

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2632845

РАСТВОРИТЕЛЬ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Патентообладатели: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU), ООО "Синтез ТНП" (RU)*

Авторы: *Рогачев Михаил Константинович (RU), Хайбуллина Карина Шамильевна (RU), Нелькенбаум Савелий Яковлевич (RU), Нелькенбаум Константин Савельевич (RU)*

Заявка № 2016141006

Приоритет изобретения 18 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 10 октября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 18 октября 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016141006, 18.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.10.2016Дата регистрации:
10.10.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.10.2016

(45) Опубликовано: 10.10.2017 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Рогачев Михаил Константинович (RU),
Хайбуллина Карина Шамильевна (RU),
Нелькенбаум Савелий Яковлевич (RU),
Нелькенбаум Константин Савельевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU),
ООО "Синтез ТНП" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2165953 C1, 27.04.2001. SU
1798356 A1, 28.02.1993. RU 2579071 C1,
27.03.2016. US 4090562 A1, 23.05.1978. RU
2320695 C1, 27.03.2008. WO 2016015116 A1,
04.02.2016.

(54) РАСТВОРИТЕЛЬ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности и может быть использовано для растворения и удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с поверхности скважинного оборудования, в резервуарах и нефтесборных коллекторах. Растворитель асфальтосмолопарафиновых отложений содержит ароматический и алифатический углеводородные растворители и неионогенное поверхностно-активное вещество, в качестве которого используют депрессорно-

диспергирующую присадку (ДДП), содержащую эмульгатор «Ялан-Э2» и сополимер этилена с альфа-олефинами с молекулярной массой от 500 до 100000 или полиалкилакрилат, при следующем соотношении компонентов, мас. %: растворители - 97-98, депрессорно-диспергирующая присадка - 2-3. При использовании ДДП наблюдается увеличение моющей, растворяющей, диспергирующей способностей растворителя, применяемого для удаления АСПО в осложненных условиях. 3 ил., 1 табл., 3 пр.

RU 2 632 845 C1

RU 2 632 845 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016141006, 18.10.2016**(24) Effective date for property rights:
18.10.2016Registration date:
10.10.2017

Priority:

(22) Date of filing: **18.10.2016**(45) Date of publication: **10.10.2017** Bull. № 28

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel
intellektualnoj sobstvennosti i transfera tekhnologii
(otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

**Rogachev Mikhail Konstantinovich (RU),
Khajbullina Karina Shamilevna (RU),
Nelkenbaum Savelij Yakovlevich (RU),
Nelkenbaum Konstantin Savelevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU),
OOO "Sintez TNP" (RU)**

(54) **SOLVENT OF ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used to dissolve and remove asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) from the surface of the downhole equipment, in reservoirs and oil-gathering reservoirs. The solvent of asphalt-resin-paraffin deposits contains aromatic and aliphatic hydrocarbon solvents and a nonionic surfactant, which is a depressant-dispersing additive

(DDA) containing the "Yalan-E2" emulsifier and an ethylene-alpha-olefin copolymer with the molecular weight of 500 to 100,000 or polyalkyl acrylate, with the following ratio of components, wt %: solvents - 97-98, depressant-dispersing additive - 2-3.

EFFECT: increasing the detergent, solvent, dispersing capacity of the solvent.

3 cl, 1 tbl, 3 ex

RU 2 632 845 C1

RU 2 632 845 C1

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности и может быть использовано для удаления и растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с поверхности скважинного оборудования, в резервуарах и нефтесборных коллекторах.

5 Известен состав для удаления асфальтено-смолопарафиновых отложений (патент РФ №2323954, опубл. 10.05.2008 г.), содержащий в об. %: по крайней мере, один указанный блок-сополимер 0,5-5,0, ароматический углеводород 30, алифатический углеводород - остальное.

10 Недостатком данного состава является низкая эффективность растворения АСПО с большим содержанием асфальтенов.

Известен состав для удаления АСПО (патент РФ №2183650, опубл. 20.06.2002 г.), содержащий об. %: алифатические углеводороды 50-85, полярный неэлектролит 2-5, неионогенное ПАВ 1-2, катионное ПАВ 1-2, растворитель - абсорбент-А-2 тяжелый 7-22, ароматические углеводороды остальное.

15 Недостатком указанного состава является его низкая эффективность в условиях низких температур.

Известна композиция для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (патент РФ №2173328, опубл. 10.09.2001 г.), содержащая в своем составе ароматический растворитель, неионогенное ПАВ ОП-7 или ОП-10, анионоактивное поверхностно-20 активное вещество (сульфонол) в соотношении с ОП-7 или ОП-10 как 1:3,5 при следующем соотношении компонентов, мас. %: ОП-7 или ОП-10 - 16-35, сульфонол - 4,5-10,3, ароматический растворитель - остальное.

25 Недостатком композиции является недостаточно качественное очищение поверхности насосно-компрессорных труб и трубопроводов от АСПО. Растворяющая способность ниже по сравнению с предлагаемым растворителем.

Известен состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений (патент РФ №2129583, опубл. 27.04.1999 г.), использующийся для удаления АСПО из призабойной зоны пласта, выкидных линий, нефтесборных коллекторов и нефтепромыслового оборудования нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих 30 предприятий, содержащий, об. %: алифатические углеводороды - 36-78; ароматические углеводороды - 20-60; полярный неэлектролит - 0,5-4; поверхностно-активное вещество - деэмульгатор - 0,01-1,0; регулятор pH - остальное.

35 Недостатком состава является низкая эффективность удаления АСПО в осложненных условиях, также указанный состав характеризуется недостаточной эффективностью растворения АСПО с большим содержанием парафинов с высокой молекулярной массой.

Известен состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений (патент РФ №2165953, опубл. 27.04.2001 г.), принятый за прототип, содержащий в об. %: алифатические углеводороды 25-85; полярный неэлектролит 2-5; неионогенное ПАВ 40 1-2; катионное ПАВ 1-2; ароматические углеводороды остальное.

Недостатком указанного известного состава является низкая эффективность удаления тяжелых АСПО. Данный состав не предназначен на месторождениях в условиях низких температур.

45 Техническим результатом является создание эффективного растворителя на основе углеводородных соединений, в состав которого входит депрессорно-диспергирующая присадка (ДДП), способная уменьшить температуру застывания нефти и выпадение кристаллов парафинов при добыче, транспорте и хранении нефти. При использовании ДДП наблюдается увеличение моющей, растворяющей, диспергирующей способностей

растворителя, применяемого для удаления АСПО в осложненных условиях.

Технический результат достигается тем, что в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества используют депрессорно-диспергирующую присадку, содержащую эмульгатор «Ялан-Э2» и сополимер этилена с альфа-олефинами с мол. массой от 500 до 100000 или полиалкилакрилат, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

растворители - 97-98;

депрессорно-диспергирующая присадка - 2-3.

Растворитель асфальтосмолопарафиновых отложений поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - диаграмма эффективности растворителя до и после применения ДДП по методам «корзинок» и на установке «Холодный стержень» при температуре +37°C;

фиг. 2 - диаграмма определения эффективности растворителя по методу «корзинок» в статическом режиме при температуре 20°C;

фиг. 3 - диаграмма определения эффективности растворителя по методу «корзинок» в динамическом режиме с использованием магнитных мешалок при температуре 20°C.

В качестве углеводородных соединений могут быть выбраны: бензол, толуол, ксилол, этилбензол, нефтяные дистилляты. Наличие ароматических углеводородов позволяет эффективно растворять асфальтосмолистые вещества, которые мало или не растворимы в парафиновых углеводородах.

Депрессорно-диспергирующая присадка «МП-172 ДП» по СТО 22650721-001-2015 представляет собой композицию депрессорной присадки на основе сополимера этилена с альфа-олефинами, способная уменьшить температуру застывания нефти, и диспергатора парафинов амидного типа, препятствующего росту кристаллов парафинов при добыче, транспорте и хранении нефти.

В качестве диспергатора парафинов амидного типа в составе «МП-172 ДП» используется «Эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий «Ялан-Э2» с изм. 1, марка А (конц.), выпускаемый по ТУ 2458-001-22650721-2009, представляющий собой продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сложных этиленаминов, аминоспиртов и их смесей, при следующем соотношении компонентов в мас. %:

- Депрессорная присадка на основе полиолефинов, или полиметакрилатов, - 50-95;

- Эмульгатор «Ялан Э-2» марка А (конц.) - до 100.

Механизм воздействия депрессорно-диспергирующей присадки направлен на создание расклинивающего эффекта по отношению к АСПО, увеличение доступной для растворения площади и эффективность удаления АСПО с поверхности оборудования.

ДДП уменьшает прочность бронирующих оболочек водонефтяных эмульсий, стабилизированных асфальтенами, и влияет на реологические характеристики нефти.

Исследования по оценке моющей, растворяющей и диспергирующей способностей растворителя проводились по «Методике определения эффективности реагентов для удаления АСПО» (методика «корзинок»), предложенной ОАО «НИИнефтепромхим», в статических и динамических режимах. Исследуемый образец АСПО парафинистого типа (асфальтены - 0,52-1,07%; парафины - 50,5-78,3%; смолы - 2,55-7,68%; механические примеси - 0,13-3,71%) в виде шариков диаметром 10 мм в стальной корзинке размером ячейки 1,0×1,0 мм помещался в герметичную ячейку объемом 150 см³, куда наливался разработанный растворитель в соотношении 10 г на 1 г АСПО, так, чтобы растворитель полностью покрывал образец АСПО. Через определенные промежутки времени корзиночки извлекались из растворителя и выдерживались на воздухе до постоянства массы.

Моющая способность растворителя определяется как отношение разности между

исходной массой образца АСПО, помещенного в корзинку, и массой АСПО, оставшегося в корзинке после проведения эксперимента, к исходной массе образца. Чем выше значения этого показателя, тем выше эффективность растворителя. Диспергирующая способность растворителя определяется как отношение массы остатка АСПО на фильтре к исходной массе образца АСПО в корзинке. Она характеризует способность растворителя разрушать АСПО на более мелкие фрагменты. Растворяющая способность растворителя определяется, как отношение разности между массой растворенных и диспергированных отложений, к исходной массе образца АСПО.

При использовании методики «корзинок» нужно учитывать, что растворитель действует на АСПО со всех сторон, в то время как в скважинных условиях контакта со всех сторон не обнаруживается.

Поэтому были проведены исследования процесса удаления АСПО с металлической поверхности на установке «Холодный стержень» для обеспечения «стеночного эффекта» и приближения условия образования АСПО к скважинным.

Устанавливалась температура бани +37°C (пластовая температура исследуемого месторождения), температура холодного стержня составляла +2°C (средняя температура стенок НКТ в зимнее время).

Образец АСПО предварительно расплавлялся. Затем холодный стержень опускался в стаканчик с расплавленным образцом АСПО на 2 минуты. При нанесении АСПО на металлическую поверхность в расплавленном виде происходит сцепление кристаллов парафина с поверхностью за счет разницы температур отложения и металла. Затем холодные стержни опускались в растворители при различных концентрациях компонентов на определенный промежуток времени. Максимальное время нахождения холодного стержня в растворителе составляло 24 часа. Оценивалась моющая, растворяющая и диспергирующая способности растворителя.

Для доказательства соответствия изобретения критерию "промышленная применимость" и иллюстрации разработанного растворителя ниже приведены примеры его получения при различных концентрациях реагентов. Диапазон выбранных реагентов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Реагент	Содержание % мас.
Растворитель	97-98
Депрессорно-диспергирующая присадка	2-3

Пример 1. Образец АСПО нагревался до температуры размягчения, после чего изготавливались шарики диаметром 10 мм. Затем АСПО в стальной корзинке размером ячейки 1×1 мм помещались в герметичную колбу объемом 150 см³ с растворителем в соотношении 10 г растворителя на 1 г АСПО до полного покрытия отложений реагентом.

Растворитель готовят путем простого компаундирования расчетных количеств компонентов в отдельной емкости. Тoluол (40 мас.%) смешивался с дизельным топливом (58 мас.%). ДДП нагрели, не доводя до кипения. Затем в процентном содержании 2 масс. % добавили к toлуолу и дизельному топливу. Полученный растворитель тщательно перемешивают в течение 10 минут до однородной массы при комнатной температуре.

Пример 2. Образец АСПО также готовился, как по примеру 1. Затем помещался в герметичную ячейку с растворителем. Растворитель готовился, как и по аналогии с примером 1. Компоненты растворителя выбирались при следующем процентном

соотношении, мас. %: толуол - 48,5; дизельное топливо - 48,5; ДДП-3. Полученный состав тщательно перемешивают в течение 10 минут до однородной массы при комнатной температуре.

Пример 3. Порядок приготовления образца АСПО такой же, как и в примерах 1 и 2. Растворитель готовился следующим образом. Толуол с дизельным топливом (60 и 37,5 мас. %) смешивались, затем добавлялась депрессорно-диспергирующая присадка (2,5%), доведенная до жидкого состояния. Полученный состав тщательно перемешивают в течение 10 минут до однородной массы при комнатной температуре.

Были проведены лабораторные исследования по определению оптимальных концентраций компонентов растворителя для удаления АСПО. Наибольшая эффективность растворителя наблюдается при добавлении 55-60% толуола и 40-45% дизельного топлива. Однако, исходя из экономической целесообразности и доступности толуола, оптимальным соотношением дизельного топлива и толуола, при котором наблюдается синергетический эффект, будет содержание данных компонентов в пропорции 50:50. Оптимальная концентрация ДДП составила 3 мас. %. После добавления к растворителю ДДП происходит значительное увеличение его моющей и диспергирующей способностей, тем самым повышается поверхностная активность растворителя и эффект диспергирования АСПО (фиг. 1). Уменьшая поверхностное натяжение, раствор смачивает образец АСПО, проникая в трещины и поры, при этом снижается сцепляемость его частиц.

Далее исследования по определению эффективности растворителя для удаления АСПО в скважинном оборудовании проводились исходя из оптимальных концентраций реагента, взятых из примера 2. Были определены основные параметры эффективности при 20 и 37°C: моющая, диспергирующая и растворяющая способности (фиг. 1-3).

Проведенные эксперименты на установке «Холодный стержень» показали результаты, сопоставимые с результатами по методике «корзинок». Моющая и диспергирующая способности растворителя при добавлении депрессорно-диспергирующей присадки, рассчитанные на установке «Холодный стержень» и по методике «корзинок», в 2 раза выше результатов эксперимента без добавления ПАВ в растворитель. Однако растворяющая способность, рассчитанная по методике «корзинок», уменьшилась после добавления присадки. По результатам лабораторных экспериментов, проведенных по методу «корзинок» и на установке «Холодный стержень», было установлено, что оптимальное время обработки составило 8-10 часов.

Таким образом, исходя из фиг. 1-3, разработанный растворитель отличается высокими моющей и диспергирующей способностями по отношению к асфальтосмолопарафиновым отложениям, что позволяет рекомендовать его для удаления этих отложений в нефтяных скважинах (для промывок скважинного оборудования).

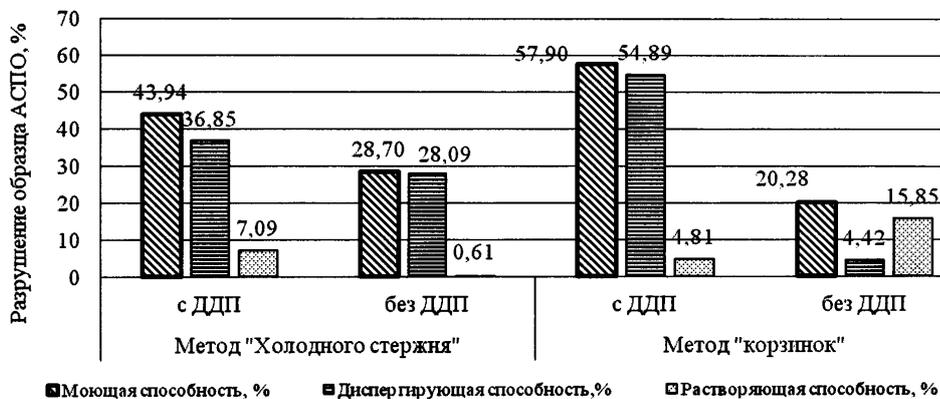
(57) Формула изобретения

Растворитель асфальтосмолопарафиновых отложений, содержащий ароматический и алифатический углеводородные растворители и неионогенное поверхностно-активное вещество, отличающийся тем, что в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества используют депрессорно-диспергирующую присадку, содержащую эмульгатор «Ялан-Э2» и сополимер этилена с альфа-олефинами с молекулярной массой от 500 до 100000 или полиалкилакрилат, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

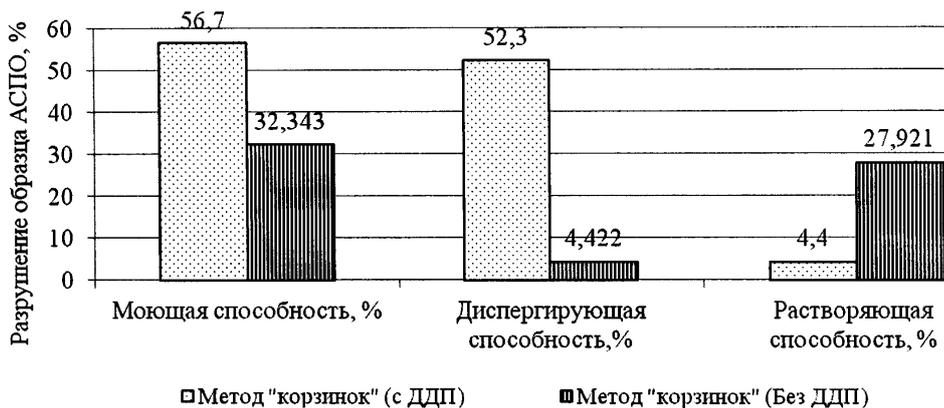
растворители
депрессорно-диспергирующая присадка

97-98
2-3

РАСТВОРИТЕЛЬ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ



Фиг. 1



Фиг. 2

**РАСТВОРИТЕЛЬ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**



Фиг. 3