

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 041430

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.24

(21) Номер заявки
202091942

(22) Дата подачи заявки
2019.04.10

(51) Int. Cl. C11D 1/14 (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01)
C11D 1/29 (2006.01)
C11D 1/37 (2006.01)
C11D 1/66 (2006.01)
C11D 1/825 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01)
C11D 1/88 (2006.01)
C11D 1/94 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/43 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/18 (2006.01)
C11D 3/24 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

(31) 102018000004479

(32) 2018.04.13

(33) IT

(43) 2021.02.03

(86) PCT/IB2019/052957

(87) WO 2019/198007 2019.10.17

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВАУ КЕМИКАЛ С.Р.Л. (IT)

(72) Изобретатель:
Марин Адриано (IT)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) US-A-4414128
WO-A1-0065012
US-A1-2005155628
US-B1-8617317
US-A1-2002151452
US-A1-2010234271
US-A1-2017020794

(57) Изобретение относится к способу удаления загрязняющего вещества на основе жиров, сырой нефти или их производных и смесей, а также к чистящей композиции для применения в указанном способе.

041430

B1

041430

B1

Настоящее изобретение относится к способу удаления загрязняющего вещества на основе химических агентов, обусловленных процессами переработки, оксидами, отложениями смазочных веществ, сырой нефтью или их производными и смесями, а также к чистящей композиции для применения в указанном способе.

Добыча, очистка и переработка сырой нефти и природного газа неизбежно приводят к загрязнению используемого оборудования остатками, образующимися в результате технологических процессов. Указанные загрязняющие вещества различаются в зависимости от технологического процесса, для которого используется оборудование, и могут содержать, помимо прочих веществ, алифатические, циклоалифатические и ароматические, линейные и разветвленные, насыщенные и ненасыщенные углеводороды (такие как, например, сырую нефть, асфальт, битум, нефть, воск, парафин и т. д.), серосодержащие соединения и их смеси. Как правило, указанные загрязняющие вещества включают в себя или состоят из остатков от процесса переработки или добычи, которые имеют склонность приставать к стенкам или дну оборудования и крайне трудноудаляемы. Накопление указанных остатков, таких как твердый парафин, битум, карбонаты и оксиды, может приводить к снижению эффективности оборудования и может потребовать длительного простоя оборудования для выполнения работ по очистке, которые могут быть трудоемкими и дорогостоящими и зачастую не обеспечивают полного удаления остатков. Таким образом, наряду с недостатками в плане экономической и технологической эффективности никогда не достигается восстановление исходного состояния оборудования, что может приводить к чрезмерному износу и необходимости замены оборудования после относительно коротких циклов использования.

Применительно к трубам, таким как нефтепроводы, работы по очистке обычно выполняются при помощи специальных устройств (называемых скребками), которые перемещаются внутри труб посредством текучей среды, такой как газообразный азот, и могут соскабливать остатки с внутренних стенок труб. Эта операция требует простоя трубопровода и специального оборудования для каждой трубы и, кроме того, сопряжена с риском возгорания и взрыва, так как трение скользящих частей скребка о металлические стенки трубы может вызвать образование искр, которые могут привести к возгоранию остатков углеводородов и газов, находящихся внутри трубы.

Кроме того, процедуры очистки, как правило, включают использование больших объемов воды и химических моющих средств, которые могут быть агрессивными и оказывают мощное негативное воздействие на окружающую среду.

Другой важной проблемой, связанной с добычей, транспортировкой, очисткой и переработкой сырой нефти, являются, как правило, случайные разливы сырой нефти или ее компонентов и производных в окружающую среду.

В последние десятилетия вследствие аварий на промышленных установках и морских добывающих платформах, утечек из танкеров, а также происшествий природного или военного характера имели место разливы значительных количеств сырой нефти и нефтепродуктов, которые привели к загрязнению больших территорий, в особенности, но не ограничиваясь ими, в морских и прибрежных районах.

Доступные в настоящее время средства ликвидации разливов сырой нефти и схожих продуктов для предотвращения рассеивания в окружающей среде и извлечения в максимальной возможной степени и также в частично пригодном для последующего использования виде являются неудовлетворительными.

Кроме того, по этой причине ощущается потребность в средствах деконтаминации окружающей среды и живых организмов, которые являются эффективными, дешевыми, экологически безопасными и оказывают минимальное воздействие на окружающую среду.

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа удаления загрязняющих веществ, полученных из сырой нефти или ее производных, из оборудования и/или окружающей среды, который по существу лишен недостатков способов, проиллюстрированных выше.

Предметом настоящего изобретения является способ частичного или полного удаления сырой нефти или ее фракций, углеводородов, жиров в целом, жирных кислот и их производных или смесей с загрязненного субстрата, причем указанный способ включает нанесение, по меньшей мере, на подлежащую деконтаминации часть указанного субстрата водной композиции (С), содержащей:

- i) по меньшей мере один компонент, выбранный из лимонной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, яблочной кислоты, соответствующих натриевых или калиевых солей, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), предпочтительно в виде динатриевой соли, других природных или синтетических комплексообразователей и их смесей;
- ii) по меньшей мере один растворитель, выбранный из метанола, этанола, пропанола и его изомеров, предпочтительно пропиленгликоля, бутанола и его изомеров, водорастворимого низкомолекулярного сложного эфира, предпочтительно метилацетата, этилацетата, этилформиата, диметилкарбоната, сложных эфиров угольной кислоты и их смесей;
- iii) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, выбранное из соевого лецитина, соевого лизолецитина, кокоглюкозида, алкилполиглюкозида, глицерилстеарата, линейного алкилбензолсульфоната натрия, лаурилсульфата натрия, лауретсульфата натрия и соответствующих смесей; и
- iv) неполярный растворитель, такой как лимонен или другой его терпеновый аналог, предпочтительно цитраль или другой терпен природного происхождения, тетрахлорэтилен, четыреххлористый уг-

лерод, другие галогенированные растворители и любые их смеси;

с тем, чтобы получить водную смесь, содержащую компоненты (С) и остатки загрязняющего вещества.

Предметом настоящего изобретения также является чистящая композиция в жидком виде, содержащая по меньшей мере воду и

i) по меньшей мере один компонент, выбранный из лимонной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, яблочной кислоты, соответствующих натриевых или калиевых солей, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), предпочтительно в виде динатриевой соли, других природных или синтетических комплексообразователей и их смесей, в количестве от 12 до 45%, более предпочтительно от 20 до 45% по массе относительно общей массы композиции;

ii) по меньшей мере один растворитель, выбранный из метанола, этанола, пропанола и его изомеров, предпочтительно пропиленгликоля, бутанола и его изомеров, водорастворимого низкомолекулярного сложного эфира, предпочтительно метилацетата, этилацетата, этилформиата, диметилкарбоната, сложных эфиров угольной кислоты и их смесей, в количестве от 0,5 до 10%, предпочтительно от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции;

iii) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, выбранное из соевого лецитина, соевого лизолецитина, кокоглюкозида, алкилполиглюкозида, глицерилолеата, линейного алкилбензолсульфоната натрия, лаурилсульфата натрия, лауретсульфата натрия и соответствующих смесей, в количестве от 1 до 7%, предпочтительно от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции;

iv) неполярный растворитель, предпочтительно лимонен или другой его терпеновый аналог, предпочтительно цитраль или другой терпеновый аналог лимонена природного происхождения, тетрахлорэтилен, четыреххлористый углерод, другие галогенированные растворители и любые их смеси, в количестве от 0,3 до 10%, предпочтительно от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции.

Следующие фигуры иллюстрируют преимущества настоящего изобретения.

Фиг. 1: Последовательность фотографий, демонстрирующих обработку изготовленного из оцинкованной стали оборудования (фланцы, болты, винты, гайки), загрязненного сырой нефтью, с помощью композиции по настоящему изобретению.

Фиг. 2: Последовательность фотографий, демонстрирующих обработку стенки резервуара, загрязненного сырой нефтью, с помощью композиции по настоящему изобретению.

Фиг. 3: Последовательность фотографий, демонстрирующих обработку двухфазной системы, содержащей сырую нефть (верхняя черная фаза) и водный раствор NaCl (3,5% по массе), посредством разбрызгивания композиции по настоящему изобретению.

Если не указано иное, в контексте настоящего изобретения процентные содержания и количества компонента в смеси относятся к массе такого компонента по отношению к общей массе смеси.

Если не указано иное, в контексте настоящего изобретения указание на то, что композиция "содержит" один или более компонентов или веществ, означает, что в дополнение к конкретно указанным компонентам или веществам могут присутствовать другие компоненты или вещества.

Если не указано иное, в контексте настоящего изобретения диапазон значений, указанных для величины, например массового содержания компонента, включает нижний предел и верхний предел диапазона.

Например, если массовое или объемное содержание компонента А указано в виде "от Х до Y", где Х и Y представляют собой численные значения, А может составлять Х или Y или любое из промежуточных значений.

В контексте настоящего изобретения лимонная кислота может быть как в безводной, так и в гидратированной форме, например в форме моногидрата лимонной кислоты. Если не указано иное, количества относятся к безводной лимонной кислоте; в случае использования гидратированной лимонной кислоты количества соответствующим образом изменяются для учета разницы в молекулярной массе.

Автор изобретения неожиданно обнаружил, что возможно эффективно и быстро удалять большие количества загрязняющих веществ на основе сырой нефти и ее производных с матриц и поверхностей различных типов путем нанесения вышеописанной композиции.

Способ по настоящему изобретению в частности подходит для полного или частичного удаления загрязняющих веществ, которые состоят из сырой нефти, полученных при ее переработке производных и фракций или их остатков. Однако способ по настоящему изобретению также может применяться с превосходными результатами с точки зрения эффективности и скорости для удаления загрязняющих веществ, состоящих из углеводов в общем, воска, гудрона, битума, парафина, отработанных масел, жиров (включая жирные кислоты или их производные, такие как амиды, сложные эфиры, три-, ди- и моноглицериды), масел, углеводородных соединений, смол и подобных веществ. Указанные загрязняющие вещества могут присутствовать, например, в виде пятен, остатков от процесса переработки или производных в результате случайных разливов или утечек. Преимущество состоит в том, что вышеописанная композиция (С) позволяет добиться указанного удаления с высокой эффективностью и минимальным воздействием на окружающую среду, поскольку она содержит компоненты, имеющие высокую степень биоразложения, которые считаются малозагрязняющими веществами, а также поскольку она действует

как связующий агент, преобразуя обрабатываемый состав в еще более гидрофобный состав, и увеличивает его вязкость, что облегчает сбор механическими средствами. Это последнее свойство в особенности полезно и позволяет собирать сырую нефть и ее производные, обработанные с помощью композиции, также в случае эмульсии, которую можно затем разделить с помощью простого механического фильтра, например ситового типа. Существующая в настоящее время альтернатива представлена хорошо известными диспергирующими агентами, такими как Corexit® от компании Nalco Holding, которые токсичны по своей природе и могут вызывать загрязнение морского дна вследствие осаждения маслянистых остатков. Согласно предпочтительному варианту реализации, в способе по настоящему изобретению водная композиция (C) содержит по меньшей мере один компонент, выбранный из лимонной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, яблочной кислоты и соответствующих натриевых или калиевых солей (цитратов, оксалатов, тартратов, малатов), этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), предпочтительно в виде двунатриевой соли, других природных или синтетических комплексообразователей или их смесей, в количестве от 12 до 45%, предпочтительно от 20 до 35%, более предпочтительно от 25 до 30% по массе относительно общей массы композиции (C);

В контексте настоящего изобретения изомер пропанола и бутанола означает по меньшей мере один спирт из н-пропанола (1-пропанола), изопропанола (или 2-пропанола), н-бутанола (или 1-бутанола), втор-бутанола (или 2-бутанола), изобутанола (2-метил-1-пропанола), трет-бутанола (2-метил-2-пропанола), пропиленгликоля, диметилкарбоната и их смесей. Согласно предпочтительному варианту реализации, в способе по настоящему изобретению растворитель ii) представляет собой этанол или смесь C₁-C₄ спиртов в соответствии с определением выше, содержащую по меньшей мере этанол. Согласно предпочтительному варианту реализации, спирт или алифатический спирт предпочтительно означает этанол. Водорастворимый низкомолекулярный сложный эфир означает сложный эфир с молекулярной массой не более 200 с такой растворимостью в воде, что одна часть растворителя образует прозрачный однофазный раствор с 30 частями воды или меньшим ее количеством.

Согласно предпочтительному варианту реализации, сложный эфир предпочтительно означает этилацетат, метилацетат, этилформиат, диметилкарбонат, сложные эфиры угольной кислоты и их смеси, более предпочтительно этилацетат и/или диметилкарбонат.

Согласно предпочтительному варианту реализации, в способе по настоящему изобретению растворитель ii) представляет собой диметилкарбонат или смесь, содержащую по меньшей мере диметилкарбонат.

Согласно предпочтительному варианту реализации в способе по настоящему изобретению водная композиция (C) содержит алифатический спирт или сложный эфир ii) в количестве от 0,5 до 10%, предпочтительно от 2 до 8% и более предпочтительно от 3 до 5% по массе относительно общего объема композиции (C).

В контексте настоящего изобретения кокоглюкозид означает неионное поверхностно-активное вещество, которое считается безопасным согласно принятым нормам (GRAS). С точки зрения химической структуры кокоглюкозид представляет собой простой эфир, образованный C₈-C₁₆ жирными спиртами и олигомерами глюкозы (номер CAS 141464-42-8). В воде он образует вязкий мутный раствор и может использоваться для получения композиции (C) по настоящему изобретению также в виде водного раствора, в котором процентное содержание активного ингредиента, как правило, составляет от 50 до 60%. Он обладает превосходными пенообразующими свойствами и подвергается полному биоразложению за относительно короткое время в соответствии с критериями постановления ЕС № 648/2004 о моющих средствах.

В контексте настоящего изобретения "соевый лецитин" означает фосфатидилхолин, т.е. фосфоглицерид, в котором фосфатидная кислота этерифицирована холином, который может быть получен, но не ограничивается этим, из соевых бобов или из их масла.

В контексте настоящего изобретения "лизолецитин", также известный как гидролизованный лецитин или изоцитин (номер CAS 85711-58-6), означает производное лецитина, в котором по меньшей мере один радикал жирной кислоты был удален ферментативно по меньшей мере в части или по всех фосфолипидах.

В контексте настоящего изобретения определение "терпеновый аналог лимонена" без ограничений включает соединения природного происхождения, терпеноиды или соединения, имеющие структуру монотерпена, дитерпена, сесквитерпена, которые представляют собой производные, предшественники, диастереоизомеры и оптические изомеры лимонена или содержат в своей химической формуле структуру лимонена. Неограничивающими примерами указанных терпенов являются циклические терпеновые соединения, такие как терпинен, терпинеол, камфора, борнеол, ментол, карвон, эвкалиптол, бисаболен, бергамотен, карен, каран, пинен, туйен, сабинен, гермакрин, валенсен, кариофиллен, лимонное масло и их производные, линейные терпиненовые соединения, такие как гераниол, цитраль, мирцен, нерол, нераль, цитронеллол, цитронеллаль, линалоол, линалилацетат, оцимен, фарнезол и их производные, ароматические терпеновые соединения, такие как туйон, эвгенол, анетол, тимол, сафрол, хавикол, их производные и изомеры, а также их смеси. Композиция (C) по настоящему изобретению может содержать терпены или их аналоги в виде смесей, таких как натуральные экстракты цитрусовых или других растений

или матриц органического происхождения.

Согласно предпочтительному варианту реализации в способе по настоящему изобретению терпеновый аналог лимонена представляет собой по меньшей мере один из цитраля, гераниола, ментола, эвкалиптола, лимонного масла и цитронеллола. В контексте настоящего изобретения определение "природные или синтетические комплексообразователи" означает соединения, способные обратимо или необратимо образовывать комплексы с тяжелыми металлами и/или другими загрязняющими веществами. Неограничивающими примерами указанных комплексообразователей являются, помимо ЭДТА и ее солей, ДТПА (диэтиленetriаминпентауксусная кислота), нитрилотриуксусная кислота, фосфонаты, глицин, полисахариды, полипептиды, глутаминовая кислота, гистидин, полинуклеиновые кислоты, макролиды, краун-эфиры, ионофоры и их смеси.

Согласно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения поверхностно-активное вещество iii) в композиции (C) представляет собой лецитин или лизолецитин, или их смеси.

Согласно предпочтительному варианту реализации в способе по настоящему изобретению водная композиция (C) содержит поверхностно-активное вещество iii) в количестве от 2 до 7%, предпочтительно от 3 до 6% и более предпочтительно от 4 до 5% по массе относительно общей массы композиции (C). Согласно предпочтительному варианту реализации в способе по настоящему изобретению неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен, цитраль или другой их терпеновый аналог (предпочтительно природного происхождения), тетрахлорэтилен, четыреххлористый углерод, другие галогенированные растворители и их возможные смеси, в количестве от 0,3 до 10%, предпочтительно от 0,5 или 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции. Согласно предпочтительному варианту реализации, неполярный растворитель предпочтительно означает лимонен, цитраль или их смесь.

Согласно предпочтительному варианту реализации, в способе по настоящему изобретению водная композиция (C) содержит неполярный растворитель iv) в количестве от 0,5 до 7,5% предпочтительно от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции (C).

Согласно предпочтительному варианту реализации композиция по настоящему изобретению содержит лимонен, цитраль или другой их терпеновый аналог, предпочтительно природного происхождения, или их смесь, смешанную с лецитином или лизолецитином, более предпочтительно полученную из соевых бобов.

Согласно предпочтительному варианту реализации, но не ограничиваясь этим, три компонента i), ii) и iii) находятся в массовом соотношении друг к другу от 6:1:1 до 20:5:6.

Согласно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения в композиции (C) кислота i) представляет собой лимонную кислоту, алифатический спирт ii) представляет собой этанол или диметилкарбонат и поверхностно-активное вещество iii) представляет собой лецитин и неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен, цитраль или их смесь.

Композиция (C) в способе по настоящему изобретению может быть в жидкой или полужидкой форме, например, но не ограничиваясь этим, в виде водного раствора, суспензии, геля, крема, пасты и т.п.

Композиция (C) в способе по настоящему изобретению может быть нанесена на подлежащую очистке поверхность любым способом, известным специалисту в данной области, например, с помощью систем высокого или низкого давления, путем распыления, разбрызгивания, с помощью кисточек или других инструментов либо подлежащий очистке субстрат может быть погружен в композицию (C) и, возможно, обработан в гальванической ячейке или с помощью электрохимической полировальной машины с переменным напряжением. Удобным является нанесение жидкости в электролитической ячейке или с помощью подложки/зажимного устройства электрохимической полировальной машины.

Согласно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения, подлежащий деконтаминации субстрат представляет собой по меньшей мере часть оборудования, используемого в химической, нефтедобывающей или нефтехимической промышленности, либо твердый, жидкий или полужидкий субстрат, содержащий или, по меньшей мере, частично покрытый углеводородами, жирами, парафинами или их смесями.

В качестве неограничивающего примера способ по настоящему изобретению может применяться для удаления химических агентов, обусловленных процессами переработки, оксидами, отложениями, минеральными маслами, их остатками и/или производными, с оборудования, используемого для добычи, транспортировки, обработки, очистки и/или преобразование сырой нефти или природного газа, включая, но не ограничиваясь этим, резервуары, теплообменники, реакторы, трубы, оборудование, дистилляционные установки и т.п.

В качестве неограничивающего примера субстрат, подлежащий деконтаминации согласно способу по настоящему изобретению может состоять из металлических или пластмассовых поверхностей различных типов, эмалей, красок, цемента и разнообразных композитов. В случае неэлектропроводящего субстрата подложка/зажимное устройство электрохимической полировальной машины снабжается двумя электродами с противоположной полярностью.

Кроме того, субстрат, подлежащий деконтаминации согласно способу по настоящему изобретению, может представлять собой, но не ограничивается этим, участок моря, озера или водного потока, или

иную природную или искусственную среду, такую как участок земли, здание или жилой район, которые могут быть загрязнены в результате стихийных бедствий, войны или аварии.

Было неожиданно обнаружено, что нанесение композиции (С) по настоящему изобретению позволяет эффективно и быстро удалять пятна и остатки, содержащие углеводороды, полученные из сырой нефти, и подобные вещества. На практике подлежащий обработке субстрат почти мгновенно освобождается от загрязняющих веществ, которые переносятся в водную композицию в виде суспензии и/или раствора. Скорость обработки в особенности полезна для уменьшения длительности операций и сведения к минимуму простоя оборудования, подлежащего деконтаминации, поскольку композиция действует как связующий агент, преобразуя обрабатываемый состав в еще более гидрофобный состав с большей вязкостью. Существующая в настоящее время альтернатива представлена хорошо известными диспергирующими агентами, которые токсичны по своей природе. Способ по настоящему изобретению может включать отделение водной смеси, содержащей компоненты (С) и остатки загрязняющего вещества, от указанного субстрата посредством любых способов, известных специалисту в данной области (например, при помощи скиммеров, скребков и т.п.). Предметом настоящего изобретения является вариант реализации чистящей композиции (С) в жидком виде, содержащей по меньшей мере воду и

i) по меньшей мере один компонент, выбранный из лимонной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, яблочной кислоты, соответствующих натриевых или калиевых солей, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), предпочтительно в виде двуназиевой соли, других природных или синтетических комплексобразователей и их смесей, в количестве от 12 до 45%, предпочтительно от 20 до 35%, более предпочтительно от 25 до 30% по массе относительно общей массы композиции;

ii) по меньшей мере один растворитель, выбранный из метанола, этанола, пропанола и его изомеров, предпочтительно пропиленгликоля, бутанола и его изомеров, водорастворимого низкомолекулярного сложного эфира, предпочтительно метилацетата, этилацетата, этилформиата, диметилкарбоната, сложных эфиров угольной кислоты, и их смесей, в количестве от 0,5 до 10%, предпочтительно от 0,5 до 8%, более предпочтительно от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции;

iii) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, выбранное из соевого лецитина, соевого лизолецитина, кокоглюкозида, алкилполиглюкозида, глицерилолеата, линейного алкилбензолсульфоната натрия, лаурилсульфата натрия, лауретсульфата натрия и соответствующих смесей, в количестве от 1 до 7%, предпочтительно от 2 до 6% по массе относительно общей массы композиции и

iv) неполярный растворитель, предпочтительно лимонен или другой его терпеновый аналог, предпочтительно цитраль или другой терпеновый аналог лимонена природного происхождения, тетрагидроканнабидиол, четыреххлористый углерод, другие галогенированные растворители и любые их смеси, в количестве от 0,3 до 10%, предпочтительно от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции.

Согласно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения в указанной чистящей композиции кислота i) представляет собой лимонную кислоту и/или алифатический спирт ii) представляет собой этанол, и/или поверхностно-активное вещество iii) представляет собой лецитин, где предпочтительно кислота i) представляет собой лимонную кислоту, алифатический спирт ii) представляет собой этанол и поверхностно-активное вещество iii) представляет собой лецитин.

Согласно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения в указанной чистящей композиции кислота i) содержится в количестве от 20 до 45% и/или алифатический спирт ii) содержится в количестве от 2 до 5%, и/или поверхностно-активное вещество iii) содержится в количестве от 2 до 6% по массе.

Композиция по настоящему изобретению может включать дополнительные компоненты в дополнение к кислоте i), спирту ii), поверхностно-активному веществу iii) и неполярному растворителю iv).

В качестве неограничивающих примеров указанные компоненты могут включать соли, другие поверхностно-активные вещества, эмульгаторы, консерванты, натуральные экстракты и их смеси.

Согласно предпочтительному варианту реализации композиция по настоящему изобретению дополнительно содержит по меньшей мере один из компонентов, выбранных из хлорида натрия, перекиси водорода, ацетата натрия, цитрата натрия, пербората натрия, перкарбоната натрия, уксусной кислоты (также в виде уксуса), ортофосфорной кислоты, ксантановой камеди, карбоната и/или бикарбоната щелочного металла (такого как карбонат натрия и бикарбонат натрия), лимонена или другого терпенового аналога (предпочтительно природного происхождения).

Лимонен в композиции по настоящему изобретению может быть без ограничений рацемическим лимоненом (номер CAS 138-86-3) или D-лимоненом (номер CAS 5989-54-8) или любой скалемической смесью двух энантиомеров лимонена. Предпочтительно композиция содержит смесь лимонена или другого терпенового аналога и соевый лецитин или соевый лизолецитин.

Предпочтительно в композиции способа по настоящему изобретению лимонен или другой терпеновый аналог, если он присутствует, содержится в количестве от 0,3 до 7,5%, более предпочтительно от 1 до 3% по массе относительно общего объема композиции (С), и/или лецитин или лизолецитин содержится в количестве от 0,1 до 1% по массе относительно общего объема композиции (С).

Согласно предпочтительному варианту реализации неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен, цитраль или их смесь и

растворитель i) представляет собой диметилкарбонат.

Композиция по настоящему изобретению характеризуется хорошим пенообразующим эффектом, умеренной смачивающей способностью, превосходной очищающей и эмульгирующей способностью и хорошей растворяющей способностью. Кроме того, композиция по настоящему изобретению может применяться операторами в легкой одежде и с легкими средствами защиты, как правило, не вызывает выделения газов, имеет почти полностью биологическое происхождение и какое-либо рассеивание в окружающей среду может привести лишь к минимальным экологическим последствиям.

Ниже приведены композиции (приблизительные), которые представляют предпочтительные, но не ограничивающие варианты реализации настоящего изобретения (по массе компонентов на литр композиции):

для универсального обезжиривания/удаления краски (усиленная версия "PLUS"):

Вода 850 г, этиловый спирт (90% об./об.) или этилацетат 40 мл/л или в качестве альтернативы смесь диметилкарбоната от 5 до 20 мл/л, моногидрат лимонной кислоты 200 г/л, кокоглюкозид 60 г/л, уксус (6% уксусная кислота) 100 мл/л, лимонен 25 мл/л, лецитин 3 г/л.

для применения с целью удаления оксидов:

Вода 720 г, этиловый спирт (90% об./об.) 28 мл/л, моногидрат лимонной кислоты 356 г/л, 85% (орто)фосфорная кислота 44 мл/л.

для применения с целью удаления пятен при стирке белья или в общем случае (с окислительной способностью):

Вода 800 г, этилацетат 35 мл/л, моногидрат лимонной кислоты 180 г/л или в качестве альтернативы цитрат натрия в равных количествах или смесь двух последних элементов, или в качестве альтернативы винная кислота или тартрат натрия в равных количествах, кокоглюкозид 25 г/л, перекись водорода 30% (100 об.) от 50 до 200 мл/л, уксус (6% уксусная кислота) 50 мл/л, хлорид натрия 130 г/л.

Следующие ниже примеры представлены для иллюстрации некоторых вариантов реализации настоящего изобретения и не ограничивают его цель.

Пример 1.

Водную чистящую композицию по настоящему изобретению, содержащую лимонную кислоту (около 200 г/л), этиловый спирт (около 40 г/л) и

кокоглюкозид (около 60 г/л), а также лимонен (около 25 г/л), другие аналогичные терпены и другие добавки, наносили на металлические компоненты (фланцы, винты, гайки и болты из оцинкованной стали), загрязненные остатками сырой нефти.

Фланец очищали вручную с помощью абразивной губки после нанесения композиции по настоящему изобретению в виде спрея (фиг. 1a-1d). Винты, гайки и болты погружали непосредственно в композицию по настоящему изобретению (фиг. 1e-1f). Композиция по настоящему изобретению позволила удалить все масляные остатки, образовавшиеся во время хранения сырой нефти, вернув оборудование по существу в такое же чистое состояние, что и до его первого использования (на основании визуальной оценки) (фиг. 1g-1i).

Аналогичные результаты были получены при очистке или гальванической обработке с погружением объектов в раствор, содержащий композицию по настоящему изобретению.

Пример 2.

Резервуар из нержавеющей стали, загрязненный сырой нефтью, которую невозможно было удалить механическими средствами (фиг. 2a-2b), был обработан композицией по настоящему изобретению, содержащей лимонную кислоту (около 200 г/л), этиловый спирт (около 40 г/л) и кокоглюкозид (около 60 г/л), а также лимонен (около 25 г/л) и другие добавки, путем нанесения в виде спрея с последующим удалением загрязняющего вещества абразивной губкой через 2 ч (фиг. 2c-2d). Было достигнуто полное удаление загрязняющего вещества на основе сырой нефти на обработанной площади (центральная часть фиг. 2e).

В альтернативном варианте остатки сырой нефти, приставшие к, по существу, плоской металлической поверхности, могут быть удалены после нанесения композиции по настоящему изобретению, например в виде спрея, с помощью металлического скребка подходящего размера.

Пример 3.

На двухфазную систему, содержащую морскую воду (около 0,15 л, нижняя фаза) и сырую нефть (около 1 мл, верхняя фаза), в стеклянном контейнере (фиг. 3a-3b) или алюминиевом контейнере (фиг. 3c) разбрызгивали водную композицию, содержащую лимонную кислоту (20% по массе от общего объема композиции), этиловый спирт (4% по массе от общего объема композиции) и кокоглюкозид (6% по массе от общего объема композиции), при помощи обычного ручного разбрызгивателя. После 6 разбрызгиваний (всего около 6 г) вся органическая (черная) фаза была связана, а нижняя водная фаза стала прозрачной (последовательность процесса обработки в стеклянном контейнере показана на фиг. 3d-3i).

Остаточное загрязняющее вещество скапливается вдоль стенок контейнера (фиг. 3j, стеклянный контейнер и фиг. 3k, алюминиевый контейнер) и становится сильно гидрофобным в результате обработки композиции по настоящему изобретению, и затем оно может быть удалено с помощью обычной системы деконтаминации (например, дискового скиммера).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ частичного или полного удаления загрязняющего вещества, содержащего сырую нефть или ее фракции, углеводороды, жирные кислоты и их производные или смеси, с загрязненного субстрата, причем указанный способ включает нанесение на подлежащую деконтаминации часть указанного субстрата водной композиции (С), содержащей:

i) по меньшей мере один компонент, выбранный из лимонной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, яблочной кислоты, соответствующих натриевых или калиевых солей, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (ДТПА), нитрилтриуксусной кислоты, фосфонатов, глицина, полисахаридов, полипептидов, глутаминовой кислоты, гистидина, полинуклеиновых кислот, макролидов, краун-эфиров, ионофоров и их смесей, причем содержание компонента i) составляет от 12 до 45% по массе относительно общей массы композиции (С);

ii) по меньшей мере один растворитель, выбранный из метанола, этанола, пропанола и его изомеров, пропиленгликоля, бутанола и его изомеров, водорастворимого сложного эфира с молекулярной массой не более 200 и их смесей;

iii) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, выбранное из соевого лецитина, соевого лизолецитина, кокоглюкозида, алкилполиглюкозида, глицерилстеарата, линейного алкилбензолсульфоната натрия, лаурилсульфата натрия, лауретсульфата натрия и соответствующих смесей и

iv) неполярный растворитель, выбранный из лимонена, циклического терпенового соединения, линейного терпенового соединения, ароматического терпенового соединения, тетрахлорэтилена, четыреххлористого углерода, других галогенированных растворителей и любых их смесей;

с тем, чтобы получить водную смесь, содержащую компоненты (С) и остатки загрязняющего вещества.

2. Способ по п.1, в котором

циклическое терпеновое соединение выбрано из терпинена, терпинеола, камфоры, борнеола, ментола, карвона, эвкалиптола, бисаболена, бергамотена, карена, карана, пинена, туйена, сабинена, гермакрена, валенсена, кариофиллена, лимонного масла, их производных и изомеров;

линейное терпеновое соединение выбрано из гераниола, цитраля, мирцена, нерола, нералья, цитронеллола, цитронеллала, линалоола, линалилацетата, оцимена, фарнезола, их производных и изомеров;

ароматическое терпеновое соединение выбрано из туйона, эвгенола, анетола, тимола, сафрола, ха-вигола, их производных и изомеров.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором водная композиция (С) содержит по меньшей мере один компонент, выбранный из лимонной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, яблочной кислоты, соответствующих натриевых или калиевых солей, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (ДТПА), нитрилтриуксусной кислоты, фосфонатов, глицина, полисахаридов, полипептидов, глутаминовой кислоты, гистидина, полинуклеиновых кислот, макролидов, краун-эфиров, ионофоров и их смесей, в количестве от 20 до 35%, по массе относительно общей массы композиции (С).

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сложный эфир с молекулярной массой не более 200 представляет собой метилацетат, этилацетат, этилформиат, диметилкарбонат, сложные эфиры угольной кислоты или их смеси.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен или цитраль.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором водная композиция (С) содержит растворитель ii) в количестве от 0,5 до 10% по массе относительно общей массы композиции (С).

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором водная композиция (С) содержит поверхностно-активное вещество iii) в количестве от 2 до 7%, предпочтительно от 2 до 6% по массе относительно общей массы композиции (С), и/или водная композиция (С) содержит неполярный растворитель iv) в количестве от 1 до 10%, предпочтительно от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции (С).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кислота i) представляет собой лимонную кислоту, и/или растворитель ii) представляет собой этанол, диметилкарбонат или их смеси, и/или поверхностно-активное вещество iii) представляет собой соевый лецитин, и/или неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен, цитраль или их смеси, где предпочтительно кислота i) представляет собой лимонную кислоту, растворитель ii) представляет собой этанол, поверхностно-активное вещество iii) представляет собой соевый лецитин и неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором подлежащий деконтаминации субстрат представляет собой по меньшей мере часть оборудования, используемого в химической, нефтедобывающей или нефтехимической промышленности, либо твердый, жидкий или полужидкий субстрат, содержащий или, по меньшей мере, частично покрытый углеводородами, жирами, парафинами или их смесями.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором композиция (С) дополнительно со-

держит по меньшей мере один из компонентов, выбранных из хлорида натрия, перекиси водорода, ацетата натрия, цитрата натрия, пербората натрия, перкарбоната натрия, уксусной кислоты, также в виде уксуса, ортофосфорной кислоты, ксантановой камеди, карбоната и/или бикарбоната щелочного металла такого как карбонат натрия и бикарбонат натрия.

11. Чистящая композиция в жидком виде, содержащая по меньшей мере воду и:

i) по меньшей мере один компонент, выбранный из лимонной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, яблочной кислоты, соответствующих натриевых или калиевых солей, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (ДТПА), нитрилотриуксусной кислоты, фосфонатов, глицина, полисахаридов, полипептидов, глутаминовой кислоты, гистидина, полинуклеиновых кислот, макролидов, краун-эфиров, ионофоров и их смесей, в количестве от 12 до 45% по массе относительно общей массы композиции;

ii) по меньшей мере один растворитель, выбранный из метанола, этанола, пропанола и его изомеров, пропиленгликоля, бутанола и его изомеров, водорастворимого сложного эфира с молекулярной массой не более 200, в количестве от 0,5 до 10% по массе относительно общей массы композиции;

iii) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, выбранное из соевого лецитина, соевого лизолецитина, кокоглюкозида, алкилполиглюкозида, глицерилстеарата, линейного алкилбензолсульфоната натрия, лаурилсульфата натрия, лауретсульфата натрия и соответствующих смесей, в количестве от 1 до 7% по массе относительно общей массы композиции; и

iv) неполярный растворитель, выбранный из лимонена, циклического терпенового соединения, линейного терпенового соединения, ароматического терпенового соединения, тетрахлорэтилена, четыреххлористого углерода, других галогенированных растворителей и их возможных смесей, в количестве от 0,3 до 10% по массе относительно общей массы композиции.

12. Чистящая композиция по п.11, в которой

циклическое терпеновое соединение выбрано из терпинена, терпинеола, камфоры, борнеола, ментола, карвона, эвкалиптола, бисаболена, бергамотена, карена, карана, пинена, туйена, сабинена, гермакрена, валенсена, кариофиллена, лимонного масла, их производных и изомеров;

линейное терпеновое соединение выбрано из гераниола, цитраля, мирцена, нерола, нералья, цитронеллола, цитронеллала, линалоола, линалилацетата, оцимена, фарнезола, их производных и изомеров;

ароматическое терпеновое соединение выбрано из туйона, эвгенола, анетола, тимола, сафрола, ха-викола, их производных и изомеров.

13. Чистящая композиция по любому из пп.11, 12, в которой кислота i) содержится в количестве от 20 до 45% по массе относительно общей массы композиции.

14. Чистящая композиция по любому из пп.11-13, в которой сложный эфир с молекулярной массой не более 200 представляет собой метилацетат, этилацетат, этилформиат, диметилкарбонат, сложные эфиры угольной кислоты или их смеси.

15. Чистящая композиция по любому из пп.11-14, в которой растворитель ii) содержится в количестве от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции.

16. Чистящая композиция по любому из пп.11-15, в которой поверхностно-активное вещество iii) содержится в количестве от 2 до 6% по массе относительно общей массы композиции.

17. Чистящая композиция по любому из пп.11-16, в которой неполярный растворитель iv) содержится в количестве от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции.

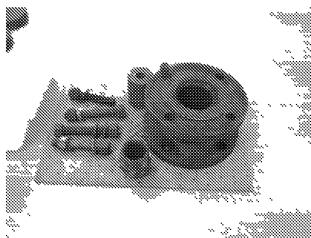
18. Чистящая композиция по любому из пп.11-17, в которой неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен или цитраль.

19. Чистящая композиция по любому из пп.11-18, в котором кислота i) представляет собой лимонную кислоту, и/или растворитель ii) представляет собой этанол, диметилкарбонат или их смеси, и/или поверхностно-активное вещество iii) представляет собой соевый лецитин, и/или неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен, цитраль или их смеси, где предпочтительно кислота i) представляет собой лимонную кислоту, алифатический спирт ii) представляет собой этанол, поверхностно-активное вещество iii) представляет собой соевый лецитин и неполярный растворитель iv) представляет собой лимонен.

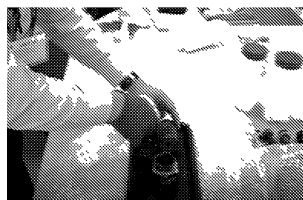
20. Чистящая композиция по любому из пп.11-19, в которой кислота i) присутствует в количестве от 20 до 45%, и/или алифатический спирт ii) присутствует в количестве от 2 до 5%, и/или поверхностно-активное вещество iii) присутствует в количестве от 2 до 6%, и/или неполярный растворитель iv) присутствует в количестве от 2 до 5% по массе относительно общей массы композиции.

21. Чистящая композиция по любому из пп.11-20, дополнительно содержащая по меньшей мере один из компонентов, выбранных из хлорида натрия, карбоната натрия и бикарбоната натрия.

22. Чистящая композиция по любому пп.11-21, дополнительно содержащая по меньшей мере один из компонентов, выбранных из хлорида натрия, перекиси водорода, ацетата натрия, цитрата натрия, пербората натрия, перкарбоната натрия, уксусной кислоты, также в виде уксуса, ортофосфорной кислоты, ксантановой камеди, карбоната и/или бикарбоната щелочного металла такого как карбонат натрия и бикарбонат натрия.



Фиг. 1А



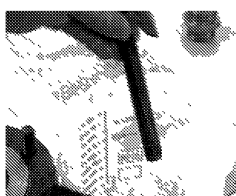
Фиг. 1В



Фиг. 1С



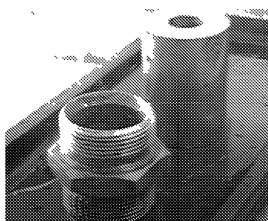
Фиг. 1D



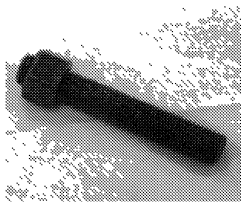
Фиг. 1Е



Фиг. 1F



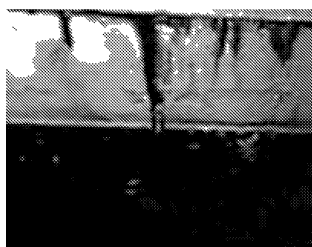
Фиг. 1G



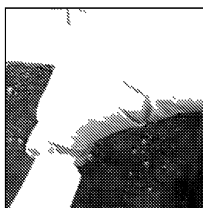
Фиг. 1Н



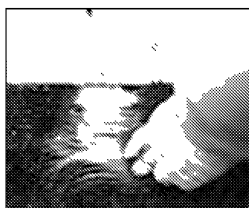
Фиг. 2А



Фиг. 2В



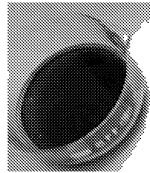
Фиг. 2С



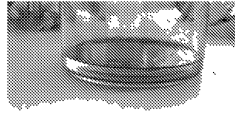
Фиг. 2D



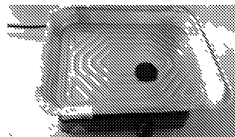
Фиг. 2Е



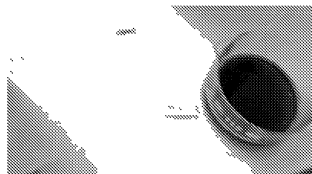
Фиг. 3А



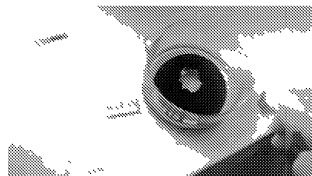
Фиг. 3В



Фиг. 3С



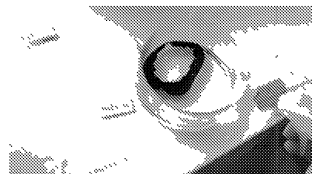
Фиг. 3D



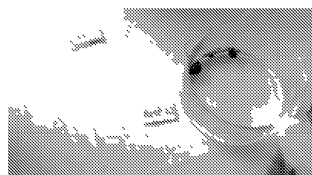
Фиг. 3Е



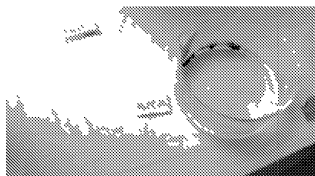
Фиг. 3F



Фиг. 3G



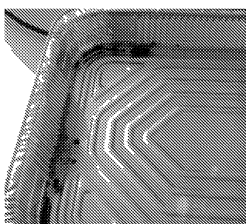
Фиг. 3H



Фиг. 3I



Фиг. 3J



Фиг. 3K

