от 70 до 99 мол.% или от 70 до 95 мол.% гидроксильных групп превращаются в полуацетали и/или ацетали. В случае, если степень конверсии низка, в композиции остается непрореагировавший многоатомный спирт. Наличие остаточных гидроксильных групп в реакционной смеси оказалось выгодным, так как при их реакции с сульфгидрильными соединениями снижается образование твердого осадка.

В особенно предпочтительном варианте осуществления продукт реакции

преимущественно представляет собой полуацеталь, полученный из многоатомного спирта. Особенно предпочтительными являются продукты реакции, в которых соотношение между полуацетальными и ацетальными на молярной основе составляет от 50:1 до 1:10, и предпочтительно от 20:1 до 1:2, например от 50:1 до 1:2 или от 20:1 до 1:10.

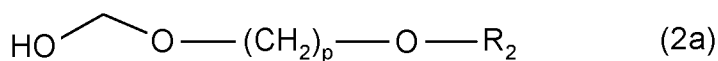
Предпочтительные многоатомные полуацетальные соединения, которые можно использовать в качестве акцептора, описываются структурами (2) - (5) ниже:



где

R_1 - представляет собой H или C_1 - C_8 алкил, и

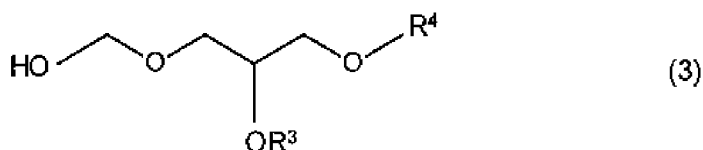
R_2 - представляет собой H или CH_2OH ;



где

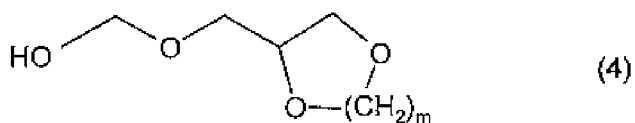
p - представляет собой число от 2 до 10, и

R_2 - представляет собой H или CH_2OH ;



где

R_3 и R_4 независимо представляют собой H или CH_2OH ;

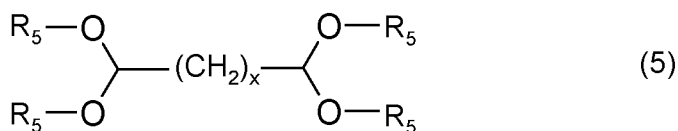


где

m - составляет от 1 до 10, предпочтительно 1 или 2.

Наиболее предпочтительными являются структуры, полученные либо из глицерина, либо из этиленгликоля. Они соответствуют формулам (3) и (4), или формуле (2), где R_1 представляет собой H.

В другом специфическом предпочтительном варианте осуществления полуацеталь может иметь структуру, представленную ниже.



где

R_5 - представляет собой H, CH_3 , $(CH_2)_zCH_3$, с тем условием, что не все из R_5 являются водородом,

z - составляет от 1 до 10, и

x - составляет от 1 до 5.

Реакции альдегидов и кетонов со спиртами описаны в литературе. «Formaldehyde», стр. 265, Joseph Frederic Walker, переиздание 1975, Robert E. Krieger Publishing Company Inc. раскрывает, что полуацетали получают, когда формальдегид и спирты объединяются в нейтральных или щелочных условиях, и что они легко образуются в случае первичных и вторичных спиртов.

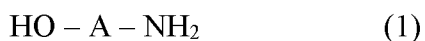
Синтез соединений группы I и группы II может быть отдельными реакциями. Предпочтительно его осуществляют в ходе одновременной реакции с использованием одного сосуда путем загрузки смеси одноатомного спирта и многоатомного спирта и взаимодействия этой смеси с альдегидом и/или кетоном. Реакция в одном сосуде особенно предпочтительна, когда альдегид, используемый для реакции с одноатомным спиртом, является тем же, что и альдегид, используемый для реакции с многоатомным спиртом.

В ходе синтеза соединений группы I и группы II молярное отношение гидроксильных групп к карбонильным группам предпочтительно составляет от 20:1 до 1:5 и более предпочтительно от 10:1 до 1:2 и особенно от 2:1 до 1:1, как например, от 20:1 до 1:2 или от 20:1 до 1:1 или от 10:1 до 1:5 или от 10:1 до 1:1 или от 2:1 до 1:5 или от 2:1 до 1:2.

Группа III

Компонент группы III является необязательным. Соединение группы III представляет собой продукт реакции формальдегида с аммиаком и/или амином, причем амин выбран из группы, состоящей из первичных алкиламинов, имеющих от 1 до 10 атомов углерода, и первичных гидроксикаламинов, имеющих от 2 до 10 атомов углерода. Эта группа включает синергетический компонент композиции по изобретению.

Предпочтительные первичные амины содержат от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительные первичные гидроксиамины с 2-4 атомами углерода. Особо предпочтительные первичные гидроксиамины соответствуют формуле (1)



где А представляет собой линейную или разветвленную алкиленовую группу с 2-4

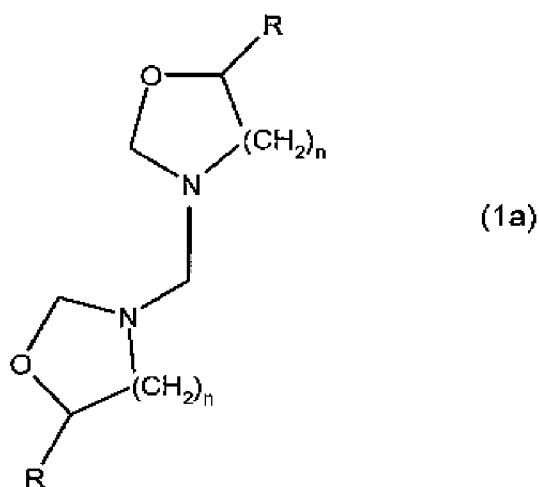
атомами углерода.

Примеры азотсодержащих соединений, подходящих для настоящего изобретения, включают: аммиак, метиламин, этиламин, пропиламин, изопропиламин, моноэтаноламин, 1-амино-2-пропанол, 3-амино-1-пропанол, 2-амино-1-бутанол, 3-амино-1-бутанол, 3-амино-1-бутанол, 2-этоксипропиламин, 3-этоксипропиламин, 1-метоксиизопропиламин и 2-метоксиэтиламин, но не ограничиваются ими.

Азотсодержащее соединение и формальдегид можно подвергнуть взаимодействию в любом молярном отношении, с предпочтительным отношением от 1 моль альдегида на 10 молей азотсодержащего соединения до 10 моль альдегида на 1 моль азотсодержащего соединения, причем более предпочтительное отношение составляет от 1 моль альдегида на 5 моль азотсодержащего соединения до 5 моль альдегида на 1 моль азотсодержащего соединения, причем еще более предпочтительное отношение составляет от 1 моль альдегида на 3 моль азотсодержащего соединения до 3 моль альдегида на 1 моль азотсодержащего соединения, а наиболее предпочтительным отношением является 1 моль альдегида на 1 моль азотсодержащего соединения.

Структура аминаля, образованного в результате реакции формальдегида и азотсодержащего соединения, зависит от выбранного азотсодержащего соединения и выбранного молярного отношения между формальдегидом и азотсодержащим соединением, что очевидно специалистам в данной области техники. Аналогичным образом, можно также проводить реакции смеси вышеуказанных азотсодержащих соединений с образованием отдельных аминалей или смесей различных аминалей, что также очевидно среднему специалисту в данной области.

В одном предпочтительном варианте осуществления продукт реакции соответствует формуле (1a)



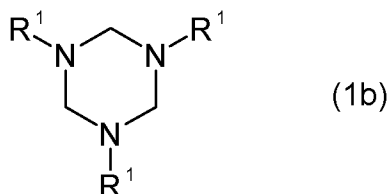
где

R - представляет собой H или метил, и

n - составляет 1 или 2.

В особенно предпочтительном варианте осуществления R представляет собой CH₃. В другом особенно предпочтительном варианте осуществления n составляет 1, а R представляет собой CH₃. Наименование этого соединения - 3,3'-метиленбис-5-метил-оксазолидин (МВО).

В другом предпочтительном варианте осуществления продукт реакции соответствует формуле (1b)



где каждый R¹ представляет собой C₁-C₄-алкил или C₂-C₄-гидроксиалкил. Примерами особенно предпочтительных соединений являются гексагидро-1,3,5-триметил-s-триазин, гексагидро-1,3,5-триэтил-s-триазин, гексагидро-1,3,5-трис(гидроксиметил)-s-триазин и гексагидро-1,3,5-трис (2-гидроксиэтил)-s-триазин.

Смеси различных продуктов реакции структур 1a и 1b одинаково пригодны. Заместители R и R¹ могут быть одинаковыми или различными.

Группа IV

Компонент IV группы является необязательным. Соединение группы IV представляет собой неорганическое или органическое щелочное соединение. Эта группа включает агент подавления твердых веществ.

Твердое вещество, обычно образующееся в ходе реакции соединений группы I и группы II с сероводородом, представляет собой 1,3,5-тритиан. Добавление щелочного соединения к соединениям групп I и II предотвращает или по меньшей мере замедляет образование слаборастворимого 1,3,5-тритиана при взаимодействии с сульфгидрильными соединениями. Не углубляясь в теорию, авторы полагают, что различные промежуточные соединения, например олигомеры полиоксиметиленсульфида, образуются и стабилизируются, благодаря присутствию щелочного соединения группы IV. За счет предотвращения образования твердых веществ акцепторная композиция остается гомогенной, и особенно применение в контактной башне позволяет более эффективно и количественно использовать (полу)ацетали соединений групп I и II и тем самым уменьшать количество необходимых химических веществ. Это может приводить к увеличению времени прорыва газа в таких способах очистки. Кроме того, в случае прямой подачи для непрерывной очистки от сульфгидрильных соединений, например в потоках природного газа, удаление жидких продуктов реакции осуществлять намного проще, чем

удаление твердых веществ, и такие продукты реакции не приводят к засорению труб.

Кроме того, в присутствии щелочного соединения группы IV стабильность соединений I и II повышается, а газирование формальдегида снижается или даже предотвращается. Это приводит к уменьшению уровня свободного формальдегида в пространстве над композицией и, таким образом, повышает безопасность персонала, работающего с композицией по изобретению.

Предпочтительно соединение группы IV является растворимым или смешиваемым со смесью соединений групп I и II. В еще одном предпочтительном варианте осуществления соединение группы IV растворимо или смешивается со смесью соединений групп I и II в присутствии водного растворителя.

В предпочтительном варианте осуществления щелочное соединение выбрано из группы, состоящей из

IV(a). солей щелочных металлов или солей щелочноземельных металлов,

IV(b). аммиака, алкил-, арил- или алкилариламинов,

IV(c). гидроксиалкил-, гидроксиларил- или гидроксиалкилариламинов,

IV(d). многофункциональных аминов, и

IV(e). смесей соединений групп IV(a)-IV(c).

В ариламине атом N связан с ароматической системой. В алкилариламине атом N может быть связан либо с ароматической системой, либо с алкильной группой.

Предпочтительные катионы солей щелочных и щелочноземельных металлов IV(a) получены из лития, натрия, калия, рубидия, бериллия, магния, кальция и стронция, при этом особо предпочтительными являются натрий, калий и кальций. Предпочтительными анионами являются гидроксильные и карбонатные группы, причем гидроксильные является особо предпочтительным. Примерами предпочтительных солей щелочных или щелочноземельных металлов являются LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Be(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃, BeCO₃, MgCO₃, CaCO₃, Mg(HCO₃)₂, Ca(HCO₃)₂ и их смеси. Особо предпочтительными солями щелочных и щелочноземельных металлов группы IVa являются NaOH, KOH, Mg(OH)₂ и Ca(OH)₂.

Аминами группы IV(b) могут быть первичные, вторичные или третичные амины. Предпочтительные амины имеют до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 10 и особенно от 2 до 4 атомов углерода, например от 1 до 20, от 1 до 4, от 2 до 20 или от 2 до 10 атомов углерода. Предпочтительными гидрокарбильными остатками являются алкильные, арильные и алкиларильные остатки, причем алкильные остатки являются особенно предпочтительными. Особенно предпочтительными аминами являются алкиламины с 1-4 атомами углерода на алкильный остаток. Примерами особенно

предпочтительных аминов являются метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, пропиламин, изопропиламин и бутиламин.

Гидроксид аминной группы IV(c) может быть первичный, вторичный или третичный амин. Он может содержать одну, две или три гидроксидные группы. В предпочтительном варианте осуществления каждый гидрокарбильный заместитель азота замещен не более чем одной гидроксидной группой. Предпочтительные амины имеют до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 10 и особенно от 2 до 4 атомов углерода, например от 1 до 20, от 1 до 4, от 2 до 20 или от 2 до 10 атомов углерода. Предпочтительными гидрокарбильными остатками являются алкильные, арильные и алкиларильные остатки, причем алкильные остатки являются особенно предпочтительными. Особенно предпочтительными гидроксидными аминами являются гидроксидалкиламин с 1-4 атомами углерода на алкильный остаток. Примерами особенно предпочтительных гидроксидных аминов группы IV(c) являются моноэтаноламин, диэтаноламин, 1-амино-2-пропанол, 3-амино-1-пропанол, 2-амино-1-бутанол, 3-амино-1-бутанол, 2-этоксипропиламин, 3-этоксипропиламин, 1-метоксиизопропиламин, 2-метоксиэтиламин, 2-(2-аминоэтоксид)этанол, диметилэтанолламин, N-метилдиэтанолламин и монометилэтанолламин.

Предпочтительные многофункциональные амины группы IV(d) содержат, помимо аминной группы, по меньшей мере одну дополнительную функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из аминных групп, простых эфирных групп и кислотных групп или сложного эфира, амида или его соли. Предпочтительные многофункциональные амины имеют до 50 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 20 и особенно от 2 до 10 атомов углерода, например от 1 до 50, от 1 до 10, от 2 до 50 или от 2 до 20 атомов углерода. Углеводородные цепи могут быть линейными, разветвленными и/или циклическими. В предпочтительном варианте осуществления они содержат от 1 до 10 и особенно от 2 до 5, например от 1 до 5 дополнительных аминных групп и/или эфирных групп. Предпочтительно аминные и/или эфирные группы разделены по меньшей мере двумя атомами углерода. Примерами особо предпочтительных многофункциональных аминов группы IV(d) являются этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, поли(этиленимин), пропилендиамин, дипропилентриамин, N,N-диметилдипропилентриамин, аминоэтиленпиперазин, аминоэтилэтанолламин; талловый жирный пропилендиамин, этоксилированный с 2-20 моль этиленоксида; олеиламин, этоксилированный с 2-20 моль этиленоксида; морфолин и пиперазин.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления многофункциональные амины группы IV(d) содержат, помимо аминной группы, кислотную группу или сложный

эфир, амид или соль. Предпочтительными кислотными группами являются сульфоновые кислоты, фосфорные кислоты и карбоновые кислоты. Особо предпочтительными многофункциональными аминами, несущими группу карбоновой кислоты, являются аминокислоты. Предпочтительные аминокислоты включают протеиногенные и не-протеиногенные аминокислоты. Аминогруппа и группа карбоновой кислоты могут быть расположены на одних и тех же или разных атомах углерода. Группы карбоновой кислоты и другие кислотные группы особо предпочтительны в их нейтрализованной форме, например в виде щелочных или щелочноземельных солей. Особо предпочтительные аминокислоты содержат дополнительные функциональные группы, включая гидроксильные, карбоксильные, амидные, эфирные, гуанидино, гидроксифенильные, имидазолильные и/или дополнительные аминогруппы. Примерами предпочтительных многофункциональных аминов, несущих кислотную группу, являются глицин, аланин, лейцин, изолейцин, пролин, серин, треонин, аспарагин, глутамин, фенилаланин, триптофан, тирозин, валин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, метионин, саркозин и таурин и их карбоксилатные соли с натрием и/или калием. Особо предпочтительными аминокислотами являются глицин, лизин, гистидин и аргинин.

Когда используют смеси IV(d) щелочных соединений групп IV(a) - IV(c), они могут содержать 2 или более, предпочтительно от 2 до 10 и особенно от 3 до 5, например два, три, четыре или пять различных компонентов, выбранных из групп IV(a)-IV(c). Доля каждого отдельного соединения в смеси соединений IV(a)-IV(c) предпочтительно составляет от 5 до 95 мас.%, более предпочтительно от 10 до 90 мас.% и особенно от 20 до 80 мас.%, например от 5 до 90 мас.%, от 5 до 80 мас.%, от 10 до 95 мас.%, от 10 до 80 мас.%, от 20 до 95 мас.% или от 20 до 90 мас.%.

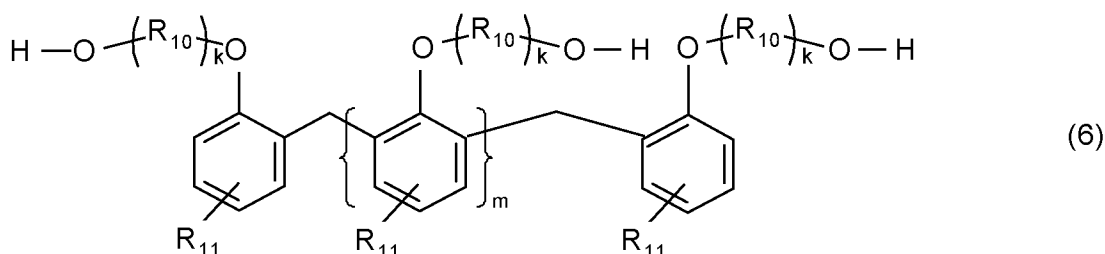
Группа V

Компонент V группы является необязательным. Эта группа включает антиэмульгаторы, деэмульгаторы и/или не-эмульгаторы. Целью присутствия соединений группы V является предотвращение образования эмульсий во время процесса очистки и повышение эффективности процесса очистки. Часто сульфиды металлов, например сульфид железа, образуются, например, при коррозии трубопроводов и оборудования в присутствии сульфгидрильных соединений. В виде тонкодисперсных твердых частиц эти вещества накапливаются на границе раздела нефти и воды, тем самым стабилизируя воду, присутствующую в масле, и образуя стабильную эмульсию, которая может влиять на разделение фаз и доступность сульфгидрильных соединений, подлежащих удалению. Назначение антиэмульгатора, деэмульгатора и/или не-эмульгатора заключается в разрушении эмульсии нефть/вода путем создания предпочтительной увлажненной водой

поверхности на сульфиде металла, а также в изменении поверхностного натяжения на границе раздела нефть/вода, стабилизируемой сульфидами металлов, с целью коалесценции эмульсии.

В предпочтительном варианте осуществления антиэмульгатор группы V является частью композиции по изобретению, содержащей соединения групп I и II; групп I, II и III; групп I, II и IV или групп I, II, III и IV. Предпочтительными антиэмульгаторами являются полимерные неионные поверхностно-активные вещества, включая полисорбаты; полимеры, содержащие этиленоксид; полимеры, содержащие пропиленоксид; сополимеры этиленоксида и пропиленоксида; алкилполиглюкозиды, такие как децилмальтозид; алкилфенол-этоксилаты и этоксилированные и/или пропоксилированные алкилфенол-формальдегидные смолы, но не ограничиваясь только этим. Антиэмульгатор может также быть жирным спиртом, алкоксилированным с 1-200 моль, предпочтительно с 2-100 моль и особенно с 5-50 моль, например с 1-100 моль или 1-50 моль или 2-50 моль или 5-100 моль алкиленоксида. Примерами предпочтительных алкиленоксидов являются этиленоксид, пропиленоксид и их смеси; предпочтительные жирные спирты имеют C₄-C₃₆-алкильный остаток и особенно C₈-C₂₄-алкильный остаток, например C₄-C₂₄-алкильный остаток или C₈-C₃₂- алкильный остаток, такие как цетиловый спирт и олеиловый спирт.

В предпочтительном варианте осуществления антиэмульгатор представляет собой соединение формулы (6)



где

R₁₀ - представляет собой C₂ - C₄ алкилен

R₁₁ - представляет собой C₁ - C₁₈ алкил

k - является числом от 1 до 200

m - является числом от 1 до 100.

В предпочтительном варианте осуществления R₁₀ представляет собой этиленовую или пропиленовую группу. R₁₀ может представлять собой смеси различных C₂-C₄ алкиленовых групп, предпочтительно этиленовых и пропиленовых групп.

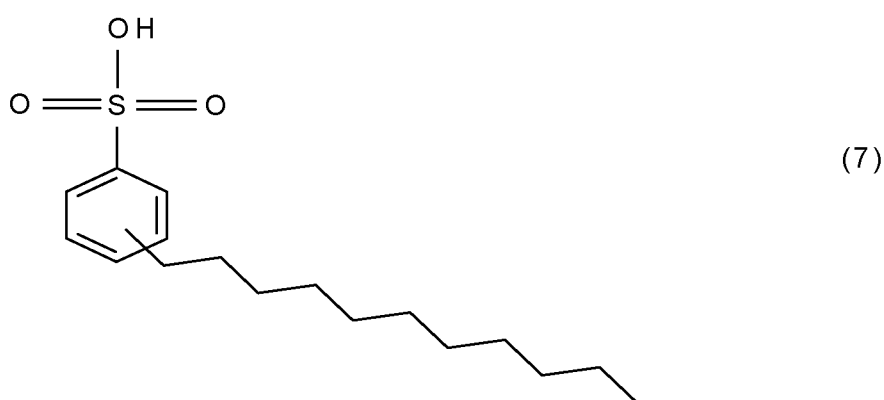
В другом предпочтительном варианте осуществления R₁₁ представляет собой C₄-C₁₂ алкильную группу, более предпочтительно третичную бутильную группу или изононильную группу.

В формуле (6) R_{10} , R_{11} и k могут быть одинаковыми в каждой из повторяющихся единиц, или они могут отличаться от единицы к единице.

В другом предпочтительном варианте осуществления k является числом от 2 до 20.

В другом предпочтительном варианте осуществления m является числом от 3 до 20.

В другом конкретном предпочтительном варианте осуществления антиэмульгатор представляет собой алкилбензолсульфоновую кислоту, например додецилбензолсульфоновую кислоту (7) или ее соль со щелочным металлом, аммиаком или первичным, вторичным или третичным амином, например таким, как метиламин, этиламин, пропиламин, диэтиламин, диметиламин, триметиламин, этаноламин, диэтаноламин или триэтаноламин.



В другом предпочтительном варианте осуществления деэмульгатор представляет собой смесь по меньшей мере одного соединения формулы (6) и алкилбензолсульфоновой кислоты (7) или ее соли. Такая смесь предпочтительно содержит (6) и сульфоновую кислоту (7), соответственно ее соль, в массовом соотношении от 5:1 до 1:5, более предпочтительно в массовом соотношении от 3:1 до 1:3.

Полимерное неионное поверхностно-активное вещество может быть добавлено к дополнительным компонентам композиции по изобретению в чистом виде или предпочтительно может быть растворено или суспендировано в растворителе. Можно использовать любой растворитель, подходящий для растворения или суспендирования полимерного неионного поверхностно-активного вещества. Примеры подходящих растворителей включают воду, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, олигоэтиленгликоли, олигопропиленгликоли; простые эфиры, включая гликолевые эфиры, такие как метоксиэтан, диметоксиэтан и бутоксиэтанол; спирты, толуол, ксилол, ароматический лигроин, или любую их комбинацию. Спирт может включать любой спирт, подходящий для использования при извлечении нефти, и для растворения полимерного неионного поверхностно-активного вещества, и предпочтительно может быть выбран из

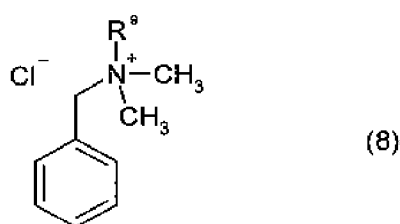
группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропилового спирта, бутанола, 2-этилгексанола или любой их комбинации.

Группа VI

Компонент группы VI является необязательным. Эта группа включает ингибиторы коррозии и служит для добавления функциональности ингибирования коррозии в композицию по изобретению. Добавление ингибитора коррозии может не потребоваться, так как синергист группы III обеспечивает достаточное ингибирование коррозии для защиты целостности всей системы.

Однако часто добавление дополнительного ингибитора коррозии рекомендуется для снижения общей коррозионной активности, защиты труб и оборудования для производства от коррозии, вызванной нефтяными жидкостями и газами, для которых применяют настоящее изобретение.

Предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является применение алкилдиметилбензиламмоний хлорида формулы (8) в качестве ингибитора коррозии, который также снижает поверхностное натяжение.



где R⁹ представляет собой C₈-C₁₈ алкил.

Композиция по изобретению может дополнительно содержать биоциды, например формальдегид или глутаровый альдегид, водные диспергаторы, такие как полиакриламидные диспергаторы, акцепторы кислорода, противовспениватели, такие как ацетиленовые диолы, силиконы или полиэтоксифирированные противовспениватели, и/или флокулянты. Предпочтительно их содержание составляет менее 10 мас.% и особенно предпочтительно менее 5 мас.%, по сравнению с компонентами групп I-VI.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемая композиция содержит от 5 до 60 мас.% продукта реакции одноатомного спирта, описанного выше в группе I, предпочтительно от 10 до 50 мас.% и особенно от 15 до 40 мас.%, например от 5 до 50 мас.% или от 5 до 40 мас.% или от 10 до 60 мас.% или от 10 до 40 мас.% или от 15 до 60 мас.% или от 15 до 50 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления композиция по изобретению содержит от 10 до 90 мас.% продукта реакции многоатомного спирта, описанного выше в группе II, предпочтительно от 20 до 80 мас.% и особенно от 25 до 75 мас.%, например от

10 до 80 мас.% или от 10 до 75 мас.% или от 20 до 90 мас.% или от 20 до 75 мас.% или от 25 до 90 мас.% или от 25 до 80 мас.%.

Молярное отношение между продуктом реакции одноатомного спирта и альдегида или кетона (группа I) и продуктом реакции многоатомного спирта и альдегида или кетона (группа II) предпочтительно составляет от 20:1 до 1:20, предпочтительно от 10:1 до 1:10 и особенно от 5:1 до 1:5, например от 20:1 до 1:10, от 20:1 до 1:5, от 10:1 до 1:20, от 10:1 до 1:5, от 5:1 до 1:20 или от 5:1 до 1:10.

В предпочтительном варианте осуществления композиция по изобретению содержит от 0,1 до 15 мас.% синергиста, описанного выше в группе III, предпочтительно от 0,5 до 10 мас.% и особенно от 1 до 8 мас.%, например, от 0,1 до 10 мас.% или от 0,1 до 8 мас.% или от 0,5 до 15 мас.% или от 0,5 до 8 мас.% или от 1 до 15 мас.% или от 1 до 10 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления композиция по изобретению содержит от 1 до 25 мас.% по меньшей мере одного агента подавления твердых веществ, описанного выше в группе IV, предпочтительно от 5 до 20 мас.% и особенно от 7 до 18 мас.%, например от 1 до 20 мас.% или от 1 до 18 мас.% или от 5 до 25 мас.% или от 5 до 18 мас.% или от 7 до 25 мас.% или от 7 до 20 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления композиция по изобретению содержит от 0,1 до 10 мас.% по меньшей мере одного антиэмульгатора, описанного выше в группе V, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления композиция по изобретению содержит от 0,1 до 10 мас.% ингибитора коррозии, описанного выше в группе VI, предпочтительно от 0,2 до 5 мас.%.

Предпочтительные доли отдельных соединений групп I-VI в композиции по изобретению приведены в отношении общего количества соединений групп I-VI. В предпочтительном варианте осуществления соединения групп I-IV составляют в сумме до 100 мас.%.

Композицию по изобретению предпочтительно применяют для нефти или газа, подлежащих обработке, в количествах от 0,5 до 50 мас.ч./млн, более предпочтительно от 1 до 30 мас.ч./млн и особенно от 2 до 20 мас.ч./млн, например от 0,5 до 3 мас.ч./млн, от 0,5 до 20 мас.ч./млн, от 1 до 50 мас.ч./млн, от 1 до 20 мас.ч./млн, от 2 до 50 мас.ч./млн или от 2 до 30 мас.ч./млн на 1 ч./млн серы, содержащейся в нефти или газе.

Использование неразбавленных композиций по изобретению оказалось особенно успешным в газовых контактных башнях.

В предпочтительном варианте осуществления композиции в соответствии с

различными аспектами изобретения используют в составах, дополнительно содержащих воду. Вода в композиции может быть образована во время получения полуацеталей, или может быть добавлена в композицию для сбалансирования состава. Предпочтительно вода присутствует в концентрации от 1 до 90 мас.%, предпочтительно от 5 до 80 мас.%, например от 1 до 80 мас.% или 5 и 90 мас.% от композиции. В другом предпочтительном варианте осуществления вода присутствует для балансировки до 100 мас.% композиции.

В альтернативном варианте любой состав композиции в соответствии с различными аспектами изобретения доводится до 100% водой и/или растворителями на основе гликоля и/или спирта в соответствии с количествами, приведенными выше для одной воды. Предпочтительные спирты и гликоли выбраны из метанола, этанола, пропан-1-ола, пропан-2-ола, этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, неопентилгликоля, 2-бутоксизтанола и их смесей, но не ограничиваются ими.

Композиции по изобретению могут быть получены путем смешивания соединений групп I и II, групп I, II и III, групп I, II и IV, соответственно, групп I, II, III и IV, каждая из которых при необходимости дополнительно смешивается с соединениями групп V и/или VI. Последовательность добавления отдельных соединений не важна. В предпочтительном варианте осуществления соединения из групп I и II образуются одновременно в реакции в одном сосуде, а затем к ним добавляют соединения групп III и/или IV и, при необходимости, группы V и/или VI. Для получения конкретного состава к композиции по изобретению могут быть добавлены вода и/или другие растворители. В альтернативном варианте некоторые или все компоненты для получения композиции по изобретению могут содержать растворитель.

Готовый состав, содержащий композицию по изобретению и растворитель, предпочтительно используют в концентрациях от 5 до 40 000 мг/л, предпочтительно от 50 до 30 000 мг/л, особенно от 100 до 25 000 мг/л, например от 5 до 40 000 мг/л, от 5 до 25 000 мг/л, от 50 до 40 000 мг/л, от 50 до 25 000 мг/л, от 100 до 40 000 мг/л и от 100 до 30 000 мг/л, в расчете на объем добываемых нефти или газа, предназначенных для обработки. Предпочтительная и наиболее подходящая концентрация состава зависит от активности самого состава, типа и количества захватываемых сульфгидрильных соединений, статических условий, температуры и солености системы. Кроме того, следует учитывать класс материалов оборудования, используемого для эксплуатации процесса очистки: если, например, контактная башня выполнена из нержавеющей стали, может использоваться более концентрированный продукт, в то время как было доказано, что если используется плохой материал конструкции, например углеродистая сталь, предпочтительно применять более разбавленные составы продуктов, предпочтительно содержащие ингибитор

коррозии группы VI.

В указанном диапазоне концентраций композиция по изобретению обеспечивает существенное удаление сульфгидрильных соединений из полученных жидкостей и обеспечивает определенное содержание серы в добываемом углеводороде по мере его выхода на рынок и, следовательно, безопасность работы с ним. Кроме того, текучесть обработанного углеводорода не ухудшается из-за того, что образование твердых продуктов реакции предотвращено.

Настоящее изобретение также включает способ применения композиции по изобретению для улавливания сульфгидрильных соединений, присутствующих в бурении и циклах добычи минерального масла, в частности в качестве компонента работ по ремонту скважин, обслуживанию скважин, расширению производства и обеспечению потока.

Композицию по изобретению можно вводить в поток, содержащий сульфгидрильное соединение, вместе с другими ингредиентами, известными специалистам в данной области техники. Такие другие ингредиенты включают кислоты, диспергаторы, загустители, смазывающие агенты, ингибиторы образования накипи, понизители трения, сшивающий агент, поверхностно-активные вещества, регулятор pH, агенты для контроля железа, деструкторы; это особенно выгодно, поскольку любая полученная вода (или повторно используемая вода) находится в контакте с композициями по настоящему изобретению.

Использование вариантов осуществления настоящего изобретения позволяет либо (i) при более низкой дозировке акцептора получить такой же уровень остаточного количества сульфгидрильного соединения, либо (ii) добиться более низкого уровня остаточного количества сульфгидрильного соединения при использовании такой же дозы акцептора, по сравнению с полуацетальными и/или ацетальными в соответствии с предшествующим уровнем техники. Кроме того, в комбинации с продуктом реакции формальдегида и амина кинетика захвата H_2S и/или меркаптанов, обеспечиваемая смесью полуацеталей и/или ацеталей одноатомного спирта и многоатомного спирта с альдегидом и/или кетоном, может быть значительно ускорена. Это позволяет значительно эффективнее улавливать сульфгидрильные соединения, особенно в тех случаях, когда время контакта между нефтью или газом и акцептором невелико, например, как в контактных башнях и областях применения с прямой подачей для обработки газов. При добавлении агента подавления твердых веществ в качестве дополнительной синергетической добавки увеличивается время прорыва газа в системе, содержащей сульфгидрильные соединения. При улучшении захвата сульфгидрильных соединений не

наблюдается образования сложных и трудно поддающихся обработке эмульсий. Кроме того, варианты осуществления настоящего изобретения не будут разъедать нефтепромысловое оборудование, с которым они соприкасаются, и не допустят осаждение нежелательных твердых веществ, таких как олигомеры полиметилсульфида и отложения сульфидов металлов, которые часто встречаются в технических решениях предшествующего уровня техники. Другие применения вариантов осуществления настоящего изобретения включают в себя обработку воды для введения в скважину под давлением, обработку при буровых и технологических операциях, изменение смачиваемости и очистки скважины.

В пределах настоящего описания проценты представляют собой массовые проценты, если не указано иное.

Примеры

Получение полуацеталей

В реактор с перемешиванием загружали спирты в количестве, указанном в таблице 1, вместе с 0,25 мас.% раствора гидроксида натрия с концентрацией 50 мас.%. Эту смесь гомогенизировали в течение 10 минут до добавления параформальдегида (93 мас.%) в количествах, указанных в таблице 1, в течение приблизительно 30 минут. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение 2 часов при температуре от 80 до 85°C. По истечении времени реакции смесь охлаждали до 30°C.

В продуктах реакции молярные количества полуацеталей по отношению к общему количеству заряженных гидроксильных групп и содержанию свободного формальдегида (CH₂O) определяли с помощью ¹H-ЯМР-спектроскопии.

Таблица 1. Получение полуацеталей и ацеталей

Полу-ацеталь	Загрузка реакции				Продукт реакции	
	Одноатомный спирт, загрузка (г)		Многоатомный спирт, загрузка (г)		Параформальдегид (г)	(полу-) ацеталь CH ₂ O (мас.%)
A1	метанол	500	—		500	98,00%
A2	этанол	600	—		420	99 %
A3	изо-пропанол	600	—		320	99 %
A4	2-ЭГ	800	—		200	98 %
A5	—		этиленгликоль	500	520	97 %
A6	—		диэтиленгликоль	600	360	96 %
A7	—		глицерин	600	410	66 %
A8	—		пентаэритрит	500	480	98 %
A9	—		пентаэритрит	600	430	75 %
A10	этанол	100	этиленгликоль	490	430	75 %
A11	этанол	80	этиленгликоль	400	470	99 %
A12	метанол	70	глицерин	550	450	70 %
A13	метанол	80	глицерин	570	370	55 %
A14	этанол	120	глицерин	450	440	80 %
A15	этанол	160	пентаэритрит	350	440	98 %

2-ЭГ = 2-этилгексанол

Другие используемые материалы

гексагидро-1,3,5-триметил-s-триазин (НТТ) и 3,3'-метиленбис-5-метилоксазолидин (МВО) в качестве синергистов в соответствии с группой III.

NaOH (5 мас.% водный раствор), триэтиламин (TEA), моноэтаноламин (MEA) и пиперазин (PIP) использовали в качестве агентов подавления твердых веществ в соответствии с группой IV. Все эти материалы были коммерческими.

Испытания эффективности акцепторов

Для того чтобы продемонстрировать улучшенную эффективность настоящего изобретения в удалении сульфгидрильных соединений по сравнению с соединениями группы I и группы II, соответственно, измеряли удаление H_2S из нефти и из смеси нефть/вода.

Используемая нефть представляла собой смесь керосина с 10% ксилола с отсутствием донного осадка и воды (BS&W) для моделирования условий нефтяного месторождения.

Смесь нефти и воды представляла собой смесь вышеописанной нефти и рассола (в объемном соотношении 50:50 нефти к водной фазе), чтобы имитировать эффективность в гидратированной сырой нефти.

В автоклаве объемом 500 мл (реактор Парра) 350 мл нефти, соответственно, смеси нефти/рассола деаэрировали в течение 1 часа с помощью N_2 , затем насыщали смесью кислого газа 0,2 мас.% H_2S и 99,8 мас.% CO_2 , продувая этот газ через нефть, соответственно, смесь нефти/рассола со скоростью потока 0,6 л/мин. После уравнивания кислой газовой смесью 1,000 ч./млн испытуемой композиции вводили в автоклав с помощью ВЭЖХ-насоса. Если были использованы смеси (полу)ацеталей, их массовые отношения приведены в таблицах 2 и 3; количества синергиста и агента подавления твердых веществ относятся к их доли в композиции, и поэтому включены в указанную дозировку.

Эксплуатационные испытания проводили при температуре 30°C и давлении менее 1 бар с использованием газового хроматографа для измерения выходного содержания H_2S в газовой фазе каждые две минуты. Затем строили график измеренных значений содержания H_2S (ч./млн) в зависимости от времени (мин). Количество удаленного сероводорода - это область выше результирующей кривой производительности, которую рассчитывали путем интегрирования кривой. Для всех образцов интегрирование кривой проводили до 60 мин после введения акцептора H_2S . В качестве выходного параметра этого теста производительность определяли $L_{акц}/кгH_2S$ (литры акцептора H_2S , необходимые для удаления 1 кг H_2S из системы) в течение 6 минут и 1 часа анализа. Все

значения потребления являются средними из трех повторных тестов. Результаты испытаний обобщены в Таблице 2 и Таблице 3. Процентное значение означает средний процент, если не указано иное.

Таблица 2. Испытания производительности для акцептора H_2S в нефти (ноль BS&W)

Пример	(Полу)ацеталь	Синергист (2 мас.%)	Агент подавления твердых веществ	$L_{акц.}/кг H_2S$	
				6 мин	1 час
P1 (сравн.)	A2	—	—	20,76	9,56
P2 (сравн.)	A3	—	—	21,23	10,04
P3 (сравн.)	A4	—	—	32,60	16,20
P4 (сравн.)	A5	—	—	18,65	9,01
P5 (сравн.)	A6	—	—	18,09	8,47
P6 (сравн.)	A1 + A2 (1:1)	—	—	19,12	9,85
P7 (сравн.)	A5 + A6 (2:1)	—	—	17,24	8,86
P8	A2 + A5 (1:4)	—	—	14,10	7,02
P9	A2 + A5 (1:1)	—	—	14,48	7,35
P10	A4 + A5 (1:3)	—	—	13,86	7,13
P11	A10	—	—	12,95	6,89
P12	A11	—	—	13,22	6,70
P13	A3 + A6	—	—	14,27	7,54
P14 (сравн.)	A2	MBO	—	5,65	4,63
P15 (сравн.)	A3	MBO	—	5,86	4,86
P16 (сравн.)	A4	MBO	—	9,98	8,05
P17 (сравн.)	A5	MBO	—	5,10	4,21
P18 (сравн.)	A6	MBO	—	5,28	4,36
P19	A2 + A5 (1:4)	MBO	—	3,10	2,72
P20	A2 + A5 (1:1)	MBO	—	3,21	2,86
P21	A4 + A5 (1:3)	MBO	—	3,25	2,80
P22	A10	MBO	—	2,98	2,61
P23	A11	MBO	—	2,92	2,55
P24	A3 + A6 (1:3)	MBO	—	3,11	2,75
P25 (сравн.)	A2	MBO	5% MEA	4,76	4,06
P26 (сравн.)	A3	MBO	8% PIP	4,80	4,12
P27 (сравн.)	A4	MBO	10% TEA	8,12	6,95
P28 (сравн.)	A5	MBO	5% MEA	4,29	3,68
P29 (сравн.)	A6	MBO	8% PIP	4,23	3,57
P30	A2 + A5 (1:4)	MBO	5% MEA	2,27	1,97
P31	A2 + A5 (1:1)	MBO	5% MEA	2,35	2,04
P32	A4 + A5 (1:3)	MBO	10% TEA	2,64	2,25
P33	A10	MBO	5% MEA	2,12	1,89
P34	A11	MBO	5% MEA	2,26	2,00
P35	A3 + A6 (1:3)	MBO	8% PIP	2,49	2,21

Таблица 3. Испытания производительности для удаления H_2S в смеси нефти и рассола (объемное отношение 50:50 нефти к водной фазе).

Пример	(Полу)ацеталь	Синергист	Агент подавления твердых веществ	$L_{акт}/кг H_2S$	
				6 мин	1 час
P36 (сравн.)	A1	—	—	23,36	10,04
P37 (сравн.)	A2	—	—	23,82	10,20
P38 (сравн.)	A5	—	—	23,11	9,50
P39 (сравн.)	A7	—	—	20,80	8,91
P40 (сравн.)	A8	—	—	19,64	8,52
P41 (сравн.)	A9	—	—	19,22	8,20
P42	A2 + A5 (1:4)	—	—	15,22	6,69
P43	A10	—	—	15,47	6,77
P44	A1 + A7 (1:3)	—	—	14,96	6,61
P45	A1 + A7 (1:1)	—	—	15,82	6,96
P46	A12	—	—	14,92	6,48
P47	A13	—	—	15,44	6,88
P48	A2 + A8 (1:1)	—	—	15,71	6,90
P49	A2 + A8 (1:5)	—	—	14,88	6,56
P50	A2 + A9 (1:1)	—	—	16,05	7,01
P51	A14	—	—	14,66	6,50
P52 (сравн.)	A1	HTT	—	8,76	7,04
P53 (сравн.)	A2	MBO	—	8,40	6,88
P54 (сравн.)	A5	MBO	—	8,56	6,80
P55 (сравн.)	A7	HTT	—	9,30	7,56
P56 (сравн.)	A8	HTT	—	8,07	6,52
P57 (сравн.)	A9	HTT	—	8,41	6,92
P58	A2 + A5 (1:4)	MBO	—	6,28	5,44
P59	A10	MBO	—	6,15	5,26
P60	A1 + A7 (1:3)	HTT	—	6,25	5,30
P61	A1 + A7 (1:1)	HTT	—	6,38	5,45
P62	A12	HTT	—	5,84	5,12
P63	A13	HTT	—	6,50	5,78
P64	A2 + A8 (1:1)	HTT	—	5,95	5,17
P65	A2 + A8 (1:5)	HTT	—	5,85	5,03
P66	A2 + A9 (1:1)	HTT	—	5,92	5,28
P67	A14	HTT	—	6,14	5,19
P68 (сравн.)	A1	HTT	5% NaOH	6,91	5,72
P69 (сравн.)	A2	MBO	10% MEA	6,52	5,56
P70 (сравн.)	A5	MBO	10% MEA	7,05	5,92
P71 (сравн.)	A7	HTT	5% NaOH	7,33	6,24
P72 (сравн.)	A8	HTT	10% MEA	6,31	5,25
P73 (сравн.)	A9	HTT	10% MEA	6,73	5,57
P74	A2 + A5 (1:4)	MBO	10% MEA	4,42	3,86
P75	A10	MBO	10% MEA	3,96	3,54
P76	A1 + A7 (1:3)	HTT	5% NaOH	4,26	3,68
P77	A1 + A7 (1:1)	HTT	5% NaOH	4,49	3,89
P78	A12	HTT	5% NaOH	3,93	3,47
P79	A13	HTT	5% NaOH	4,07	3,62
P80	A2 + A8 (1:1)	HTT	10% MEA	4,18	3,65
P81	A2 + A8 (1:5)	HTT	10% MEA	3,72	3,35
P82	A2 + A9 (1:1)	HTT	10% MEA	4,10	3,67
P83	A15	HTT	10% MEA	3,86	3,38
P84	A2 + A5 (1:4)	—	10% MEA	7,86	4,42
P85	A10	—	10% MEA	7,73	4,28

P86	A14	НТТ	—	6,23	5,35
P87	A14	—	10% ТЕА	7,82	4,38

В испытаниях, включающих синергист, доля МВО составляла 2 мас.%, доля НТТ составляла 6 мас.% от улавливающей композиции.

В таблицах 2 и 3 чем ниже было потребление акцептора для удаления 1 кг H_2S , тем более эффективнее был акцептор. В примерах по изобретению смеси ацеталей, основанные на смесях одноатомных спиртов и многоатомных спиртов, более эффективны, чем отдельные компоненты. Эффективность дополнительно улучшается за счет включения синергиста и/или агента подавления твердых веществ. Кроме того, включение синергиста повышает скорость реакции в начальной фазе испытания, как видно из разницы в эффективности удаления через 6 минут по сравнению с 1 часом.

Тесты производительности акцептора - Прорыв газа

Производительность акцепторов H_2S по изобретению оценивали по их способности удалять H_2S из потока текучего газа путем пропускания газа, содержащего H_2S , через колонку с жидкостью, содержащую химикат-акцептор. Смесь кислого газа 0,2% H_2S и 99,8% CO_2 продували со скоростью потока 60 мл/мин через 440 мл 22% активного раствора композиции акцептора в воде. В этих условиях среднее время контакта газа и акцептора составляло около 4 секунд. Первоначально весь H_2S удалялся из газового потока, и H_2S не обнаруживался в отходящем газе. В некоторый момент времени (время прорыва или ТВТ) химическое вещество уже не могло полностью улавливать H_2S из газового потока, и H_2S детектировался в отходящем газе. Этот параметр является мерой эффективности акцептора, особенно для использования в контактных башнях с коротким временем контакта. Чем больше время прорыва, тем эффективнее химический акцептор.

Эффект агента подавления твердых веществ оценивали путем визуального осмотра отработанной жидкости с акцептором после испытания на прорыв газа. Степень образования твердых частиц характеризовали как непрозрачная > мутная > опалесцирующая > прозрачная.

Общая концентрация композиций акцептора во всех примерах составляет 22 мас.%, т.е. в примерах, где присутствует синергист и/или агент подавления твердых веществ, концентрация (полу)ацеталей уменьшается соответственно.

Таблица 4. Время прорыва газа для различных (полу)ацеталей.

Пример	(Полу)ацеталь	Синергист	Агент подавления твердых веществ	ТВТ [мин]	Визуальный анализ
B1 (сравн.)	A1	—	—	31	непрозрачная
B2 (сравн.)	A2	—	—	29	непрозрачная
B3 (сравн.)	A3	—	—	27	непрозрачная
B4 (сравн.)	A5	—	—	17	непрозрачная
B5 (сравн.)	A7	—	—	35	непрозрачная

В6 (сравн.)	A1 + A2 (1:1)	—	—	31	непрозрачная
В7 (сравн.)	A5 + A7 (1:1)	—	—	37	непрозрачная
В8	A2 + A5 (1:1)	—	—	45	непрозрачная
В9	A2 + A5 (1:4)	—	—	47	непрозрачная
В10	A10	—	—	52	непрозрачная
В11	A11	—	—	58	непрозрачная
В12	A12	—	—	55	непрозрачная
В13	A1 + A7 (1:4)	—	—	58	непрозрачная
В14	A3 + A7 (1:2)	—	—	49	непрозрачная
В15	A1	7% MBO	—	76	мутная
В16	A2	3% НТТ	—	69	мутная
В17	A3	5% НТТ	—	74	мутная
В18	A5	3% НТТ	—	78	мутная
В19	A7	7% MBO	—	77	мутная
В20	A2 + A5 (1:1)	3% НТТ	—	82	мутная
В21	A2 + A5 (1:4)	3% НТТ	—	89	мутная
В22	A10	3% НТТ	—	87	мутная
В23	A11	3% НТТ	—	84	мутная
В24	A12	7% MBO	—	81	мутная
В25	A1 + A7 (1:4)	5% MBO	—	85	мутная
В26	A3 + A7 (1:2)	5% НТТ	—	80	мутная
В27	A1	—	10% MEA	149	опалесцирующая
В28	A2	—	15% PIP	146	опалесцирующая
В29	A3	—	15% PIP	134	опалесцирующая
В30	A5	—	15% PIP	157	опалесцирующая
В31	A7	—	10% MEA	150	опалесцирующая
В32	A2 + A5 (1:1)	—	15% PIP	164	опалесцирующая
В33	A2 + A5 (1:4)	—	15% PIP	182	опалесцирующая
В34	A10	—	15% PIP	169	опалесцирующая
В35	A11	—	15% PIP	178	опалесцирующая
В36	A12	—	10% MEA	171	опалесцирующая
В37	A1 + A7 (1:4)	—	15% PIP	172	опалесцирующая
В38	A3 + A7 (1:2)	—	15% PIP	163	опалесцирующая
В39	A1	7% MBO	10% MEA	215	прозрачная
В40	A2	3% НТТ	15% PIP	200	прозрачная
В41	A3	5% НТТ	15% PIP	192	прозрачная
В42	A5	3% НТТ	15% PIP	226	прозрачная
В43	A7	7% MBO	10% MEA	222	прозрачная
В44	A2 + A5 (1:1)	3% НТТ	15% PIP	298	прозрачная
В45	A2 + A5 (1:4)	3% НТТ	15% PIP	321	прозрачная
В46	A10	3% НТТ	15% PIP	334	прозрачная
В47	A11	3% НТТ	15% PIP	348	прозрачная
В48	A12	7% MBO	10% MEA	342	прозрачная
В49	A1 + A7 (1:4)	5% MBO	15% PIP	346	прозрачная
В50	A3 + A7 (1:2)	5% НТТ	15% PIP	316	прозрачная

Сравнение примеров по изобретению и сравнительных примеров показывает, что смеси (полу)ацеталей, содержащие продукты реакции одноатомных и многоатомных спиртов, имеют более высокое ТВТ, чем отдельные компоненты или смеси компонентов той же группы. Добавление синергиста группы III увеличивает активность захвата H_2S (полу)ацеталами и особенно смесями (полу)ацеталей. Процесс очистки становится более быстрым и более эффективным. Добавление агента подавления твердых веществ

дополнительно значительно улучшает производительность акцептора. По существу подавляется образование твердых веществ, которые в противном случае затрудняют доступность части акцептора, и кроме того, создают риск закупоривания линий для отходящего потока. Увеличение эффективности удаления значительно повышает стехиометрическую способность добавленного синергиста улавливать H_2S .

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция, включающая:

I. по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота одноатомным спиртом и альдегидом или кетоном, и

II. по меньшей мере один продукт реакции между не содержащим азота многоатомным спиртом и альдегидом или кетоном.

2. Композиция по п. 1, дополнительно включающая:

III. по меньшей мере один продукт реакции формальдегида и аммиака и/или амина, выбранный из группы, состоящей из первичных алкиламинов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, и первичных гидроксильных аминов, имеющих от 2 до 4 атомов углерода.

3. Композиция по п. 1 или 2, дополнительно включающая:

IV. по меньшей мере одно неорганическое или органическое щелочное соединение, которое функционирует в качестве агента подавления твердых веществ.

4. Композиция по одному или более из п.п. 1-3, в которой продукты реакции I и II представляют собой полуацетали или ацетали.

5. Композиция по одному или более из п.п. 1-4, в которой альдегид или кетон содержит от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

6. Композиция по одному или более из п.п. 1-5, в которой альдегид или кетон выбран из группы, состоящей из формальдегида, параформальдегида, глиоксаля, ацетальдегида, пропиональдегида, бутиральдегида и глутаральдегида.

7. Композиция по одному или более из п.п. 1-6, в которой альдегид или кетон является формальдегидом.

8. Композиция по одному или более из п.п. 1-7, в которой одноатомный спирт содержит от 1 до 15 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода.

9. Композиция по одному или более из п.п. 1-8, в которой одноатомный спирт является алифатическим спиртом.

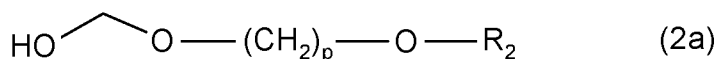
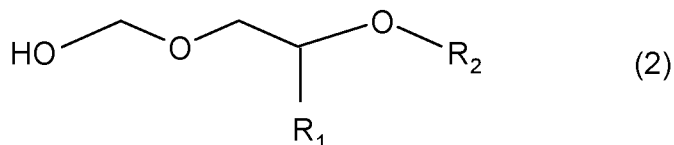
10. Композиция по одному или более из п.п. 1-9, в которой одноатомный спирт выбран из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, н-бутанола, изобутанола, трет-бутанола, пентанола, гексанола, гептанола и октанола, и любой их смеси.

11. Композиция по одному или более из п.п. 1-10, в которой многоатомный спирт содержит от 2 до 20 атомов углерода и от 2 до 6 гидроксильных групп.

12. Композиция по одному или более из п.п. 1-11, в которой многоатомный спирт выбран из группы, состоящей из моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля, неопентилгликоля, пентаэритрита, глицерина и

олигомеров глицерина.

13. Композиция по одному или более из п.п. 1-3, в которой продукт реакции многоатомного спирта и альдегида или кетона выбран из группы, состоящей из соединений формул (2)-(5):

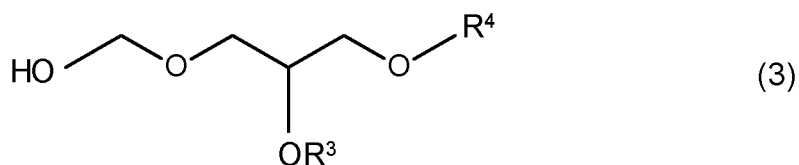


где

p - является числом от 2 до 10, и

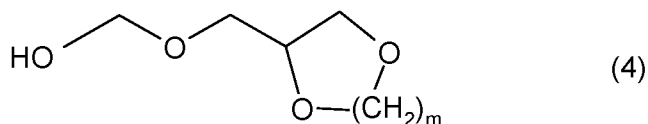
R_1 - представляет собой H или $\text{C}_1 - \text{C}_8$ алкил, и

R_2 - представляет собой CH_2OH , и



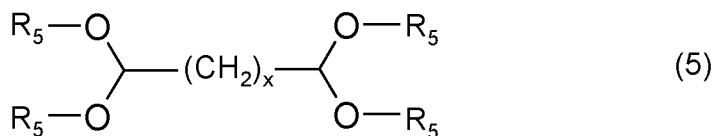
где

R_3 и R^4 - независимо представляют собой H или CH_2OH



где

m - составляет от 1 до 10, предпочтительно 1 или 2, и



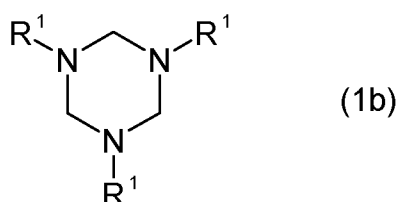
где

R_5 - представляет собой H, CH_3 , $(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$

z - составляет от 1 до 10

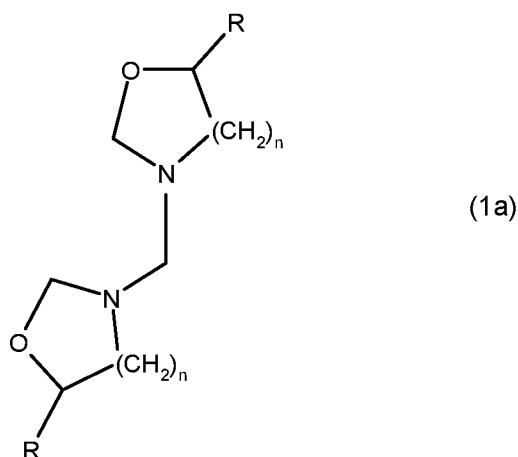
x - составляет от 1 до 5.

14. Композиция по одному или более из п.п. 1-13, в которой продукт III реакции амина и формальдегида соответствует формуле (1b)



где каждый R^1 представляет собой $C_1 - C_4$ алкил или $C_2 - C_4$ гидроксисалкил.

15. Композиция по одному или более из п.п. 1-13, в которой продукт III реакции амина и формальдегида соответствует формуле (1a)



где

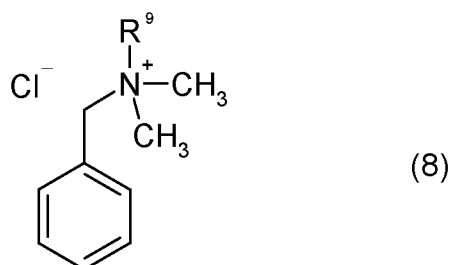
R - представляет собой H или метил, и

n - составляет 1 или 2.

16. Композиция по п. 15, в которой соединение формулы 1 представляет собой 3,3'-метиленбис-5-метил-оксазолидин.

17. Композиция по одному или более из п.п. 1-16, в которой продукт III реакции амина и формальдегида присутствует в композиции в количестве от 1 мас.% до 20 мас.%, предпочтительно от 5 мас.% до 15 мас.%.

18. Композиция по одному или более из п.п. 1-17, дополнительно включающая алкилдиметилбензиламмоний хлорид формулы (8) в качестве ингибитора коррозии



где R^9 представляет собой $C_8 - C_{18}$ алкил.

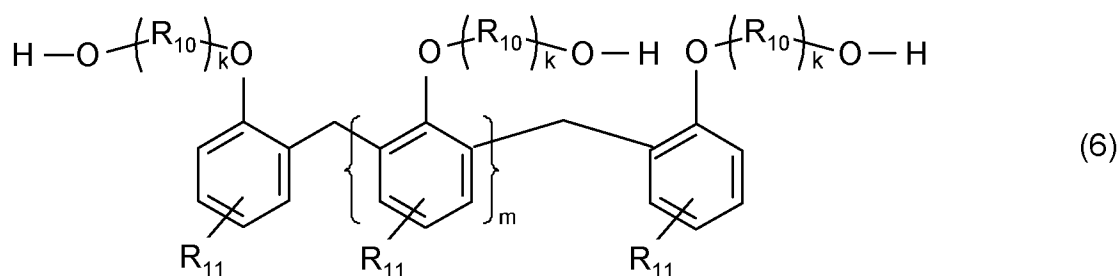
19. Композиция по п. 18, в которой соединение формулы (8) присутствует в количестве от 0,01 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 2 мас.%.

20. Композиция по одному или более из п.п. 1-19, дополнительно включающая

деэмульгатор в количестве от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 2 мас.%.

21. Композиция по п. 20, в которой деэмульгатор выбран из группы, состоящей из полисорбатов, жирных спиртов; полимеров, включающих этиленоксид; полимеров, включающих пропиленоксид; сополимеров этиленоксида и пропиленоксида; алкилполиглюкозидов, алкилфенолэтоксилатов, алкилполиэтиленоксида, алкилбензолсульфоновой кислоты и этоксилированных и/или пропоксилированных алкилфенол-формальдегидных смол.

22. Композиция по п. 20 или 21, в которой деэмульгатор соответствует формуле (6)



где

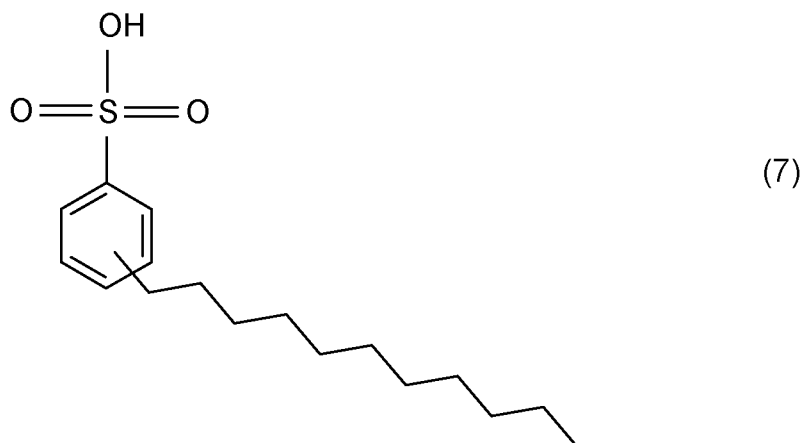
R_{10} - представляет собой C_2 - C_4 алкилен,

R_{11} - представляет собой C_1 - C_{18} алкил,

k - является числом от 1 до 200,

m - является числом от 1 до 100.

23. Композиция по п. 20, в которой деэмульгатор является додецилбензолсульфоновой кислотой.



24. Композиция по одному или более из п.п. 20-23, в которой деэмульгатор является смесью по меньшей мере одного соединения формулы (6) и по меньшей мере одного соединения формулы (7) в массовом отношении от 5:1 до 1:5, предпочтительно в массовом отношении от 3:1 до 1:3.

25. Композиция по одному или более из п.п. 3-24, в которой щелочное соединение IV выбрано из группы, состоящей из:

IV(a). солей щелочных металлов и солей щелочноземельных металлов;

IV(b). аммиака; алкил-, арил- или алкилариламинов;

IV(c). гидроксиалкил-, гидроксиарил- или гидроксиалкилариламинов;

IV(d). многофункциональных аминов, содержащих помимо аминогруппы по меньшей мере одну дополнительную функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из аминогрупп, простых эфирных групп и кислотных групп, и их сложного эфира, амида или соли;

IV(e). смесей соединений из групп IV(a)-IV(c);

где «алкил» означает $C_1 - C_{20}$ алкил, «арил» означает $C_6 - C_{20}$ арил, а «алкиларил» означает $C_7 - C_{20}$ алкиларил.

26. Композиция по одному или более из п.п. 1-25, включающая от 1 до 50 мас.% продукта реакции одноатомного спирта и альдегида или кетона, предпочтительно от 5 до 25 мас.%.

27. Композиция по одному или более из п.п. 1-26, включающая от 1 до 95 мас.% продукта реакции многоатомного спирта и альдегида или кетона, предпочтительно от 20 до 75 мас.%.

28. Композиция по одному или более из п.п. 1-27, включающая от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.% по меньшей мере одного агента подавления твердых веществ.

29. Композиция по одному или более из п.п. 1-28, включающая воду до 100 мас.%.

20209 1866

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 2017US401-WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP2017/061830	International filing date (day/month/year) 17 May 2017 (17-05-2017)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 1 July 2016 (01-07-2016)
Applicant CLARIANT INTERNATIONAL LTD		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6**bis**(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No. III)

4. With regard to the **title**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
☐ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
 b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2017/061830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K8/035 C07C45/00 C07D251/02 C09K8/532
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 880 784 A (WAGNER KUNO ET AL) 29 April 1975 (1975-04-29) column 2 - column 4; claims; examples -----	1-17, 25-29
X	US 5 728 263 A (MATTILA PERTTI [FI] ET AL) 17 March 1998 (1998-03-17) column 1 - column 2 -----	1
X	WO 02/051968 A1 (DYNEA ASA [NO]; STATOIL ASA [NO]; BARRY PATRICK JAMES [GB]; SMITH HUBE) 4 July 2002 (2002-07-04) page 5 - page 12; examples -----	30-34
X	US 8 329 063 B2 (BEILFUSS WOLFGANG [DE] ET AL) 11 December 2012 (2012-12-11) claims -----	1-12, 14-29
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2017

Date of mailing of the international search report

28/07/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doslik, Natasa

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/061830

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3880784	A	29-04-1975	NONE	

US 5728263	A	17-03-1998	AT 198588 T	15-01-2001
			CA 2165347 C	07-10-1997
			CN 1125430 A	26-06-1996
			DE 69426566 D1	15-02-2001
			DE 69426566 T2	31-05-2001
			EP 0710214 A1	08-05-1996
			ES 2152980 T3	16-02-2001
			FI 956062 A	15-12-1995
			JP 2883205 B2	19-04-1999
			JP H08511586 A	03-12-1996
			US 5728263 A	17-03-1998
			WO 9500439 A1	05-01-1995

WO 02051968	A1	04-07-2002	AT 371713 T	15-09-2007
			CA 2433871 A1	04-07-2002
			DE 60130260 T2	21-05-2008
			DK 1363985 T3	04-02-2008
			EG 23049 A	31-01-2004
			EP 1363985 A1	26-11-2003
			MX PA03005924 A	14-02-2005
			MY 135675 A	30-06-2008
			NO 20032983 A	26-08-2003
			US 2004096382 A1	20-05-2004
			WO 02051968 A1	04-07-2002

US 8329063	B2	11-12-2012	DE 102004014447 A1	20-10-2005
			EP 1579763 A2	28-09-2005
			ES 2433196 T3	09-12-2013
			JP 4991118 B2	01-08-2012
			JP 2005271594 A	06-10-2005
			US 2005218379 A1	06-10-2005

US 6355679	B1	12-03-2002	AU 7074198 A	11-12-1998
			DE 19722858 A1	26-11-1998
			EP 0982993 A1	08-03-2000
			EP 1413200 A2	28-04-2004
			ES 2217547 T3	01-11-2004
			ID 24872 A	31-08-2000
			JP 4447662 B2	07-04-2010
			JP 2001526679 A	18-12-2001
			US 6355679 B1	12-03-2002
			US 2001034366 A1	25-10-2001
			WO 9852416 A1	26-11-1998

US 4978512	A	18-12-1990	CA 2005946 A1	23-06-1990
			US 4978512 A	18-12-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/061830

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 355 679 B1 (BEILFUSS WOLFGANG [DE] ET AL) 12 March 2002 (2002-03-12) the whole document -----	1-34
A	US 4 978 512 A (DILLON EDWARD THOMAS [US]) 18 December 1990 (1990-12-18) the whole document -----	1-34