



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101003** (13) **U**  
(51) МПК

**C09K 8/524** (2006.01)

**C11C 3/06** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки: **u 2015 00134**  
(22) Дата подання заявки: **12.01.2015**  
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.08.2015**  
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.08.2015, Бюл.№ 16**

(72) Винахідник(и):  
**Тертишна Олена Вікторівна (UA),  
Роєнко Катерина Володимирівна (UA),  
Мартиненко Віталіна Олегівна (UA),  
Сніжко Любов Олександрівна (UA),  
Кириченко Віктор Іванович (UA),  
Кириченко Вадим Вікторович (UA)**

(73) Власник(и):  
**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ  
ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",  
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005  
(UA),  
ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ,  
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький,  
29016 (UA)**

**(54) КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЕФЕКТИВНОГО ВИДАЛЕННЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФІНОВИХ ВІДКЛАДЕНЬ НАФТОВОГО ПОХОДЖЕННЯ ТА ПОПЕРЕДЖЕННЯ ЇХ УТВОРЕННЯ НА МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХНЯХ**

(57) Реферат:

Композиція для ефективного розчинення асфальтосмолопарафінових відкладень (АСПВ) на металевих поверхнях, а також для запобігання таким відкладенням, яка містить суміш ароматичного та аліфатичного (бензинова фракція п. к. - 180 °С) розчинників та добавки, причому як добавки використовують біосинтетичні компоненти - переважно 1,3-діацил-2-гідроксигліцерини, одержувані за технологіями хімічного модифікування структури технічних олій, зокрема ріпакової, а також суміші олій складу (у % мас.): ріпакової - 75-80 % та рицинової - решта.

UA 101003 U



Корисна модель належить до нафтопереробної і нафтохімічної галузей, зокрема до матеріалознавства, призначена для видалення самочинно сформованих парафінових пастоподібних відкладень та попередження їх утворення в промисловому обладнанні, устаткуванні, резервуарах та транспортних комунікаціях нафтопереробних галузей.

5 Утворення асфальтосмолопарафінових (АСПВ) на поверхнях технологічного обладнання та транспортних комунікаціях численних процесів переробки нафти є неминучим, самочинним і занадто несприятливим явищем з багатьох точок зору, зокрема функціонально-експлуатаційної (ускладнюються процеси і технології), техніко-економічної (зростають ресурсні і фінансові витрати) і екологічної (забруднює довкілля).

10 Пастоподібні, високов'язкісні маси АСПВ темних кольорів (від темно-коричневого до чорного) виявляють досить високу адгезію до поверхонь устаткування і комунікацій (добре зчіплюються з ними), заповнюють важко доступні в них зазори і щілини, прискорюють корозію поверхонь з накопиченням у цих відкладеннях продуктів корозії і зношення металів.

15 Отже, боротьба з формуванням, видаленням утворених та утилізація АСПВ є однією з серйозних технологічних, техніко-економічних і екологічних проблем нафтопереробки.

Відома реагентна композиція для видалення АСПВ, яка містить рідкі вуглеводні як побічні продукти виробництва ізопрену методом двостадійного дегідрування 2,5-7,0 % мас., інше - суміш модифікованих поліетиленполіамінів з нітрилом акрилової кислоти (до 30 %) та композиції розчинників і ПАР (в сумі до 100 %) [Пат № 2261886 Ru МПК<sup>7</sup> C09K 3/00, E21B 37/06

20 Состав для удаления асфальтосмолопарафиновых и бактериальных отложений [Текст] / Галлямов И.М., Ежов М.Б., Вахитова А.Г., Тайгин Е.В., Рахматуллин В.Р. (Ru) - № 2004114606/04; заявл. 13.05.04; опубл. 10.10.05-8 с.].

Недоліком даної композиції є дефіцитність та висока вартість основних компонентів, а також погіршення екологічної ситуації внаслідок токсичності деяких реагентів, зокрема ізопрену.

25 Відома також композиція для видалення та попередження утворення АСПВ, яка містить поверхнево-активні речовини - калієві або калієво-натрієві солі карбоксиметилату оксіетильованого алкілфенолу - 25-30 % мас, полярного електроліту і аміду кислоти - 3-8 % мас., відходів виробництва бутилових спиртів - метанольно-альдегідної фракції 19-30 % мас., води - 32-43 % мас., при вмісті полярного електроліту 1-4 % мас. і аміду кислоти 1-6 % мас.

30 [Пат. № 2388785 RU МПК (2006) C09K 8/524 Состав для предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений [Текст] / Павлов М.Л., Басимова Р.А., Зидиханов М.Р. (RU) - № 2009116919/03; заявл. 04.05.09; опубл. 10.05.10-7 с.].

Недоліком даної композиції є її поліреагентний склад, дефіцитність, висока вартість та екологічна небезпечність складових. Крім цього вказана композиція не захищає обладнання від корозії та ускладнює дію реагентів при високій частці смолисто-асфальтенової складової.

35 Відома багатокомпонентна композиція для попередження утворення та видалення АСПВ, яка містить хлористий алюміній, розчинник та інгібітор корозії. При цьому як розчинник використовують суміш толуолу, бензолу й ацетону при їх співвідношенні у суміші рівному 4,2:1,0:(1,3-2,6) відповідно, або суміш толуолу та ацетону при їх співвідношенні (1,27-1,65):1

40 відповідно, або о-ксилол, як поверхнево-активну речовину - синтанол або оксинол, або неоном, або синтерол. Як інгібітор корозії використовують аміноамід або поліетиленполіамінобензиламонійхлорид, або імідазолін [Пат. № 2485160 RU МПК (2006) C09K 8/524, C10G 33/04 Состав для разрушения водонефтяных эмульсий и для удаления и предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений [Текст] / Ан Ен Док, Афанасьев Ф.И., Фаткуллин Р.Н., Ахмадеева Г.И., Минниханова Э.А., Япрынцева О.А. (RU) - № 2011151900/05; заявл.19.12.11; опубл. 20.06.13-8 с.].

Недоліком даної композиції є чутливість хлористого алюмінію до гідролізу у вологому середовищі. Реакція ходить з виділенням тепла, що ускладнює використання цієї композиції. Крім цього наявність таких компонентів небажана для вторинних термokatалітичних процесів.

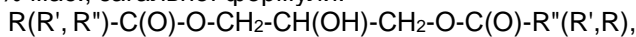
50 Найбільш близькою до заявленої композиції по суті та результату, що досягається, при руйнуванні відкладень, є композиція для розчинення АСПВ, яка містить гомополімерні блоки і суміш ароматичного та аліфатичного розчинників. Як гомополімерні блоки вона містить гомополімерні блоки оксиду етилену та оксиду пропілену (ОЕ та ОП) на основі гліцерину. Композиція містить компоненти у наступному співвідношенні, % і об.: блок-співполімер 0,5-5,0; ароматичний 30 та аліфатичний вуглеводні - решта [Пат. № 2323954 RU МПК (2006) C09K 8/524

55 Состав для удаления асфальтено-смолопарафиновых отложений [Текст] / Ясьян Ю.П., Чеников И.В., Турукалов М.Б. (RU) - № 2006132540/03; заявл.11.09.06; опубл. 10.05.08-5 с.].

60 Але гомополімерні блоки складно одержувати, крім того вони є високовартісними, мають високу екологічну небезпечність, зокрема із-за високого вмісту ароматичного розчинника, який є прекурсором.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення відомої композиції для видалення асфальтосмолопарафінових відкладень, створення композиції для розчинення АСПВ та попередження їх утворення, в якій використання нових додатків та розчинників розширило би асортимент композицій для розчинення відкладень та попередження їх утворення, присутніх на ринку, була би ефективною, доступною, недефіцитною і екологічно безпечною. Основою корисної моделі є композиція для розчинення АСПВ та попередження їх утворення, в якій використовують суміш ароматичного та алифатичного розчинників і додатки - продукти переробки технічних олій (ріпакової та рицинової), яка відрізняється тим, що в якості додатків вона містить біосинтетичні компоненти, як алифатичний розчинник - бензинову фракцію п.к. - 180 °С, і як ароматичний розчинник - сольвент у наступному співвідношенні компонентів, % мас.:

- додаток - одержані за спеціальною технологією продукти хімічного модифікування структури сировинних олій: ріпакової олії та суміші ріпакової з додаванням рицинової в межах 5-25 % мас., загальної формули:



де R, R', R'' - вуглеводневі частини (складу C<sub>17</sub>) ацильних (кислотних) залишків діацилгліцеринів загальної формули R(R',R'')-C(O)-, похідні в основному від таких кислот: R - олеїнової, R' - лінолевої, R'' - рицинолевої за умови різних їх комбінацій в структурі діацилгліцеринів додатків;

- сольвент - 25-30 %

- бензинова фракція п.к. - 180 °С - решта.

Вибір складу оптимальної композиції для розчинення АСПВ базується на створенні суміші компонентів з різними здатностями щодо розчинення окремих складових відкладень. Це забезпечує розчинення АСПВ та запобігає їх подальшому утворенню, сприяє нормалізації роботи обладнання, підтримує ефективний діаметр труб, підвищує ККД теплообмінного та енергетичного обладнання, запобігає коксоутворенню у печах, отруєнню каталізаторів, засміченню резервуарів, підвищує якість напівпродуктів та товарних нафтопродуктів.

Для одержання композиції як додатки були використані нові біосинтетичні продукти хімічного модифікування технічних олій: ріпакової (скорочено ріполу), а також суміші олій типу ріприцол-20. Продукти перероблення олій методом гліцеролізу названі умовно відповідно гліцерипол і гліцеріприцол-20, які представляють собою оливні в'язкі рідини світло-жовтого кольору із м'яким не подразнюючим запахом; екологічно безпечних (здатність до біологічного розкладення не менше 85 %). Їх характеристика наведена в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика нових екологічно безпечних додатків до заявленої композиції

Додаток	Склад	Метод отримання
№ 1	1,3-діацил-2-гідроксигліцерини ріполу, так званий "гліцерипол"	Гліцероліз ріпакової олії вторинним гліцеином
№ 2	1,3-діацил-2-гідроксигліцерини композиції ріприцолу-20, так званий "гліцеріприцол-20".	Гліцероліз композиційної олії ріприцол-20 вторинним гліцеином.

Для визначення ефективності композиції розчиняли асфальтосмолопарафінові відкладення, які були відібрані з нафтового резервуари ПАТ "Укртатнафта". Характеристика АСП відкладень наведена в табл. 2.

Таблиця 2

Склад АСПВ

Зразок	Склад, % мас.		
	асфальтени	смоли	парафіни
АСПВ	17,44	24,16	58,40

Приклад 1.

Композицію готували змішуванням 0,15-0,9 г (0,5-3,0 % мас.) додатку, 9 г (30 % мас.) сольвенту та бензинової фракції (п.к. - 180 °С) до 100 г (% мас.) в скляній колбі, яку закривали

притертою пробкою та ретельно перемішували. Зважений зразок АСПВ у формі кульки, діаметром 10-15 мм, поміщали у металевий сітчастий кошик з розміром отворів 1,5×1,5 мм, який занурювали у приготований розчин. Режим розчинення - статичний, температура 25 °С. Через кожні 60 хвилин визначали залишкову масу. Тривалість досліду - 3 год. Ефективність композиції розраховували за формулою:

$$\varepsilon = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100$$

де  $m_0$  і  $m_1$  - маси АСПВ у кошиках до та після розчинення відповідно, г.

Доказом високої ефективності розчинення АСПВ у пробах вказаного складу у порівнянні з прототипом є результати, отримані в ході дослідження (табл. 3, 4).

Таблиця 3

Ефективність розчинення АСПВ після 3-х годинної витримки при 25 °С

№ проби	Ступінь розчинення (%) при концентрації додатків, (% мас.)					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
№ 1 (з використанням додатку № 1)	92,82	96,15	96,41	95,09	94,00	93,10
№ 2 (з використанням додатку № 2)	89,69	93,18	98,47	97,47	95,07	94,58
№ 3 (без додатку)	96,59					

Таблиця 4

Результати дослідження ефективності розчинення АСПВ після 3-х годинної витримки за різної температури

№ проби	Ефективність розчинення, %				
	температура, С				
	10	25	35	45	55
№ 1 (з використанням додатку № 1)	93,26	96,41	91,19	94,92	100
№ 2 (з використанням додатку № 2)	91,33	98,47	85,19	95,07	98,42

Аналіз даних таблиці 3 та 4 вказує, що запропоновані композиції ефективно розчиняють АСПВ. Аналіз таблиці 3, вказує, що при кімнатній температурі розчинювальна дія додатків проявляється при досягненні концентрації 1,5 % мас. Результати досліду зразка № 3 (чистої суміші толуолу та бензинової фракції, без використання додатків) підтверджують розчинювальну дію технічних олій, як додатків.

Зі збільшенням температури досліду (табл. 4) видно, що не для всіх зразків ефективність розчинення зростає. Максимальне значення розчинення для зразку № 1 спостерігається при 55 °С, найбільше із значень для зразку № 2 - вже при 25 °С. Тобто для досягнення розчинювальної здатності реагентів можна використовувати рапсол при температурі 55 °С. Розчинювальна здатність додатку 2 (так званого гліцеріпризолу-20) достатня вже за кімнатної температури.

Диспергувальну здатність додатків визначали за допомогою центрифугування [Пат. № 2327158 RU МПК G01N 33/22, G01N 33/28, C10G 1/00 Прогнозирующая модель совместимости сырой нефти [Текст] / Немэна Сэйлендра, Кимбрелл Майкл Р., Залузек Юджин (US) - № 2005121131/04; заявл. 19.11.03; опубл. 20.06.08-17 с.].

У зважені пробірки послідовно поміщали 3-4 г нафти та приливали додатки у кількості 0,5, 1 та 1,5 % мас. в залежності від маси нафти. Для порівняння експериментальних даних дослід проводили з чистою нафтою (зразок № 3). Центрифугування проводили протягом 20 хвилин при

швидкості 8000 обертів/хвилину. Після проведення центрифугування проб рідину над осадом видаляли і осаджали. При наявності осаду його промивали n-гептаном. Отримані нерозчинні компоненти зважували та розраховували кількість осаду за формулою:

$$\alpha = \frac{m_{\text{осаду}}}{m_{\text{нафти}}} \cdot 100$$

5 Результати експериментів наведені в таблиці 5.

Таблиця 5

Результати дослідження диспергуючої здатності додатків

№ проби	Кількість осаду при концентрації додатків, % мас.		
	0,5	1,0	1,5
№ 1 (з використанням додатку № 1)	0,41	0,25	сліди
№ 2 (з використанням додатку № 2)	0,57	0,28	сліди
№ 3 (без додатку)		9,07	

10 З таблиці 5 можна зробити висновок, що при введенні до нафти навіть мінімальної кількості рекомендованих додатків можна зменшити кількість АСПВ, за рахунок високоефективного диспергуючого впливу запропонованих нових додатків до композиції.

15 Заявлена композиція може бути використана для розчинення та попередження утворення АСПВ в нафтовидобувній, нафтопереробній, нафтохімічній та інших галузях економіки, де є потенційна негативна з техніко-економічної, технологічної та екологічної точок зору тенденція утворення АСП відкладень на поверхнях обладнання, устаткування та транспортних комунікацій.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 Композиція для ефективного розчинення асфальтосмолопарафінових відкладень (АСПВ) на металевих поверхнях, а також для запобігання таким відкладенням, яка містить суміш ароматичного та аліфатичного (бензинова фракція п. к. - 180 °С) розчинників та додатки, яка **відрізняється** тим, що як додатки використовують біосинтетичні компоненти - переважно 1,3-діацил-2-гідроксигліцерини, одержувані за технологіями хімічного модифікування структури технічних олій, зокрема ріпакової, а також суміші олій складу (у % мас.): ріпакової - 75-80 % та

25 рицинової - решта, загальної формули:  
 $R(R',R'')-C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-C(O)-R''(R',R)$ ,  
 де R, R', R'' - вуглеводневі частини (складу C<sub>17</sub>) ацильних (кислотних) залишків діацил-гліцеринів загальної формули R(R',R'')-C(O)-, похідні в основному від таких кислот: R - олеїнової, R' - лінолевої, R'' - рицинолевої за умови різних їх комбінацій в структурі діацил-гліцеринів додатків;  
 30 як ароматичний розчинник використовують сольвент у наступному співвідношенні компонентів, % мас.:

вказаний додаток	0,5-3,0
сольвент	25-30
бензинова фракція п. к.-180 °С	решта.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601