

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201600119 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2017.02.28

(51) Int. Cl. *B08B 9/08* (2006.01)  
*C07C 63/15* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2015.08.28

---

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ

---

(96) 2015/027 (AZ) 2015.08.28

(71) Заявитель:  
НИИ "ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ПРОБЛЕМЫ НЕФТИ, ГАЗА И  
ХИМИЯ" (AZ)

(72) Изобретатель:  
Усубалиев Бейбала Таджи оглы,  
Рамазанова Эльмира Эмин гызы,  
Нуруллаев Вели Ханага оглы,  
Гахраманов Фикрет Сулейман  
оглы, Алиева Фируза Бахрам гызы,  
Гасанова Метанет Махсуд гызы,  
Рзаева Аида Гулу гызы (AZ)

(57) Изобретение относится к нефтяной отрасли, в частности к методу очистки нефтяных резервуаров от донных отложений, а также может быть использовано в системах добычи и транспорта нефти. Задачей настоящего изобретения является создание безопасного и эффективного способа очистки нефтяных резервуаров от донных отложений за счет разжижения и удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений. Поставленная задача достигается предложенным способом очистки нефтяных резервуаров путем обработки жидкими отработанными углеводородами - фракцией дизельных щелочных отходов, которая присутствует в составе композитного раствора следующего состава, мас. %: 0,5-1,5% полимер, 0,08-0,15% сульфанола, остальное - фракция дизельных щелочных отходов, при этом в качестве полимера использован полимер формулы  $\{\text{Fe}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ , где  $n=500-1000$ , а обработку отложений ведут при соотношении растворов : отложения как 1÷5:30. Приведенные результаты свидетельствуют о высокой эффективности раствора на основе наноструктурных координационных полимеров в процессе удаления различных типов АСПО.

A1

201600119

201600119

A1

## СПОСОБ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ

Изобретение относится к нефтяной отрасли, в частности к методу очистки нефтяных резервуаров от донных отложений, а также может быть использовано в системах добычи и транспорта нефти.

На днищах резервуаров с течением времени при длительной эксплуатации накапливается осадок, состоящий преимущественно из асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), который сокращает полезную емкость и затрудняющий эксплуатацию резервуаров. Осадок по площади распределяется неравномерно, наибольшая его толщина создается в участках, удаленных от приемо-раздаточных патрубков, что не позволяет точно замерять фактическое количество нефти в резервуаре [1,2]. Со временем осадок уплотняется и в отдельных зонах трудно поддается или вообще не поддается размыву. Для полезной эксплуатации резервуаров их необходимо периодически очищать от накопившегося осадка.

Одним из распространенных методов борьбы с АСПО является их механическое удаление с помощью различных очистных устройств (скребков, подъемных средств и т.п.) [3].

Недостатки данного способа связаны с тем, что осадки в нефтяных резервуарах в большинстве представляют собой высоковязкую массу, прилипающую к стенкам, деталям, что вызывает осложнения при работе механических устройств и приводит к неравномерной удаляемости осадка.

В связи с чем для очистки резервуаров применяются различные растворители АСПО на основе углеводородов.

Известен способ [4], при котором для удаления АСПО в нефтепромысловом оборудовании, резервуарах и магистральных нефтепроводах, рекомендуется использование композиции углеводородов, содержащей гексан, толуол, гексен-1 в следующих соотношения (мас. %): гексен-1 – 5-20, толуол – 20-25, гексан - 75-55.

Недостатками этого способа являются большой расход и высокая стоимость входящих в состав композиции индивидуальных углеводородов. Известен метод [5], согласно которому для разжижения и удаления АСПО используется состав, содержащий бензин, керосин и при необходимости нефрас А 130/150 или толуол.

Обязательное наличие точных данных о массовом содержании каждой группы углеводородов, входящих в состав осадка каждого резервуара,

сказывается на эффективности удаления АСПО и усложняет практическое его применение, что является недостатками данного способа.

Наиболее близким к предлагаемому способу является метод [6], в котором для удаления АСПО в качестве органических растворителей закачивают жидкие отходы углеводородов, (являющиеся отходом производства Стерлитамакского завода синтетического каучука, получаемым в процессе производства изопрена методом двухстадийного дегидрирования, его выделения и очистки), в количестве 0,8-3,0 м<sup>3</sup> на 1 м эффективной толщины пласта (прототип).

Недостатками данного метода является то, что используемый реагент – (жидкие отработанные углеводороды) содержит более 60% масс. токсичных компонентов (толуол, ксилолы, тяжелая ароматика).

Задача настоящего изобретения является в создании безопасного и эффективного способа очистки нефтяных резервуаров от донных отложений за счет разжижения и удаления АСПО.

Поставленная задача достигается предложенным способом очистки нефтяных резервуаров путем обработки жидкими отработанными углеводородами – фракцией дизельных щелочных отходов (ДЩО), которая присутствует в составе композитного раствора следующего состава (% мас.): 0,5-1,5% полимер, 0,08-0,15% сульфанол, остальное – ДЩО; при этом в качестве полимера использован полимер формулы  $\{Fe_2[C_6H_4(COO)_2]_3 \cdot 4H_2O\}_n$ , где  $n = 500-1000$ , а обработку отложений ведут при соотношении раствор : отложения как 1 ÷ 5 : 30.

Новизной предлагаемого способа является использование композитного раствора на основе фракции дизельных щелочных отходов и наноструктурного координационного полимера (аква-комплексов железа (III) с фталевой и терефталевой кислотами, общей формулы  $\{Fe_2[C_6H_4(COO)_2]_3 \cdot 4H_2O\}_n$ , где  $n = 500-1000$ ).

Согласно литературным данным [7], в состав донных отложений нефтяных резервуаров входят смолы, асфальтены, парафины, механические примеси и вода. В связи с этим, наблюдаемый эффект, на наш взгляд, достигается за счет синергетического воздействия: растворяющим действием ДЩО, разрыхляюще-диспергирующим действием ПАВ на осадок, и действию координационных железосодержащих полимеров, склонных к самопроизвольному образованию невалентных супрамолекулярных соединений с высокомолекулярными углеводородными и гетеросодержащими компонентами нефти [7].

Приготовление «ДЦО-полимер»ного композитного раствора сводится к следующему: в емкость с ДЦО (табл.1) при постоянном перемешивании вводят отмеренное количество сульфанола, после растворения которого, добавляют полимер, продолжая перемешивать в течении 5 минут. Процесс проводят при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Таблица 1

Состав отходов щелочной очистки дизельного топлива

Показатели	Значения
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,04
Вязкость кинетическая, мм <sup>2</sup> /сек	4,21
Кислотное число, мг КОН	0,261
Состав, % масс.	
натриевые соли нафтеновых кислот	26,1
органические соединения	14,4
вода	53,2
свободная щелочь	6,3

Испытания композиции для удаления АСПО были осуществлены на донных отложениях, взятых из резервуаров резервуарного парка Дюбенди. Анализы осадков показали, что они сильно отличаются по своему составу (табл. 2).

Таблица 2.

Физико-химические характеристики донных отложений, взятых из резервуаров резервуарного парка Дюбенди

Показатели	Осадок I	Осадок II	Осадок III	ГОСТ-ы проводимых анализов
Плотность в 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	953,6	987,2	Сильный парафинизированный твердый осадок	ГОСТ 3900
Количество смол, %	14,62	15,32		Экстракт
Количество асфальтенов, %	1,21	5,22		ГОСТ 11858
Количество парафинов, %	6,73	8,71		ГОСТ 11851
Температура замерзания, °С	-	+ 21		ГОСТ 20287
Механические смеси, %	0,125	6,31		ГОСТ 6370
Количество солей, мг/л	522,7	396,7		ГОСТ 21534
Количество воды, %	16,5	11,6		ГОСТ 2477

Осуществление заявленного способа проводится в следующем порядке: осадок в количестве 100 г взвешивают, помещают в три химических стакана и

уплотняют. Далее в каждый стакан добавляют необходимое количество композитного раствора на основе ДЩО и наноструктурного координационного полимера железа (III) с фталевой и терефталевой кислотами, который получают по известной методике [8].

**Пример 1.** Осадок I в количестве 100 г взвешивают и помещают в три химических стакана и уплотняют. Далее в каждый стакан добавляют соответственно 30, 40 и 50 мл композитного раствора. В его состав входят (% масс.): 0,1% сульфанола, 0,5-1,5% полимера, остальное – ДЩО. Сравнительные данные о влиянии соотношения композитного раствора к осадку на время, необходимое на растворение АСПО в композитном растворе, приведены в таблице 3. Как видно из полученных данных, наилучшие результаты были получены при использовании раствора, содержащего 1,0-1,5% полимера и соотношении композиции к осадку как 4 : 10 и 5 : 10. Исходя из того чтобы не допустить лишнего расхода композитного раствора, в качестве оптимального принимается раствор, содержащий (% масс.): 0,1% сульфанола, 1,0% полимера, остальное – ДЩО при соотношении раствора к осадку 4 : 10.

Таблица 3.

Влияние состава и количества композитного раствора на время растворения АСПО

Количество осадка	Соотношение раствора к сырью	Время растворения АСПО в композитном растворе с различным содержанием полимера (% масс.), час		
		0,5%	1,0%	1,5%
100	3 : 10	30	24	16
100	4 : 10	23	12	12
100	5 : 10	20	12	11

Как следует из полученных данных, наилучшие результаты были получены при соотношении раствора к сырью 4 : 10

Для изучения эффективности применения раствора в процессе удаления АСПО, отличающихся физико-химическими свойствами (табл.2, осадок II и III), были проведены дополнительные исследования (пример 2, пример 3).

**Пример 2.** Способ осуществляется как в примере 1, но отличается тем, что в качестве АСПО был взят осадок II. В связи с тем, что плотность осадка II ( $987,2 \text{ кг/м}^3$ ) выше, чем осадка I ( $953,6 \text{ кг/м}^3$ ) (табл.1), время прохождения композитного

раствора через осадок как и ожидалось, была несколько выше и составило 14 часов.

**Пример 3.** Способ осуществляется как в примерах 1 и 2, но отличается тем, что в качестве АСПО был взят осадок III. Осадок III по сравнению с предыдущими двумя сильно парафинирован, поэтому время прохождения композитного раствора через осадок увеличилось до 16 часов.

Приведенные в примерах 1-3 результаты свидетельствуют о высокой эффективности композитного раствора состава: (% масс.): 0,1% сульфанола, 1,0% полимера, остальное – ДЦО при соотношении раствора к сырью 4 : 10 в процессе удаления различных типов АСПО.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Нефтегазовое дело, 2011, №1, с.268-284.
2. Nurullayev V.H., Gahramanov F.S., Usubaliyev B.T., Education mechanisms caritational zones by means of asphatten-pitch-wax deposits on surface to pipelines // International journal of engineering sciences and research technology, 2016, V.5, №1, pp.441-447
3. "Hydrocarbon Processing", 1980, VOL. 60, № 1.
4. KZ (13) A4 (11) 29035 Республика Казахстан Композиция для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений нефти <http://kzpatents.com/3-ip29035-kompoziciya-dlya-udaleniya-asfaltosmoloparafinovyh-otlozhenij-nefti.html>
5. BY (11)18480 Республика Беларусь Состав для разжижения нефти и удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений в нефтедобывающих скважинах <http://bypatents.com/14-18480-sostav-dlya-razzhizheniya-nefti-i-udaleniya-asfalto-smolo-parafinovyh-otlozhenij-v-neftedobyvayushhih-skvazhinah.html>
6. Патент РФ 2149982. Способ удаления асфальто-смолистых и парафинистых отложений <http://ru-patent.info/21/45-49/2149982.html>
7. Усубалиев Б.Т., Алиева Ф.Б., Муншиева М.К. и др. Синтез и физико-химическое исследование комплексного соединения тетраакватритетрафталато дижелеза (III) // Журнал общей химии, 2015, Т. 85, № 6, с 1000.
8. Усубалиев Б.Т., Рамазанова Э.Э., Нуруллаев В.Х. и др. Использование наноструктурных координационных соединений для снижения вязкостей

тяжёлых товарных нефтей при транспортировке //Научно-технический журнал «Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов». 2015, № 3 (101), с. 117-126.

Директор НИИ «Геотехнологические  
проблемы нефти, газа и химия»  
чл. корр. НАН Азербайджана,  
профессор

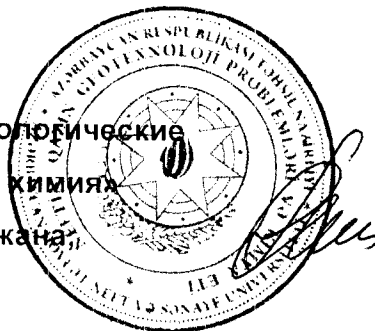


**Э.Э.Рамазанова**

## Формула изобретения

1. Способ очистки нефтяных резервуаров путем обработки отложений жидкими отработанными углеводородами, отличающийся тем, что в качестве жидких отработанных углеводородов используется фракция дизельных щелочных отходов, которая присутствует в составе композитного раствора следующего состава (% мас.): 0,5-1,5% полимер, 0,08-0,15% сульфанол, остальное – фракция дизельных щелочных отходов; при этом в качестве полимера использован полимер формулы  $\{Fe_2[C_6H_4(COO)_2]_3 \cdot 4H_2O\}_n$ , где  $n = 500-1000$ .
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку отложений ведут при соотношении раствор : отложения как 3 ÷ 5 : 10.

Директор НИИ «Геотехнологические  
проблемы нефти, газа и химия»  
чл. корр. НАН Азербайджана,  
профессор



Э.Э.Рамазанова

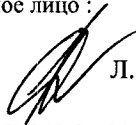


## ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ  
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42  
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201600119

Дата подачи: 28 августа 2015 (28.08.2015)		Дата испрашиваемого приоритета:
Название изобретения: Способ очистки нефтяных резервуаров		
Заявитель: НИИ "ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТИ, ГАЗА И ХИМИЯ"		
<input type="checkbox"/> Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа) <input type="checkbox"/> Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)		
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: <b>B08B 9/08 (2006.01)</b> <b>C07C 63/15 (2006.01)</b>		
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК		
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:		
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) B08B 9/08, F17C 11/00, C07C 63/15		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:		
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	ШАММАЗОВ А. М. и др. Стедства и компоненты, применяемые для очистки танков нефтеналивных судов. Башкирский химический журнал, 2011, Том 18, №4, с. 196-200	1-2
A	ГИМАЛЕТДИНОВ Г. М. и др. Способы очистки и предотвращения накопления донных отложений в резервуарах. Нефтегазовое дело, 2006, с. 4, абзацы 2-3	1-2
A	RU 2083648 C1 (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ) 10.07.1997	1-2
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы В		
<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов:		
"А"	документ, определяющий общий уровень техники	"Т"
"Е"	более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее	"Х"
"О"	документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"У"
"Р"	документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета	"&"
"D"	документ, приведенный в евразийской заявке	"L"
"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения "Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности "У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории "&" документ, являющийся патентом-аналогом "L" документ, приведенный в других целях		
Дата действительного завершения патентного поиска:		24 ноября 2016 (24.11.2016)
Наименование и адрес Международного поискового органа: <b>Федеральный институт промышленной собственности</b> РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (495)531-63-18, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо :  Л. В. Андреева Телефон № (499) 240-25-91