

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041038**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.31

(21) Номер заявки
202100240

(22) Дата подачи заявки
2021.08.17

(51) Int. Cl. **C10G 19/02** (2006.01)
C10G 29/20 (2006.01)
C10G 75/02 (2006.01)
C09K 15/20 (2006.01)

(54) **СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ
НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

(43) **2022.08.18**

(96) **2021/020 (AZ) 2021.08.17**

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

(56) EP-A1-201991869
US-A1-2018251685
EP-A1-1579033
US-A-4199440
US-A1-2006054538

(72) Изобретатель:
**Сулейманов Багир Алекпер оглы,
Матиев Казым Ислам оглы, Самедов
Атамали Меджид оглы, Ахмедов Фуад
Мусеиб оглы (AZ)**

(74) Представитель:
Зейналова О.А. (AZ)

(57) Изобретение относится к способу уменьшения кислотности и коррозионной активности сырой нефти и фракций сырой нефти, содержащих нефтяные кислоты. Задачей изобретения является повышение эффективности способа путем уменьшения общего кислотного числа и коррозионной активности сырой нефти и предотвращение образования стойкой эмульсии в процессе выщелачивания нефтяного сырья. Поставленная задача в изобретении решается тем, что в способе уменьшения кислотности и коррозионной активности кислотосодержащего нефтяного сырья, включающем контактирование нефтяного сырья с гидроксидом натрия, до контактирования с нефтяным сырьем к гидроксиду натрия дополнительно вводят полиэтиленполиамин (ПЭПА), карбамид и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %: гидроксид натрия 5-37; полиэтиленполиамин (ПЭПА) 0,1-0,2; карбамид 0,5-8; вода - остальное.

B1**041038****041038****B1**

Изобретение относится к способу уменьшения кислотности и коррозионной активности сырой нефти и фракций сырой нефти, содержащих нефтяные кислоты.

Многие виды нефтяного сырья с высоким содержанием органических кислот, например сырые нефти, содержащие нафтеновые кислоты, вызывают коррозию оборудования, используемого для извлечения, транспортировки и переработки сырой нефти, например, трубчатых перегонных аппаратов и трубопроводов.

Известен способ обработки металлических поверхностей ингибиторами коррозии, такими как полисульфиды [1].

Недостатком известного способа является невысокая защитная эффективность от коррозии.

Также известен способ ингибирования пропионовой кислоты при дистилляции [2]. Известен также способ удаления следов кислоты при предварительной обработке нефти [3].

Недостатками известных способов являются дороговизна применяемых ингибиторов коррозии и образование стойких эмульсий при осуществлении способа.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ уменьшения кислотности и коррозионной активности кислотосодержащего коррозионного сырья, включающий контактирование исходной кислотосодержащей коррозионной сырой нефти с эффективным количеством металлосодержащего соединения, выбранного из группы, включающей оксиды, гидроксиды и гидраты металлов групп IA и IIA, в присутствии соответствующего эффективного количества воды для получения обработанной сырой нефти с пониженной кислотностью и коррозионной активностью [4].

Недостатком этого способа является невысокая эффективность от уменьшения кислотности и коррозионной активности нефтяного сырья и образование стойкой эмульсии в процессе выщелачивания нефтяного сырья.

Задачей изобретения является повышение эффективности способа путем уменьшения общего кислотного числа и коррозионной активности сырой нефти и предотвращение образования стойкой эмульсии в процессе выщелачивания нефтяного сырья.

Поставленная задача в изобретении решается тем, что в способе уменьшения кислотности и коррозионной активности кислотосодержащего нефтяного сырья, включающем контактирование нефтяного сырья с гидроксидом натрия, до контактирования с нефтяным сырьем к гидроксиду натрия дополнительно вводят полиэтиленполиамин (ПЭПА), карбамид и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Гидроксид натрия	5-37
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	0,1-0,2
Карбамид	0,5-8
Вода	остальное

Реагенты, используемые для осуществления способа, производятся в соответствии с нижеследующими нормативными документами:

NaOH	ГОСТ 432877
Пентэтиленполиамин (ПЭПА)	ТУ 2413-357-00203447-99
Карбамид	ГОСТ 2081-92

Гидроксид натрия в контакте с нафтеновыми кислотами, содержащимися в нефти, нейтрализует их и превращает в нафтенаты. Полиэтиленполиамин (ПЭПА), применяемый в качестве поверхностно-активного вещества, вызывает ускорение процесса нейтрализации путем снижения межфазного поверхностного натяжения на границе нефть-вода. ПЭПА, с другой стороны, проявляет свойства для создания синергетического эффекта. А использование карбамида приводит к быстрому разрушению эмульсий, образующихся в нефтяной среде [5]. Таким образом, компоненты, используемые для осуществления предлагаемого способа уменьшения кислотности и коррозионной активности кислотосодержащего нефтяного сырья, проявляя особую активность, одновременно нейтрализуют как нафтеновые кислоты, так и другие сопряженные с ними угольные кислоты и фенолы, предотвращая протекающие в среде коррозионные процессы.

Способ осуществляют следующим образом:

Нефть, имеющая определенное кислотное число, подается в печь для подогрева до температуры 40°C, одновременно для контактирования с ней вводят в печь реагент, состоящий из смеси гидроксида натрия, ПЭПА, карбамида и воды, в количестве 0,5-2,5 кг/т в зависимости от кислотности нефти. Процесс нейтрализации нефти протекает при непрерывном проточном режиме и обработанная нефть осажается в резервуаре в течение не менее одного часа для полного отделения от воды. После чего из нефти берутся пробы для определения кислотного числа. Если кислотное число составляет не более 0,8 мг КОН/г нефти, нефть считается приемлемой.

Приготовление реагента для осуществления способа уменьшения кислотности и коррозионной активности кислотосодержащего нефтяного сырья в лабораторных условиях показано в следующих приме-

рах.

Пример 1.

В химический стакан вместимостью 200 мл наливают 94,4 г воды. Затем в стакан добавляют 5 г кристаллов щелочи NaOH, 0,1 г ПЭПА и 0,5 г карбамида и перемешивают до получения однородного раствора при комнатной температуре.

Пример 2.

В химический стакан вместимостью 200 мл наливают 92,3 г воды. Затем в стакан добавляют 7 г кристаллов щелочи NaOH, 0,1 г ПЭПА и 0,6 г карбамида и перемешивают в блендере до получения однородного раствора при комнатной температуре.

Пример 3.

В химический стакан вместимостью 200 мл наливают 89,2 г воды. Затем в стакан добавляют 10 г кристаллов щелочи NaOH, 0,1 г ПЭПА и 0,7 г карбамида и перемешивают в блендере до получения однородного раствора при комнатной температуре.

Другие образцы реагентов изготавливают аналогичным способом и их показатели представлены в табл. 1.

Таблица 1

Образцы	Наименование компонентов входящих в состав образца, %			
	NaOH	ПЭПА	карбамид	вода
1	5	0,1	0,5	94,4
2	7	0,1	0,6	92,3
3	10	0,1	0,7	89,2
4	12	0,1	0,8	87,1
5	15	0,1	0,9	84,0
6	17	0,1	1,0	81,9
7	20	0,1	1,1	78,8
8	22	0,1	1,2	76,7
9	25	0,1	1,3	73,6
10	27	0,1	1,4	71,5
11	30	0,1	1,5	68,5
12	32	0,1	1,6	66,3
13	35	0,1	1,7	63,2
14	37	0,1	1,8	61,1
15	40	0,15	8,5	51,35
16	35	0,5	8,0	56,5
17	-	0,2	8,0	91,8
18	37	-	8,0	55,0
19	37	0,2	-	62,8

Кислотное число нефти, выполненное при осуществлении способа, было определено в соответствии с ASTM D664-090 (стандартный метод испытаний для кислотного числа в нефтяных продуктах). Способ проводили при температуре 40°C в течение 2 ч.

Способ снижения кислотного числа в нефтях и предотвращения коррозии, вызванной нафтеновыми кислотами, приведен в следующих примерах:

Пример № 1. В химическую пробирку объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, наливаем 100 г образца нефти с участка Дюбенди с исходным кислотным числом 0,92 мгКОН/г, добавляем 150 мг реагента по примеру 1 (5 г NaOH+0,1 г ПЭПА+0,5 г карбамида+94,4 г воды) и перемешиваем при температуре 40°C в течение 2 ч. Затем берем пробу и определяем кислотное число нефти. Кислотное число нефти составляет 0,5 мг КОН/г.

Пример № 2. В химическую пробирку объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, наливаем 100 г образца нефти с площади Дюбенди с исходным кислотным числом 1,3 мгКОН/г, добавляем 230 мг реагента по примеру 2 (7 г NaOH+0,1 г ПЭПА+0,6 г карбамида+92,3 г воды) и перемешиваем при температуре 40°C в течение 2 ч. Затем берем пробу и определяем кислотное число нефти. Кислотное число нефти составляет 0,45 мг КОН/г.

Пример № 3. В химическую пробирку объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, наливаем 100 г образца нефти с площади Дюбенди с исходным кислотным числом 1,5 мгКОН/г, добавляем 250 мг реагента по примеру -3 (10 г NaOH+0,1 г ПЭПА+0,7 г карбамида+89,2 г воды) и перемешиваем при температуре 40°C в течение 2 ч. Затем берем пробу и определяем кислотное число нефти. Кислотное число нефти составляет 0,40 мг КОН/г.

Пример № 4. В химическую пробирку объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, наливаем 100 г образца нефти с площади Дюбенди с исходным кислотным числом 0,96 мгКОН/г, добавляем 250 мг реагента по примеру -4 (12 г NaOH+0,2 г ПЭПА+0,8 г карбамида+87,1 г воды), перемешиваем при температуре 40°C в течение 2 ч. Затем берем пробу и определяем кислотное число нефти. Кислотное число нефти составляет 0,44 мг КОН/г.

Пример № 5. В химическую пробирку объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, наливаем 100 г образца нефти с площади Дюбенди с исходным кислотным числом 0,92 мгКОН/г, добавляем 230 мг реагента по примеру -5 (15 г NaOH+0,1 г ПЭПА+0,9 г карбамида+84 г воды) и перемешиваем при температуре 40°C в течение 2 ч. Затем берем пробу и определяем кислотное число

дителям, наливаем 100 г образца нефти с площади Дюбенди с исходным кислотным числом 2,35 мг КОН/г, добавляем 300 мг реагента по примеру 18 (37 г NaOH+0,2 г ПЭПА+8,0 г карбамида+55 г воды), перемешиваем при температуре 40°C в течение 2 ч. Затем берем пробу и определяем кислотное число нефти. Кислотное число нефти составляет 1,23 мг КОН/г.

Пример № 19. В химическую пробирку объемом 250 мл, снабженную смесителем и обратным охладителем, наливаем 100 г образца нефти с площади Дюбенди с исходным кислотным числом 2,35 мг КОН/г, добавляем 300 мг реагента по примеру 19 (37 г NaOH+0,2 г ПЭПА+0 г карбамида+62,5 г воды), перемешиваем при температуре 40°C в течение 2 ч. Затем берем пробу и определяем кислотное число нефти. Кислотное число нефти составляет 0,96 мг КОН/г.

Результаты определения остаточного кислотного числа для образцов 1-19 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Примеры	Кислотное число до обработки, мгКОН/г нефти	Кислотное число, после обработки, мгКОН/г нефти
1	0,92	0,5
2	1,3	0,45
3	1,5	0,40
4	0,96	0,44
5	0,92	0,65
6	1,42	0,40
7	2,24	0,48
8	2,24	0,74
9	1,32	0,60
10	1,42	0,60
11	1,3	0,45
12	1,3	0,45
13	2,35	0,75
14	1,32	0,6
15	2,35	1,75
16	2,35	1,45
17	2,35	2,15
18	2,35	1,23
19	2,35	0,96

Как видно из табл. 2, при осуществлении способа по примерам 1-14 проявляется значительное уменьшение кислотности нефти. Однако, исключение, уменьшение или увеличение одного из компонентов реагента образца по примерам 15-19 отрицательно влияет на уменьшение кислотного числа нефти.

На следующем этапе изучалось ингибирующее действие предлагаемого способа на коррозию в образцах нефти с нафтеновой кислотой. Исследования проводились известным гравиметрическим методом в соответствии с "ГОСТ 9.506-87 Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах". Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Примеры	Кислотное число, мг КОН/1г нефти	Дозировка реагента, г/тонн	Скорость коррозии, г/м ² час		Степень защиты от коррозии, %
			Без добавки реагента	С добавкой реагента	
1	0,92	150	0,135	0,02	85,2
2	1,3	230	0,240	0,05	79,2
3	1,5	250	0,245	0,03	87,7
4	0,96	250	0,130	0,03	76,9
5	0,92	230	0,125	0,01	91,2
6	1,42	300	0,230	0,02	92,3
7	2,24	300	0,470	0,04	91,5
8	2,24	500	0,465	0,05	89,2
9	1,32	380	0,245	0,02	91,8
10	1,42	200	0,277	0,03	89,2
11	1,3	230	0,270	0,012	95,5
12	1,3	230	0,250	0,015	94,0
13	2,35	300	0,550	0,06	89,1
14	1,32	380	0,245	0,02	91,8
15	2,35	300	0,530	0,06	88,6
16	2,35	300	0,530	0,157	70,3
17	2,35	300	0,540	0,327	38,3
18	2,35	300	0,540	0,172	68,1
19	2,35	300	0,540	0,193	64,2

Как видно из табл. 3, примеры 1-14 обладают высокой антикоррозионной защитной эффективностью при указанных расходах. Степень защиты от коррозии составляет от 76,9 до 95,5%. Однако для

примеров 15-19 степень защиты от коррозии значительно меньше и не превышает 68,1%.

Литература

1. Патент США 5182013, 1990, C10G 7/10
2. Патент США 4647366, 1985, C10G 7/10
3. Патент США 4199440, 2001, C10G 1902, C10G /2100
4. Патент РФ 2167909, 2001, C10G 19/00, C09K 3/00
5. Бразильский журнал химической инженерии, 2015, Бюл. 3, № 1, P.Najivana, A. Vaziri/Optimizatijn of demulsifer formulation for separation of water from cruda oil emulsions.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ уменьшения кислотности и коррозионной активности нефтяного сырья, включающий контактирование нефтяного сырья с гидроксидом натрия, отличающийся тем, что до контактирования с нефтяным сырьем к гидроксиду натрия дополнительно вводят полиэтиленполиамин (ПЕПА), карбамид и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %: гидроксид натрия 5-37; полиэтиленполиамин(ПЕПА) 0,1-0,2; карбамид 0,5-8; вода - остальное

и полученный реагент вводят в нефтяное сырье в количестве 0,5-2,5 кг/т в зависимости от его кислотности.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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