

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041121**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.15

(21) Номер заявки
202091359

(22) Дата подачи заявки
2020.06.30

(51) Int. Cl. **C10L 1/197** (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ НЕФТИ И
МАЗУТА**

(43) **2022.01.31**

(96) **2020000055 (RU) 2020.06.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ИНТЕЛЛЕКТИНВЕСТ" (RU)**

(56) **RU-C1-2098459
US-A1-20170029732
US-B2-10619038
EP-B1-2935346
CN-A-110527568**

(72) Изобретатель:
**Заводнов Алексей Иванович, Кулиев
Сердар Эмирмурадович, Чирков
Кирилл Николаевич, Агафонов
Сергей Алексеевич, Табаков Михаил
Юрьевич, Баймуханов Темир
Жарасович (RU)**

(74) Представитель:
Агафонов С.А. (RU)

(57) Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности и может быть использовано для получения депрессорных присадок, предназначенных для снижения температуры застывания, температуры потери текучести, динамической вязкости при транспортировке и хранении парафинистых и высокопарафинистых нефтей. Изобретение описывает простой и экономически выгодный способ изготовления композиционной депрессорной присадки, эффективной для парафинистых и высокопарафинистых нефтей, реализованный на основе смеси, включающей сополимер этилена с винилацетатом в углеводородном растворителе, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол, при этом способ осуществляют посредством загрузки углеводородного растворителя в реактор с подогревом и перемешивающим устройством, его нагрева до 110-125°C, последующей загрузки в реактор при перемешивании сополимера этилена с винилацетатом, ортоксиллола, алкил акрилата и синтаноло, последующего их растворения и гомогенизации при постоянном перемешивании и поддержании температуры 110-125°C при атмосферном давлении до получения однородной прозрачной жидкости. При этом смесь для изготовления присадки содержит сополимер этилена с винилацетатом в углеводородном растворителе, ортоксиллол, алкил акрилат, синтанол и при следующем соотношении компонентов, мас. %: сополимер этилена с винилацетатом - 15,0-25,0; ортоксиллол - 20,0-30,0; алкил акрилат - 5,0-10,0; синтанол - 0,1-4,0; углеводородный растворитель - до 100,0.

B1

041121

041121

B1

Область техники

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности и может быть использовано для получения депрессорных присадок, предназначенных для снижения температуры застывания, температуры потери текучести, динамической вязкости при транспортировке и хранении парафинистых и высокопарафинистых нефтей.

Уровень техники

Известно значительное количество высокомолекулярных соединений, обладающих депрессорной активностью по отношению к нефтепродуктам, в том числе к дизельным топливам [Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1985. - 312 с; Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990. - 238 с; Данилов А.М. // Мир нефтепродуктов. - 2010. - № 1. - С. 9-13], при этом их значительная часть построена на основе этилена, который представляет собой один из основных нефтехимических продуктов.

Наибольшее применение находят бинарные сополимеры этилена с винилацетатом [патент РФ № 2009172] либо тройные сополимеры этилена, винилацетата и третьего сомономера, например малеинового ангидрида [Jiang Cui-Yu, Xu Ming, Shang Hong-Yam // Chin. J. Appl. Chem. 2006, V. 23, № 12, P. 1391-1395], алкилакрилатов [патент Германии № 10356595], олефинов различной структуры [патент США № 7067599] и т.д.

Введение депрессорных присадок данного типа в дизельные топлива в количестве от 0,01 до 0,05 мас.% обеспечивает снижение температуры застывания до минус 34°C, предельной температуры фильтруемости - до минус 21°C.

Присадки получают радикальной сополимеризацией этилена с винильными мономерами.

Также широкое распространение получили депрессорные присадки на основе сополимеров алкилакрилатов и этилена (α -олефинов) [В.И. Иванов, В.С. Храпов, А.П. Душечкин, Л.Н. Шапкина. // Химия и технол. топлив и масел. 1981. - №11 - С. 41-42; патент США № 3254063; патент США № 3397970]. Введение в дизельные топлива таких присадок обеспечивает снижение температуры застывания до минус 37°C, а предельной температуры фильтруемости - до минус 20°C, при концентрации 0,05 мас.% на топливо.

Процесс получения сополимеров α -олефинов и алкилакрилатов аналогичен производству полиэтилена высокого давления и проводится при давлениях от 60 до 143 МПа и температурах 210-250°C.

Известна композиционная депрессорная присадка к дизельным топливам [патент РФ 2278150], содержащая низкомолекулярные деструктаты этиленпропиленового каучука, низкомолекулярный сополимер этилена с винилацетатом в качестве диспергирующей добавки, олигомеры этилена C16-C18, или олигомеры пропилена C15, или толуол в качестве дополнительных компонентов.

Введение в дизельные топлива данного типа присадок обеспечивает снижение температуры застывания до минус 35°C, ПТФ - до минус 21°C, при концентрации 0,03 мас.%.

Из уровня техники известны полимерные добавки, роль которых заключается в том, чтобы замедлять или модифицировать кристаллизацию парафинов и, таким образом, улучшать текучие свойства масла и предотвращать спекание кристаллов, образующихся на стенках.

Среди полимерных добавок можно упомянуть этилен-винилацетатные сополимеры (EVA), описанные во французском свидетельстве № 2184522 (1972) Union Oil of California. Эти полимеры влияют на начальную температуру кристаллизации парафинов, но неэффективны для диспергирования уже образовавшихся кристаллов. У них также есть недостаток: они мало растворимы в сырой нефти.

Следовательно, разработчиками были предприняты попытки улучшить эффективность сополимеров EVA путем добавления других полимеров. Таким образом, в патенте США № 112123 (1966), принадлежащем ESSO, описано использование синергетической смеси сополимера EVA с полиакрилатами.

Для улучшения диспергирующего эффекта этих присадок, а также их растворимости в сырой нефти рекомендуется использовать статистические сополимеры этилена, винилацетата и других мономеров.

Таким образом, авторское свидетельство № 785337 (1978) описывает сополимеры этилена, винилацетата и малеинового ангидрида. Патенты США № 3341309 (1967) и № 3304261 (1966) ESSO описывают использование сополимеров этилена, винилацетата и дилаурила или диизодецилфумарата. Патент США № 4160459 (1977) TEXACO описывает сополимеры этилена, винилацетата и алкилметакрилата.

Известна многофункциональная присадка к дизельным топливам, имеющая в своем составе производные полиизобутиленсукцинимиды и фенола, амиды высших ненасыщенных кислот для придания противоизносных свойств 1-5 мас.%, алкилнитратов в качестве цетаноповышающего компонента 10-50 мас.%, сополимеров сложных эфиров акриловой кислоты и высших жирных спиртов, этилена и винилацетата, олигомеров полипропилена и малеинового ангидрида или полиметакрилатов и полиэтилена, а также алкиламинофенолы в качестве депрессорного и диспергирующего компонентов 18-70 мас.%, см. CN 103275775 A, опубл. 04.09.2013.

Таким образом, в качестве депрессоров находят применение многие низкомолекулярные и полимерные органические соединения. Наибольшее распространение имеют промышленные алкилароматические депрессорные присадки (депрессатор АЗНИИ, АФК, Парафлуо, Сантопур), полиметакрилатные

(ПМА-Д), сополимеры этилена и винилацетата и др. (Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990, с. 238).

Часто используются присадки на основе сополимеров этилена с винилацетатом (патент РФ № 2137813).

Однако, присадки на основе этих сополимеров наиболее эффективны для снижения температуры фильтруемости и застывания нефтепродуктов, в частности дизельного топлива. Введение таких присадок в нефть с невысоким содержанием парафиновых углеводородов (ПУ до 4 мас.%) приводит к снижению температуры застывания в среднем на 20°C. Но с повышением содержания ПУ в нефтях депрессорная эффективность присадок заметно снижается и имеет минимальные значения для высокопарафинистых нефтей (доля ПУ выше 6 мас.%).

Разработки поликомпонентных композиционных присадок позволяют использовать явление синергизма для снижения температуры застывания и реологических характеристик парафинистых и высокопарафинистых нефтей. В этой связи наиболее привлекательны композиционные присадки, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ). В новых разработках наиболее часто в качестве ПАВ используются моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов ("Синтанол"), оксиалкилирование аминосоединения ("Дипроксамин", "Оксамин") (патент РФ № 2176265.).

Наиболее близкой к заявляемой является присадка (патент РФ № 2098459) на основе сополимера этилена с винилацетатом. Депрессорные свойства этой присадки достаточны для малопарафинистых нефтей, однако она не работает на высокопарафинистых нефтях.

Кроме того, предложенный новый способ изготовления депрессорной присадки на основе сополимера этилена с винилацетатом отличается от известных в уровне техники своей простотой и экономичностью за счет того, что осуществляется посредством смешения компонентов при температуре 110-125°C без проведения полимеризации при повышенном давлении и ввода соответствующих инициаторов.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является создание нового экономичного и упрощенного способа получения композиционной депрессорной присадки для снижения температуры застывания и улучшения реологических свойств парафинистых и высокопарафинистых нефтей.

Технический результат заключается в получении новой композиционной депрессорной присадки, эффективной для снижения температуры застывания, температуры потери текучести и улучшения реологических свойств парафинистых и высокопарафинистых нефтей при сокращении затрат на ее производство.

Технический результат достигается за счет нового упрощенного способа изготовления композиционной депрессорной присадки, содержащей следующие компоненты в мас. %: сополимер этилена с винилацетатом - 15-25; ортоксилол - 20-30; алкил акрилат - 5-10; синтанол - 0,1-4; углеводородный растворитель - до 100. При этом в реактор с перемешивающим устройством и подогревом загружается углеводородный растворитель, производится нагрев сырья до 110-125°C, далее в реактор при перемешивании загружаются: сополимер этилена с винилацетатом, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол. Далее при постоянном перемешивании и поддержании температуры 110-125°C, при атмосферном давлении, процесс растворения и гомогенизации ведется в течение 2,5-3,0 ч до получения однородной прозрачной жидкости.

Концентрация присадки в нефти составляет 0,03-0,06 мас. %.

Алкил акрилаты обладают способностью диспергировать и поддерживать во взвешенном состоянии дисперсные частицы и повышать коллоидную стабильность, обеспечивая удержание в объеме НДС примесей органического и неорганического происхождения, которые накапливаются в процессе эксплуатации нефтепродуктов.

Осуществление изобретения

Примеры осуществления изобретения.

Пример 1.

В реактор с перемешивающим устройством и подогревом загружается углеводородный растворитель - дизельное топливо, производится нагрев сырья до 110°C, далее в реактор при перемешивании загружаются: сополимер этилена с винилацетатом, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол. Далее при постоянном перемешивании и поддержании температуры 110°C, при атмосферном давлении, процесс растворения и гомогенизации ведется в течение 2,5 ч до получения однородной прозрачной жидкости.

При этом для изготовления композиционной депрессорной присадки по примеру 1 берутся компоненты в мас. %: сополимер этилена с винилацетатом - 15,0; ортоксилол - 25,0; алкил акрилат - 5,0; синтанол - 2,0; углеводородный растворитель - до 100,0.

Пример 2.

В реактор с перемешивающим устройством и подогревом загружается углеводородный растворитель - смесь дизельного топлива с керосином ТС-1 50/50%, производится нагрев сырья до 120°C, далее в реактор при перемешивании загружаются: сополимер этилена с винилацетатом, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол. Далее при постоянном перемешивании и поддержании температуры 120°C, при атмо-

сферном давлении, процесс растворения и гомогенизации ведется в течение 3 ч до получения однородной прозрачной жидкости.

При этом для изготовления композиционной депрессорной присадки по примеру 2 берутся компоненты в мас. %: сополимер этилена с винилацетатом - 25,0; ортоксилол - 20,0; алкил акрилат - 10,0; синтанол - 0,1; углеводородный растворитель - до 100,0.

Пример 3.

В реактор с перемешивающим устройством и подогревом загружается углеводородный растворитель - керосин ТС-1, производится нагрев сырья до 125°C, далее в реактор при перемешивании загружаются: сополимер этилена с винилацетатом, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол. Далее при постоянном перемешивании и поддержании температуры 125°C, при атмосферном давлении, процесс растворения и гомогенизации ведется в течение 2 ч 40 мин до получения однородной прозрачной жидкости.

При этом для изготовления композиционной депрессорной присадки по примеру 3 берутся компоненты в мас. %: сополимер этилена с винилацетатом - 20,0; ортоксилол - 30,0; алкил акрилат - 8,0; синтанол - 4,0; углеводородный растворитель - до 100,0.

Депрессорные свойства композиционной присадки оценивались по изменению значений температуры застывания (по ГОСТ 20287-74), температуры потери текучести (ASTM D 5853) в лабораториях РГУ нефти и газа им. Губкина, АО "БЮРО ВЕРИТАС РУСЬ".

Для нефти Бузачинского месторождения (1 тип) применение композиционной депрессорной присадки, полученной согласно примерам 1-3, при концентрации в нефти 0,02-0,03 мас. % снижает температуру застывания и температуру потери текучести нефти с +9 до -9/-21°C. Депрессорный эффект составил 18-30°C.

Для нефти Бузачинского месторождения (2 тип) применение композиционной депрессорной присадки, полученной согласно примерам 1-3, при концентрации в нефти 0,02-0,03 мас. % снижает температуру застывания и температуру потери текучести нефти с +18 до +9/-6°C. Депрессорный эффект составил 9-24°C.

Ниже в таблице приведены результаты испытаний нефти высокопарафинистой (образец 1 - тип 2 - 570 г) и парафинистой (образец 2 - тип 1 - 655 г) без присадки и той же нефти с добавлением усредненной композиционной депрессорной присадки, полученной заявленным в настоящем изобретении способом по примерам 1-3 согласно протоколам аккредитованных лабораторий.

| № п/п | Наименование показателя | Результат, °С | Метод испытания | Лаборатория |
|--|------------------------------|---------------|-----------------|---|
| Образец 1 | Температура застывания | +18 | ГОСТ 20287 | РГУ нефти и газа им. Губкина |
| Образец 2 Образец 1+0,02 мас. % депрессорной присадки | Температура застывания | +9 | ГОСТ 20287 | РГУ нефти и газа им. Губкина |
| | Температура застывания | +9 | ГОСТ 20287 | РГУ нефти и газа им. Губкина |
| Образец 1+0,03 мас. % депрессорной присадки | Температура застывания | -6 | ГОСТ 20287 | РГУ нефти и газа им. Губкина |
| Образец 2+0,02 мас. % депрессорной присадки | Температура застывания | -9 | ГОСТ 20287 | РГУ нефти и газа им. Губкина |
| Образец 2+0,03 мас. % депрессорной присадки | Температура застывания | -21 | ГОСТ 20287 | РГУ нефти и газа им. Губкина |
| Образец 1 | Температура потери текучести | +15 | ASTM D 5853 | Испытательная лаборатория нефтепродуктов АО «Бюро Веритас Русь» |
| Образец 2 | Температура потери текучести | +9 | ASTM D 5853 | Испытательная лаборатория нефтепродуктов АО «Бюро Веритас Русь» |
| Образец 1+0,02 мас. % депрессорной присадки | Температура потери текучести | +6 | ASTM D 5853 | Испытательная лаборатория нефтепродуктов АО «Бюро Веритас Русь» |
| Образец 1+0,03 мас. % депрессорной присадки | Температура потери текучести | -6 | ASTM D 5853 | Испытательная лаборатория нефтепродуктов АО «Бюро Веритас Русь» |
| Образец 2+0,02 мас. % депрессорной присадки | Температура потери текучести | -6 | ASTM D 5853 | Испытательная лаборатория нефтепродуктов АО «Бюро Веритас Русь» |
| Образец 2+0,03 мас. % депрессорной присадки | Температура потери текучести | -18 | ASTM D 5853 | Испытательная лаборатория нефтепродуктов АО «Бюро Веритас Русь» |

Таким образом, показана эффективность применения композиционной депрессорной присадки, полученной заявленным новым способом, в том числе для высокопарафинистых нефтей.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ изготовления композиционной депрессорной присадки для парафинистых и высокопарафинистых нефтей на основе смеси, включающей сополимер этилена с винилацетатом в углеводородном растворителе, отличающийся тем, что смесь дополнительно содержит ортоксилол, алкил акрилат, синтанол при следующем соотношении компонентов, мас. %:

сополимер этилена с винилацетатом - 15,0-25,0;

ортоксилол - 20,0-30,0;

алкил акрилат - 5,0-10,0;

синтанол - 0,1-4,0;

углеводородный растворитель - до 100,0,

при этом способ осуществляют посредством загрузки углеводородного растворителя в реактор с подогревом и перемешивающим устройством, его нагрева до 110-125°C, последующей загрузки в реактор при перемешивании сополимера этилена с винилацетатом, ортоксилолом, алкил акрилатом и синтанолом, последующего их растворения и гомогенизации при постоянном перемешивании и поддержании температуры 110-125°C при атмосферном давлении до получения однородной прозрачной жидкости.

