

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091359** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.01.31

(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**

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

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

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

(74) Представитель:
Зуйков С.А. (RU)

(57) Настоящее 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, орто-ксилола, 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, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол при следующем соотношении компонентов, мас. %: сополимер этилена с винилацетатом - 15,0-25,0; орто-ксилол - 20,0-30,0; алкил акрилат - 5,0-10,0; синтанол - 0,1-4,0; углеводородный растворитель - до 100,0.

A1

202091359

202091359

A1

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ НЕФТИ И МАЗУТА

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 противозносных 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, Парафлоу, 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 °С 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; орто-ксилол- 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 °С, далее в реактор при перемешивании загружаются: сополимер этилена с винилацетатом, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол. Далее, при постоянном перемешивании и поддержании температуры 110-125 °С, при атмосферном давлении, процесс растворения и гомогенизации ведется в течение 2,5 – 3,0 часов 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 °С, далее в реактор при перемешивании загружаются: сополимер этилена с винилацетатом, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол. Далее, при постоянном перемешивании и поддержании температуры 110 °С, при атмосферном давлении, процесс растворения и гомогенизации ведется в течение 2,5 часов 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; орто-ксилол – 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 °С, далее в реактор при перемешивании загружаются: сополимер этилена с винилацетатом, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол. Далее, при постоянном перемешивании и поддержании температуры 120 °С, при атмосферном давлении, процесс растворения и гомогенизации ведется в течение 3 часов 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; орто-ксилол – 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 °С, далее в реактор при перемешивании загружаются: сополимер этилена с винилацетатом, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол. Далее, при постоянном перемешивании и поддержании температуры 125 °С, при атмосферном давлении, процесс растворения и гомогенизации ведется в течение 2 часов 40 минут 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; орто-ксилол – 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 °С. Депрессорный эффект составил 18-30 °С.

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 °С. Депрессорный эффект составил 9-24 °С.

Ниже в Таблице 1 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.

Таблица 1

№ п/п	Наименование показателя	Результат, °С	Метод испытания	Лаборатория
Образец 1	Температура застывания	+18	ГОСТ 20287	РГУ нефти и газа им. Губкина
Образец 2	Температура застывания	+9	ГОСТ 20287	РГУ нефти и газа им. Губкина
Образец 1+0,02 мас. % депрессорной присадки	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

1. 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 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 °С, последующей загрузки в реактор при перемешивании сополимера этилена с винилацетатом, орто-ксилола, алкил акрилата и синтанол, последующего их растворения и гомогенизации при постоянном перемешивании и поддержании температуры 110-125 °С при атмосферном давлении до получения однородной прозрачной жидкости.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что смесь для изготовления присадки содержит сополимер этилена с винилацетатом в углеводородном растворителе, орто-ксилол, алкил акрилат, синтанол при следующем соотношении компонентов, мас. %:

сополимер этилена с винилацетатом	- 15,0-25,0;
орто-ксилол	- 20,0-30,0;
алкил акрилат	- 5,0-10,0;
синтанол	- 0,1-4,0;
углеводородный растворитель	- до 100,0.

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

Номер евразийской заявки:
202091359

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C10L 1/197 (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C10L 1/10, 1/14, 1/16, 1/18, 1/19, 1/192, 1/195, 1/196, 1/197, 1/236, C10L 10/14, 10/16, 10/18, C08L 23/08, C09K 8/524

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, PATENTSCOPE, ESPACENET, GLOBALPAT, USPTO, Google Patents

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
D, A	RU 2098459 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ОТКРЫТОГО ТИПА «КАЗАНЬОРГ-СИНТЕЗ» и др.) 1997.12.10, описание, формула.	1-2
A	US 2017/0029732 A1 (VERSALIS S.P.A. et al) 2017.02.02, [0009], [0026]-[0027], [0029], [0038], [0039]-[0040], [0047], п.п. 12,13,15,16 формулы.	1-2
A	US 10619038 B2 (BASF SE) 2020.04.14, ст.1 строки 8-15, ст.5 строки 5-15, ст.6 строки 43-50, ст.7 строки 1-4, 39-48, ст.9 строки 18-22, 41-50, 54-67, ст.13 строки 11-21, ст.14, строки 22-23, 46-47.	1-2
A	EP 2935346 B1 (BASF SE) 2017.04.26, [0038]-[0056].	1-2
A	CN 110527568 A (SHANGHAI INS TECH) 2019.12.03, реферат.	1-2

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:
«А» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«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 проведения патентного поиска: 17/12/2020

Уполномоченное лицо:
Заместитель начальника Управления экспертизы
Начальник отдела химии и медицины


А.В. Чебан