

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490465 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.06.07

(22) Дата подачи заявки
2022.08.17

(51) Int. Cl. C09K 23/04 (2022.01)
C09K 8/524 (2006.01)
C10L 1/10 (2006.01)
C10L 1/12 (2006.01)
C10L 1/16 (2006.01)
C10L 1/18 (2006.01)
C10L 1/19 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)
C10L 1/24 (2006.01)

(54) ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ИНГИБИТОРОВ ПАРАФИНООБРАЗОВАНИЯ

(31) PCT/EP2021/073751

(32) 2021.08.27

(33) EP

(86) PCT/EP2022/072982

(87) WO 2023/025636 2023.03.02

(71) Заявитель:
БАСФ SE (DE)

(72) Изобретатель:

Пиррунг Франк, Паке-Вирт Райнер,
Ла-Фуэнте Церда Оскар (DE), Икинк
Серж (NL), Донат Ян (DE)

(74) Представитель:

Беяева Е.Н. (BY)

(57) Водная дисперсия ингибиторов парафинообразования, содержащая непрерывную водную фазу, содержащую воду и водорастворимый органический растворитель, дисперсную фазу, содержащую по меньшей мере один компонент-ингибитор парафинообразования и по меньшей мере одно анионное поверхностно-активное вещество, способы получения таких водных дисперсий и применение указанных водных дисперсий в качестве ингибитора парафинообразования или депрессантной присадки для сырой нефти или других углеводородных жидкостей, таких как мазут или дизельное топливо.

A1

202490465

202490465

A1

Водные дисперсии ингибиторов парафинообразования

Изобретение относится к водной дисперсии ингибиторов парафинообразования, содержащей непрерывную водную фазу, содержащую воду и смешиваемый с водой органический растворитель, дисперсную фазу, содержащую, по меньшей мере, один компонент-ингибитор парафинообразования и, по меньшей мере, одно анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ). Кроме того, изобретение относится к способам производства таких водных дисперсий и применению указанных водных дисперсий в качестве ингибиторов парафинообразования или депрессантных присадок для сырой нефти или других углеводородных жидкостей, таких как мазут или дизельное топливо.

Температура залегания нефти обычно выше температуры окружающей среды на поверхности. Соответственно, добытая сырая нефть, как правило, имеет повышенную температуру и после добычи, естественным образом более или менее быстро охлаждается до температуры окружающей среды.

В зависимости от происхождения сырая нефть содержит различные соотношения так называемых парафинов, которые преимущественно состоят из длинноцепочечных n-парафинов. В зависимости от типа сырой нефти доля таких парафинов обычно составляет 1% - 30 мас.% сырой нефти. В процессе охлаждения сырой нефти после добычи парафины могут кристаллизоваться и осаждаться в виде пластинок. Самая низкая температура, при которой образец нефти сохраняет текучесть в процессе охлаждения, называется температурой застывания. Для измерения температуры застывания используют стандартные методы выполнения испытаний. Сырая нефть с высоким содержанием парафинов может иметь температуру застывания до около 50 °С.

Кристаллизованные парафины значительно ухудшают текучесть нефти. Осажденные парафины могут забивать фильтры, насосы, трубопроводы и другое оборудование или откладываться в резервуарах, в результате чего возникает необходимость в сложной очистке.

Известно, что температуру застывания сырой нефти можно снизить с помощью соответствующих присадок. Это позволяет предотвратить осаждение парафинов и их осаждение в процессе охлаждения добытой нефти. Присадки такого типа именуют, например, депрессорами температуры застывания, ингибиторами парафинообразования, ингибиторами отложения парафинов или присадками, повышающими текучесть. Как правило, это полимеры.

В качестве полимеров, которые используют в качестве ингибиторов парафинообразования или депрессантных присадок, выступают сополимеры этилена, виниловых эфиров и алкил(мет)акрилатов или графт-сополимеры, получаемые полимеризацией алкил(мет)акрилатов в присутствии сополимеров винилового эфира с этиленом, как описано, например, в заявке WO 2014/095412 A1, WO 2014/095408 A1 или WO 2015/124529 A1. Дополнительные примеры включают сополимеры длинноцепочечных олефинов и малеинового ангидрида, в которых сополимеризованные звенья малеинового ангидрида реагируют на второй стадии с длинноцепочечными спиртами, например, бегениловым спиртом, как указано, например, в заявке GB 1 468 588, EP 214 786 A1 и EP 1 746 147 A1.

Добавки такого типа, предназначенные для применения в качестве ингибиторов парафинообразования или депрессантных присадок, зачастую представляют собой воскоподобные твердые продукты. Соответственно, для последующего использования их необходимо расплавить, растворить и приготовить в соответствующей форме. Это предполагает дополнительные требования к оборудованию и/или персоналу оператора, которых хотелось бы избежать. Это особенно важно при нехватке места, например, в рамках нефтедобывающей платформы. Поэтому пользователи часто требуют предоставить им готовые к применению препаративные формы.

Готовые к применению препаративные формы могут, например, представлять собой растворы депрессантных присадок в органических растворителях, в частности, в углеводородах.

Готовые к применению препаративные формы также могут представлять собой водные композиции, в которых твердые частицы ингибиторов парафинообразования распределены в водных композициях. Такие композиции депрессантных присадок или ингибиторов парафинообразования известны,

например, из DE 26 12 757 A1, WO 98/51731 A1 или WO 2008/125588 A1. Водные композиции пользуются большой популярностью среди пользователей, поскольку позволяют избежать работы с органическими растворителями и позволяют дозировать более активные соединения при более низкой вязкости.

К водным композициям депрессантных присадок предъявляется ряд требований. Во-первых, они должны иметь максимальную концентрацию депрессантной присадки, что позволяет снизить расходы на транспортировку и хранение. Это особенно важно при нехватке складских помещений, например, на буровой платформе. При этом чем выше концентрация, тем быстрее затвердеют водные композиции. Кроме того, композиции, несмотря на относительно высокую концентрацию, должны быть стабильными. И, наконец, подходящие композиции также должны сохранять жидкотекучесть при температурах ниже точки замерзания. Это важно, когда они планируются к использованию в холодных условиях, например, в арктических регионах.

В заявке WO 2006/075109 A1 описаны водные эмульсии, содержащие 5 - 70 мас.% сополимера, содержащего C₆-C₆₀ (мет)акрилатов, 0,05 - 30 мас.% сорастворителя, который смешивают с водой, и 0,1 - 10 мас.% поверхностно-активных веществ.

В заявке WO 2008/125588 A1 раскрыт способ приготовления препаративной формы ингибитора парафинообразования, включающий этапы приготовления смеси, содержащей ингибитор парафинообразования, имеющей температуру плавления > 0°C, воду и эмульгатор при температуре выше точки плавления ингибитора парафинообразования, в результате чего образуется водомасляная эмульсия, а также этап охлаждения эмульсии типа «масло в воде» до температуры ниже температуры плавления ингибитора парафинообразования. Ингибитор парафинообразования может представлять собой модифицированный спиртом сополимер олефина и ангидрида малеиновой кислоты. Количество эмульгатора составляет 1 - 30 мас.% по отношению к количеству эмульсии, при этом эмульгатор выбирают из широкого спектра анионных, катионных, неионогенных или амфотерных эмульгаторов. В примере видно, что 49% полученных частиц имеют размер <1 мкм, а 100% частиц имеют размер <5 мкм, т.е. около 50% частиц имеют размер более 1 мкм.

В заявке WO 2019/057396 A1 раскрыта водная дисперсия, содержащая органическую фазу, содержащую присадки, улучшающие текучесть нефтей в условиях низких температур, содержащая 0,5 - 12 мас.% диспергирующего агента, содержащего 5 - 95 мас.% эфира карбоновой кислоты и 95 - 5 мас.% неионогенного поверхностно-активного вещества. Присадки, улучшающие текучесть в условиях низких температур, могут представлять собой сополимеры этилена, а также этиленненасыщенные сложные эфиры, простые эфиры или алкены, гомо- или сополимеры сложных эфиров, амиды и/или имидамы этиленненасыщенных карбоновых кислот, содержащие C₁₀-C₃₀-алкильные группы.

В WO 2019/089043 A1 раскрыт способ обработки скважины или подземного пласта водной дисперсией, содержащей 25% - 60 мас.% нефтерастворимых присадок для обработки скважин с диаметром менее 2 мкм и диспергаторов. В качестве присадок для обработки скважин могут выступать ингибиторы парафинообразования.

В GB 2 308 129 A раскрыты гомогенизированные жидкие дисперсии парафинистых депрессантных присадок, причем депрессантные присадки являются твердыми при комнатной температуре, имеют среднечисловую массу не менее 500 и являются продуктом реакции (а) гидрокарбилзамещенного фенола и (б) альдегида. Дисперсии можно использовать для подачи депрессантной присадки к парафинсодержащим углеводородным материалам, таким как нефть.

В заявке WO 2017/153462 A1 раскрыта водная полимерная дисперсия, предназначенная для применения в качестве депрессантной присадки, получаемая путем мини-эмульсионной полимеризации. Для получения указанной дисперсии готовят водную эмульсию мономера, содержащую C_{18/22} акрилаты и, при необходимости, высококипящие органические растворители, затем обрабатывается гомогенизатором или ультразвуком, после чего мини-эмульсию полимеризуют. Для стабилизации дисперсии используется защитный коллоид – полимерный диспергатор. Дополнительно могут использоваться неионогенные поверхностно-активные вещества.

В WO 2019/048663 A1 раскрыта аналогичная водная полимерная дисперсия, которую используют в качестве депрессантной присадки, полученной путем полимеризации мини-эмульсии. Для стабилизации дисперсии используют

0,1% - 20 мас.% ионного поверхностно-активного вещества, из расчета на водную дисперсию.

В WO 2018/104071 A1 раскрыта водная дисперсия, содержащая непрерывную водную фазу, содержащую воду и смешиваемый с водой органический растворитель, имеющий температуру плавления менее -20°C , а также частицы компонента-ингибитора парафинообразования, которые диспергированы в водной фазе. Компонент-ингибитор парафинообразования содержит органический растворитель, который не смешивают с водой, и полимерный маслорастворимый ингибитор парафинообразования, содержащий олефины и карбоксилатные группы, содержащие мономеры, которые, по меньшей мере, частично этерифицированы спиртами. Дисперсию стабилизируют, по меньшей мере, тремя различными неионогенными поверхностно-активными веществами в количестве 12% - 35 мас.%, относительно компонента-ингибитора парафинообразования. В примерах, в частности, указаны количества 13,3% - 15,4 мас.% поверхностно-активных веществ, относящихся к компоненту-ингибитору парафинообразования.

Водные дисперсии согласно заявке WO 2018/104071 A1 обладают хорошей стабильностью при низких температурах, при этом содержат большое количество поверхностно-активных веществ. Другими указанными источниками также предусмотрено высокое количество поверхностно-активных веществ, относящихся к органической фазе, т.е. компоненту-ингибитору парафинообразования.

Неожиданно было обнаружено, что водные дисперсии ингибиторов парафинообразования, обладающие хорошей стабильностью при низких температурах, могут быть получены путем применения некоторых анионных поверхностно-активных веществ в относительно небольших количествах.

Соответственно, была обнаружена водная дисперсия, содержащая, по меньшей мере,

- (A) непрерывную водную фазу, содержащую воду и смешиваемый с водой органический растворитель,
- (B) дисперсную фазу, содержащую, по меньшей мере, один компонент-ингибитор парафинообразования, имеющий температуру плавления не более 100°C , причем количество компонента-ингибитора

парафинообразования составляет 10% - 60 мас.%, относительно общего количества всех компонентов водной дисперсии, а компонент-ингибитор парафинообразования содержит, по меньшей мере,

- 30% - 100 мас.%, относительно общего количества компонента ингибитора парафинообразования, по меньшей мере, одного полимерного, маслорастворимого ингибитора (X) парафинообразования,
- 0% - 70 мас.%, относительно общего количества компонента-ингибитора парафинообразования, углеводорода или смеси углеводородов, имеющих температуру кипения, по меньшей мере, 100°C, и

(C) по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество (S),

причем

- поверхностно-активное вещество (S) является анионным и содержит, по меньшей мере, одну анионную группу, выбранную из сульфонатных, сульфатных, фосфонатных или фосфатных групп,
- количество поверхностно-активных веществ (S) составляет 1% - 7 мас.%, относительно компонента-ингибитора парафинообразования, и
- размер частиц D_{50} (объемный гранулометрический состав) дисперсной фазы, измеренный методом динамического светорассеяния, составляет 50 нм - 500 нм.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к способам производства указанных водных дисперсий.

В третьем аспекте обнаружено применение водных дисперсий в качестве депрессантной присадки для сырой нефти и для предотвращения отложения парафина на поверхностях.

В четвертом аспекте обнаружено применение водных дисперсий для уменьшения кристаллизации кристаллов парафина в топливе, улучшения текучести мазута при низких температурах и/или улучшения фильтруемости мазута.

В пятом аспекте обнаружено жидкое топливо, содержащее водную дисперсию.

Применительно к изобретению можно конкретно отметить следующее:

В водной дисперсии согласно изобретению дисперсная фаза, содержащая, по меньшей мере, компонент-ингибитор парафинообразования, распределена в непрерывной водной фазе, по меньшей мере, содержащей воду и смешиваемый с водой органический растворитель, причем дисперсия стабилизируется, по меньшей мере, одним анионным поверхностно-активным веществом.

Водная фаза

Непрерывная водная фаза содержит, по меньшей мере, один смешиваемый с водой органический растворитель.

К примерам смешиваемых с водой органических растворителей, в частности, относятся спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, монометиловый эфир этиленгликоля, монометиловый эфир пропиленгликоля, монометиловый эфир дипропиленгликоля, бутиленгликоль и монобутиловый эфир этиленгликоля.

В одном варианте осуществления изобретения к примерам смешиваемых с водой органических растворителей относятся метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, монометил этиленгликоля, простой эфир и монометиловый эфир пропиленгликоля.

В другом варианте осуществления к примерам смешиваемых с водой органических растворителей относятся этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, монометиловый эфир этиленгликоля и монометиловый эфир пропиленгликоля.

Водная фаза предпочтительно имеет температуру плавления -10°C или ниже, в частности, -15°C или ниже, предпочтительно -20°C или ниже, более предпочтительно -25°C или ниже. Точка плавления может, например, находиться в диапазоне от -60°C до -15°C , в частности, от -50°C до -20°C .

Подходящие количества воды и органического растворителя определяются специалистом в данной области техники в соответствии с необходимой температурой плавления смеси. Подходящие соотношения смешивания можно взять из соответствующих табличных данных или определить самостоятельно путем нескольких экспериментов. Количество смешиваемых с водой органических растворителей обычно составляет, по меньшей мере, 20 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.%, например, 20 мас.% - 80 мас.%, в частности, 30 мас.% - 70 мас.%, из расчета на общее количество всех растворителей в составе водной фазы. В некоторых вариантах осуществления изобретения количество смешиваемых с водой органических растворителей составляет 30% - 50 мас.% или 50% - 80 мас.%.

В одном варианте количество воды в водной фазе (А) составляет 20% - 80 мас.%, предпочтительно 30% - 70 мас.%, а количество водорастворимых органических растворителей составляет 20% - 80 мас.%, предпочтительно 30% - 70 мас.%, в каждом случае, из расчета на количество всех компонентов водной фазы.

В одном варианте осуществления изобретения используется водная фаза, содержащая воду и 1,2-пропиленгликоль и/или этиленгликоль, где доля 1,2-пропиленгликоля и/или этиленгликоля составляет 40% - 60 мас.%, а остальная часть водной фазы представляет собой воду.

Компонент-ингибитор парафинообразования

Дисперсная фаза водной дисперсии содержит, по меньшей мере, один компонент-ингибитор парафинообразования. Компонент-ингибитор парафинообразования содержит, по меньшей мере, один полимерный ингибитор (X) парафинообразования. Компонент-ингибитор парафинообразования может, кроме того, включать в себя органический несмешиваемый с водой растворитель. Парафиновый компонент, конечно, может содержать два или более различных полимерных ингибитора (X) парафинообразования. В одном варианте осуществления изобретения компонент-ингибитор парафинообразования представляет собой смесь, по меньшей мере, одного полимерного ингибитора (X) парафинообразования и органического несмешиваемого с водой растворителя или смеси органического(их) несмешиваемого(ых) с водой растворителя(ей).

Термин «ингибитор парафинообразования» в контексте настоящего изобретения относится к веществам, обладающим свойством предотвращать или, по меньшей мере, снижать отделение парафинов из углеводородных жидкостей, таких как сырая нефть, минеральное топливо или продукты минерального топлива, такие как мазут или дизельное топливо и/или свойством снижать температуру застывания сырой нефти, минерального топлива или продуктов минерального топлива. Ингибиторы парафинообразования являются липофильными по своей природе и, соответственно, нерастворимы в воде или, по меньшей мере, едва растворимы в воде.

Без привязки к какой-либо конкретной теории, такое поведение ингибиторов парафинообразования можно объяснить тем, что парафины кристаллизуются, обычно в форме пластинок, в процессе охлаждения сырой нефти, минерального топлива или продуктов минерального топлива при снижении температуры ниже определенного уровня. Кристаллы n-парафина в форме пластинок могут образовывать своего рода структуру карточного домика, которая окружает нефть, таким образом нефть теряет текучесть, хотя основная ее часть все еще остается жидкой. Ингибиторы парафинообразования, во-первых, предотвращают образование структур, подобных карточному домику, и, таким образом, снижают температуру, при которой нефть застывает. Кроме того, ингибиторы парафинообразования могут способствовать образованию очень мелких, хорошо кристаллизованных, неагломерирующих кристаллов парафина, обеспечивая бесперебойный транспорт нефти. Они также позволяют уменьшить количество парафина, который выпадает в осадок за определенное время.

Полимерные ингибиторы парафинообразования, в целом, известны в данной области техники. В качестве примеров можно указать гомо- или сополимеры длинноцепочечных алкиловых эфиров этиленненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот, а также гомо- или сополимеры длинноцепочечных алкилвиниловых эфиров. Дополнительные примеры включают сополимеры этилена и виниловых эфиров, например, винилацетат. Также могут быть использованы смеси таких сополимеров винилацетата с этиленом с длинноцепочечными полиакрилатами или сополимеры, получаемые путем полимеризации длинноцепочечных акрилатов, например, C₁₆ - C₂₆-акрилаты в присутствии сополимеров винилацетата с этиленом. Дополнительные примеры

включают сверхразветвленные полимеры, содержащие гидрофобные концевые группы.

В зависимости от температуры дисперсная фаза может быть твердой, т.е. частицы диспергированы в водной фазе, или жидкой, т.е. капли диспергированы в водной фазе.

Температура плавления компонента-ингибитора парафинообразования не превышает 100 °С. В одном варианте осуществления компонент-ингибитор парафинообразования имеет температуру плавления 10°С - 95°С, в частности, 30°С - 95°С, предпочтительно 40°С - 80°С и, например, 45°С - 65 °С. Точку плавления можно регулировать соотношением смешивания ингибиторов (X) парафинообразования и органического растворителя.

Размер частиц D_{50} (объемный гранулометрический состав) дисперсной фазы, измеренный методом динамического светорассеяния, составляет 50 нм - 500 нм, предпочтительно 100 нм - 300 нм. Измерение размера частиц методом динамического светорассеяния проводили в соответствии со стандартом ISO 22412:2017. Подробное описание порядка измерений приведено в экспериментальной части, и настоящий документ ссылается на указанное описание.

Специфические ингибиторы (X) парафинообразования

Ингибитор (X1) парафинообразования

В одном варианте осуществления изобретения полимерный ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X1) парафинообразования, который представляет собой сополимер, содержащий в качестве мономеров:

- α -олефины, имеющие 10 - 60, в частности, 10 - 32, предпочтительно 12 - 28, более предпочтительно 16 - 26 атомов углерода, и
- моноэтиленненасыщенные мономеры, содержащие карбоксилатные группы, в которых некоторые или все карбоксилатные группы прореагировали с алифатическими, циклоалифатическими или ароматическими спиртами и/или первичными аминами, при условии, что, по меньшей мере, 50 мол.% спиртов или первичных аминов представляют собой линейные алифатические спирты или линейные

алифатические амины с 16 - 32, предпочтительно 16 - 26 атомами углерода.

В качестве мономеров, имеющих карбоксилатные группы, могут выступать, например, акриловая кислота, метакриловая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота или их соли. Предпочтение отдается малеиновой кислоте.

Сополимеры, содержащие звенья малеиновой кислоты такого типа, можно получить путем взаимодействия сополимеров α -олефинов и малеинового ангидрида с последующей полимераналогической реакцией звеньев малеинового ангидрида со спиртами. Предпочтение здесь отдается применению не более одного эквивалента спирта и/или первичного амина на единицу малеинового ангидрида, так что сложные эфиры или амиды представляют собой, по существу, моноалкиловые эфиры или моноалкиламиды. Подходящие сополимеры α -олефинов и малеинового ангидрида содержат, в частности, 40 - 60 мол.%, предпочтительно 45 - 55 мол.% α -олефинов и 60 - 40 мол.%, предпочтительно 55 - 45 мол.%, малеинового ангидрида.

В одном варианте осуществления изобретения полимерный ингибитор парафинообразования (X1) представляет собой сополимер, содержащий в качестве мономеров:

- 40 - 60 мол.% α -олефинов, имеющих 10 - 28, предпочтительно 12 - 26 атомов углерода, и
- 60 - 40 мол.% малеиновой кислоты или ее солей, в которых часть или все карбоксилатные группы прореагировали с алифатическими, циклоалифатическими и/или ароматическими спиртами и/или первичными аминами, при условии, что, по меньшей мере, 50 мол.% спиртов и/или первичные амины представляют собой линейные алифатические спирты и/или линейные первичные амины, имеющие 16 - 32 атома углерода.

Предпочтительно используют спирты.

Предпочтительно 30 - 60 мол.%, в частности, 40 - 50 мол.% карбоксилатных групп прореагировали со спиртами или первичными аминами, предпочтительно со спиртами, что означает, что звенья на основе малеиновой

кислоты представляют собой по существу моноалкилмалеаты или амиды моноалкилмалеиновой кислоты. Кроме того, может присутствовать небольшое количество диалкилмалеинов или амидов диалкилмалеиновой кислоты, непревращенных звеньев малеинового ангидрида и, возможно, малеиновой кислоты или ее солей.

Линейные алифатические спирты или линейные алифатические первичные амины, имеющие 16 - 32 атома углерода, предпочтительно 16 - 26 атомов углерода, могут естественным образом представлять собой смеси различных спиртов или аминов.

Предпочтительно используют смеси различных спиртов. В частности, это могут быть смеси встречающихся в природе жирных спиртов или восковых спиртов. Встречающиеся в природе жирные спирты или восковые спирты обычно имеют четное число атомов углерода. В одном варианте осуществления изобретения используют смесь, по меньшей мере, трех спиртов, содержащую, по меньшей мере, 1-докозиловый спирт, 1-тетракозиловый спирт и 1-гексакозиловый спирт.

В одном варианте осуществления спирты, используемые для этерификации, представляют собой исключительно линейные алифатические спирты, имеющие 16 - 32, предпочтительно 16 - 26 атомов углерода.

В дополнительном варианте осуществления изобретения этерификацию осуществляют с использованием смеси, содержащей 50 - 90 мол.% линейных алифатических спиртов, имеющих 16 - 32 атома углерода, и 10 - 50 мол.% различных линейных, разветвленных или циклических алифатических спиртов или ароматических спиртов. В качестве дополнительных спиртов такого типа могут, в частности, выступать линейные алифатические спирты, имеющие 4 - 10 атомов углерода, разветвленные и/или вторичные алифатические спирты, имеющие 4 - 32 атома углерода, незамещенные или алкилзамещенные, циклические алифатические спирты, имеющие 5 - 18 атомов углерода, или незамещенные или алкилзамещенные ароматические спирты, имеющие 6 - 36 атомов углерода.

В другом варианте осуществления изобретения амидирование осуществляют с использованием смеси, содержащей 50 - 90 мол.% линейных алифатических первичных аминов, имеющих 16 - 32 атома углерода, и 10 - 50

мол.% различных линейных, разветвленных или циклических алифатических первичных аминов или ароматических аминов.

Среднемассовая молекулярная масса M_w ингибиторов (X1) парафинообразования может выбираться специалистом в соответствии с его/ее потребностями. В одном варианте осуществления изобретения M_w составляет 2000 г/моль - 25000 г/моль.

Ингибитор (X2) парафинообразования

В другом варианте осуществления изобретения полимерный ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X2) парафинообразования.

Полимерный ингибитор (X2) парафинообразования содержит моноэтиленненасыщенные мономеры, содержащие, по меньшей мере, алкил(мет)акрилаты общей формулы $H_2C=C(R^1)-COOR^2$ (I), причем R^1 представляет собой H или метильную группу, и R^2 представляет собой линейную алкильную группу, имеющую 12 - 60 атомов углерода.

Алкильные группы R^2 , в частности, содержат 12 - 36 атомов углерода, предпочтительно 14 - 30 атомов углерода и более предпочтительно 16 - 26 атомов углерода. Конечно, могут присутствовать 2 или более двух различных групп R^2 .

В одном варианте осуществления помимо алкил(мет)акрилатов общей формулы (I) могут присутствовать алкил(мет)акрилаты $H_2C=C(R^1)-COOR^3$ (II), причем R^3 представляет собой алкильную группу, выбранную из циклических или разветвленных алкильных групп, имеющих 1 - 36 атомов углерода, или линейных алкильных групп, имеющих 1 - 11 атомов углерода. В случае их наличия, предпочтительно их количество не превышает 50 мол.%, относительно общего количества всех алкил(мет)акрилатов формул (I) и (II).

Ингибитор (X3) парафинообразования

В другом варианте осуществления изобретения полимерный ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X3) парафинообразования.

Полимерный ингибитор (X3) парафинообразования получают путем радикальной полимеризации алкил(мет)акрилатов общей формулы $H_2C=C(R^1)-COOR^2$ (I), причем R^1 представляет собой H или метильную группу, а R^2 представляет собой линейную алкильную группу, содержащую 12 - 36 атомов углерода в присутствии сополимеров винилового эфира с этиленом.

Алкил(мет)акрилаты общей формулы $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{-COOR}^2$ (I), включая предпочтительные варианты осуществления, уже описаны выше, соответственно, в данном случае дана ссылка на указанный вариант осуществления. Кроме того, могут присутствовать алкил(мет)акрилаты общей формулы $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{-COOR}^3$ (II), информация о которых приведена выше по тексту заявки.

Сополимер винилового эфира с этиленом предпочтительно представляет собой сополимер винилацетата с этиленом. Количество этилена предпочтительно составляет 55 - 85 мас.%, относительно общего количества всех мономеров в сополимере винилового эфира с этиленом.

Несмотря на то, что мы не хотим ограничиваться конкретной теорией, данный способ позволяет получить сополимер, в случае с которым в ходе полимеризации происходит, по меньшей мере, частичная графт-полимеризация алкил(мет)акрилатов к сополимеру винилового эфира с этиленом. Дополнительная часть мономеров может полимеризоваться без графт-полимеризации. Это приводит к образованию графт-сополимеров этиленвинилового эфира с боковыми группами алкил(мет)акрилатов и гомо- или сополимеров, содержащих алкил(мет)акрилаты.

В целом, количество алкил(мет)акрилатов составляет 70 - 90 мас.%, а сополимеров винилового эфира с этиленом – 10 - 30 мас.%. Предпочтительно количество мономеров (A) составляет 75 - 85 мас.%, а количество сополимеров винилового эфира с этиленом (B) – 15 - 25 мас.%.

Ингибитор (X4) парафинообразования

В другом варианте осуществления изобретения полимерный ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X4) парафинообразования.

Ингибитор (X4) парафинообразования представляет собой сополимер, содержащий, по меньшей мере, этилен и виниловый эфир общей формулы $\text{H}_2\text{C}=\text{CH-O-(O)C-R}^4$ (I), где R^4 представляет собой H или $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкильную группу. Предпочтительно R^4 представляет собой метильную группу.

Ингибиторы (X4) парафинообразования могут быть получены путем радикальной полимеризации в условиях высокого давления с использованием подходящих инициаторов радикальной полимеризации, например, в автоклавах высокого давления с перемешиванием или в трубчатых реакторах высокого

давления. Более подробная информация о способе получения приведена в заявке WO 2015/124529 A1 и перечисленных в ней литературных источниках.

Ингибитор (X5) парафинообразования

В другом варианте осуществления изобретения полимерный ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X5) парафинообразования.

Ингибитор (X5) парафинообразования представляет собой сополимер, содержащий, по меньшей мере, этилен, виниловый эфир общей формулы $H_2C=CH-O-(O)C-R^4$ (I), где R^4 представляет собой H или C_1 - C_4 -алкильную группу и (мет)акрилат общей формулы $H_2C=C(R^5)-COOR^6$, где R^5 представляет собой H или метил, а R^6 представляет собой алкильную группу, имеющую 4 - 18 атомов углерода.

R^4 предпочтительно представляет собой метильную группу, а R^6 выбран из следующей группы:

R^{6a} : разветвленные алкильные группы, имеющие 4 - 18 атомов углерода,

R^{6b} : циклические алкильные группы, имеющие 5 - 12 атомов углерода, и

R^{6c} : алкилзамещенные арильные группы, имеющие 6 - 12 атомов углерода.

Предпочтительно, R^6 выбран из R^{6a} и R^{6b} .

В одном варианте осуществления изобретения количество мономеров следующее:

	этилен	сложный виниловый эфир	(мет)акрилат
Композиция	70 - 99	0,5 - 29,5	0,5 - 15
Предпочтительная композиция	80 - 97	2,5 - 20	0,5 - 10
Более предпочтительная композиция	83,5 - 96,5	3 - 11,5	0,5 - 5

Количество мономеров в мол.%

В одном варианте осуществления изобретения среднemasсовая молекулярная масса M_w сополимера (A) составляет 35000 г/моль - 150000 г/моль или 50000 г/моль - 120000 г/моль.

Ингибиторы (X4) парафинообразования могут быть получены путем радикальной полимеризации в условиях высокого давления с использованием подходящих инициаторов радикальной полимеризации, например, в автоклавах высокого давления с перемешиванием или в трубчатых реакторах высокого давления. Более подробная информация о способе получения приведена в заявке WO 2015/124529 A1 и перечисленных в ней литературных источниках.

Ингибитор (X6) парафинообразования

В другом варианте осуществления изобретения полимерный ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X6) парафинообразования.

Ингибитор (X6) парафинообразования представляет собой сверхразветвленный или дендритный полимер, содержащий концевые гидрофобные группы. Он может быть получен путем синтеза гиперразветвленного или дендритного ядра с последующей гидрофобной модификацией концевых групп. Такие полимеры описаны, например, в заявке EP 1557411 A2.

В частности, ингибитор (X6) парафинообразования представляет собой сверхразветвленный полиэфир, который может быть получен путем

- (a) реакции гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту с, по меньшей мере, одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами с диолом, имеющими молекулярную массу более 100 г/моль, при необходимости, в присутствии, по меньшей мере, одного дополнительного реагента, причем, по меньшей мере, один дополнительный реагент представляет собой полиол, содержащий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, в условиях реакции, позволяющих получить сложный и простой эфир; и
- (b) реакции смеси, полученной на этапе (a), с гидрофобной карбоновой кислотой, которая позволяет получить смесь сверхразветвленных полиэфиров.

Карбоновые кислоты предпочтительно имеют общую формулу $R^7\text{-COOH}$, где R^7 представляет собой углеводородный радикал, содержащий, по меньшей мере, 10, предпочтительно не менее 12 атомов углерода. Более предпочтительно, R^7 представляет собой группу, содержащую 12 - 32 атома углерода,

предпочтительно 12 - 26, например, 16 - 22 атомов углерода. К конкретным примерам относятся стеариновая и пальмитиновая кислоты.

По меньшей мере, трифункциональные спирты, которые могут вступать в реакцию, включают, например, глицерин, бутан-1,2,4-триол, н-топливо-1,2,5-триол, н-топливо-1,3,5-триол, н-этил-1,2,6-триол, н-этил-1,2,5-триол, н-этил-1,3,6-триол, активный олбутан, активный олпропан или диактивный олпропан, сырой олетан пентаэритрит или дипентаэритрит; сахарные спирты, такие как, например, мезоэритрит, треитол, сорбит, маннит или смеси указанных, по меньшей мере, трехфункциональных спиртов.

Примеры карбоновых кислот включают 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовую кислоту (диметилпропионовую кислоту), 2,2-бис(гидроксиметил)масляную кислоту (диметилмасляную кислоту) и 2,2-бис(гидроксиметил)валериановую кислоту, предпочтительно 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовую кислоту (диметилпропионовую кислоту) или 2,2-бис(гидроксиметил)масляную кислоту (диметилмасляную кислоту) и особенно предпочтительно 2,2-бис(гидроксиметил)масляную кислоту (диметилмасляную кислоту) и 2,2-дигидроксиметилпропионовую кислоту (диметилпропионовую кислоту), еще более предпочтительной является диметилпропионовая кислота.

Диолы представляют собой, например, пентан-1,3-диол, пентан-1,4-диол, пентан-1,5-диол, пентан-2,3-диол, пентан-2,4-диол, гексан-1,2-диол, гексан-1,3-диол, гексан-1,4-диол, гексан-1,5-диол, гексан-1,6-диол, гексан-2,5-диол, гептан-1,2-диол, 1,7-гептандиол, 1,8-октандиол, 1,2-октандиол, 1,9-нонандиол, 1,10-декандиол, 1,2-декандиол, 1,12-додекандиол, 1,2-додекандиол, 1,5-гексадиен-3,4-диол, циклопентандиолы, циклогександиолы, инозитол и производные, 2-метил-2,4-пентандиол, 2,4-диметил-2,4-пентандиол, 2-этил-1,3-гександиол, 2,5-диметил-2,5-гександиол, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол, пинакол, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, полиэтиленгликоли $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, полипропиленгликоли $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, полиТГФ $\text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{-O}]_n\text{-H}$ или смеси двух или более вышеуказанных соединений, где n представляет собой целое число со значением, подобранным в соответствии с молекулярной массой полимера.

Способ производства указанных сверхразветвленных полиэфиров подробно описан в заявке WO 2019/185401 A1.

Компоненты-ингибиторы парафинообразования, содержащие органические растворители

Полимерные ингибиторы (X) парафинообразования можно использовать самостоятельно или в смеси с углеводородами или смесями углеводородов, имеющими температуру кипения, по меньшей мере, 100°C, в частности, по меньшей мере, 120°C, предпочтительно, по меньшей мере, 150°C. В качестве них могут выступать алифатические, циклоалифатические и/или ароматические углеводороды или смеси углеводородов. Предпочтение отдается применению углеводородов с температурой вспышки ≥ 60 °C.

Данный подход имеет несколько преимуществ: во-первых, полимерные ингибиторы парафинообразования можно с успехом получать в растворителях такого типа, и целесообразно не удалять растворители. Растворение компонента-ингибитора парафинообразования в нефти также происходит легче, когда полимерный ингибитор (X) парафинообразования уже находится в смеси с органическим растворителем. Наконец, необходимую температуру плавления компонента-ингибитора парафинообразования можно легко регулировать за счет характера органического растворителя и соотношения смешивания органического растворителя и полимерного ингибитора (X) парафинообразования. Разумеется, также можно использовать смеси различных органических растворителей.

В одном варианте углеводороды являются алифатическими или циклоалифатическими. Предпочтение отдается высококипящим алифатическим углеводородам, имеющим температуру кипения, по меньшей мере, 175°C и предпочтительно температуру вспышки ≥ 60 °C. В частности, можно использовать технически чистые смеси углеводородов, например, смеси парафиновых углеводородов, смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов или смеси изопарафинов. Специалистам в данной области техники очевидно, что технически чистые смеси также могут содержать небольшие остатки ароматических или ненасыщенных углеводородов. При этом содержание ароматических и/или ненасыщенных углеводородов в целом должно составлять <1 мас.%, предпочтительно $<0,5$ мас.% и более предпочтительно $< 0,1$ мас.%. Смеси

насыщенных технически чистых алифатических растворителей доступны в продаже, например, технически чистые смеси серии Shellsol[®] или серии Exxsol[®].

В дополнительном варианте осуществления растворители могут представлять собой ароматические растворители или смеси растворителей. Предпочтение отдается высококипящим ароматическим углеводородам, имеющим температуру кипения, по меньшей мере, 175°C и предпочтительно температуру вспышки $\geq 60^\circ\text{C}$. В частности, возможно использование технически чистых смесей ароматических углеводородов. В продаже доступны технически чистые смеси ароматических растворителей, например, смеси Shellsol серии А или серии Solvesso[®].

Компоненты-ингибиторы парафинообразования, а также полимерные ингибиторы (X) парафинообразования и, при необходимости, органические несмешиваемые с водой растворители, также могут содержать дополнительные компоненты.

Соотношение смешивания компонента-ингибитора (X) парафинообразования и углеводорода или смеси углеводородов может быть отрегулировано специалистом в данной области техники с учетом требуемых свойств, в частности, с учетом требуемой температуры плавления.

В одном варианте осуществления компонент-ингибитор парафинообразования содержит 30 мас.% - 100%, предпочтительно 30 мас.% - 90 мас.% полимерных ингибиторов (X) парафинообразования, относительно общего количества компонента-ингибитора парафинообразования, а также 0% - 70 мас.%, предпочтительно 10 мас.% - 70 мас.%, относительно общего количества компонента-ингибитора парафинообразования углеводорода или углеводородной смеси.

В другом варианте осуществления компонент-ингибитор парафинообразования содержит 50 мас.% - 90%, предпочтительно 60 мас.% - 90 мас.% полимерных ингибиторов (X) парафинообразования, относительно общего количества компонента-ингибитора парафинообразования, а также 10 мас.% - 50 мас.%, предпочтительно 10 мас.% - 40 мас.%, относительно общего количества компонента-ингибитора парапарафинообразования углеводорода или углеводородной смеси.

Количество компонента-ингибитора (X) парафинообразования составляет 10 мас.% - 60 мас.% или 20 мас.% - 50 мас.%, из расчета на сумму всех компонентов водной дисперсии, предпочтительно 25 мас.% - 35 мас.%.

Поверхностно-активные вещества (S)

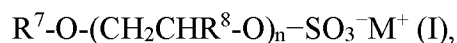
Кроме того, водная дисперсия согласно настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество (S).

Поверхностно-активное вещество (S) является анионным и содержит, по меньшей мере, одну анионную группу, выбранную из сульфонатных, сульфатных, фосфонатных или фосфатных групп, предпочтительно из сульфонатных или сульфатных групп. Конечно, также можно использовать смесь двух или более двух различных поверхностно-активных веществ (S).

Примеры подходящих поверхностно-активных веществ (S) включают, например, соли щелочных металлов и аммония алкилсульфатов, сернистых моноэфиров этоксилированных алканолов C8-C18 (ЭО от 2 до 30) и этоксилированных алкилфенолов C4-C12 (ЭО от 3 до 50) алкилсульфоновых кислот C8 – C18 и алкиларилсульфоновых кислот C9 – C18. Некоторые соединения известны специалистам, например, из текста заявки US 4 269 749 под торговым наименованием Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company). Подходящие поверхностно-активные вещества также включают соли щелочных металлов и аммония алкилфосфатов, такие как моно- и диэфиры фосфорной кислоты H_3PO_4 и соответствующий спирт, который может переносить линейные или разветвленные C8-C20-алкильные группы или C2-C4 алкоксилированные C1-C20 алкильные или C4-C18 алкиларильные группы. В частности, поверхностно-активное вещество содержит соли щелочных металлов и аммония C8-C18 алкилфосфонатов. В частности, поверхностно-активное вещество включает, по меньшей мере, одно анионное поверхностно-активное вещество из группы солей серных моноэфиров этоксилированных алканолов, имеющих предпочтительно степень этоксилирования в диапазоне от 2 до 30, например, сульфаты (поли)этоксилированного лаурилового спирта, (поли)этоксилированный изотридеканол, (поли)этоксилированный миристиловый спирт, (поли)этоксилированный цетиловый спирт и (поли)этоксилированный стеариловый спирт.

Примеры предпочтительных поверхностно-активных веществ включают алкилбензолсульфонаты, вторичные алкилсульфонаты, сульфаты жирных кислот и сульфаты алкиловых эфиров.

В одном варианте осуществления изобретения анионные поверхностно-активные вещества содержат, по меньшей мере, сульфат алкилового эфира общей формулы (I)



причем R^7 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу, имеющую 6 - 36 атомов углерода, предпочтительно 6 - 26 атомов углерода, а R^8 представляет собой группу, выбранную из H, метила или этила, при этом M представляет собой одновалентный контрион, а n – число от 0 до 60, например, от 2 до 50 или от 2 до 20.

В одном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, 50 мол.% групп R^8 представляют собой H, предпочтительно, по меньшей мере, 80 мол.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90% и в одном варианте осуществления вся группа R^8 представляет собой H.

Разветвленные алкильные группы R^7 могут быть получены из оксоспиртов или спиртов Гербе. Предпочтительно группы R^7 являются линейными.

Моновалентные контрионы могут быть выбраны из H^+ , ионов щелочных металлов, таких как Li^+ , Na^+ , K^+ , органических ионов аммония или NH_4^+ . Предпочтительно M выбран из группы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ или органических ионов аммония. В одном варианте осуществления одновалентный противоион представляет собой Na^+ .

В одном варианте осуществления R^7 имеет 8 - 20 атомов углерода, а n представляет собой число от 2 до 20.

В другом варианте осуществления R^7 имеет 12 - 16 атомов углерода, R^8 представляет собой H, а n – число от 2 до 6.

Конечно, можно использовать смеси двух или более двух различных поверхностно-активных веществ (S). Например, можно использовать смеси различных поверхностно-активных веществ (S), в которых алкильные радикалы R^7 получают из смесей жирных спиртов, например, поверхностно-активных веществ

общей формулы (I), где R^7 представляют собой C_{12} - и C_{14} алкильные группы или C_{16} и C_{18} алкильные группы.

Количество анионных поверхностно-активных веществ (S) составляет 1 - 7 мас.% от общего количества компонента-ингибитора парафинообразования. Предпочтительно количество составляет 2 - 7 мас.% или 2,5 - 6,5 мас.%. В одном варианте осуществления количество составляет 3 мас.% - 6,4 мас.%.

Помимо анионных поверхностно-активных веществ (S) в указанных количествах, при необходимости, могут добавляться дополнительные поверхностно-активные вещества, отличные от поверхностно-активных веществ (S).

Примерами таких дополнительных поверхностно-активных веществ являются неионогенные поверхностно-активные вещества. Примерами неионогенных поверхностно-активных веществ являются блок-сополимеры полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксида (блоксополимеры ЭО-ПО-ЭО). Указанные блок-сополимеры доступны в продаже с различными количествами этиленоксида и различными молярными массами, которые, как правило, находятся в диапазоне 1000 г/моль - 10000 г/моль. Примеры включают блок-сополимеры ЭО-ПО-ЭО, в которых блок-ПО имеет молярную массу около 1750 г/моль, а количество ЭО составляет 40 - 80 мас.%, или блок-сополимеры ЭО-ПО-ЭО, в которых блок-ПО имеет молярную массу около 3250 г/моль, а количество ЭО составляет около 50 мас.%. Дополнительные примеры включают алкилполиэтилаты общей формулы $R^9O-(CH_2CH_2O)_xH$, причем R^9 представляет собой алкильную группу, имеющую 12 - 18 атомов углерода, а x - число 10 - 100. Например, R^9 может представлять собой линейную алкильную группу с 16 и/или 18 атомами углерода. В других вариантах осуществления R^9 может представлять собой алкильную группу, полученную из оксоспирта, например, C_{13} оксоспирта.

Варианты водной дисперсии

В одном варианте осуществления изобретения водная дисперсия содержит, по меньшей мере,

- (А) непрерывную водную фазу, содержащую от 20 до 70 мас.% воды и 30 - 80 мас.% смешиваемых с водой органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из этиленгликоля, диэтиленгликоля,

1,2-пропиленгликоля, 1,3-пропиленгликоля, монометилового эфира этиленгликоля или монометилового эфира пропиленгликоля, причем количество относится к общему количеству всех компонентов в водной фазе, и

- (В) дисперсную фазу, содержащую, по меньшей мере, один компонент-ингибитор парафинообразования, имеющий температуру плавления 30°C - 95°C, причем количество компонента-ингибитора парафинообразования составляет 20 - 50 мас.%, относительно общего количества всех компонентов водной дисперсии, и компонент-ингибитор парафинообразования содержит, по меньшей мере,
- 60% - 90 мас.%, относительно общего количества компонента-ингибитора парафинообразования, по меньшей мере, одного полимерного водонерастворимого ингибитора (X) парафинообразования, выбранного из группы полимерных ингибиторов (X1), (X2), (X3), (X4), (X5) и (X6), предпочтительно (X1), (X3), (X4), (X5) и (X6), наиболее предпочтительно (X1) парафинообразования, и
 - 10% - 40 мас.%, относительно общего количества компонента-ингибитора парафинообразования, углеводорода или смеси углеводородов, имеющих температуру кипения, по меньшей мере, 120°C,

причем размер частиц D_{50} (объемный гранулометрический состав) дисперсной фазы, измеренный методом динамического светорассеяния, составляет 100 - 300 нм, а также

- (С) 2% - 7 мас.%, предпочтительно 2,5 - 6,5 мас.%, относительно компонента-ингибитора парафинообразования, по меньшей мере, одного анионного поверхностно-активного вещества (S), содержащего, по меньшей мере, одну анионную группу, выбранную из сульфонатных, сульфатных, фосфонатных или фосфатных групп.

В одном варианте водной дисперсии количество воды в водной фазе (А) составляет 40% - 80 мас.%, а количество водорастворимых органических растворителей составляет 20% - 60 мас.%, в каждом случае из расчета на

количество всех компонентов водной фазы, а количество компонента-ингибитора парафинообразования составляет 30% - 50 мас.%, относительно общего количества всех компонентов водной дисперсии. Данный вариант осуществления относится к более концентрированной дисперсии.

В другом варианте водной дисперсии количество воды в водной фазе (А) составляет 20% - 40 мас.%, а количество водорастворимых органических растворителей составляет 60% до - 80 мас.%, в каждом случае из расчета на количество всех компонентов водной фазы, и причем количество компонента-ингибитора парафинообразования составляет 20% - 35 мас.%, относительно общего количества всех компонентов водной дисперсии. Данный вариант осуществления относится к более разбавленной дисперсии, причем количество водорастворимых органических растворителей в водной фазе выше. Благодаря этому температура плавления водной фазы снижается, а дисперсия при низких температурах становится более стабильной. Соответственно, дисперсия по данному варианту, в частности, адаптирована для использования в регионах с крайне низкими температурами. В одном варианте она остается жидкой также при -40°C , в других вариантах – при температуре ниже -40°C .

Способы получения водной дисперсии

В целом водные дисперсии могут быть получены любым способом. Ниже более подробно описаны два способа. Способ А включает в себя распределение предварительно приготовленного компонента-ингибитора парафинообразования в водной фазе, а способ В предполагает распределение мономеров и, при необходимости, дополнительных компонентов для получения полимерных ингибиторов парафинообразования в водной фазе с последующей полимеризацией.

Способ А:

В части способа А настоящее изобретение относится к способу получения водной дисперсии, как описано выше, который включает

- (a1) получение эмульсии типа «масло в воде» путем смешивания компонента-ингибитора парафинообразования при температуре выше его точки плавления, по меньшей мере, с водой и поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S) и ее распределение в водной фазе,

- (a2) гомогенизацию эмульсии типа «масло в воде» в воде с помощью средств, выбранных из группы гомогенизатора, ультразвуковой обработки или роторно-статорного диспергатора, и
- (a3) добавление водорастворимого органического растворителя, причем добавление можно осуществлять на любой стадии способа.

Этап (a1)

В ходе этапа (a1) компонент-ингибитор парафинообразования, как описано выше, смешивают с поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S) и, по меньшей мере, водой и распределяют в водной фазе, получая таким образом эмульсию типа «масло в воде», причем компонент-ингибитор парафинообразования распределяется в виде капель в сплошной водной фазе. Распределение может, например, выполняться посредством перемешивания, например, с использованием пропеллерной мешалки. Помимо воды, полностью или частично может присутствовать смешиваемый с водой органический растворитель.

Температура, при которой осуществляют этап (a1) способа, зависит от температуры плавления компонента-ингибитора парафинообразования. Если она ниже комнатной температуры, этап (a1) способа можно выполнять при комнатной температуре. Если температура плавления выше комнатной температуры, например, в диапазоне 30°C - 95°C, необходимо нагреть компонент-ингибитор парафинообразования до температуры выше его точки плавления с тем, чтобы смешать его с водной фазой и поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S).

Для осуществления способа в принципе можно использовать различные процедуры. Например, компонент-ингибитор парафинообразования и поверхностно-активное(ые) вещество(а) (S) можно смешать и, при необходимости, нагреть, а водную фазу добавить к предварительно смешанной смеси. Также можно обеспечить наличие части или всего количества водной фазы и добавить к ней компонент-ингибитор парафинообразования и поверхностно-активное(ые) вещество(а) (S). При использовании лишь части водной фазы, оставшуюся часть добавляют на более позднем этапе.

В некоторых вариантах осуществления изобретения могут быть добавлены дополнительные компоненты, при необходимости, в ходе этапа (a1). Например, могут быть добавлены нейтрализующие агенты, если компонент-ингибитор

парафинообразования содержит кислотные функциональные группы. Добавление нейтрализующих агентов может увеличить поверхностный заряд и, соответственно, стабильность дисперсии частиц. Количество нейтрализующих агентов, необходимое для депротонирования части или всех кислотных групп, может быть рассчитано специалистом.

Минимальная температура, до которой необходимо выполнить нагрев, неизбежно зависит от температуры плавления компонента-ингибитора парафинообразования. Температура смеси должна, по меньшей мере, достигать температуры плавления компонента-ингибитора парафинообразования. Соответственно, температура, до которой осуществляют нагрев, по меньшей мере, на 5°C выше, предпочтительно, по меньшей мере, на 10°C выше температуры плавления компонента-ингибитора парафинообразования. Было обнаружено, что если используют предпочтительные компоненты-ингибиторы парафинообразования, имеющие температуру плавления 45°C - 65°C, целесообразно поддерживать температура 70°C - 90°C.

Этап (a2)

На этапе (a2) выполняют гомогенизацию эмульсии типа «масло в воде». В ходе гомогенизации размер капель масляной фазы уменьшается, что позволяет получить водную дисперсию с указанным выше размером частиц, как указано выше.

Как видно из примеров, размер капель эмульсии типа «масло в воде» примерно соответствует размеру частиц в конечной дисперсии, соответственно корректировка размера частиц D_{50} (объемный гранулометрический состав) дисперсной фазы (т.е. капель), измеренного методом динамического светорассеяния, составляет 50 - 500 нм, предпочтительно 100 - 400 нм на этапе (a2), и является хорошим показателем в части соответствия диапазону размера частиц конечной дисперсии. При необходимости, квалифицированный специалист может легко определить необходимый размер частиц с помощью нескольких тестов.

Средства для гомогенизации эмульсии типа «масло в воде» выбирают из группы гомогенизатора, обработки ультразвуком или роторно-статорного диспергатора, предпочтительно гомогенизатора, и обработки ультразвуком, при

этом наиболее предпочтительно используют гомогенизатор. Гомогенизацию можно выполнять непрерывно или партиями.

Специалистам в данной области техники известны ротор-статорные диспергаторы, например, такие как Ultra-Turrax®. Для ротора в данном случае характерна высокая тангенциальная скорость. Путем вращения создается всасывание, в результате чего среда поступает в ротор и выходит наружу через зубья статора. Это позволяет выполнить диспергирование образца.

Гомогенизаторы используют, прежде всего, для уменьшения и стандартизации размера частиц существующей эмульсии. Для этого грубодисперсную эмульсию продавливают через зазор гомогенизирующего клапана или нескольких клапанов. Зазор между седлом клапана и корпусом клапана регулируется и обычно составляет всего несколько микрометров. Жидкость поступает радиально через зазор со значительным увеличением скорости потока. После выхода из зазора жидкость обычно попадает на ударное кольцо. Давление обычно создается поршневым насосом, в частности, поршневым насосом, имеющим несколько поршней, например, 3 поршня. Устройства для этой цели известны специалистам в данной области техники. Например, они описаны в патенте США № 5,108,654. В продаже доступны гомогенизаторы, такие как гомогенизаторы Gaulin или микрофлюидизаторы.

Во избежание разделения эмульсии типа «масло в воде», образующейся в рамках этапа (a1), целесообразно продолжать перемешивание эмульсии типа «масло в воде» до тех пор, пока она не пройдет через гомогенизатор. В случаях, когда гомогенизатор соединен с сосудом для выполнения этапа (a1), обычно достаточно выполнить перемешивание в сосуде. Вихревых потоков в трубке, соединяющей гомогенизатор и сосуд, как правило, достаточно для того, чтобы избежать разделения фаз.

Специалистам в данной области техники также известны средства для ультразвуковой обработки. Ультразвуковая обработка может выполняться, например, с помощью ультразвукового генератора Хильшера с использованием Sonotrode® H14, работающего со 100% мощностью при 400 Вт в процессе перемешивания образца.

Этап (а3)

Этап (а3) предусматривает добавление водорастворимого органического растворителя, в соответствии с приведенным выше определением данного термина, причем добавление можно проводить на любой стадии способа. Все количество водорастворимого растворителя может быть добавлено в одной точке процесса, либо несколько порций могут быть добавлены на разных точках процесса.

В одном варианте осуществления, по меньшей мере, часть водорастворимого органического растворителя присутствует уже на этапе (а1). Конечно, все количество также может присутствовать уже на этапе (а1). В одном варианте часть водорастворимого органического растворителя добавляют до или во время этапа (а1), а другую часть добавляют после этапа (а2), либо, если она присутствует, после этапа (а4).

Этап (а4)

Способ может, при необходимости, включать этап (а4), который может выполняться, если температура плавления компонента-ингибитора парафинообразования выше комнатной температуры, например, в диапазоне 30°C - 95°C. В ходе этапа (а4) гомогенизированной эмульсии типа «масло в воде», как описано выше, дают остыть до температуры ниже точки плавления компонента-ингибитора парафинообразования. Целесообразно допускать охлаждение эмульсии типа «масло в воде» при ее перемешивании или другом смешивании.

Соответственно, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения водной дисперсии, как описано выше, который включает

- (а1) получение эмульсии типа «масло в воде» путем смешивания компонента-ингибитора парафинообразования, имеющего температуру плавления в диапазоне 30°C - 95°C, при температуре выше его точки плавления, с поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S) и, по меньшей мере, с водой, а также распределение ее в водной фазе, и
- (а2) гомогенизацию эмульсии типа «масло в воде» с помощью средств, выбранных из группы гомогенизатора, ультразвуковой обработки или роторно-статорного диспергатора,

- (a3) добавление водорастворимого органического растворителя, причем добавление можно осуществлять на любой стадии способа, а также
- (a4) возможность остывания смеси после этапа (a2) до температуры ниже температуры плавления компонента-ингибитора парафинообразования в процессе перемешивания.

Способ В:

В части способа В настоящее изобретение относится к способу получения водной дисперсии, как описано выше, который включает

- (b1) получение эмульсии типа «масло в воде» путем смешивания, по меньшей мере, моноэтиленненасыщенных мономеров для образования полимерного, маслорастворимого ингибитора (X) парафинообразования с поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S) и, по меньшей мере, частью водной фазы, и
- (b2) гомогенизацию эмульсии типа «масло в воде» в воде с помощью гомогенизатора, ультразвуковой обработки или роторно-статорного диспергатора, и
- (b3) добавление инициаторов радикальной полимеризации к гомогенизированной эмульсии типа «масло в воде» и полимеризацию, в результате чего получают компонент-ингибитор парафинообразования, который представляет собой дисперсную фазу в непрерывной водной фазе.

Этап (b1)

На этапе (b1) эмульсию типа «масло в воде» готовят путем смешивания, по меньшей мере, моноэтиленненасыщенных мономеров для получения полимерного, маслорастворимого ингибитора (X) парафинообразования с поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S) и, по меньшей мере, частью водной фазы. Кроме того, моноэтиленненасыщенные мономеры являются растворимыми в масле.

Специалистам в данной области техники известны подходящие моноэтиленненасыщенные мономеры для получения полимерных маслорастворимых ингибиторов (X) парафинообразования. Способ В, в частности, подходит для получения маслорастворимых ингибиторов (X2) и (X3) парафинообразования.

Примеры подходящих маслорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров для получения полимерных маслорастворимых ингибиторов (X) парафинообразования включают мономеры $H_2C=C(R^1)-COOR^2$ (I) и $H_2C=C(R^1)-COOR^3$ (II), как указано выше. Дополнительные примеры включают стирол, винилтолуол, винилпиридин, аминифункциональные мономеры, такие как диметиламиноэтилметакрилат или кислые мономеры, такие как (мет)акриловая кислота.

Мономеры можно использовать как таковые, т.е. масляная фаза полученной эмульсии типа «масло в воде» может содержать только мономеры. В других вариантах осуществления на этапе (b1) моноэтиленненасыщенные мономеры смешивают с углеводородом или смесью углеводородов, имеющими температуру кипения, по меньшей мере, $120^\circ C$, перед их эмульгированием в водной фазе. Это могут быть алифатические, циклоалифатические и/или ароматические углеводороды или смеси углеводородов. Предпочтение отдается использованию углеводородов с температурой вспышки $\geq 60^\circ C$. Более подробная информация о таких углеводородах или смесях углеводородов приведена выше.

В других вариантах осуществления помимо моноэтиленненасыщенных мономеров дополнительно используют гидрофобный полимер. В таком случае получают графт-полимеры. Примеры подходящих полимеров включают этиленвиниловый эфир, например, сополимеры винилацетата с этиленом. Более подробная информация о подходящих сополимерах винилового эфира с этиленом приведена выше в главе, посвященной ингибиторам (X3) парафинообразования, и в данном случае приводится ссылка на указанные разделы.

Смесь, естественно, может содержать дополнительные компоненты, например, агенты переноса цепи.

Соотношение смешивания маслорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, при необходимости, полимеров и дополнительных присадок и органического растворителя, может регулироваться специалистом в данной области техники в соответствии с нужными свойствами, в частности, в соответствии с нужной температурой плавления полученного полимерного ингибитора (X) парафинообразования. Тем не менее, в целом доля моноэтиленненасыщенных мономеров, при необходимости, полимеров и

дополнительных присадок, составляет, по меньшей мере, 50 мас.%, из расчета на количество всех компонентов смеси мономеров, в частности, 50 мас.% - 90 мас.%. Предпочтительные смеси мономеров содержат 60 мас.% - 80 мас.% полимерных ингибиторов (X) парафинообразования и 20 мас.% - 40 мас.% органических растворителей.

Этап (b2)

На этапе (b2) выполняют гомогенизацию эмульсии типа «масло в воде», полученной на этапе (b1). В ходе гомогенизации размер частиц масляной фазы уменьшается. Гомогенизацию можно выполнять непрерывно или партиями.

Средства для гомогенизации эмульсии типа «масло в воде» выбирают из группы гомогенизатора, обработки ультразвуком или роторно-статорного диспергатора, предпочтительно гомогенизатора, и обработки ультразвуком, при этом наиболее предпочтительно используется гомогенизатор. Более подробная информация уже приводилась выше в разделе (a2), в данном случае дана ссылка на указанные разделы.

Как видно из примеров, размер частиц в конечной дисперсии немного меньше размера капель мономера в эмульсии типа «масло в воде» мономеров. Тем не менее, специалист в данной области техники может без труда определить необходимый размер частиц путем нескольких испытаний с тем, чтобы получить необходимый размер частиц конечной дисперсии.

Этап (b3)

В ходе этапа (b3) к эмульсии типа «масло в воде» моноэтиленненасыщенных мономеров, при необходимости, полимеров и дополнительных присадок, добавляют инициаторы радикальной полимеризации и иницируют полимеризацию, получая тем самым водную дисперсию, включающую в себя непрерывную водную фазу и дисперсную фазу, содержащую компонент-ингибитор парафинообразования, содержащий полимерный ингибитор (X) парафинообразования.

Этап (b4)

Способ может, при необходимости, включать этап (b4), которая может выполняться, если температура плавления компонента-ингибитора парафинообразования выше комнатной и находится, например, в диапазоне 30°C -

95°C. В ходе этапа (b4) гомогенизированной дисперсии, как указано выше, дают остыть до температуры ниже точки плавления компонента-ингибитора парафинообразования. Целесообразно допускать охлаждение эмульсии типа «масло в воде» при ее перемешивании или другом смешивании.

Соответственно, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения водной дисперсии, как описано выше, который включает

- (b1) получение эмульсии типа «масло в воде» путем смешивания, по меньшей мере, моноэтиленненасыщенных мономеров для получения полимерного, маслорастворимого ингибитора (X) парафинообразования, имеющего температуру плавления 30°C - 95°C, с поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S) и, по меньшей мере, частью водной фазы, и
- (b2) гомогенизацию эмульсии типа «масло в воде» в воде с помощью гомогенизатора, ультразвуковой обработки или роторно-статорного диспергатора, и
- (b3) добавление инициаторов радикальной полимеризации к гомогенизированной эмульсии типа «масло в воде» и полимеризацию, в результате чего получают компонент-ингибитор парафинообразования, который представляет собой дисперсную фазу в непрерывной водной фазе, и
- (b4) возможность остывания смеси до температуры ниже температуры плавления компонента-ингибитора парафинообразования в процессе перемешивания.

Применение водных дисперсий ингибиторов парафинообразования

Водная дисперсия ингибиторов парафинообразования может использоваться для различных целей. Например, они могут использоваться в качестве ингибитора парафинообразования или депрессантной присадки для сырой нефти или других жидких углеводородов, таких как мазут или дизельное топливо.

Некоторые варианты осуществления более подробно описаны ниже.

Применение в качестве депрессантной присадки для сырой нефти.

Водные дисперсии по изобретению можно использовать в качестве депрессантных присадок путем добавления водной дисперсии к сырой нефти.

Для этого можно использовать указанную водную дисперсию саму по себе. В другом варианте осуществления, естественно, можно разбавлять композиции по изобретению перед применением, например, водой и/или водорастворимыми растворителями.

Композиции также могут включать в себя дополнительные компоненты. Примеры дополнительных компонентов включают в себя ингибиторы коррозии или ингибиторы накипи.

Количество водной дисперсии, добавляемой к сырой нефти, определяется специалистом в данной области таким образом, чтобы можно было получить нужное снижение температуры застывания, при этом специалисту в данной области техники очевидно, что необходимое количество зависит от характера нефти. С другой стороны, в силу экономических причин целесообразно использовать минимальные количества депрессантных присадок.

Количество водной дисперсии, как правило, таково, что количество полимерного ингибитора (X) парафинообразования составляет 50 - 3000 ч./млн., в частности, 50 - 1500 ч./млн., из расчета на сырую нефть. Предпочтительно количество составляет 100 - 1000 ч./млн., более предпочтительно 250 - 800 ч./млн. и, например, 300 - 600 ч./млн.

При этом имеет смысл добавлять водные дисперсии в нефть до образования первых кристаллов парафина. Температуру, при которой образуются самые первые кристаллы парафина, также называют ТПО («точкой парафинообразования»). Поэтому в одном варианте осуществления изобретения водные дисперсии добавляют при температурах выше ТПО, предпочтительно, по меньшей мере, на 10°C выше ТПО.

Место добавления водной дисперсии в нефть соответственно выбирает специалист в данной области техники. Добавление может происходить, например, в пласте, в скважине, на устье скважины или в трубопроводе.

В одном варианте осуществления водную дисперсию вводят в трубопровод для перекачки нефти. Закачку предпочтительно осуществляют на нефтяном месторождении, т.е. в начале трубопровода для нефти, но при этом, естественно, закачку можно проводить и в другом месте. Например, трубопровод может соединять береговые объекты с морской платформой. Водная дисперсия позволяет предотвратить закупорку трубопроводов, в случае остывания нефти в процессе транспортировки по трубопроводу или в случае останова во время технического обслуживания. Данный риск, в частности, выражен в случаях, когда трубопровод находится в холодных, например, в арктических условиях.

В дополнительном варианте осуществления изобретения водную дисперсию закачивают в добывающую скважину. В одном варианте осуществления добывающая скважина может быть добывающей скважиной на шельфе. Закачку можно осуществлять, например, в месте выхода нефти из пласта в добывающую скважину. Таким образом, можно предотвратить застывание нефти в добывающей скважине и последующих транспортных трубопроводах, чрезмерное увеличение ее вязкости и сужение поперечного сечения труб в результате осаждения парафина.

В одном варианте осуществления изобретения закачку можно выполнять через шлангокабель. Для этого необходимо выполнить спуск шлангокабеля, в котором расположен, по меньшей мере, один трубопровод и, при необходимости, электрические кабели или кабели управления в защитной оболочке, параллельно оси скважины или трубопровода. В случае с водной дисперсией есть возможность ее закачки точно в нужное место по трубопроводу в шлангокабеле.

В одном варианте осуществления изобретения водную дисперсию перед ее использованием разбавляют дополнительным количеством водорастворимого органического растворителя. Подходящие водорастворимые органические растворители, включая предпочтительные варианты осуществления, описаны выше.

Добавление дополнительных водорастворимых органических растворителей позволяет понизить температуру плавления водной дисперсии, что позволяет использовать ее даже в более холодных регионах. Разбавление может осуществляться по месту использования, при этом оно также может

осуществляться в процессе производства дисперсии, соответственно на место использования доставляется водная дисперсия с большей степенью разбавления.

Применение в качестве ингибитора отложения парафинов

В дополнительном варианте осуществления изобретения описанные выше водные дисперсии используют для предотвращения отложения парафина на поверхностях, контактирующих с сырой нефтью, минеральным топливом или продуктами минерального топлива. Предпочтительно это поверхности, контактирующие с сырой нефтью.

Применение предполагает добавление указанной водной дисперсии к сырой нефти. Способ применения аналогичен применению в качестве депрессантной присадки. Помимо водных дисперсий по изобретению, разумеется, можно использовать и другие ингибиторы парафинообразования.

Применение в качестве присадок, повышающих предел текучести

В дополнительных вариантах осуществления водные дисперсии можно применять для снижения предела текучести сырой нефти, в частности, сырой нефти, которая транспортируется по трубопроводу.

Предел текучести представляет собой предел, который необходимо достичь для того, чтобы нефть начала течь, например, по трубопроводу. Если транспорт нефти по трубопроводу прерывается, например, из-за неисправности насосов, из нефти может кристаллизоваться парафин, что снижает ее текучесть и, в частности, повышает предел ее текучести. Это, в частности, может происходить на морских трубопроводах, в которых сырая нефть после длительного стояния охлаждается до температуры воды на морском дне (которая может составлять 4°C). В худшем случае давление, создаваемое насосами при возобновлении транспорта, окажется недостаточным для преодоления предела текучести сырой нефти.

Добавление указанных выше водных дисперсий снижает предел текучести и, соответственно, облегчает возобновление транспорта сырой нефти по трубопроводу.

Для снижения предела текучести сырой нефти, в частности, нефти, транспортируемой по трубопроводу, к сырой нефти добавляют водные дисперсии.

Количество водной дисперсии, как правило, таково, что количество полимерного ингибитора (X) парафинообразования составляет 50 - 3000 ч./млн., в частности, 50 - 1500 ч./млн., из расчета на сырую нефть. Предпочтительно количество составляет 100 - 1000 ч./млн., более предпочтительно 250 - 800 ч./млн. и, например, 300 - 600 ч./млн.

Применение в качестве присадки к топливу и мазуту

В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные выше водные дисперсии используют в качестве присадок для топлива и мазута.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение относится к топливу или мазуту, предпочтительно мазуту, содержащему, по меньшей мере, одну водную дисперсию, как указано выше, и причем водную дисперсию используют в количестве, при котором концентрация ингибиторов (X) парафинообразования составляет 10 - 3000 мас. ч./млн. от общего количества мазута.

В контексте настоящего изобретения термин «топливо» означает любой вид топлива ископаемого, растительного или животного происхождения, включая, помимо прочего, бензин и дизельное топливо. Под «мазutom» следует понимать среднестиллятное топливо ископаемого, растительного или животного происхождения, биотопливо («биодизель») и смеси такого среднестиллятного топлива и биотоплива.

Под среднестиллятным топливом (далее по тексту для краткости также именуемым «средними дистиллятами») понимаются виды топлива, которые получают путем перегонки сырой нефти в качестве первого технологического этапа с температурой кипения в диапазоне от 120 до 450°C. Такое среднестиллятное топливо используют, в частности, в качестве дизельного топлива, печного топлива или керосина, при этом особое предпочтение отдается дизельному и печному топливу. Средние дистилляты предпочтительно имеют содержание ароматических веществ менее 28 мас.%, в частности, менее 20 мас.%. Содержание нормальных парафинов составляет от 5 мас.% до 50 мас.%, предпочтительно 10 - 35 мас.%.

В контексте настоящего изобретения среднестиллятное топливо также означает топливо, которое может быть либо получено опосредованно из

ископаемых источников, таких как минеральное топливо или природный газ, либо из биомассы посредством газификации и последующей гидрогенизации. Типичным примером среднестиллятного топлива, получаемого косвенно из ископаемых источников, является дизельное топливо GTL («газ-жидкость»), полученное посредством синтеза Фишера-Тропша. Средний дистиллят получают из биомассы, например, с помощью VTL-процесса («биомасса в жидкость»), при этом его можно использовать в качестве топлива как отдельно, так и в смеси с другими средними дистиллятами. К средним дистиллятам относятся также углеводороды, получаемые путем гидрогенизации жиров и жирных масел. В их состав входят преимущественно н-парафины.

Более подробно свойства печного топлива и дизельного топлива описаны, например, в заявках DIN 51603 и EN 590 (см. также «Энциклопедию промышленной химии Ульмана», 5-е издание, том A12, стр. 617 и далее).

В предпочтительном варианте осуществления топливо представляет собой дизельное топливо (без каких-либо присадок) со значением удельной теплоемкости в соответствии с ASTM D2500/ASTM D97 от 0 до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, предпочтительно от 0 до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более предпочтительно от -5 до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и/или, предпочтительно, с содержанием н-парафинов 10 - 30 мас.%, более предпочтительно 15 - 25 мас.% и наиболее предпочтительно 17 - 23 мас.%.

Помимо использования в указанных средних дистиллятах ископаемого, растительного или животного происхождения, которые по существу представляют собой смеси углеводородов, водная дисперсия может также использоваться в биотопливе и смесях указанных средних дистиллятов с биотопливом, что позволяет улучшить характеристики текучести при низких температурах. Смеси такого типа доступны в продаже и, как правило, содержат небольшое количество биотоплива, обычно 1% - 30 мас.%, в частности, 3% - 10 мас.%, относительно общего количества средних дистиллятов ископаемого, растительного или животного происхождения и биотоплива.

Основу биотоплива обычно составляют эфиры жирных кислот, предпочтительно, по большей части алкиловые эфиры жирных кислот, которые получают из растительных и/или животных масел и/или жиров. Алкиловые эфиры предпочтительно означают низшие алкиловые эфиры, в частности, C₁-C₄-

алкиловые эфиры, которые можно получить путем переэтерификации глицеридов, содержащихся в растительных и/или животных маслах и/или жирах, в частности, триглицеридов, с помощью низших спиртов, например, этанола или, в частности, метанола («метилловый эфир жирной кислоты»). Типичными низшими алкиловыми эфирами, в основе которых лежат растительные и/или животные масла и/или жиры и которые применяются в качестве биотоплива или его компонентов, являются, например, ГРМ (гидрированное растительное масло), метилловый эфир подсолнечника, метилловый эфир пальмового масла («МЭПМ»), метилловый эфир соевого масла («МЭСМ») и, в частности, метилловый эфир рапсового масла («МЭРМ»).

Водную дисперсию обычно добавляют к среднестиллятному топливу в таком количестве, чтобы концентрация ингибиторов (X) парафинообразования составляла 10 - 10000 мас.ч./млн.

Применение водных дисперсий согласно настоящему изобретению позволяет улучшить ряд свойств топлива. Здесь исключительно в качестве примера стоит упомянуть о дополнительном эффекте в качестве присадки, понижающей температуру помутнения, или в качестве усилителя вместе с присадкой, улучшающей текучесть, для дальнейшего повышения предельной температуры фильтруемости.

В одном варианте осуществления топливо или жидкое топливо дополнительно содержит дополнительные присадки, выбранные из группы присадок, улучшающих текучесть в условиях низких температур, диспергаторов парафинов, присадок, улучшающих проводимость, антикоррозионных присадок, смазывающих присадок, антиоксидантов, дезактиваторов металлов, пеногасителей, деэмульгаторов, детергентов, присадок, повышающих цетановое число, растворителей или разбавителей, красителей и ароматизаторов.

В контексте настоящего изобретения под присадками, улучшающими текучесть, понимаются любые присадки, которые улучшают свойства среднестиллятных топлив в условиях низких температур. Помимо самих присадок, улучшающих текучесть в условиях низких температур («присадки для повышения текучести средних дистиллятов»), они также выступают в качестве

инициаторов кристаллизации (см. также «Энциклопедию промышленной химии Ульмана», 5-е издание, том А16, стр. 719 и далее).

В случае присутствия присадок, которые повышают текучесть в условиях низких температур, среднестиллятные топлива по изобретению содержат их, в дополнение к сополимеру по изобретению, в количестве обычно 1 - 2000 мас.ч./млн., предпочтительно 5 - 1000 мас.ч./млн., в частности, 10 - 750 мас.ч./млн. и, в частности, 50 - 500 мас. ч./млн., например, 150 - 400 мас. ч./млн. Присадки, повышающие текучесть в условиях низких температур такого типа, описаны, например, в заявке WO 2007/147753, в частности, со стр. 13, строка 1 до стр. 16, строка 32, которая включена в настоящее описание в путем отсылки.

Предпочтительными добавками, повышающими текучесть, являются сополимеры винилацетата с этиленом, как описано в WO 99/29748, или гребенчатые полимеры, как описано в WO 2004/035715, которые вместе с сополимером по изобретению, выполняющим функцию диспергатора парафина, образуют эффективную и универсальную холодную стабилизирующую систему для среднестиллятного топлива, в частности, для того топлива, которое содержит долю биодизеля.

Более предпочтительно, чтобы присадки, повышающие текучесть, представляли собой сополимеры этилена с, по меньшей мере, одним дополнительным этиленненасыщенным мономером, предпочтительно выбранным из алкенилкарбоксилатов, (мет)акриловых эфиров, диалкилмалеатов, диалкилфумаратов и олефинов.

Наиболее предпочтительно, чтобы присадки, повышающие текучесть, представляли собой тер- или кватерполимеры этилена и, по меньшей мере, одного алкенилкарбоксилата и, по меньшей мере, еще одного этиленненасыщенного мономера, предпочтительно выбранного из числа (мет)акриловых эфиров, диалкилмалеатов, диалкилфумаратов и олефинов.

Подходящими олефинами являются, например, олефины, имеющие 3 - 10 атомов углерода и 1 - 3, предпочтительно 1 или 2, в частности, одну двойную связь(и) «углерод-углерод». В последнем случае двойная связь «углерод-углерод» может быть как концевой (α -олефины), так и внутренней. Тем не менее, предпочтение отдается α -олефинам, особенно предпочтительно α -олефинам,

имеющим 3 - 6 атомов углерода, например, пропену, 1-бутену, 1-пентену и 1-гексену.

Подходящими эфирами (мет)акриловой кислоты являются, например, эфиры (мет)акриловой кислоты с C₁-C₁₀-алканолы, в частности, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, втор-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, пентанол, гексанол, гептанол, октанол, 2-этилгексанол, нонанол и деканол.

Подходящими алкенилкарбоксилатами являются, например, виниловые и пропениловые эфиры карбоновых кислот, имеющие 2 - 20 атомов углерода, в которых гидрокарбильный радикал может быть линейным или разветвленным. Среди них предпочтение отдается виниловым эфирам. Среди карбоновых кислот, имеющих разветвленный гидрокарбильный радикал, предпочтение отдается тем, у которых разветвление находится в α-положении карбоксильной группы, при этом α-атом углерода более предпочтительно является третичным, что означает, что карбоновая кислота представляет собой соединение, именуемое неокрбоновой кислотой. Тем не менее, гидрокарбильный радикал карбоновой кислоты предпочтительно является линейным.

Примерами подходящих алкенилкарбоксилатов являются винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винил-2-этилгексаноат, винилнеопентаноат, винилгексаноат, винилнеонаноат, винилнеодеканоат и соответствующие пропениловые эфиры, при этом предпочтение отдается виниловым эфирам. Особенно предпочтительным алкенилкарбоксилатом является винилацетат; типичными сополимерами, получаемыми в результате этого, являются сополимеры винилацетата с этиленом («ЭВА»), которые применяются в промышленных масштабах, а также дизельное топливо. Более предпочтительно этиленненасыщенный мономер выбирают из числа алкенилкарбоксилатов.

К примерам диалкилмалеатов и диалкилфумаратов относятся метиловый, этиловый, н-пропиловый, изопропиловый, н-бутиловый, втор-бутиловый, изобутиловый, н-пентиловый, н-гексиловый, 2-этилгексиловый и 2-пропилгептиловый эфиры малеиновой кислоты или фумаровой кислоты, при этом это смешанные или предпочтительно идентичные сложные эфиры, т.е. в случае алкильных радикалов аналогичные соединения.

Также подходящими являются сополимеры, содержащие два или более различных алкенилкарбоксилатов в сополимеризованной форме, отличающихся алкенильной функцией и/или группой карбоновой кислоты. Точно также пригодными являются сополимеры, которые наряду с алкенилкарбоксилатом(ами) содержат, по меньшей мере, один олефин и/или, по меньшей мере, один сложный эфир (мет)акриловой кислоты в сополимеризованной форме.

Этиленненасыщенный мономер сополимеризуется внутри сополимера в количестве предпочтительно 1 - 50 мол.%, в частности, 10 - 50 мол.% и, в частности, 5 - 20 мол.%, относительно общего количества сополимера.

Сополимеры предпочтительно имеют среднечисленную молекулярную массу M_n 1000 - 20000, более предпочтительно 1000 - 10000 и особенно предпочтительно 1000 - 6000.

Помимо использования упомянутого топлива из средних дистиллятов ископаемого, растительного или животного происхождения, которые, по существу, представляют собой смеси углеводородов, водные дисперсии также могут применяться в биотопливе и смесях упомянутых средних дистиллятов с биотопливными маслами, что позволяет улучшить характеристики текучести в условиях низких температур. Смеси такого типа доступны в продаже и, как правило, содержат небольшое количество биотоплива, обычно 1% - 30 мас.%, в частности, 3% - 10 мас.%, относительно общего количества средних дистиллятов ископаемого, растительного или животного происхождения и биотоплива.

Основу биотоплива обычно составляют эфиры жирных кислот, предпочтительно, по большей части алкиловые эфиры жирных кислот, которые получают из растительных и/или животных масел и/или жиров. Алкиловые эфиры предпочтительно означают низшие алкиловые эфиры, в частности, C₁-C₄-алкиловые эфиры, которые можно получить путем переэтерификации глицеридов, содержащихся в растительных и/или животных маслах и/или жирах, в частности, триглицеридов, с помощью низших спиртов, например, этанола или, в частности, метанола («метилловый эфир жирной кислоты»). Типичными низшими алкиловыми эфирами, в основе которых лежат растительные и/или животные масла и/или жиры и которые применяются в качестве биотоплива или его компонентов, являются, например, ГРМ (гидрированное растительное масло), метилловый эфир

подсолнечника, метиловый эфир пальмового масла («МЭПМ»), метиловый эфир соевого масла («МЭСМ») и, в частности, метиловый эфир рапсового масла («МЭРМ»).

В одном варианте осуществления водные дисперсии по настоящему изобретению используют для уменьшения кристаллизации кристаллов парафина в топливе или мазуте, предпочтительно в мазуте, путем добавления к топливу, по меньшей мере, водной дисперсии, как указано выше. Типовое количество добавляемых ингибиторов (X) парафинообразования указано выше.

В другом варианте водные дисперсии используют для повышения текучести топлива или мазута в условиях низких температур, предпочтительно мазута, и/или для улучшения фильтруемости топлива или мазута, предпочтительно мазута, путем добавления к жидкому топливу, по меньшей мере, указанной выше водной дисперсии. Типовое количество добавляемых ингибиторов (X) парафинообразования уже указывалось выше.

Преимущества изобретения

Преимущество такой дисперсии состоит в том, что ее EHS-профиль намного лучше, что облегчает погрузочно-разгрузочные операции и хранение. Кроме того, это позволяет дозировать активную добавку в более высокой концентрации при более низкой вязкости, чем растворы на основе чистых органических растворителей, в частности, при низких температурах.

В качестве дополнительной иллюстрации изобретения приводятся следующие примеры:

Методы испытаний

Объемный гранулометрический состав

Объемный гранулометрический состав определяли для эмульсии после гомогенизации или обработки ультразвуком и для конечного продукта.

Указанные по тексту настоящей заявки размеры/диаметры частиц или радиусы частиц для полимерных частиц представляют собой диаметры частиц и определялись с помощью фотонной корреляционной спектроскопии (PCS), также известной как квазиупругое светорассеяние (QELS) или динамическое светорассеяние.

В настоящем изобретении размер частиц определяли с использованием прибора для измерения размера частиц NANO-Flex от Microtrac (Microtrac Retsch GmbH, Хаан, Германия) с использованием лазерного света с длиной волны 780 нм (3 мВт) под углом рассеяния 180°. Измерения проводили с образцами, поставляемыми без гарантии качества, разбавленными до необходимой концентрации, и с использованием оборудования с деминерализованной водой комнатной температуры. Измеримая концентрация для оборудования обычно достигается в случаях, когда около 3 капель образца диспергировали в 10 мл деминерализованной воды. Приведенные значения представляют собой значения D50 в нм (50% частиц \leq значения D50) всего объема частиц на основе их объемного гранулометрического состава.

Динамическая вязкость

Динамическую вязкость дисперсии определяли с помощью вискозиметра Брукфилда (модель DV-E). Образец объемом 150 мл доводили до нужной температуры (20 или 23 °C) с помощью термостатной бани. Измерительный шпиндель типа LV, который относится к измеряемому диапазону, подсоединяли к вискозиметру Brookfield и медленно погружали в образец до тех пор, пока отметка на шпинделе не оказалась на том же уровне, что и поверхность измеряемой жидкости. Скорость измерения устанавливали в диапазоне 50 - 100 об/мин. Измерение начиналось, а отображаемое на дисплее значение записывалось.

Определение молекулярной массы

ГПХ измеряли при помощи прибора Agilent 1260 Infinity по полистирольным стандартам в растворах ТГФ с концентрацией 5 мг/мл на 2 последовательных колонках Agilent PolyPore 300 мм x 7,5 мм при 40 °C и потоке 1 мл/мин. Обнаружение сигналов осуществляли по показателю преломления, а данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC версии 1.2.

Синтез водных дисперсий

Исходные материалы

Компонент	Химическая характеристика
Бегенилакрилат	Смесь линейных алкилакрилатов C18, C20, C22

	(C16 0-5% C18 40-55%, C20 0-15%, C22 35-45мас.%)
Стеарилакрилат	Смесь линейных алкилакрилатов C16, C18 (C14 0-3%, C16 47-52%, C18 42-48мас.%)
EVA-1	сополимер 67 мас.% этилена и 33 мас.% этиленацетата, индекс плавления (190 °С, 2,16 кг) 21 г/10 мин.
EVA-2	сополимер 70 мас.% этилена и 30 мас.% этиленацетата, вязкость расплава при 120°С = 70 мПа*с
Solvesso [®] 150 ND	Смесь высококипящих ароматических углеводородов, интервал перегонки 183–194 °С, температура вспышки 64 °С
Shellsol [®] D70	Смесь высококипящих алифатических углеводородов (преимущественно парафинjd C ₁₁₋₁₄), начальная температура кипения 203°С, температура высыхания 237°С, температура вспышки 78°С
Brüggolite [®] FF6M	Коммерческий восстановитель (производное соединение сульфиновой кислоты)
Анионное ПАВ 1	Водный раствор, содержащий 31 мас.% $n\text{-C}_{12/14}\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{SO}_3\text{Na}$ $n\text{-C}_{12/14}$ представляют собой линейные алкильные группы, в состав которых входит 12 и 14 атомов углерода
Неионогенное ПАВ 1	$n\text{-C}_{16/18}\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{H}$ $n\text{-C}_{16/18}$ представляют собой линейные алкильные группы, в состав которых входит 18 и 18 атомов углерода
Неионогенное ПАВ 2	$i\text{-C}_{13}\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$ $i\text{-C}_{13}$ представляет собой разветвленную алкильную группу C ₁₃ оксо-спирта
Неионогенное ПАВ 3	$n\text{-C}_{16/18}\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{50}\text{H}$
трет- додецилмеркаптан	агент передачи цепи
трет- бутилгидропероксид	радикальный инициатор
1,2 пропандиол	водорастворимый органический растворитель
Моноэтиленгликоль	водорастворимый органический растворитель
КОН	нейтрализующая добавка

Способ А:

Дисперсия предварительно приготовленной присадки, снижающей температуру застывания, в водной фазе

Пример 1:

Водная дисперсия этерифицированного сополимера ангидрида малеиновой кислоты и C_{20/24} олефинов (ингибитор парафинообразования типа (X1)) в Solvesso[®] 150 ND (полимерный растворитель 75/25 мас.), стабилизированный 4 мас.% анионного ПАВ (25 мас.% полимера в дисперсии)

(Проценты относятся к совокупности всех компонентов)

Синтез компонента-ингибитора парафинообразования

На этапе 1, 271 г ангидрида малеиновой кислоты и 829 г коммерчески доступной смеси C₂₀-C₂₄ α-олефинов радикально полимеризуют при температуре около 140°C путем добавления 11,2 г ди-трет-бутилпероксида в течение 5 часов, в результате чего получают сополимер ангидрида малеиновой кислоты и C_{20/24} α-олефины.

На этапе 2 к форполимеру, полученному на 1-м этапе, добавляют 775,5 г Solvesso[®] 150 ND и 1347,3 г бегеньякрилата при температуре 145 °С, при этом смесь перемешивают в течение примерно 8 часов. Спирты реагируют с группами ангидрида малеиновой кислоты при раскрытии кольца, образуя эфирные группы малеиновой кислоты.

Продукт содержит 75 мас.% сополимера сложного эфира малеиновой кислоты и олефина (M_в ~ 18 000 г/моль), а остальное – Solvesso[®] ND 150. Температура плавления смеси составляет около 40 °С.

Приготовление водной дисперсии

Для приготовления стабильной эмульсии типа «масло в воде» 249,6 г расплавленного компонента-ингибитора парафинообразования помещали в реактор, предварительно нагретый до 65°C. При перемешивании медленно добавляли 32,2 г водного раствора анионного поверхностно-активного вещества 1 (31 мас.%), затем 129 г воды и 92 г 1,2-пропандиола. После перемешивания в течение 15 мин медленно добавляли предварительно нагретый (60°C) раствор 3,2 г твердого КОН в 130 г воды и 104 г 1,2-пропандиола и перемешивали еще 15 мин.

После этого теплую предварительную эмульсию выливали в капельную воронку гомогенизатора Gaulin (APV 1000 SPX Flow) и при перемешивании в воронке обрабатывали однократно непосредственно при значении давления клапана 500 бар и температуре 60 °С, в результате чего получали стабильную эмульсию с размером капель D_{50} 246 нм, которые собирали из гомогенизатора через выходную трубку в транспортную колбу.

Теплую эмульсию сразу подавали обратно в реактор и охлаждали до комнатной температуры при перемешивании в течение одного часа.

После этого ее фильтровали в контейнер через 125 мкм фильтр. Коагулят обнаружен не был. Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной слегка вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии D_{50} был мономодальным при 269 нм, а рН составлял 6,9. Динамическая вязкость водной дисперсии составляла 40 мПа*с (при 23°С).

Полученная дисперсия содержит (показатели относятся к совокупности всех компонентов водной дисперсии):

Компонент-ингибитор парафинообразования (полимер + орг. растворитель)	33,7 мас.%
полимер (75 мас.% компонента-ингибитора парафинообразования)	25,3 мас.%
Анионное поверхностно-активное вещество	1,3 мас.%
Вода	38,0 мас.%
Пропандиол	26,5 мас.%
КОН	0,4 мас.%

Количество анионного поверхностно-активного вещества по отношению к компоненту-ингибитору парафинообразования (содержащему полимер и органический растворитель (см. выше)) составило 4 мас.%. Соотношение вода/пропандиол (мас./мас.) составило 59: 41.

Пример 2:

Водная дисперсия этерифицированного сополимера ангидрида малеиновой кислоты и $C_{20/24}$ олефинов (ингибитор парафинообразования типа (X1) в Solvesso®

150 ND (полимерный растворитель 75/25 мас.), стабилизированный 4 мас.% анионного ПАВ (35 мас.% полимера в дисперсии)

(Проценты относятся к совокупности всех компонентов)

Синтез компонента-ингибитора парафинообразования

Синтез выполняли, как указано в Примере 1.

Приготовление водной дисперсии

Для приготовления стабильной эмульсии типа «масло в воде» 328 г расплавленного компонента-ингибитора парафинообразования 1 помещали в предварительно нагретый реактор до 65°C. При перемешивании медленно добавляли 42,3 г водного раствора анионного ПАВ 1 (31 мас.%), затем 134 г воды и 110 г 1,2-пропандиола. После перемешивания в течение 15 мин медленно добавляли предварительно нагретый (60°C) раствор 4,19 г твердого КОН в 41,9 г воды и 41,9 г 1,2-пропандиола, после чего перемешивали еще 15 мин.

После этого теплую предварительную эмульсию выливали в капельную воронку гомогенизатора Gaulin (APV 1000 SPX Flow) и при перемешивании в воронке обрабатывали однократно непосредственно при значении давления клапана 500 бар и температуре 60 °C, в результате чего получали стабильную эмульсию с размером капель D₅₀ 280 нм, которые собирали из гомогенизатора через выходную трубку в транспортную колбу.

После этого ее фильтровали в контейнер через 125 мкм фильтр. Коагулят обнаружен не был. Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной слегка вязкой жидкости.

Теплую эмульсию сразу подавали обратно в реактор и охлаждали до комнатной температуры при перемешивании в течение одного часа.

Полученный размер частиц дисперсии D₅₀ был мономодальным при 278 нм, а рН составлял 7,0. Динамическая вязкость водной дисперсии составляла 100 мПа*с (при 23°C).

Полученная дисперсия содержит (показатели относятся к совокупности всех компонентов водной дисперсии):

Компонент-ингибитор парафинообразования (полимер + орг. растворитель)	46,7 мас.%
--	------------

полимер (75 мас.% компонента-ингибитора парафинообразования)	35 мас.%
Анионное поверхностно-активное вещество	1,9 мас.%
Вода	29,2 мас.%
Пропандиол	21,6 мас.%
КОН	0,6 мас.%

Количество анионного поверхностно-активного вещества по отношению к компоненту-ингибитору парафинообразования (содержащему полимер и органический растворитель (см. выше)) составило 4,0 мас.%. Соотношение вода/пропандиол (мас./мас.) составило 57: 43.

Пример 3

Водная дисперсия этерифицированного сополимера ангидрида малеиновой кислоты и C_{20/24} олефинов (ингибитор парафинообразования типа (X1) в Solvesso[®] 150 ND (полимерный растворитель 60/40 по мас.), стабилизированный 4 мас.% анионного ПАВ (25 мас.% полимера в дисперсии)

Синтез компонента-ингибитора парафинообразования

Синтез выполняли, как указано в Примере 1.

Приготовление водной дисперсии

На первом этапе 62,4 г расплавленного компонента-ингибитора парафинообразования помещали в предварительно нагретый реактор до 70°C и 15,6 г Solvesso[®] 150 ND, тем самым получая более разбавленный компонент-ингибитор парафинообразования, который содержит 60 мас.% полимера и 40 мас.% Solvesso[®] 150 ND.

При перемешивании медленно добавляли 10,1 г водного раствора анионного ПАВ 1 (31 мас.%), затем 27,1 г воды и 22,6 г 1,2-пропандиола. После перемешивания в течение 15 мин медленно добавляли предварительно нагретый (60°C) раствор 0,8 г твердого КОН в 26,8 г воды и 19,6 г 1,2-пропандиола и перемешивали еще 15 мин.

После этого теплую предварительную эмульсию выливали в лабораторный стакан емкостью 200 мл, вставляли палочку-мешалку и обеспечивали температуру 60 °C для обработки ультразвуком с использованием ультразвукового генератора

Хильшера UP400S (400 Вт, 24 кГц) с Sonotrode H14 с максимальной амплитудой 125 нм. Кончик ультразвукового зонда погружали в жидкость на глубину 2 см и включали двигатель магнитной мешалки, что обеспечивало эффективность гомогенизации. Предварительную эмульсию обрабатывали при мощности 50% в течение 20 минут, в результате чего получали стабильную эмульсию. По истечении указанного времени мешалку останавливали, теплую эмульсию помещали обратно в реактор и охлаждали до комнатной температуры, перемешивая ее в течение одного часа. После этого ее фильтровали в контейнер через 125 мкм фильтр. Коагулят обнаружен не был. Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной слегка вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии D_{50} был мономодальным при 160 нм.

Полученная дисперсия содержит (показатели относятся к совокупности всех компонентов водной дисперсии):

Компонент-ингибитор парафинообразования (полимер + орг. растворитель)	42,2 мас.%
полимер (60 мас.% компонента-ингибитора парафинообразования)	25,3 мас.%
Анионное поверхностно-активное вещество	1,7 мас.%
Вода	32,9 мас.%
Пропандиол	22,8 мас.-%
КОН	0,4 мас.%

Количество анионного поверхностно-активного вещества по отношению к компоненту-ингибитору парафинообразования (содержащему полимер и органический растворитель (см. выше)) составило 4 мас.%. Соотношение вода/пропандиол (мас./мас.) составило 59: 41.

Пример 4:

Водная дисперсия сверхразветвленного полиэфира, модифицированного концевыми группами бегениловой кислоты (тип ингибитора (X6) парафинообразования) в Solvesso® 150 ND (полимер/растворитель 50/50 по мас.), стабилизированный 4 мас.% анионного ПАВ (23 мас.% полимера в составе дисперсии).

Синтез компонента-ингибитора парафинообразования

1-ый этап

На первом этапе получают сверхразветвленный полиэфир. Реактор продувают азотом.

Диметилпропионовую кислоту (ДМПК, 375,48 г, 2,80 моль) и триметилпропан (ТМП, 1,88 г, 0,014 моль), оба в твердой форме, сначала подают в реактор. 74,72 г (0,01868 моль) полипропиленгликоля, имеющего среднюю молекулярную массу $M_n \sim 4000$ г/моль и 1,44 г метансульфоновой кислоты предварительно смешивают в отдельном сосуде и подают в реактор. После этого реактор нагревают до температуры 160°C с перемешиванием. После того, как температура достигнет 130 °С, давление опускается до 250 - 500 мбар. Реакцию контролируют по кислотному числу. Реактор поддерживают при температуре 160°C до тех пор, пока кислотное число не станет 22 мг КОН/г.

2-ой этап

На 2-ом этапе концевые ОН-группы сверхразветвленного полиэфира этерифицируют бегениловой кислотой (техническая смесь, содержащая в качестве основных компонентов 85 - 90 мас.% бегениловой кислоты (линейная C₂₂-карбоновая кислота), ~ 10 мас.% C₂₀-карбоновой кислоты и ~ 5 мас.% C₁₈-карбоновой кислоты).

Температуру в реакторе поддерживают на уровне 160°C, а 807,36 г (2,40 моль) бегениловой кислоты в твердом виде добавляют порциями. Реакцию контролируют по кислотному числу. Примерно через 6 часов получают кислотное число 15 мг КОН/г и реакцию завершают.

Наконец, полимер при температуре 160 °С выливают в такое же количество Solvesso® 150 ND при перемешивании для получения компонента-ингибитора парафинообразования, содержащего 50 мас.% ингибитора парафинообразования X5 и 50 мас.% Solvesso® 150 ND с температурой плавления 37°C. M_w конечного полимера: ~ 16000 г/моль.

Приготовление водной дисперсии

Для приготовления стабильной эмульсии типа «масло в воде» 90,0 г расплавленного компонента-ингибитора парафинообразования, приготовленного в соответствии с указанным выше порядком, помещали в предварительно нагретый реактор при температуре 65°C. В процессе перемешивания медленно добавляли

11,25 г водного раствора анионного ПАВ 1 (31 мас.%), после этого 48,1 г воды и 43,8 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут при температуре 60°C теплую предварительную эмульсию выливали в химический стакан емкостью 250 мл, вставляли палочку-мешалку и выдерживали при 60°C для обработки ультразвуком с использованием ультразвукового генератора Hielscher UP400S (400 Вт, 24 кГц) с Sonotrode H14 с макс. амплитудой 125 мкм. Кончик ультразвукового зонда погружали в жидкость на глубину 2 см и включали двигатель магнитной мешалки, что обеспечивало эффективность гомогенизации. Предварительную эмульсию обрабатывали при мощности 50% в течение 10 минут, в результате чего получали стабильную эмульсию, которую охлаждали до комнатной температуры с перемешиванием в течение одного часа. После этого ее фильтровали в контейнер через 125 мкм фильтр. Коагулят обнаружен не был. Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии D_{50} был мономодальным при 154 нм.

Полученная дисперсия содержит (показатели относятся к совокупности всех компонентов водной дисперсии):

Компонент-ингибитор парафинообразования (полимер + орг. растворитель)	46,6 мас.%
полимер (50 мас.% компонента-ингибитора парафинообразования)	23,3 мас.%
Анионное поверхностно-активное вещество	1,8 мас.%
Вода	28,9 мас.%
этиленгликоль	22,7 мас.%

Пример 5:

Водная дисперсия привитого полимера ЭВА (ингибитор парафинообразования типа (X3) в Solvesso[®] 150 ND и Shellsol[®] D70 (полимер/растворитель 1/растворитель 2 = 50/25/25 мас./мас./мас.), стабилизированный 4 мас.% анионного поверхностно-активного вещества (23 мас.% полимера в составе дисперсии)

Синтез компонента-ингибитора парафинообразования

Сополимер винилацетата с этиленом (Escorene[®] Ultra UL 02133EN2) (60,45 г) растворяли в высококипящем растворителе алифатического углерода (Shellsol[®] D70) (144,3) и стеарилакрилата (246,48 г) при нагревании до температуры 95°C в течение примерно 30 - 60 мин. После полного растворения сополимера винилацетата с этиленом раствор охлаждали до 75°C и добавляли трет-додецилмеркаптан (1,3656 г) для получения раствора около 70 мас.%. После удаления O₂ путем барботирования раствора мономера N₂ (30 мин) 9 мас.% раствор трет-бутилгидропероксида в органическом растворителе (7,633 г) поэтапно вводили в реакционный раствор в течение 5 ч. После добавления инициатора реактор нагревают до 90°C и добавляют дополнительное количество 9 мас.% раствора трет-бутилгидропероксида в органическом растворителе (3,816 г), который подают в реакционный сосуд в течение 1 часа, где перемешивают еще 1,5 часа при 90°C. После периода постполимеризации в реакционный сосуд добавляли высококипящий ароматический углеводород (Solvesso[®] 150 ND) (154,66 г) и МЕНQ (0,062 г, 100 ч./млн.), перемешивали в течение 30 минут при 90°C, после чего окончательно продукт охлаждали до комнатной температуры с постоянным перемешиванием. Конечный продукт содержит около 50 мас.% ингибитора парафинообразования (ЭВА с полистеариларлатом, который, по меньшей мере, частично привит к ЭВА) в Shellsol D70 (около 25 мас.%) и Solvesso 150 ND (около 25 мас.%).

Приготовление водной дисперсии

Для приготовления стабильной эмульсии типа «масло в воде» 90,0 г расплавленного компонента-ингибитора парафинообразования, как указано выше, помещали в предварительно нагретый реактор при температуре 60°C. В процессе перемешивания медленно добавляли 11,25 г водного раствора анионного ПАВ 1 (31 мас.%), затем 48,1 г воды и 43,8 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут при температуре 55°C теплую предварительную эмульсию выливали в химический стакан емкостью 250 мл, вставляли палочку-мешалку и выдерживали при температуре 55°C для обработки ультразвуком с использованием ультразвукового генератора Hielscher UP400S (400 Вт, 24 кГц) с Sonotrode H14 с макс. амплитудой 125 мкм. Кончик ультразвукового зонда погружали в жидкость на глубину 2 см и включали двигатель магнитной

мешалки, что обеспечивало эффективность гомогенизации. Предварительную эмульсию обрабатывали при мощности 50% в течение 10 минут, в результате чего получали стабильную эмульсию, которую охлаждали до комнатной температуры при перемешивании в течение одного часа и впоследствии пропускали через 125 мкм фильтр и подавали в контейнер. Коагулят обнаружен не был. Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной слегка вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии D_{50} был мономодальным при 331 нм.

Полученная дисперсия содержит (показатели относятся к совокупности всех компонентов водной дисперсии):

Компонент-ингибитор парафинообразования (полимер + орг. растворители)	46,6 мас.%
полимер (50 мас.% компонента-ингибитора парафинообразования)	23,3 мас.%
Анионное поверхностно-активное вещество	1,8 мас.%
Вода	28,9 мас.%
Пропандиол	22,7 мас.%

Пример 6

Водная дисперсия сополимера этилена и этиленацетата EVA-2 (ингибитор парафинообразования типа X3) в Solvesso® 150 ND (полимер/растворитель 70/30 по мас.), стабилизированный 4 мас.% анионного ПАВ (30 мас.% полимера в составе дисперсии)

(Проценты относятся к совокупности всех компонентов)

Синтез компонента-ингибитора парафинообразования

Сополимер винилацетата с этиленом с содержанием винилацетата 30 мас.% и вязкостью расплава при 120°C = около 70 мПа*с готовили в соответствии с примерами, приведенными на странице 7 заявки WO 99/29748 A1.

Приготовление водной дисперсии

Для приготовления стабильной эмульсии типа «масло в воде» 40 г расплавленного компонента-ингибитора парафинообразования EVA-2 (X3) помещали в предварительно нагретый реактор до 65°C и смешивали с 17,10 г Solvesso 150 ND. В процессе перемешивания медленно добавляли 7,5 г водного раствора анионного поверхностно-активного вещества 1 (31 мас.%), а затем 35,5 г

воды и 33,0 г этиленгликоля. Указанную предварительную эмульсию перемешивали еще 15 минут при температуре 60°C.

Предварительную эмульсию выливали в лабораторный стакан емкостью 250 мл, вставляли палочку-мешалку и выдерживали при температуре 60 °С для обработки ультразвуком с использованием ультразвукового генератора Hielscher UP400S (400 Вт, 24 кГц) с Sonotrode H14 с макс. амплитудой 125 мкм. Кончик ультразвукового зонда погружали в жидкость на глубину 2 см и включали двигатель магнитной мешалки, что обеспечивало эффективность гомогенизации. Предварительную эмульсию обрабатывали при мощности 50% в течение 10 минут, в результате чего получали стабильную эмульсию, которую охлаждали до комнатной температуры с перемешиванием в течение одного часа. После этого ее фильтровали в контейнер через 125 мкм фильтр. Коагулят обнаружен не был. Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии D_{50} был мономодальным при 335 нм с содержанием твердого вещества на уровне 38,2%.

Полученная дисперсия содержит (показатели относятся к совокупности всех компонентов водной дисперсии):

Компонент-ингибитор парафинообразования (полимер + орг. растворитель)	42,8 мас.%
полимер (70 мас.% компонента-ингибитора парафинообразования)	30 мас.%
Анионное поверхностно-активное вещество	1,75 мас.%
Вода	30,6 мас.%
Этиленгликоль	24,85 мас.%

Количество анионного поверхностно-активного вещества по отношению к компоненту-ингибитору парафинообразования (содержащему полимер и органический растворитель (см. выше)) составило 4,1 мас.%. Соотношение вода/этандиол (мас./мас.) составило 55: 45.

Сравнительный пример С1

Водная дисперсия этерифицированного сополимера ангидрида малеиновой кислоты и $C_{20/24}$ олефины (ингибитор парафинообразования типа (X1) в Solvesso®

150 ND (полимер/растворитель 75/25 мас./мас.), стабилизированный 4 мас.% неионогенных эмульгаторов (25 мас.% полимера)

Сравнительный пример С1 выполняли в том же порядке, что и Пример 1, за исключением того, что анионогенное ПАВ 1 было заменено смесью трех неионогенных ПАВ – неионогенного ПАВ 1 (1,67 мас.%), неионогенного ПАВ 2 (1,67 мас.%) и неионогенного ПАВ 3 (0,67 мас.%). Использовали смесь трех неионогенных поверхностно-активных веществ, предусмотренную заявкой WO 2018/104071 A1. Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной слегка вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии D_{50} был мономодальным 632 нм.

Пример С2:

Водная дисперсия этерифицированного сополимера ангидрида малеиновой кислоты и $C_{20/24}$ олефины (ингибитор парафинообразования типа (X1) в Solvesso[®] 150 ND (полимер/растворитель 75/25 мас./мас.), стабилизированный 7,5 мас.% неионогенных эмульгаторов (25 мас.% полимера)

Сравнительный пример С2 выполняли в том же порядке, что и Пример 1, за исключением того, что количество анионного поверхностно-активного вещества 1 было увеличено до 7,5 мас.%.

Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной слегка вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии D_{50} был мономодальным 265 нм.

Способ В:

Дисперсия исходных материалов в водной фазе с последующей полимеризацией

Пример 7

Водная дисперсия графт-полимера сополимера этилена с винилацетатом и стеарилакрилатом (ингибитором (X3) парафинообразования) в Shellsol[®] D70 (полимер/растворитель 64/36 мас.%), стабилизированный 6,5 мас.% анионного ПАВ 1 (полимер 27 мас.%)

В реакторе 15,0 г сополимера винилацетата с этиленом ЭВА-1 и 60,0 г стеарилакрилата растворяли в 41,5 г Shellsol[®] D70 при температуре 95°C в течение

одного часа в атмосфере бедного воздуха (5% O₂), чтобы получить прозрачный раствор.

Для приготовления стабильной эмульсии типа «масло в воде» вышеуказанный раствор охлаждали до температуры 75°C и добавляли 0,57 г трет-додецилмеркаптана и предварительно нагретого (50°C) раствора 24,6 г водного раствора анионного поверхностно-активного вещества 1 (39 мас.%) и добавляли 51,6 г 1,2-пропандиола и 48,1 г воды. Полученную предварительную эмульсию обрабатывали в ультразвуковом оборудовании при мощности 50%, как описано в Примере 3, в течение 10 минут в процессе перемешивания, постоянно поддерживая температуру более 70°C. В результате получили стабильную эмульсию с крупностью капель D50 272 нм.

Эмульсию перенесли в реактор, оборудованный верхнеприводной мешалкой, отверстием для подачи азота, термометром, нагревательным кожухом и шприцевым насосом. Эмульсию доводили до температуры 60°C и инертировали в атмосфере азота. В реактор добавляли 22,2 г трет-бутилгидропероксида (10% раствор в воде). Затем 12,0 г восстановителя на основе сульфитовой кислоты (Brüggolit® FF6M) (30%-ный водный раствор) добавляли в течение 2,5 часов к реакционной смеси с помощью шприцевого насоса при температуре 60°C.

После добавления реакционную смесь непрерывно перемешивали механической мешалкой и выдерживали при 60°C в течение одного часа, затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через фильтр 125 мкм. Коагулят обнаружен не был. Конечную дисперсию получили в виде белой непрозрачной слегка вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии D50 был мономодальным 215 нм, а M_w составила 9040 г/моль (полидисперсность M_w/M_n 4,6). Температура плавления компонента-ингибитора парафинообразования ~ 8 °C

Компонент-ингибитор парафинообразования (полимер + орг. растворитель)	42,3 мас.%
Полимер (64,3% компонента-ингибитора парафинообразования)	27,2 мас.%
Анионное поверхностно-активное вещество	2,8 мас.%
Вода	33,2 мас.%
Пропандиол	18,7 мас.%
Система инициатора	3,0 мас.%

Количество анионного поверхностно-активного вещества, относящегося к депрессантной присадке 2 (в состав которой входит полимер и органический растворитель (см. выше)) составило 6,5 мас.%. Соотношение вода/пропандиол (мас./мас.) составило 59: 41.

Тестирование способов применения

Стабильность водных дисперсий

Стабильность дисперсий тестировали при трех различных температурах: - 20°C, комнатной температуре (от 21 до 23°C) и 50°C.

Для определения стабильности по 20 мл каждой дисперсии хранили в стеклянных флаконах при трех разных температурах в течение, по меньшей мере, 4 недель. После хранения дисперсии проверяли визуально. Проверяли, обнаруживают ли они расслоение или образование пенки/осадка. Для количественной оценки стабильности дисперсии были выработаны следующие критерии:

1	Дисперсия стабильная и однородная. Образования пенки/осадка или разделения не наблюдается. Дисперсия также является жидкой. Отсутствие затвердевания и гелеобразования.
2	Дисперсия стабильная с образованием полосок. Образования пенки/осадка или разделения не наблюдается. Дисперсия также жидкая, возможно более вязкая. Отсутствие затвердевания и гелеобразования.
3	Дисперсия демонстрирует разделение. Может наблюдаться образование пенки/осадка. Некоторые дисперсии больше не обладают текучестью. Видны некоторые твердые частицы.
4	Дисперсия полностью затвердела
5	Дисперсия необратимо коагулирована

Результаты обобщенно представлены ниже в Таблице 1:

Пример	<u>Хранение</u> <u>/недели</u>	Стабильность при -20 °С	Стабильность при КТ	Стабильность при 50 °С
С1	4 нед.	1	3	3
С2	4 нед.	1	3	1
1	4 нед.	1	1	1
2	4 нед.	1	1	1
3	4 нед.	1	1	1
7	4 нед.	1	1	1

Таблица 1: Результаты испытаний стабильности

Комментарии:

При том, что Примеры 1 - 3 и 7 не демонстрируют изменений ни при одной из температур в течение, по меньшей мере, 4 недель, сравнительные примеры С1 и С2 демонстрируют разделение фаз, по меньшей мере, при одном значении температуры. Разделение фаз может привести к закупориванию линий и не позволяет обеспечить однородное дозирование, даже если продукт все еще можно перекачивать. Поскольку активный ингредиент представлен в масляной фазе, дозирование водной фазы не приведет к снижению температуры застыванию или уменьшению кристаллизации парафина, тогда как дозирование масляной фазы приведет к добавлению присадки в большем, чем необходимо, объеме, что при необходимости может иметь даже негативные последствия.

Тестирование температуры застывания

Температура застывания и точка отсутствия текучести определялись с помощью прибора для измерения температуры застывания 45150 от компании PSL (Остероде-ам-Харц, Германия). Температуру застывания измеряют в соответствии со стандартом ASTM D5985.

2-литровый алюминиевый баллон с сырой нефтью нагревали до температуры 80°C в течение 30 минут. В процессе нагрева баллон несколько раз встряхивали для гомогенизации нефти. После этого 50 мл нефти переливали в пластиковую бутылку емкостью 100 мл. Бутылку повторно нагревали до 80°C в течение 15 минут. После этого к сырой нефти добавляли дисперсию, содержащую 500 ч./млн. активной депрессантной присадки. После этого нефть с дисперсией встряхивали. Наконец, образец повторно нагревали до температуры 80°C в течение 15 мин. Затем примерно 30 мл образца переносили в чашку тестера температуры

застывания таким образом, чтобы была заполнена до калибровочной линии. Чашку вставляли в тестер температуры застывания, головку датчика помещали в образец и начинали измерение. Перед началом измерения температуры застывания образец сначала нагревали до 70 °С.

Было выполнено несколько испытаний с различными нефтями, происхождение и характеристики которых описаны в Таблице 2, типами ингибитора парафинообразования (депрессантной присадки; ДП) и типами раствора, используемого в качестве ингибитора парафинообразования. Результаты обобщенно представлены в Таблице 3.

Тип нефти	Плотность по АНИ	Температура застывания (°С)	Температура начала кристаллизации парафина (°С) по ДСК
1	32,21	21	45,47
2	36,75	24	50,97
3	36,8	24	51,55
4	44	< -30	33,5
5	36,56	-30	24,87
6	25,38	27	43,43
7	45,93	-24	25,41
8	37,31	9	35,46
9	35,24	12	21,18

Таблица 2: Описание нефти, использованной для тестирования способов применения

№ п/п	Тип нефти	Тип ингибитора парафинообразования (ДП)***	Дозировка, активная ДП (ч./млн.)	Анионное ПАВ	<u>Активное количество активного ПАВ (мас. %*)</u>	Тип раствора ДП	Размер частиц D ₅₀ (нм)	Температура застывания (°С)	Температура застывания (°С)
1	1	-	-	-	-	-	-	21	18
2	1	X1	500	-	-	Раствор на основе орг. раствор.	-	15	13,6
3	1	X1 ^a	500	Анионное ПАВ 1	4	Водная дисперсия	205	18	15,7
4	2	-	-	-	-	-	-	24	23
5	2	X3	500	-	-	Раствор на основе орг. раствор.	-	18	15,8
7	2	X3 ^b	500	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	312	18	16,1
9	2	X3 ^b	500	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	309	18	15,3
10	2	X3	500	-	-	Раствор на основе орг. раствор.	-	9	8,4
11	2	X3 ^a	500	Анионное ПАВ 1	4	Водная дисперсия	н.о.**	15	12,1
12	3	-	-	-	-	-	-	24	22,7
13	3	X6	500	-	-	Раствор на основе орг. раствор.	-	15	13,6
14	3	X6 ^a	500	Анионное ПАВ 1	4	Водная дисперсия	181	15	14,2
15	3	X2 ^b	500	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	18	16,9

*Относится к количеству компонента-ингибитора парафинообразования (ингибитор парафинообразования +, при необходимости, углеводород или смесь углеводородов с температурой кипения 100 °С или выше)

**н.о. = не определялось

***ДП, описанные в одной и той же X-категории, были изготовлены для целей тестирования с использованием тех же мономеров и соотношений. Относится к содержанию Таблиц 3-5 и 8.

Таблица 3: Результаты тестов на температуру застывания

Тестирование методом погружного охлаждающего термостата (ингибирование парафинообразования)

Тестирование методом погружного охлаждающего термостата используется для определения способности дисперсий ингибировать парафинообразование. Ингибирование парафинообразования определяли путем помещения нефти на металлическую поверхность погружного охлаждающего термостата в присутствии ингибитора. Количество и тип воска, нанесенного на погружной охлаждающий термостат, использовали для определения тенденции к парафинообразованию.

Тестирование начинали с подготовки образца нефти путем нагревания до 80°C и выдерживания в течение 30 минут для удаления термической истории. Водяную баню в аппарате с погружным охлаждающим термостатом регулировали таким образом, чтобы температура нефти оставалась на уровне 30°C. Для погружного охлаждающего термостата поддерживали температуру 15°C, и погружной охлаждающий термостат вводили в образец нефти. Испытание проводили в течение 6 часов. Погружной охлаждающий термостат доставали, а отложения парафина на нем собрали бумажным полотенцем. Отложения парафина взвешивали. Испытание на парафинообразование повторяли в присутствии и в отсутствие дисперсии по настоящему изобретению. Процент эффективности рассчитывали по характеристикам ингибитора парафинообразования по сравнению с исходным уровнем (т.е. результатами измерений без ингибитора парафинообразования).

Было выполнено несколько тестов с различными нефтями и различным количеством депрессантной присадки (ДП). Результаты обобщенно представлены в Таблице ниже:

№ п/п	Тип нефти	Тип ингибитора парафинообразования (ДП)***	Дозировка, активная ДП (ч./млн.)	Анионное ПАВ	Количество активного ПАВ (мас.%)	Тип раствора ДП	Размер частиц D ₅₀ (нм)	% ингибирования парафинообразования
1	2	X1	500	-	-		-	46,36
2	2	X1 ^a	500	Анионное ПАВ 1	4		205	50,77
3	4	X1	100	-	-	Раствор на основе орг. раствор.	-	67
4	4	X1 ^a	100	Анионное ПАВ 1	4	Водная дисперсия	205	45
5	5	X1	150	-	-	Раствор на основе орг. раствор.	-	85
6	5	X1 ^a	150	Анионное ПАВ 1	4	Водная дисперсия	205	85
7	4	X2 ^b	100	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	34
8	6	X2 ^b	120	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	67
9	7	X2 ^b	25	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	86
10	8	X2 ^b	25	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	51
11	8	X2 ^b	100	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	94
12	5	X2 ^b	25	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	35
13	5	X2 ^b	50	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	28
14	5	X2 ^b	100	Анионное ПАВ 1	6,51	Водная дисперсия	169	55
15	2	X3	500	Анионное ПАВ 1	-	Раствор на основе орг. раствор.	-	1,74
16	2	X3 ^a	500	Анионное ПАВ 1	4	Водная дисперсия	н.о.**	8,05

*Относится к количеству компонента-ингибитора парафинообразования (ингибитор парафинообразования +, при необходимости, углеводород или смесь углеводородов с температурой кипения 100 °С или выше)

**н.о. = не определялось

***ДП, описанные в одной и той же X-категории, были изготовлены для целей тестирования с использованием тех же мономеров и соотношений. Относится к содержанию Таблиц 3-5 и 8.

^aПриготовлено способом А; ^b Приготовлено способом В

Таблица 4: Результаты испытаний на ингибирование парафинообразования

Тестирование на предмет предела текучести сырой нефти

Испытания по линейному измерению напряжения выполнялись для определения величины напряжения, которое необходимо приложить к образцу, прежде чем он приобретет текучесть.

Испытание начинали с подготовки образца путем гомогенизации нефти при температуре на 10°C выше температуры начала кристаллизации парафина или при 80°C с последующим нагревом гомогенизированного образца при 45°C при скорости сдвига 10 c^{-1} в течение 10 минут. После этого образец охлаждали. Образец охлаждали с 45°C до -5°C со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ без сдвига, с последующим выдерживанием образца при температуре -5°C в течение 16 часов без сдвига.

Подготовленный образец испытывали при заданной температуре, применяя постепенно увеличивающееся напряжение сдвига. Напряжение сдвига увеличивалось с 1 до 850 Па.

Были выполнены испытания для сравнения пределов текучести (запись 1, Таблица 5) нефти, смешанной с раствором на основе органического растворителя ингибитора парафинообразования типа X6 (запись 2, Таблица 5), и нефти, смешанной с водной дисперсией ингибитора парафинообразования типа X6 (запись 3, Таблица 5). Результаты обобщенно представлены в Таблице ниже:

№ п/п	Тип нефти	Тип ингибитора парафинообразования (ДП)**	Дозировка, активная ДП (ч./млн.)	Анионное ПАВ	Количество активного ПАВ (мас.%*)	Тип раствора ДП	Размер частиц D ₅₀ (нм)	<u>Напряжение текучести / предел текучести (Па)</u>
1	2	-	-	-	-	-	-	>100
2	2	X6	500	-	-	Раствор на основе орг. раствор.	-	17
3	2	X6 ^a	500	Анионное ПАВ 1	4	Водная дисперсия	181	22

*Относится к количеству компонента-ингибитора парафинообразования (ингибитор парафинообразования +, при необходимости, углеводород или смесь углеводородов с температурой кипения 100 °С или выше)

**ДП, описанные в одной и той же X-категории, были изготовлены для целей тестирования с использованием аналогичных мономеров и соотношений. Относится к содержанию Таблиц 3 - 5 и 8.

^aПодготовлено с использованием способа А.

Таблица 5: Результаты испытаний на напряжение текучести

Испытания на предельную температуру фильтруемости на холодном фильтре

Предельная температура фильтруемости на холодном фильтре (ПТФХФ) – самая низкая температура, при которой данный объем минерального топлива все еще проходит через стандартное фильтрующее устройство за определенное время при охлаждении в определенных условиях. Данное испытание позволяет определить минимальную температуру, при которой нефть будет характеризоваться постоянной текучестью в определенных системах труб. Это важно, поскольку в странах с холодным умеренным климатом высокая температура фильтруемости на холодном фильтре быстрее приводит к засорению труб.

ПТФХФ определяли в соответствии с европейским стандартом DIN EN 116. Две водные дисперсии, содержащие разные типы ингибиторов парафинообразования, были испытаны в двух разных видах минерального топлива. Характеристики используемых видов минерального топлива приведены в таблицах 6 и 7 и определялись в соответствии с требованиями европейского стандарта DIN EN 590. Данные по ПТФХФ обобщенно представлены в Таблице 8.

Минеральное топливо	Уд. теплоемкость (°C)	ПТФХФ (°C)	Вязкость (мм ² /с при 15°C)	Плотность при 15°C (кг/м ³)	Проводимость (пСм/м)	Температура застывания (°C)	Точка отсутствия текучести (°C)
1	-9,4	-10	3,7795	833	н.о.**	-21	-22,2
2	-9,5	-11	3,77	826,3	320	-18	-18,2

**н.о. = не определялось

Таблица 6: Характеристики минеральных топлив, использованных для испытаний по ПТФХФ

Минеральное топливо	Нач. точка кипения	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%	55%	60%	65%	70%	75%
1	172	188	195	201	207	213	219	226	233	240	247	254	262	270	279	289
2	167	183	190	195	202	208	215	222	230	238	247	256	265	275	285	296

Таблица 7: Анализ кипения минеральных топлив, использованных для испытаний по ПТФХФ. Все значения указаны в °C.

№ п/п	Минеральное топливо	Ингибитор парафинообразования (ДП)***	Дозировка, активная ДП (ч./млн.)	Анионное ПАВ	Количество активного ПАВ (мас.%*)	Размер частиц D ₅₀ (нм)	ПТФХФ (°C)
1	1	X4	150	Анионное ПАВ 1	4	274	-20
2	1	X5	90	Анионное ПАВ 1	4	н.о.**	-14
3	2	X4	150	Анионное ПАВ 1	4	274	-25
4	2	X5	180	Анионное ПАВ 1	4	н.о.**	-22

*Относится к количеству компонента-ингибитора парафинообразования (ингибитор парафинообразования +, при необходимости, углеводород или смесь углеводородов с температурой кипения 100 °C или выше)

**н.о. = не определялось

***ДП, описанные в одной и той же X-категории, были изготовлены для целей тестирования с использованием тех же мономеров и соотношений. Относится к содержанию Таблиц 3 - 5 и 8.

Таблица 8: Результаты испытаний по ПТФХФ

Формула изобретения

1. Водная дисперсия, содержащая, по меньшей мере,
 - (A) непрерывную водную фазу, содержащую воду и смешиваемый с водой органический растворитель,
 - (B) дисперсную фазу, содержащую, по меньшей мере, один компонент-ингибитор парафинообразования, имеющий температуру плавления не более 100°C, причем количество компонента-ингибитора парафинообразования составляет 10% - 60 мас.%, относительно общего количества всех компонентов водной дисперсии, а компонент-ингибитор парафинообразования содержит, по меньшей мере,
 - 30% - 100 мас.%, относительно общего количества компонента ингибитора парафинообразования, по меньшей мере, одного полимерного, маслорастворимого ингибитора (X) парафинообразования,
 - 0% - 70 мас.%, относительно общего количества компонента-ингибитора парафинообразования, углеводорода или смеси углеводородов, имеющих температуру кипения, по меньшей мере, 100°C, и
 - (C) по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество (S),
причем
 - поверхностно-активное вещество (S) является анионным и содержит, по меньшей мере, одну анионную группу, выбранную из сульфонатных, сульфатных, фосфонатных или фосфатных групп,
 - количество поверхностно-активных веществ (S) составляет 1% - 7 мас.%, относительно компонента-ингибитора парафинообразования, и
 - размер частиц D_{50} (объемный гранулометрический состав) дисперсной фазы, измеренный методом динамического светорассеяния, составляет 50 нм - 500 нм.

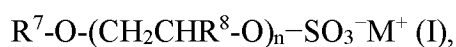
2. Водная дисперсия по п. 1, **отличающаяся тем**, что температура плавления компонента-ингибитора парафинообразования составляет 30°C - 95°C.
3. Водная дисперсия по п. 1 или 2, **отличающаяся тем**, что компонент-ингибитор парафинообразования содержит
 - 60% - 90 мас.% полимерного, маслорастворимого(ых) ингибитора(ов) (X) парафинообразования и
 - 10% - 40 мас.% углеводорода или смеси углеводородов.
4. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 3, **отличающаяся тем**, что углеводород или смесь углеводородов имеют температуру кипения, по меньшей мере, 120°C.
5. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 4, **отличающаяся тем**, что водорастворимый органический растворитель представляет собой, по меньшей мере, растворитель, выбранный из группы этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,2-пропиленгликоля, 1,3-пропиленгликоля, монометилового эфира этиленгликоля и монометилового эфира пропиленгликоля, монометилового эфира дипропиленгликоля и монобутилового эфира гликоля.
6. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 4, **отличающаяся тем**, что количество воды в водной фазе (А) составляет 20% - 80 мас.%, а количество водорастворимых органических растворителей составляет 20% - 80 мас.%, в каждом случае из расчета на количество компонентов водной фазы.
7. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 6, **отличающаяся тем**, что температура плавления водной фазы ниже -20 °С.
8. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 6, **отличающаяся тем**, что температура плавления водной фазы ниже -40 °С.
9. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 7, **отличающаяся тем**, что количество воды в водной фазе (А) составляет 40% - 80 мас.%, а количество водорастворимых органических растворителей составляет 20% - 60 мас.%, в каждом случае из расчета на количество всех компонентов водной фазы, и причем

количество компонента-ингибитора парафинообразования составляет 30% - 50 мас.%, относительно общего количества всех компонентов водной дисперсии.

10. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 8, **отличающаяся тем**, что количество воды в водной фазе (А) составляет 20% - 40 мас.%, а количество водорастворимых органических растворителей составляет 60% - 80 мас.%, в каждом случае из расчета на количество всех компонентов водной фазы, и причем количество компонента-ингибитора парафинообразования составляет 20% - 35 мас.%, относительно общего количества всех компонентов водной дисперсии.

11. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 10, **отличающаяся тем**, что анионные поверхностно-активные вещества (S) выбраны из группы алкилбензолсульфонатов, вторичных алкилсульфонатов, сульфатов жирных кислот и сульфатов алкиловых эфиров.

12. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 10, **отличающаяся тем**, что анионные поверхностно-активные вещества содержат, по меньшей мере, сульфат алкилового эфира общей формулы (I)



причем R^7 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу, содержащую 6 - 36 атомов углерода, R^8 представляет собой группу, выбранную из H, метила или этила, при условии, что, по меньшей мере 50 мол.% групп R^7 представляют собой H, M представляет собой H^+ или одновалентный противоион, а n представляет собой число от 0 до 60.

13. Водная дисперсия по п. 12, **отличающаяся тем**, что R^7 имеет 8 - 20 атомов углерода, и n означает число от 2 до 20.

14. Водная дисперсия по п. 12, **отличающаяся тем**, что R^7 имеет 12 - 16 атомов углерода, R^8 означает H, и n означает число от 2 до 6.

15. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 14, **отличающаяся тем**, что водная дисперсия содержит, по меньшей мере, дополнительное поверхностно-активное вещество, отличное от поверхностно-активных веществ (S).

16. Водная дисперсия по п. 15, **отличающаяся тем**, что в качестве дополнительного поверхностно-активного вещества выступает неионогенное поверхностно-активное вещество.

17. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 16, **отличающаяся тем**, что полимерный маслорастворимый ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X1) парафинообразования, содержащий в качестве мономеров

- α -олефины, имеющие 10 - 60 атомов углерода, и
- моноэтиленненасыщенные мономеры, содержащие карбоксилатные группы, в которых некоторые или все карбоксилатные группы прореагировали с алифатическими, циклоалифатическими или ароматическими спиртами и/или первичными аминами, при условии, что, по меньшей мере, 50 мол.% спиртов или первичных аминов представляют собой линейные алифатические спирты или линейные алифатические амины, имеющие 16 - 32 атома углерода,

18. Водная дисперсия по п. 17, **отличающаяся тем**, что полимерный маслорастворимый ингибитор (X1) парафинообразования содержит в качестве мономеров

- 40% - 60 мол.% α -олефинов, имеющих 10 - 32 атома углерода, и
- 60% - 40 мол.% малеиновой кислоты, в которой, по меньшей мере, часть карбоксилатных групп прореагировала с алифатическими, циклоалифатическими и/или ароматическими спиртами и/или первичными аминами, при условии, что, по меньшей мере, 50 мол.% спиртов и/или первичных аминов представляют собой линейные алифатические спирты или линейные первичные амины, имеющие 16 - 32 атома углерода, и степень их этерификации или амидирования составляет 30% - 60%, в зависимости от количества всех присутствующих карбоксилатных групп.

19. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 16, **отличающаяся тем**, что полимерный маслорастворимый ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X2) парафинообразования, содержащий моноэтиленненасыщенные мономеры, содержащие, по меньшей мере,

алкил(мет)акрилаты общей формулы $H_2C=C(R^1)-COOR^2$ (I), причем R^1 представляет собой H или метильную группу, а R^2 представляет собой линейную алкильную группу, имеющую 12 - 60 атомов углерода.

20. Водная дисперсия по п. 19, **отличающаяся тем**, что дополнительно присутствуют алкил(мет)акрилаты $H_2C=C(R^1)-COOR^3$ (II), причем R^3 представляет собой алкильную группу, выбранную из циклических или разветвленных алкильных групп, имеющих 1 - 36 атомов углерода, или линейных алкильных групп, имеющих 1 - 11 атомов углерода.

21. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 16, **отличающаяся тем**, что полимерный маслорастворимый ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X3) парафинообразования, который получают путем радикальной полимеризации алкил(мет)акрилатов общей формулы $H_2C=C(R^1)-COOR^2$ (I) в присутствии сополимеров винилового эфира с этиленом.

22. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 16, **отличающаяся тем**, что полимерный маслорастворимый ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X4) парафинообразования, который представляет собой сополимер, содержащий, по меньшей мере, этилен и виниловый эфир общей формулы $H_2C=CH-O-(O)C-R^4$ (I), где R^4 представляет собой H или алкильную группу C_1-C_4 .

23. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 16, **отличающаяся тем**, что полимерный маслорастворимый ингибитор (X5) парафинообразования представляет собой сополимер, содержащий, по меньшей мере, этилен, виниловый эфир общей формулы $H_2C=CH-O-(O)C-R^4$ (I), где R^4 представляет собой H или C_1-C_4 -алкильную группу и (мет)акрилат общей формулы $H_2C=C(R^5)-COOR^6$, причем R^5 представляет собой H или метил, и R^6 представляет собой алкильную группу, имеющую 4 - 18 атомов углерода.

24. Водная дисперсия по любому из пп. 1 - 16, **отличающаяся тем**, что полимерный маслорастворимый ингибитор (X) парафинообразования представляет собой ингибитор (X6) парафинообразования, который представляет собой сверхразветвленный или дендритный полимер, который содержит концевые гидрофобные группы.

25. Водная дисперсия по п. 24, **отличающаяся тем**, что ингибитор (X6) парафинообразования представляет собой сверхразветвленный полиэфир, который может быть получен путем

- (a) реакции гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту с, по меньшей мере, одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами с диолом, имеющими молекулярную массу более 100 г/моль, при необходимости, в присутствии, по меньшей мере, одного дополнительного реагента, причем, по меньшей мере, один дополнительный реагент представляет собой полиол, содержащий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, в условиях реакции, позволяющих получить сложный и простой эфир; и
- (b) реакции смеси, полученной на этапе (a), с гидрофобной карбоновой кислотой, которая позволяет получить смесь сверхразветвленных полиэфиров.

26. Способ получения водной дисперсии по любому из пп. 1 - 25, который включает

- (a1) получение эмульсии типа «масло в воде» путем смешивания компонента-ингибитора парафинообразования при температуре выше его точки плавления, по меньшей мере, с водой и поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S) и ее распределение в водной фазе,
- (a2) гомогенизацию эмульсии типа «масло в воде» в воде с помощью средств, выбранных из группы гомогенизатора, ультразвуковой обработки или роторно-статорного диспергатора, и
- (a3) добавление водорастворимого органического растворителя, причем добавление можно осуществлять на любой стадии процесса.

27. Способ по п. 26, **отличающийся тем**, что данный способ включает дополнительный этап (a4), на котором смеси дают остыть до температуры ниже температуры плавления компонента-ингибитора парафинообразования.

28. Способ по п. 26 или 27, **отличающийся тем**, что средства для осуществления этапа (a2) выбирают из гомогенизатора и ультразвуковой обработки.

29. Способ по любому из пп. 26 - 28, **отличающийся тем**, что смешивание на этапе (a1) осуществляют путем перемешивания.

30. Способ по любому из пп. 26 - 29, **отличающийся тем**, что, по меньшей мере, часть водорастворимого органического растворителя присутствует уже на этапе (a1).

31. Способ получения водной дисперсии по любому из пп. 1 - 18, который включает

(b1) получение эмульсии типа «масло в воде» путем смешивания моноэтиленненасыщенных мономеров для образования полимерного, маслорастворимого ингибитора (X) парафинообразования с поверхностно-активным(и) веществом(ами) (S) и, по меньшей мере, частью водной фазы, и

(b2) гомогенизацию эмульсии типа «масло в воде» с помощью гомогенизатора, ультразвуковой обработки или роторно-статорного диспергатора, и

(b3) добавление инициаторов радикальной полимеризации к гомогенизированной эмульсии типа «масло в воде» и полимеризацию, в результате чего получают компонент-ингибитор парафинообразования, который представляет собой дисперсную фазу в непрерывной водной фазе.

32. Способ по п. 31, **отличающийся тем**, что способ включает дополнительный этап (b4), на котором смеси дают остыть до температуры ниже температуры плавления компонента-ингибитора парафинообразования.

33. Способ по пп. 31 или 32, **отличающийся тем**, что на этапе (b1) моноэтиленненасыщенные мономеры смешивают с углеводородом или смесью углеводородов, имеющими температуру кипения, по меньшей мере, 100°C, перед их эмульгированием в водной фазе.

34. Способ по любому из пп. 31 - 33, **отличающийся тем**, что на этапе (b1) моноэтиленненасыщенные мономеры и, при их наличии, углеводород или смесь углеводородов смешиваются с полимером перед их эмульгированием в водной фазе.

35. Способ по любому из пп. 31 - 34, **отличающийся тем**, что маслорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры включают алкил(мет)акрилаты общей формулы $H_2C=C(R^1)-COOR^2$ (I).

36. Способ по пп. 34 или 35, **отличающийся тем**, что полимер представляет собой сополимер винилового эфира с этиленом.

37. Применение водной дисперсии по любому из пп. 1 - 23 в качестве депрессантной присадки для сырой нефти, путем добавления, по меньшей мере, водной дисперсии по любому из пп. 1 - 23 к сырой нефти.

38. Применение по п. 35, **отличающееся тем**, что, водную дисперсию используют в таком количестве, чтобы количество добавленных ингибиторов (X) парафинообразования составляло от 50 до 3000 ч./млн., из расчета на сырую нефть.

39. Применение по пп. 35 и 36, **отличающееся тем**, что водную дисперсию перед применением разбавляют дополнительным количеством водорастворимого органического растворителя и/или воды.

40. Применение водной дисперсии по любому из пп. 1 - 25 для предотвращения отложения парафина на поверхностях, которые контактируют с сырой нефтью, путем добавления к сырой нефти, по меньшей мере, одной водной композиции по любому из пп. 1 - 25.

41. Применение водной дисперсии по любому из пп. 1 - 25 для уменьшения кристаллизации кристаллов парафина в топливах или мазутах путем добавления к топливу, по меньшей мере, водной дисперсии по любому из пп. 1 - 25.

42. Применение водной дисперсии по любому из пп. 1 - 25 для снижения напряжения текучести сырой нефти.

43. Применение водной дисперсии по любому из пп. 1 - 25 для улучшения текучести топлива или мазута в условиях низких температур и/или улучшения фильтруемости топлива или мазута.

44. Топливо или мазут, содержащие, по меньшей мере, одну водную дисперсию по пп. 1 - 25, **отличающиеся тем**, что водная дисперсия используется

в таком количестве, что концентрация ингибиторов (X) парафинообразования составляет 10 - 3000 мас.ч./млн., из расчета на мазут.

45. Топливо или мазут по п. 44, дополнительно содержащие дополнительные присадки, выбранные из группы присадок, улучшающих текучесть в условиях низких температур, диспергаторов парафина, присадок, улучшающих проводимость, антикоррозионных присадок, смазывающих присадок, антиоксидантов, дезактиваторов металлов, пеногасителей, деэмульгаторов, моющих средств, присадок, повышающих цетановое число, растворителей или разбавителей, красителей и ароматизаторов.

46. Топливо по п. 44 или 45, **отличающееся тем**, что топливо представляет собой дизельное топливо (без присадок) со значением температуры помутнения по стандарту ASTM D2500/ASTM D97 от 0 до -15°C и/или с содержанием парафинов 10 - 30 мас. %.