

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043967**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.11

(51) Int. Cl. **C08G 65/332 (2006.01)**

(21) Номер заявки
202091138

(22) Дата подачи заявки
2018.11.13

(54) **СОСТАВ И СИНТЕЗ ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛОВ**

(31) **62/585,906**

(56) **WO-A2-2006068702**

(32) **2017.11.14**

WO-A1-2013041876

(33) **US**

WO-A1-2015177508

(43) **2020.10.06**

(86) **PCT/US2018/060817**

(87) **WO 2019/099403 2019.05.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАУ ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛЛК
(US)**

(72) Изобретатель:
**Алонсу Тиагу В., Айерс Келли М.,
Хойлс Стивен М. (US)**

(74) Представитель:
**Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В.,
Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов
А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А.,
Кузнецова Т.В. (RU)**

(57) В изобретении описаны деэмульгатор - сложный полиэфир и способ синтеза указанного деэмульгатора - сложного полиэфира, включающий стадию реакции смеси полиола и ароматической дикислоты, ароматическая кислота растворена в указанном полиоле, при этом во время проведения реакции не происходит сублимация или разложение.

B1

043967

043967

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение в целом относится к синтезу деэмульгаторов - ароматических сложных полиэфирполиолов. Точнее, настоящее изобретение относится к способу синтеза деэмульгаторов - ароматических сложных полиэфирполиолов по реакции обладающих высокой молекулярной массой и низким гидроксильным числом полиолов с источником кислоты, растворенным в полиоле, при этом во время проведения реакции не происходит сублимация или разложение. Поскольку в способе сведены к минимуму сублимация или разложение полиолов, выход реакции с получением деэмульгатора - ароматического сложного полиэфирполиола предпочтительно равен более 80%, более предпочтительно более 90% и наиболее предпочтительно более 95%.

Уровень техники

Деэмульгаторы или разрушители эмульсии представляют собой класс химических веществ, используемых для разделения эмульсий, таких как типа вода-в-масле. Деэмульгаторы обычно используют для обработки сырой нефти, которую обычно получают вместе со значительными количествами минерализованной воды. Эту воду (и соль) необходимо удалить из сырой нефти до ее очистки. Если не удалить большую часть воды и соли, то в ходе очистки могут возникнуть значительные затруднения, связанные с коррозией.

При добыче сырой нефти к эмульсии масло/вода добавляют деэмульгаторы, и они перемещаются к границе раздела масло/вода, где они разрушают или ослабляют твердую пленку и улучшают объединение капелек воды. Для оптимального разрушения эмульсии с помощью деэмульгатора необходимо подходящим образом выбранное химическое вещество для данной эмульсии, соответствующее количество этого химического вещества, соответствующее перемешивание химического вещества с эмульсией и достаточное время пребывания в сепараторе для обеспечения оседания капелек воды. Дополнительные стадии могут включать нагревание, обработку в электрическом поле и/или добавление коагуляторов для ускорения разделения или для полного разделения эмульсии.

Методики деэмульгирования известны в данной области техники. Так, например, в WO 2006/068702 A2 раскрыт способ обработки сырой нефти с использованием деэмульгаторов, синтезированных по реакции поликонденсации поли(тетрагидрофурана) и полиалкиленгликолей с использованием в качестве катализатора адипиновой кислоты и п-толуолсульфоновой кислоты. Реакционную смесь непрерывно продувают азотом при температуре, равной примерно 170°C. Деэмульгирующую способность определяют путем проведения испытаний с отбором проб откачиваемой эмульсии в бутылки и установлено, что рабочие характеристики лучше, чем характеристики существующих имеющихся в продаже продуктов. В частности, установлено, что содержащие раскрытый в этом изобретении деэмульгатор образцы обладают определенными с использованием желоночной пробы количествами остаточной эмульсии, составляющими 1,9-4,0, и количествами свободной воды, составляющими 5,0-36,0. Также установлено, что количество отделившейся воды в образцах составляет 40 мл за период времени, равный 60 мин.

Синтез ароматических сложных полиэфирполиолов сам по себе известен из предшествующего уровня техники. В опубликованной заявке на патент US № 2004/0059011 A1 и в патенте US № 5360900 раскрыт способ синтеза ароматического сложного полиэфирполиола через получение предшественника полиола, который включает две стадии. На первой стадии компоненты нагревают до температуры, равной примерно 190°C. Затем нагревание прекращают и в этом моменте времени наблюдают выделение минимального количества воды. На второй стадии создают вакуум и его поддерживают в течение от 2 до 5 ч для удаления из системы всей оставшейся воды, это, в свою очередь, увеличивает степень превращения при проведении реакции. В заключение к реакционной смеси добавляют катализатор, чтобы избежать гидролиза.

В US 2013/0184366 A1 также раскрыт альтернативный способ синтеза ароматических сложных полиэфирполиолов без необходимости создания вакуума с использованием постоянного тока азота. С помощью продувки азотом из смеси удаляют поддающиеся отгонке побочные продукты, однако это также может привести к потере обладающих низкой молекулярной массой диолов, таких как МЭГ (моноэтиленгликоль) и ДЭГ (диэтиленгликоль). В ходе проведения реакции за степень превращения следят в основном путем отбора образцов продуктов реакции и определения кислотного числа. В ходе реакции кислотные группы постоянно расходуются при образовании сложноэфирных групп и необходимо обеспечить низкие степени кислотности для улучшения стабильности синтезированного продукта в течение более длительного времени.

Хотя в данной области техники существует множество способов синтеза деэмульгаторов, сохраняется необходимость в синтезе деэмульгаторов, которые являются недорогими, но при этом по сравнению с известными деэмульгаторами обеспечивают лучшее отделение воды и сведение к минимуму количества остаточной (или неразделенной) эмульсии. Кроме того, необходим способ синтеза деэмульгаторов - ароматических сложных полиэфирполиолов, в котором не происходит сублимация или разложение реагентов в ходе проведения реакции, в особенности, если указанные реакции проводят при высоких температурах.

Краткое изложение сущности изобретения

В настоящем изобретении раскрыт способ синтеза синтез новых деэмульгаторов - ароматических сложных полиэфирполиолов по реакции поликонденсации источника кислоты, такого как ароматическая дикислота, с уже имеющимися деэмульгаторами - блок-сополимерами полиола. В некоторых предпочтительных способах также можно использовать катализатор. Поскольку в способе сведены к минимуму сублимация или разложение полиолов, выход реакции с получением деэмульгатора предпочтительно равен более 80%, более предпочтительно более 90% и наиболее предпочтительно более 95%.

Основной особенностью способа, предлагаемого в настоящем изобретении, является обнаружение того, что синтезированные деэмульгаторы - ароматические сложные полиэфирполиолы обладают улучшенной способностью деэмульгировать сырую нефть, чем исходные полигликоли, из которых они синтезированы. Так, например, установлено, что заявленный в настоящем изобретении деэмульгатор при концентрациях, равных 300 и 400 част./млн, обеспечивает определенные с использованием желоночной пробы количества остаточной эмульсии, составляющие примерно 0, и количества свободной воды, составляющие 6 и 4 соответственно, эти значения превосходят значения, полученные в способах предшествующего уровня техники. Кроме того, установлено, что количество отделившейся воды в образцах составляет 50 мл за период времени, равный 60 мин, эти значения также превосходят значения, полученные в способах предшествующего уровня техники.

Кроме того, установлено, что, в отличие от способов, известных из предшествующего уровня техники, деэмульгатор - ароматический сложный полиэфирполиол можно синтезировать по реакции обладающего низким гидроксильным числом и высокой молекулярной массой полиола (такого как относящегося к группе деэмульгаторов DEMTROL™) с подходящей ароматической дикислотой, которая может быть растворена в полиоле таким образом, что во время проведения реакции не происходят сублимация или разложение или они происходят в минимальной степени. Эти результаты получены даже в случае, когда реакцию проводили при высоких температурах.

Один предпочтительный способ синтеза деэмульгатора, предлагаемого в настоящем изобретении, включает проведение реакции с использованием молярного избытка полигликоля по отношению к количеству ароматической дикислоты, наиболее предпочтительно с использованием 5 моль полигликоля на 1 моль ароматической дикислоты. Предпочтительными кислотными компонентами являются карбоновые кислоты и ангидриды карбоновых кислот, включая фталевый альдегид, терефталевую кислоту и изофталевую кислоту, наиболее предпочтительной является изофталевая кислота. Также можно использовать катализаторы на основе металлов, предпочтительно такие катализаторы, как ацетилацетонаты титана, торговое название - Tyzor AA 105, и бутилоловая кислота, торговое название - FASCAT 9100.

Кинетику раскрытой в настоящем изобретении реакции исследовали путем отбора образцов из реакционной среды и определения кислотности с течением времени путем титрования. По мере протекания реакции кислотные группы вступают в реакцию с гидроксигруппами и образуются сложноэфирные связи. По мере израсходования кислотных групп скорость реакции увеличивается и кислотность уменьшается экспоненциально.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает синтез деэмульгатора, в котором объединены характеристики алкоксилированного полимера и ароматичность, разветвленность и большая молекулярная масса, в результате этого по сравнению с известными деэмульгаторами он обеспечивает лучшее отделение воды и сведение к минимуму количества остаточной (или неразделенной) эмульсии.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлена реакция синтеза раскрытого в настоящем изобретении нового деэмульгатора.

На фиг. 2 представлена установка для получения раскрытого в настоящем изобретении нового деэмульгатора.

На фиг. 3 представлена диаграмма, на которой сопоставлены зависимости количества отделившейся воды от времени для раскрытого в настоящем изобретении нового деэмульгатора и деэмульгатора DEMTROL 1040.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

Настоящее изобретение относится к способу синтеза деэмульгаторов по реакции обладающего высокой молекулярной массой и низким гидроксильным числом полиола с ароматической дикислотой, где указанная ароматическая дикислота может быть растворена в полиоле, при этом во время проведения реакции не происходит сублимация или разложение, даже если реакцию проводят при высоких температурах (например, равных от 200 до 270°C). Способ также может включать использование катализатора. Поскольку в способе сведены к минимуму сублимация или разложение полиолов, выход реакции с получением деэмульгатора предпочтительно равен более 80%, более предпочтительно более 90% и наиболее предпочтительно более 95%.

Полиолы.

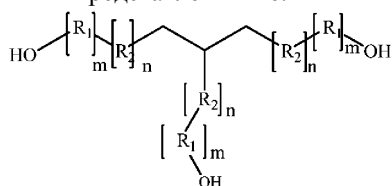
Первый компонент реакции - полиолы представляют собой полимеры, содержащие множество функциональных гидроксигрупп, доступных для осуществления органических реакций. Мономерные полиолы, такие как глицерин, пентаэритрит, этиленгликоль и сахароза, часто являются исходными веще-

ствами для получения полимерных полиолов. Эти вещества часто вводят в реакцию с пропиленоксидом или этиленоксидом и получают полимерные полиолы.

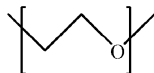
Полимерные полиолы обычно представляют собой простые полиэфиры или сложные полиэфиры. Простые полиэфирполиолы получают по реакции эпоксидов, таких как этиленоксид или пропиленоксид, с многофункциональным инициатором в присутствии катализатора, обычно сильного основания, такого как гидроксид калия, или катализатора на основе двойных цианидов металлов, такого как комплекс гексацианокобальтата цинка с трет-бутанолом. В отличие от этого, сложные полиэфиры получают по реакции конденсации или реакции ступенчатой полимеризации диолов и дикарбоновых кислот (или их производных), например по реакции диэтиленгликоля с фталевой кислотой.

Относящиеся к одному подклассу простые полиэфиры известны как полигликоли. Полигликоли представляют собой простые полиэфирдиолы и включают полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, поли(тетраметил)гликоль и полиалкиленгликоли. Из их числа для задач настоящего изобретения предпочтительными полиолами являются полиалкиленгликоли (ПАГ), поскольку они являются недорогими и содержат множество функциональных групп, которые способствуют сшивке. ПАГ обычно синтезируют по реакции инициатора, такого как глицерин, монопропиленгликоль и моноэтиленгликоль или другие гликоли, описываемые родовой формулой $R(OH)_2$, с этиленоксидом и/или пропиленоксидом. В качестве катализатора также можно использовать бутиленоксид.

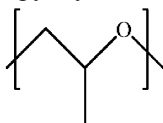
Пример химической структуры ПАГ представлен ниже:



где R_1 обозначает этиленоксидную (ЭО) группу, описываемую химической формулой



R_2 обозначает пропиленоксидную (ПО) группу, описываемую химической формулой



m обозначает количество групп ЭО и

n обозначает количество групп ПО.

Как показано выше, приведенный в качестве примера ПАГ содержит три функциональные группы.

Поскольку при проведении реакции синтеза ПАГ количество групп ЭО и ПО может меняться, также меняется структура синтезированного продукта - ПАГ. Обычные разновидности ПАГ включают гомополимеры ЭО, гомополимеры ПО, блок-сополимеры ЭО/ПО и обращенные блок-сополимеры ЭО/ПО. ПАГ также может являться линейным или разветвленным. Разветвления можно обеспечить путем использования полигликолей при иницировании сорбитами, сахарозой и другими инициаторами, содержащими большое количество функциональных гидроксигрупп. Поскольку ПАГ обладают разными структурами, можно получить ПЭГ, обладающие находящимися в широком диапазоне молекулярными массами, вязкостями и функциональными характеристиками.

Для задач настоящего изобретения предпочтительное выраженное в мас.% количество функциональных групп ЭО составляет от 5 до 100 мас.% и соответствующее выраженное в мас.% количество функциональных групп ПО составляет от 95 до 0 мас.%. Более предпочтительно, если выраженное в мас.% количество функциональных групп ЭО составляет от 10 до 90 мас.% и соответствующее выраженное в мас.% количество функциональных групп ПО составляет от 90 до 10 мас.%. И, наконец, наиболее предпочтительно, если выраженное в мас.% количество функциональных групп ЭО составляет от 20 до 80 мас.% и соответствующее выраженное в мас.% количество функциональных групп ПО составляет от 80 до 20 мас.%. Молекулярная масса ПАГ должна находиться в диапазоне от 200 до 10000 г/моль, предпочтительно примерно от 1000 до 5000 г/моль и наиболее предпочтительно от 1500 до 2500 г/моль.

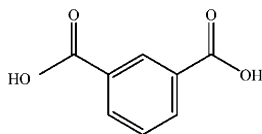
Кроме ПАГ, для синтеза раскрытого в настоящем изобретении нового деэмульгатора можно использовать другие полимерные полиолы, которые обеспечивают получение простого полиэфира, содержащего две, три или большее количество функциональных групп.

Ароматическая дикарбоновая кислота.

Ароматические дикарбоновые кислоты содержат две функциональные кислотные группы, а также по меньшей мере один ароматический углеводородный фрагмент. Установлено, что ароматические дикарбоновые кислоты, подходящие для задач настоящего изобретения, должны содержать по меньшей мере две группы карбоновой кислоты или ангидрида органической кислоты, присоединенные по меньшей мере к од-

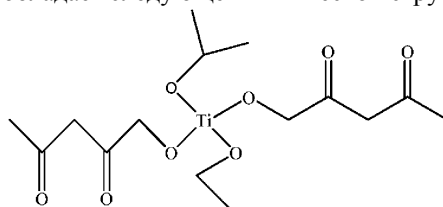
ному бензольному кольцу. Кроме того, предпочтительными являются ароматические дикарбоновые кислоты, содержащие три или большее количество функциональных групп.

Относящиеся к одному классу дикислоты, которые соответствуют этим требованиям, известны как ароматические дикарбоновые кислоты. Представители этого класса включают фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, дифеновую кислоту и 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту. Из их числа для задач настоящего изобретения предпочтительной ароматической дикислотой является изофталевая кислота, поскольку она обладает превосходной растворимостью в полиалкиленгликоле и обеспечивает более быстрое протекание реакции этерификации. Химическая структура изофталевой кислоты является следующей:

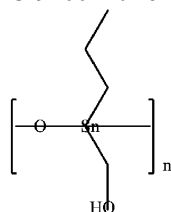


Катализатор.

Как отмечено выше, в настоящем изобретении также можно использовать катализатор. Катализатор повышает скорость протекания химической реакции путем изменения механизма реакции. Обычно катализатор можно регенерировать и/или он сам по себе не изменяется в ходе реакции. Установлено, что для задач настоящего изобретения наиболее эффективными являются катализаторы на основе металлов, предпочтительными являются ацетилацетонаты титана, торговое название - Tuzor® AA 105, и бутилолованная кислота, торговое название - FASCAT® 9100, и наиболее предпочтительным является FASCAT® 9100. Tuzor® AA 105 обладает следующей химической структурой:



огда как химическая структура FASCAT® 9100 является следующей:



Синтез деэмульгатора.

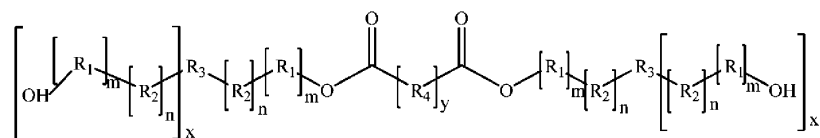
Деэмульгаторы обычно синтезируют по катализируемой кислотой реакции фенолформальдегидных смол, катализируемой основанием реакции фенолформальдегидных смол, по реакции эпоксидных смол, полиэтилениминов, полиаминов, диэпоксидов, полиолов и/или дендримеров. Деэмульгаторы обычно содержат полимерные цепи этиленоксидов и полипропиленоксидов спирта, этоксилированные фенолы, этоксилированные спирты и амины, этоксилированные смолы, этоксилированные нонилфенолы, многоатомные спирты и соли сульфоновой кислоты. В частности, добавление этиленоксида увеличивает растворимость в воде, тогда добавление пропиленоксида уменьшает растворимость в воде.

Факторы, влияющие на рабочие характеристики деэмульгатора при его использовании в сырой нефти, включают температуру, значение pH/кислотность, тип подвергающейся деэмульгированию сырой нефти, состав бурового рассола/соленой воды и размер капелек и их распределение. Повышение температуры приводит к уменьшению стабильности эмульсии, и поэтому необходимы меньшие количества деэмульгатора. Значение pH также влияет на рабочие характеристики деэмульгатора. Обычно при значении pH, соответствующем щелочной среде, образуются эмульсии типа масло-в-воде, и при значении pH, соответствующем кислой среде, образуются эмульсии типа вода-в-масле. Поэтому более высокое значение pH способствует дестабилизации эмульсий типа вода-в-масле.

Пример схемы предлагаемой в настоящем изобретении реакции ПАГ с изофталевой кислотой представлен на фиг. 1, где R₁ обозначает ЭО, R₂ обозначает ПО, m обозначает количество групп ЭО и n обозначает количество групп ПО. Стехиометрическое отношение количеств, предпочтительное для этой реакции, составляет 2 моль полиалкиленгликоля на 1 моль изофталевой кислоты. Однако установлено, что отношение, наиболее предпочтительное для оптимизации растворения изофталевой кислоты в полиалкиленгликоле, составляет 5 моль полиалкиленгликоля на 1 моль изофталевой кислоты. В зависимости от состава - предшественника ПАГ полученный деэмульгатор может включать блоки ЭО/ПО, содержащие гомополимеры ЭО, гомополимеры ПО, блок-сополимеры ЭО/ПО, обращенные блок-сополимеры ЭО/ПО или смесь блоков разных типов. Блоки ЭО/ПО, содержащиеся в деэмульгаторе, также могут яв-

ляться линейными или разветвленными и предпочтительно, если они являются разветвленными. Молекулярная масса синтезированного деэмульгатора находится в диапазоне от примерно 200 до примерно 100000 г/моль.

Кроме того и как это описано выше, реагентами для проведения реакции с получением ароматического сложного полиэфирполиола могут являться полимерные полиолы, отличающиеся от ПАГ, и ароматические дикислоты, отличающиеся от изофталевой кислоты. Родовая химическая формула деэмульгатора - ароматического сложного полиэфирполиола, синтезированного по этой реакции, является следующей:



где R₁ обозначает ЭО, ПО или их смеси;

R₂ обозначает ПО, ЭО или их смеси;

R₃ обозначает полиол, содержащий (x+1) функциональных групп;

R₄ обозначает ароматический углеводород;

m ≥ 1; n ≥ 0; x ≥ 0 и y ≥ 1.

Система для проведения реакции получения типичных деэмульгаторов - ароматических сложных полиэфирполиолов представлена на фиг. 2. На первой стадии изофталевую кислоту и ПАГ вместе помещают в реактор 5 и нагревают до температуры, равной примерно 100-150°C, предпочтительно примерно 120°C. Температуру в реакторе 5 регулируют с помощью регулятора температуры 11. Кроме того, можно использовать дополнительный регулятор температуры 16 для обеспечения резервного оборудования в случае, если регулятор температуры 11 не сработает. Изофталевую кислоту и ПАГ при нагревании перемешивают в реакторе 5 с помощью перемешивающего устройства 4. После обеспечения в реакторе 5 необходимой температуры в реактор 5 добавляют катализатор (предпочтительно Tuzor® AA105 или FASCAT® 9100) и перемешивание продолжают с помощью перемешивающего устройства 4. Предпочтительно, если концентрация катализатора равна примерно от 0,01 до 0,1 мас.% в пересчете на массу исходной смеси изофталевой кислоты ПАГ и более предпочтительно, если она равна 0,03 мас.%.

После завершения добавления катализатора смесь выдерживают при температуре, равной примерно 100-150°C, предпочтительно примерно 120°C, и перемешивают в течение примерно 45-75 мин, предпочтительно в течение примерно 60 мин для обеспечения достаточного смешивания компонентов. После завершения температуру в реакторе 5 повышают до равной примерно 200-235°C, предпочтительно примерно 235°C. За протеканием реакции следят путем определения кислотного числа с помощью автоматического титрующего устройства. Реакцию считают завершившейся, если степень превращения лимитирующего реагента, т.е. ароматической дикислоты, составляет более примерно 90%, предпочтительно более примерно 95%, это приводит к уменьшению кислотного числа (1 мг КОН/г) более чем примерно на 89%, предпочтительно более чем примерно на 94%.

Выделяющуюся во время проведения реакции воду выдувают из системы с помощью газообразного азота, подаваемого из источника азота 17, проходящего над реактором 5, и источника азота 18, из которого его пропускают в реактор 5, поток азота регулируют регулятором давления 1. Затем использованный азот направляют в холодильник 13, который охлаждают охлаждающим устройством 12, и выделившуюся воду и/или примеси собирают в сосуд для сбора продувочного газа 14. Непрерывный поток азота обеспечивают с помощью устройства для пропускания N₂ 15.

Способ применения.

После завершения реакции деэмульгатор можно применять в качестве разрушителя эмульсии сырой нефти. В одном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, сырую нефть извлекают из скважины и направляют на дегидратационную установку. В зависимости от методики извлечения (например, путем заводнения) сырая нефть может быть смешана с минерализованной водой. Альтернативно, сырая нефть может естественным образом содержать воду. В любом случае до проведения последующей обработки из сырой нефти необходимо удалить воду.

При прохождении сырой нефти через дегидратационную установку ее обрабатывают деэмульгатором - ароматическим сложным полиэфирполиолом, предпочтительно в растворе и предпочтительно при повышенной температуре. Деэмульгатор используют в количествах, составляющих от 0,0001 до 5% (1-50000 част./млн), предпочтительно от 0,0005 до 2% (5-20000 част./млн), более предпочтительно от 0,0008 до 1% (8-10000 част./млн) и наиболее предпочтительно от 0,001 до 0,1 мас.% (10-1000 част./млн) полимера в пересчете на массу фракции нефти, содержащейся в используемой эмульсии. После завершения деэмульгирования отделенную обезвоженную нефть удаляют из дегидратационной установки и ее можно направить на дополнительную обработку.

Эффективность деэмульгатора можно определить путем обработки образцов сырой нефти деэмульгаторами в реакционных камерах, таких как стеклянные сосуды для деэмульгирования. Примерно через 60 мин обработанная сырая нефть разделяется на нижний водный слой, средний слой эмульсии (т.е. гра-

нища раздела масло/вода) и верхний слой масла. Образец слоя эмульсии (также известной как "желочная проба") отбирают, помещают в пробирку для центрифуги (предпочтительно коническую пробирку для центрифуги, соответствующую стандарту ASTM) и обрабатывают начальным растворителем, таким как керосин. После встряхивания пробирки для обеспечения равномерного распределения начального растворителя пробирку центрифугируют в течение примерно 10 мин. После завершения центрифугирования отделившуюся воду удаляют и определяют ее количество (ниже в настоящем изобретении она называется "свободной водой", "В" или "водой 1"). После завершения этой процедуры к оставшейся эмульсии добавляют карболовую кислоту (Tetrolite F46) и эмульсию центрифугируют второй раз. После завершения второго центрифугирования удаляют вторую часть отделившейся воды (ниже в настоящем изобретении она называется "водой 2").

С использованием определенных количеств "воды 1" и "воды 2" рассчитывают количество твердого осадка (ТО), т.е. неразделенной эмульсии, в соответствии со следующим уравнением:

$$ТО = (\text{вода 2} - \text{вода 1}) \times 2.$$

В дополнение к использованию "желочной пробы" эффективность деэмульгатора также можно определить путем получения "компонитной пробы", которую также можно получить путем проводимой в течение 60 мин обработки сырой нефти деэмульгатором и последующего удаления вручную всей отделившейся воды из сосуда для эмульгирования. Затем образец сырой нефти отбирают и центрифугируют по такой же методике, как методика получения желочной пробы и определяют количества ТО и В.

На основании результатов исследования сырой нефти, обработанной предлагаемым в настоящем изобретении деэмульгатором, установлено, что предлагаемый в настоящем изобретении деэмульгатор обеспечивает лучшее отделение воды и сведение к минимуму количества остаточной (или неразделенной) эмульсии.

Рабочие примеры.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют различные типичные характерные особенности настоящего изобретения, но их никоим образом не следует считать ограничивающими.

Обладающий высокой молекулярной массой ароматический сложный полиэфирполиол получали с использованием 875,12 г сополимера полиалкиленгликоля, ЭО/ПО, содержащего 40 мас.% ЭО (торговое название DEMTROL™ 1040), 11,64 г изофталевой кислоты и 0,27 г Tuzor® AA 105. Кислоту и полиалкиленгликоль смешивали вместе при комнатной температуре и через смесь пропускали N₂ для удаления из реакционной колбы всего воздуха. Температуру повышали до 120°C и в реактор с использованием воронки добавляли катализатор. После добавления катализатора количество подаваемого N₂ увеличивали для предотвращения дальнейшего окисления. После гомогенизации в течение 30 мин температуру устанавливали равной 235°C. При установлении необходимой температуры в холодильнике можно наблюдать некоторое количество воды. После установления температуры, равной 235°C, через каждый час отбирали образцы объемом 5 мл. После охлаждения образцов проводили определение кислотного числа в соответствии со стандартом DOWM 100387-TE95A. Для обеспечения необходимой степени превращения исходная кислотность должна уменьшаться примерно на 95%.

За протекание реакции следили путем определения кислотного числа с помощью титрования. Полученные результаты приведены в табл. I.

Таблица I

Образец	Время проведения реакции (мин)	Температура реактора (°C)	Кислотное число (мг КОН/г)
1	60	197	7,58
2	120	231	6,57
3	980	231	0,66
4	1055	231	0,52
5	1130	231	0,44
6	1205	231	0,39
7	1300	231	0,28

Кислотность уменьшалась на 96,3%, это указывает на оптимальную степень превращения изофталевой кислоты - лимитирующего реагента.

Заключительную характеристику полученного вещества проводили с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием детектора ультрафиолетового (УФ) излучения, показателя преломления (ПП) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС). На зависимости молекулярно-массового распределения обнаружены три пика. Первый и соответствующий наиболее высокой молекулярной массе пик соответствовал 5,3% конечного продукта при M_n, равной 15334 Да, и M_w, равной 15830 Да. Второй пик соответствовал 23,6% конечной композиции при M_n, равной 9092 Да, и M_w, равной 9284 Да. Последний пик, соответствующий низкой молекулярной массе, соответствовал непрореагировавшему полигликолю и 71,1% конечной композиции при M_n, равной 3767 Да, и M_w, равной 4314 Да. Поскольку в этой системе полигликоль содержался в избытке, получали систему, содержащую в конечной смеси 30% сложного полиэфирполиола и 70% непрореагировавшего полигликоля. Включение изофталевой кислоты в полимерную основную цепь определяли путем исследования поглощения в УФ-области при 240

нм.

Эффективность ароматического сложного полиэфирполиола исследовали путем определения количества воды, отделяющейся от эмульсии сырой нефти с течением времени, а также обезвоживания нефти. Для этого 100 мл эмульсии сырой нефти помещали в стеклянные сосуды для деэмульгирования (конические, стеклянные градуированные бутылки). Содержание воды в эмульсии составляло 50%. В каждый сосуд с помощью микропипетки немного ниже поверхности масляной эмульсии добавляли определенное количество деэмульгатора. Деэмульгатор перемешивали путем энергичного встряхивания эмульсии. Затем стеклянные сосуды для деэмульгирования помещали на баню при умеренной температуре, равной 80°C, и наблюдали отделение воды.

После проведения разрушения эмульсии в течение 60 мин из стеклянного сосуда для деэмульгирования с границы раздела масло/вода отбирали образцы нефти (желоночная проба) и определяли количество воды в соответствии со стандартом ASTM D 96. Сначала образцы разбавляли керосином и центрифугировали в течение 10 мин с использованием конических пробирок для центрифуги, соответствующих стандарту ASTM. После завершения центрифугирования отделившуюся воду удаляли и определяли количество свободной воды или "воды 1". Затем добавляли карболовую кислоту (Tetrolite F46) и образцы центрифугировали в течение еще 10 мин, затем отделившуюся воду удаляли и определяли количество "воды 2".

Количество твердого осадка (ТО) определяли по уравнению:

$$TO = (\text{вода 2} - \text{вода 1}) \times 2.$$

Отдельно также получали и центрифугировали образцы деэмульгированной нефти, из которых сначала вручную удаляли воду (композитная проба). Для этих образцов также определяли значения ТО и В.

Новый деэмульгатор - ароматический сложный полиэфирполиол (ниже в настоящем изобретении называющийся "сложным полиэфиром DEMTROL 1040") при добавляемых количествах, составляющих от 100 до 400 част./млн, сопоставляли с использующимися в таких же количествах стандартными деэмульгаторами (в этом случае DEMTROL 1040). Определяли количество отделившейся воды в зависимости от времени при использовании разных деэмульгаторов, и результаты представлены в табл. II и на фиг. 3.

Таблица II

Образец	Отделившаяся вода через 5 мин	Отделившаяся вода через 10 мин	Отделившаяся вода через 15 мин	Отделившаяся вода через 30 мин	Отделившаяся вода через 45 мин	Отделившаяся вода через 60 мин
Холостой образец	0	0	0	0	0	0
1040 - 100 част./млн	0	0	0	0	0	1
1040 - 200 част./млн	0	0	0	0	1	5
1040 - 300 част./млн	0	0	0	5	11	15
1040 - 400 част./млн	0	0	0	10	17	21
Сложный полиэфир 1040 - 100 част./млн	0	0	0	0	0	0
Сложный полиэфир 1040 - 200 част./млн	0	0	10	20	22	30
Сложный полиэфир 1040 - 300 част./млн	0	10	30	40	48	50
Сложный полиэфир 1040 - 400 част./млн	0	50	50	50	50	51

Кроме того определяли значения ТО и В с использованием желоночной и композитной проб при использовании разных деэмульгаторов и результаты представлены в табл. III.

Таблица III

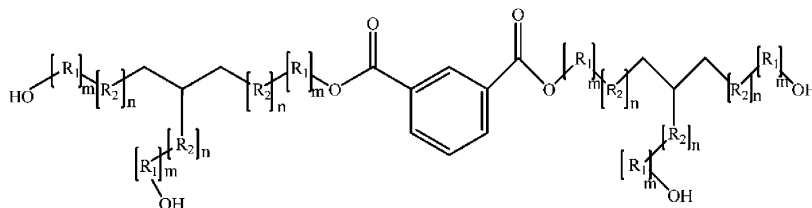
	Желочная проба		Композитная проба	
	ТО.	В	ТО.	В
Холостой образец	70	0	70	0
1040 - 100 част./млн	60	0,6	62	2,5
1040 - 200 част./млн	54	0,4	62	4
1040 - 300 част./млн	48	0,4	58	8
1040 - 400 част./млн	42	0,4	38	12
Сложный полиэфир 1040 - 100 част./млн	50,4	2,8	56	14
Сложный полиэфир 1040 - 200 част./млн	28	1,6	18	20
Сложный полиэфир 1040 - 300 част./млн	0	6	1	6
Сложный полиэфир 1040 - 400 част./млн	0	4	1	4

Как показано в приведенных выше таблицах и на чертежах, новый деэмульгатор (т.е. ароматический сложный полиэфир DEMTROL™ 1040) при всех исследованных добавляемых количествах обеспечивает более быстрое отделение воды, чем обычный DEMTROL™ 1040. При добавлении новых деэмульгаторов при количествах, равных 300 и 400 част./млн, количество остаточной эмульсии практически равно нулю и количество свободной воды, содержащейся после обработки, также уменьшено по сравнению с результатами, полученными с использованием обычной технологии.

Хотя настоящее изобретение описано со ссылкой на предпочтительные варианты его осуществления, раскрытые с помощью приведенных выше описания и чертежей, без отклонения от сущности настоящего изобретения возможно большее количество вариантов осуществления настоящего изобретения. Таким образом, объем настоящего изобретения ограничен только прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ синтеза деэмульгатора - сложного полиэфира, включающий стадию реакции смеси полиола и ароматической дикислоты, где указанная ароматическая дикислота растворена в указанном полиоле, в котором указанным полиолом является полиалкиленгликоль, в котором выраженное в мас.% количество функциональных групп ЭО в указанном полиалкиленгликоле составляет от 5 до 100 мас.% и соответствующее выраженное в мас.% количество функциональных групп ПО в указанном полиалкиленгликоле составляет от 95 до 0 мас.%, в котором указанный полиалкиленгликоль вводят в реакцию с указанной ароматической дикислотой, представляющей собой изофталевую кислоту, при стехиометрическом отношении количеств, составляющем 2 моль указанного полиалкиленгликоля на 1 моль указанной изофталевой кислоты, в котором указанный деэмульгатор - сложный полиэфир описывается химической формулой



в которой R_1 обозначает ЭО, ПО или их смеси;

R_2 обозначает ПО, ЭО или их смеси;

$m \geq 1$ и $n \geq 0$.

2. Способ по п.1, в котором указанная стадия реакции смеси полиола и ароматической дикислоты дополнительно включает реакцию указанной смеси с катализатором.

3. Способ по п.2, в котором указанный катализатор выбран из группы, состоящей из следующих: ацетилацетонаты титана и бутилоловьяная кислота.

4. Способ по п.1, в котором молекулярная масса полиалкиленгликоля равна от 200 до 10000 г/моль.

5. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий стадии:

продувание указанной смеси с использованием продувки газообразным азотом;

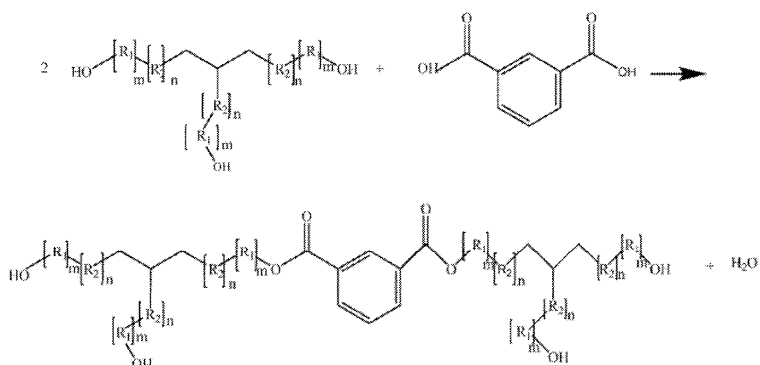
нагревание указанной смеси до 120°C в течение 60 мин;

определение кислотного числа указанной смеси;

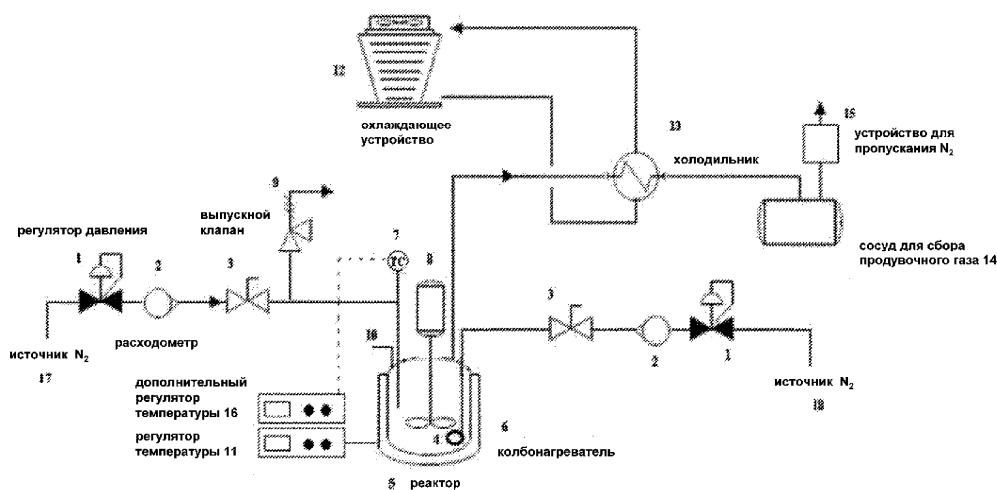
нагревание указанной смеси до 235°C;

мониторинг кислотного числа указанной смеси и

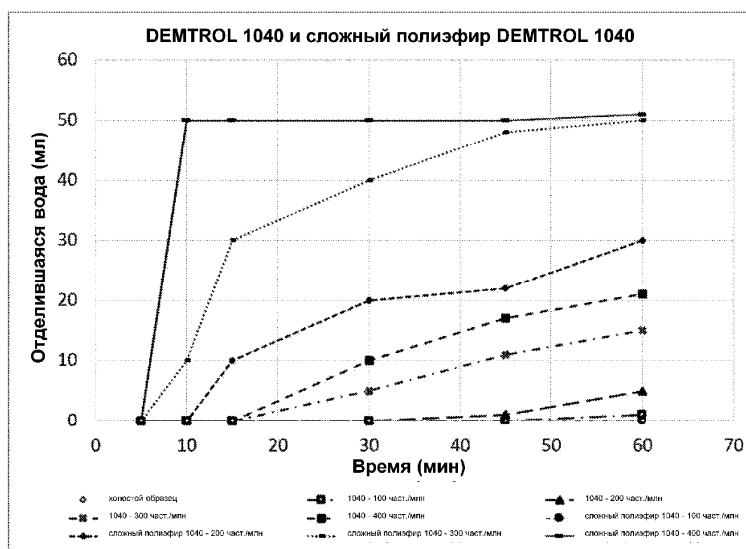
прекращение нагревания указанной смеси после того, как кислотное число указанной смеси уменьшается примерно на 89-97%, предпочтительно на 94-97%.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3