

Настоящее изобретение относится к новой добавке, которая улучшает эксплуатационные характеристики средних дистиллятов при низких температурах, достигающих до -20°C и ниже, в частности, дизельного горючего и топлива для домашнего использования.

Под улучшением эксплуатационных характеристик понимают граничную температуру, при которой средние дистилляты могут использоваться, не создавая проблем закупоривания. Она является средней температурой между температурой помутнения (AFNOR 60105 или ASTM D 2500-66), при которой в дистилляте начинается кристаллизация парафинов, и температурой истечения этого дистиллята (AFNOR NPT 60105) или ASTM D 97-66).

Хорошо известно, что кристаллизация парафинов - это фактор, ограничивающий использование средних дистиллятов. Поэтому необходимо получить такое дизельное топливо, которое хорошо переносит температуры, при которых оно будет использовано в автомобилях, т.е. температуру окружающей среды. Обычно сохранение эксплуатационных характеристик дизельного горючего при температурах ниже минус 10°C удовлетворяет многие промышленные страны. Но в других странах, например, в северных странах, в Канаде, в странах на севере Азии температуры, при которых используется дизельное топливо могут достигать до -20°C . То же самое относится и к домашнему топливу, хранящемуся снаружи частных домов и построек. Эта способность выдерживать низкие температуры является очень важным фактором, особенно при запуске двигателя. Так, когда парафины кристаллизуются на дне бака, то они могут при запуске захватываться потоком, попадать в двигатель и закупоривать фильтры и предфильтры, расположенные перед камерой сгорания. То же самое может происходить и с хранящимся домашним топливом, когда парафины осаждаются на дне бака, затем захватываются при циркуляции топлива и засоряют трубы, ведущие к топке. Таким образом, присутствие твердых веществ, таких как кристаллы парафиновых углеводородов, мешает нормальной циркуляции среднего дистиллята.

Для улучшения его циркуляции в двигателе или для продвижения к топке, было разработано несколько типов добавок.

Первоначально, нефтяная промышленность разрабатывала добавки, которые способствовали фильтруемости низкотемпературного топлива. Эти добавки, называемые ГТФ (граничная температура фильтруемости), ограничивают размер образующихся кристаллов парафинов. Этот тип добавок, который хорошо известен специалистам, в настоящее время систематически добавляется в средние дистилляты.

Однако, хотя эти добавки и регулируют размер кристаллов, они не препятствуют седиментации образующихся кристаллов, т.е. их агломерации как в баках дизельных двигателей во время стоянок автомашин, так и в резервуарах, где хранится домашнее топливо.

Поэтому на втором этапе нефтяная промышленность стала разрабатывать такие добавки, которые препятствуют седиментации, а именно, диспергаторы, способные поддерживать кристаллы парафиновых углеводородов в среднем дистилляте в состоянии суспензии, что предотвращает их выпадение в осадок и их агломерацию. Такой тип добавок был разработан в частности, заявителем и описан во французской заявке на патент FR-A-92 15358 от 17 декабря 1992 года, пат. США №4103613, 22.03.78.

Тем. не менее, совместное действие добавок ГТФ и антиседиментационных добавок не смогло улучшить эксплуатационные характеристики при низких температурах, всех средних дистиллятов, получаемых на нефтеперерабатывающих заводах из сырой нефти всех известных типов.

Поэтому был разработан третий тип добавок, способствующих выдерживанию средними дистиллятами более низких температур, а именно ниже -20°C , даже если их температура помутнения выше -20°C .

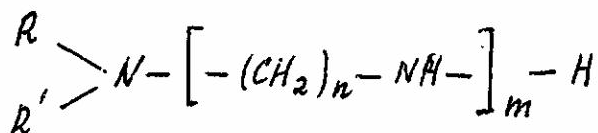
Настоящее изобретение относится к новой добавке-композиции, позволяющей снизить минусовую температуру, при которой сохраняются эксплуатационные характеристики средних дистиллятов, даже если они содержались на складе, до температур ниже минус 20°C , и содержащей в частности, третий тип добавки, способствующей поддержанию стабильной дисперсии кристаллов парафиновых углеводородов в среднем дистилляте.

Таким образом объектом настоящего изобретения является композиция - добавка к средним дистиллятам для поддержания их эксплуатационных свойств при температурах ниже минус 20°C , отличающаяся тем, что она содержит не менее 40% масс, смеси, состоящей из:

(I) - 60 - 94% масс* антиседиментационной добавки со средневесовой молекулярной массой от 300 до 10.000 получаемой в результате реакции:

а) по меньшей мере, одного дикарбонового алифатического соединения, выбранного из группы, включающей малеиновые и алкилмалеиновые ангидриды, алкилсукциновые ангидриды, имеющие алкилсукциновый радикал, содержащий от 10 до 32 атомов углерода, дикарбоновые кислоты и соответствующие легкие алкиловые диэфиры;

б) с одним полиамином, содержащим одну первичную аминофункцию, отвечающим общей формуле:



где R - насыщенный алифатический радикал, содержащий от 1 до 32 атомов углерода, R' выбран из группы, состоящей из атома водорода и насыщенных алифатических радикалов, содержащих от 1 до 32 атомов углерода, n - целое число от 2 до 4, а m - целое число от 1 до 4, причем реакцию проводят после разбавления дикарбоксисоединения и полиамина в углеводородном растворителе с точкой кипения между 70°C и 250°C при соотношении молярных концентраций полиамина к дикарбоксисоединению, равному от 0,3 до 0,8 и при температуре между 120°C и 200°C в течение от 1 до 8 часов;

(II) 6-40%масс, добавки диспергатора - стабилизатора кристаллов парафина со средневесовой молекулярной массой от 15.000 до 50.000, получаемой в результате:

(А) по меньшей мере, одного этапа этерификации насыщенного линейного спирта, имеющего от 6 до 24 атомов углерода, с органической кислотой, взятой из группы, состоящей из акриловой кислоты и ее галогенидов, и

(В) - по меньшей мере, одного этапа полимеризации полученного сложного эфира, с самим собой или с не менее одним сополимеризующимся соединением, выбранным из дикарбокси-соединений, состоящих из малеиновых, алкилмалеиновых и алке-нилсукциновых ангидридов, акриловой кислоты, фумаровой кислоты и эфиров этих кислот.

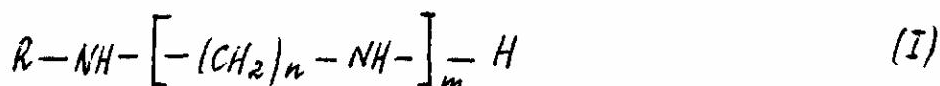
Полученный таким образом полимер содержит более 20%масс, алкилированных цепей, содержащих 12 и 14 атомов углерода, и более 10%масс, предпочтительно более 20%масс, алкилированных цепей, содержащих 16 атомов углерода и больше.

Композиция настоящего изобретения улучшает эксплуатационные свойства средних дистиллятов, потому что она позволяет снизить температуру эксплуатации топлива до -20°C, при этом на циркуляцию среднего дистиллята не влияет укрупнение кристаллов парафинов в результате агломерации, приводящей к закупориванию.

Более конкретно, новая композиция позволяет ограничить седиментацию кристаллов парафиновых углеводородов и способствует поддержанию в состоянии дисперсии кристаллов парафина в средних дистиллятах при температуре -20°C.

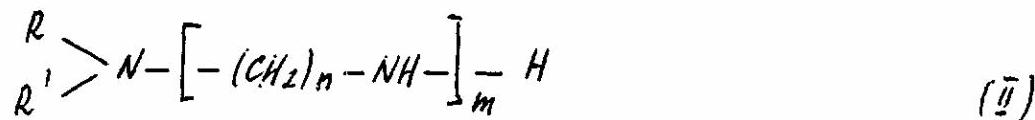
Эти преимущества вытекают из эффекта синергизма, который совершенно неожиданно наблюдался заявителем при сочетании антиоседиментационной добавки с добавкой типа диспергатора-стабилизатора кристаллов парафинов согласно изобретению (компонент II).

Согласно первому варианту осуществления изобретения полиамин, используемый для получения антиседиментационной добавки соответствует следующей общей формуле (I):



в которой R - насыщенный алифатический радикал, содержащий от 12 до 32 атомов углерода, n - целое число от 2 до 4, а m - целое число от 1 до 4.

Согласно второму варианту осуществления изобретения полиамин, используемый для получения антиседиментационной добавки соответствует общей формуле (II):



в которой R и R' являются алкиловыми радикалами, идентичными или разными, содержащими от 1 до 24 атомов углерода, n - целое число от 1 до 4,

Дикарбоксисоединение, используемое для получения антиседиментационной добавки, преимущественно выбирают в группе, состоящей из малеиновых, алкилмалеиновых ангидридов, в частности метилмалеиновый ангидрид и алкенилсукциновых ангидридов, полученных взаимодействием, по меньшей мере, одного олефина, содержащего от 10 до 32 атомов углерода, с малеиновым ангидридом.

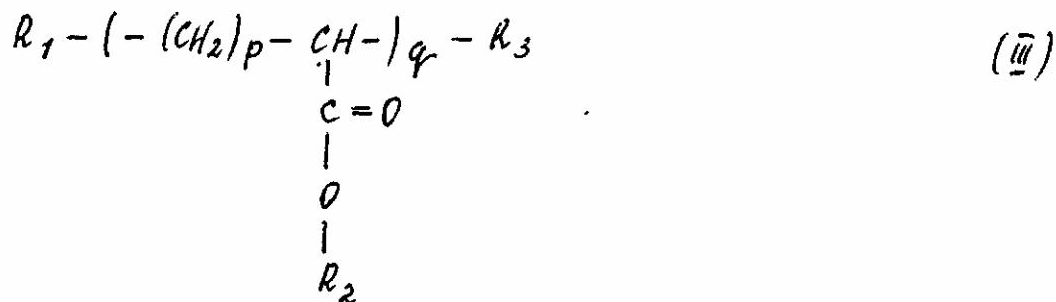
Предпочтительны в качестве дикарбонового соединения n - октадецилсукциновые и додецилсукциновые ангидриды.

Согласно изобретению, диспергатор - стабилизатор получают в результате осуществления, по меньшей мере, двух реакций: реакции этерификации с последующей реакцией полимеризации.

Линейный насыщенный спирт, участвующий в реакции этерификации для образования этой добавки, содержит алкильную цепь с 8-22 атомами углерода.

Предпочтительной органической кислотой, которую вводят в реакцию (А) этерификации является акриловая кислота.

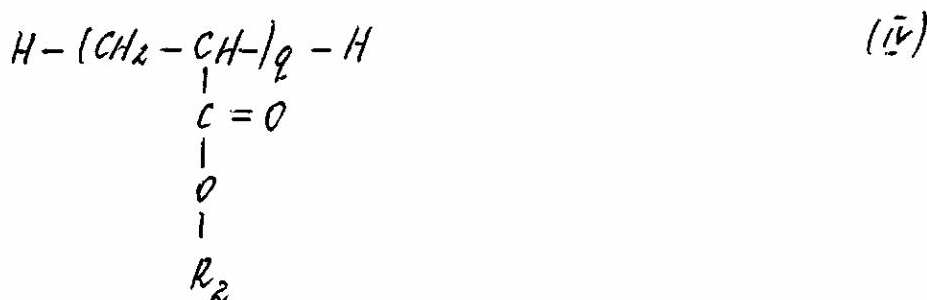
Согласно изобретению добавка типа диспергатора - стабилизатора представляет собой полимер общей формулы (III):



- в которой R₁ и R₂, идентичные или различные, означают атом водорода или насыщенный алифатический радикал, содержащий 1-30 атомов углерода, R₃ означает атом водорода или остаток дикарбоксисоединения, выбранного из группы, состоящей из малеиновых, алкилмалеиновых или

алкенилсукциновых ангидридов, акриловой кислоты и фумаровой кислоты, р - целое число от 1 до 100, а q - целое число от 1 до 10.

Согласно первому предпочтительному варианту выполнения изобретения диспергатором - стабилизатором является полиакрилат общей формулы (IV):



в котором R₂ - насыщенный алифатический радикал, содержащий от 8 до 22 атомов углерода, и q - целое число от 1 до 50.

Согласно второму предпочтительному варианту выполнения изобретения в качестве диспергатора-стабилизатора используют сополимер.

Этот сополимер состоит из 90-99%масс., по меньшей мере, одного алкил содержащего акрилата, содержащего от 8 до 22 атомов углерода, преимущественно, от 8 до 18 атомов углерода в алкильной цепи, и из 10-1% масс., по меньшей мере, одного сополимеризующегося соединения. В частном случае выполнения изобретения, указанный сополимер состоит из 95-99%масс., по меньшей мере, одного алкилсодержащего акрилата и 1-5%масс., по меньшей мере, одного сополимеризующегося соединения.

Указанное сополимеризующееся соединение представляет собой дикарбоксисоединение, выбранное из группы, состоящей из малеиновых, алкилмалеиновых и алкенилсукциновых ангидридов и фумаровой кислоты. Предпочтительными сополимеризующимися соединениями являются малеиновый ангидрид и фумаровая кислота.

В новую композицию согласно изобретению целесообразно вводить добавку, улучшающую фильтруемость. В этом случае, композиция содержит 40-70% масс. смеси, по меньшей мере, одной антиседиментационной добавки с, по меньшей мере, одним диспергатором - стабилизатором согласно изобретению, и 30-60%масс., по меньшей мере, одной добавки, улучшающей фильтруемость. Предпочтительно, композиция содержит 65-50%масс, указанной смеси и 35-50%масс, добавки, способствующей фильтруемости. В качестве добавки, способствующей фильтруемости предпочтение отдается сополимеру, выбранному из сополимеров этилен-винилацетат (ЭВА) и этилен-винилпропионат (ЭВП).

Другим объектом изобретения является композиция среднего дистиллята, полученного из сырой нефти, содержащая в большей пропорции средний дистиллят сырой нефти и в меньшей пропорции - добавку согласно изобретению, являющуюся первым объектом изобретения.

В композиции среднего дистиллята в качестве среднего дистиллята используют углеводородную фракцию, отгоняемую при температуре от 150°C до 450°C, преимущественно газойлевою фракцию, отгоняемую между 190° и 350°C.

В предпочтительном варианте, в композиции дистиллята пропорция добавки, являющейся первым объектом изобретения, составляет от 0,01 до 0,20%масс, от композиции среднего дистиллята.

Для иллюстрации приведены примеры осуществления изобретения, не ограничивающего его объема.

Пример 1

Настоящий пример показывает неожиданный синергетический эффект от совместного использования диспергатора - стабилизатора и антиседиментационной добавки в присутствии добавки типа ГТФ способствующей фильтруемости. С этой целью готовят образцы газойлевых фракций исходя из газойля, охарактеризованного ниже и в таблице 1.

% парафина: 11,84 %

плотность при 15°C: 0,836

Таблица 1

Отгонка ASTM D 86 (°C)	
Т.н.	159
5%	184
10%	191
20%	204
30%	219
40%	235
50%	254
60%	275
70%	297
80%	318
90%	340
95%	355

Т.К.	363
------	-----

Т.Н. - начальная температура

Т.К. - конечная температура

Эти газойлевые образцы содержат различные сочетания добавок как указано в таблице 2

:

Таблица 2

Добавка к газойлю	Композиция
1	*0,06% фильтрующей добавки (ГТФ) в газойле
2	*0,06% композиции-добавки в газойле 40% фильтрующих добавок (ГТФ) 60% антиседиментационной добавки
3	*0,06% композиции-добавки в газойле 40% фильтрующего аддитива (ГТФ) 60% аддитива диспергатора-стабилизатора
4	*0,06 % композиции-добавки в газойле 40 % фильтрующей добавки (ГТФ) 36 % антиседиментационной добавки 24 % диспергатора-стабилизатора

- фильтрующая добавка: К 5486, выпускаемая фирмой БАСФ (этилвинилпропионат низкого молекулярного веса)

антиседиментационная добавка: СР9555, выпускаемая фирмой ЭЛФ Антар, Франция (продукт последовательной конденсации альфа-олефина С18 с мадеиновым ангидридом и получаемого продукта с триамином жира в основном с С18;

- диспергатор-стабилизатор согласно изобретению.

Эти четыре образца газойля с добавками помещают в пробирки размером 250куб.см.

Эти пробирки закрывают герметически, затем оставляют в холодной камере при -20°С на 24 часа. После 24-х часов определяют гомогенность газойля с добавками по числу фаз, наблюдаемых в каждой пробирке и его качество, затем измеряют температуру помутнения верхних и нижних фаз.

Качество верхней фазы определяется по антиседиментационной эффективности композиции-добавки. Если верхняя фаза мутная, то большая часть парафинов находится в суспензии. Если эта фаза прозрачная, то практически все количество парафинов седиментировано, т.е. агломерировалось на дне пробирки.

Результаты, выраженные в % об. этих фаз и отклонение температуры от точки помутнения между верхней фазой и нижней фазой в пробирке сведены в таблицу 3.

Таблица 3

Пробирка	Число фаз	Седиментированная фаза % об.	Мутная фаза % об.	Фаза легкого помутнения % об.	Фаза прозрачная или светлая % об.	Отклонение температуры от точки помутнения °С
1	2	22			78	-19
2	2	9		91		-13
3	2	23			77	-21
4	2	4	96			-4

Результаты показывают, что когда добавляют антиседиментационную добавку в газойль, который содержал добавку ГТФ (образцы 1 и 2), то улучшается гомогенность газойля, которая выражается уменьшением отклонения от точки помутнения между верхней фазой и нижней фазой в пробирке.

Когда добавляют диспергатор-стабилизатор согласно изобретению к единственной фильтрующей добавке (ГТФ) в газойль, то гомогенность газойля не улучшается, а отклонение от точки помутнения между фазами нижней и верхней остаются идентичными (образцы 1 и 3).

Наоборот, смесь антиседиментационной добавки с диспергатором-стабилизатором в присутствии добавки ГТФ значительно улучшает гомогенность газойля и ограничивает отклонения от точек помутнения между верхней фазой и нижней (образцы 1, 2 и 4).

Это подчеркивает преимущество изобретения, связанное с эффектом синергизма между антиседиментационной добавкой и диспергатором-стабилизатором.

Пример 2

Настоящий пример показывает универсальность аддитивной смеси согласно изобретению в отношении сохранения эксплуатационных свойств средних дистиллятов при температуре ниже -20°С, независимо от их происхождения.

С этой целью готовят три газойлевых фракции А, В и С, к которым добавляют смеси согласно изобретению, и испытывают как описано в примере 1. Эти газойлевые фракции характеризуются

распределением парафинов, т.е. концентрацией в ней парафинов, содержащих меньше 13 атомов углерода (< C13), от 13 до 18 атомов углерода (C13-C18) и от 19 до 23 атомов углерода (C19-C23). Это распределение характеризует поведение газойлей при низкой температуре, независимо от их происхождения.

Распределение парафинов в этих трех газойлях даны в таблице 4.

Таблица 4

Газойль	% парафинов в газойле	% парафинов < C13	п% арафинов C13-C18	% парафинов C19-C23
A	10,1	4,95	71,29	23,76
B	10,0	17	74	9
C	11,84	20,87	50,22	18,91

Добавляют к каждому из этих трех газойлей 0,06%масс, соответствующей аддитивной композиции согласно изобретению, состав которой указан -в таблице 5.

Таблица 5

Композиция газойля	% фильтрующей добавки*	% антиседиментационной добавки*	% добавки диспергатора-стабилизатора*
A	40	36	24
B	25	65	10
C	35	55	10

* Эти добавки описаны - в примере 1.

Результаты испытания на холодостойкость, описанного в примере 1, для этих трех типов газойлей, в которые введены добавки согласно изобретению указаны в таблице 6, приведенной ниже, и сравниваются с этими же тремя типами газойлей, в которые введено 0,025%масс, только одной фильтрующей добавки (ГТФ).

Таблица 6

Газойль	Число фаз	Седиментированная фаза % об.	Фаза мутная % об.	Фаза прозрачная или светлая % об.	Отклонение t° от точки помутнения
A + ГТФ	2	12		88	-22
A с добав кой*	2	18	82		-7
B + ГТФ	2	20		80	-20,1
B с добавкой*	2	2	98		-3
C + ГТФ	2	24		76	-21,8
C с добавкой*	2	4	96		-4

Добавка* - согласно изобретению

Отмечено, что независимо от распределения парафинов в этих газойлях, композиции согласно изобретению благоприятствуют холодостойкости при -20°C, что выражается получением двух фаз, одной фазой осаждения и одной фазой помутнения, а перепад температуры между точками помутнения верхней фазы помутнения и нижней фазы осаждения равен между 0 и 10 абсолютной величины.