

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 186 009
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 85115541.6

51

Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/18**
C 10 L 1/14

22

Anmeldetag: 06.12.85

30

Priorität: 15.12.84 DE 3445811

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.07.86 Patentblatt 86/27

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

71

Anmelder: Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Bruchstrasse 219
D-4200 Oberhausen 11(DE)

72

Erfinder: Hobes, John, Dr. Dipl.-Chem.
Ernastrasse 2 b
D-4220 Dinslaken(DE)

74

Vertreter: Reichelt, Karl-Heinz, Dr.
Ruhrchemie Aktiengesellschaft Postfach 13 01 60
D-4200 Oberhausen 11(DE)

54

Verwendung von Ethylencopolymerisaten als Rohöladditive.

57

Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate verbessern zusammen mit einem Antioxidans bei hoher Scherbelastung das Fließverhalten. Die Wirksamkeit kann noch mit Verwendung eines Amins weiter gesteigert werden.

EP 0 186 009 A2

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 11Verwendung von Ethylencopolymerisaten als
Rohöladditive

Die vorliegende Erfindung betrifft Additive zur Verbesserung des Fließverhaltens von Rohöl. Diese Additive behalten auch bei hoher Scherbelastung ihre Wirksamkeit.

5 Als Rohöl wird das unmittelbar aus der Erde kommende unreinigte Erdöl bezeichnet. Rohöl besteht im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen, nämlich Alkanen, Cycloalkanen und Alkylbenzol. Daneben enthält es sauerstoff- und schwefelhaltige Verbindungen wie Naphthensäuren, Phenole, Aldehyde, Thioether und verschiedene heterocyclische Verbindungen. Die Alkane stellen ein Gemisch aus geradkettigen unverzweigten Paraffinen mit 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen dar, wobei die gasförmigen und die festen Kohlenwasserstoffe in den flüssigen gelöst sind.

15 Sowohl die Förderung, als auch der Transport von Rohöl erfolgt unter wechselnden Temperatur- und Druckbedingungen. Bei Rohölen, die höhermolekulare Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen enthalten, kann es zur Auskristallisation von Paraffinen kommen. Die Kristalle bilden normalerweise dünne Plättchen oder Nadeln, unter Umständen kann sich aber 20 auch ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden.

Die Abscheidung der Paraffine wird durch Herabsetzung der Temperatur und Verminderung des Druckes begünstigt. Beide

Maßnahmen bewirken eine Abnahme der Löslichkeit der festen in den flüssigen Kohlenwasserstoffen. Es entsteht eine übersättigte Lösung, aus der schließlich das Paraffin auskristallisiert.

- 5 Durch diesen Vorgang wird das rheologische Verhalten des Rohöls verändert. Seine Viskosität steigt an und seine Fließfähigkeit in den Fördereinrichtungen und Leitungen wird entsprechend beeinträchtigt. Die Zunahme der Viskosität kann bis zum Stocken des Rohöls führen.
- 10 Zur Beschreibung des Kaltverhaltens von Rohöl ermittelt man den Stockpunkt (nach DIN 51 583) oder den Pourpoint (Fließgrenze; nach DIN ISO 3016). Ihre Bestimmung erfolgt in konventionellen Testapparaturen.

- 15 Der Ablagerung von Paraffinen bei der Förderung und dem Transport von Rohöl begegnet man auf verschiedenen Wegen. So entfernt man Paraffinablagerungen mechanisch mit Hilfe von Kratzern oder Molchen. Auch Spülungen mit erhitztem Öl, Behandlung mit Dampf oder elektrische Beheizung werden zur Verhinderung oder Beseitigung von Paraffinabscheidungen
- 20 angewandt. Weiterhin setzt man auch Paraffininhibitoren ein, die die rheologischen Eigenschaften des geförderten oder transportierten Öls beeinflussen und die Entstehung von Paraffinkristallen dadurch verhindern, daß sie in die entstehenden Strukturen eingebaut oder von ihnen absorbiert
- 25 werden. In beiden Fällen wird dem Kristallwachstum entgegengewirkt, so daß kleine Partikel entstehen, die keine Bildung von Netzwerken zulassen. Der Zusatz von Paraffininhibitoren ermöglicht es daher, Rohöl auch unterhalb der Stockpunkttemperatur zu fördern und zu transportieren.

Paraffininhibitoren oder Fließverbesserer (Cold-Flow-Improver) besitzen überwiegend paraffinähnlichen Aufbau und weisen in den Seitenketten im allgemeinen polare Gruppen auf. Diese Verzweigungen haben unter anderem die

5 Aufgabe, der Kristallbildung des Inhibitors entgegenzuwirken. Chemisch gehören sie zu den Polyethylenen, den Polymethacrylaten und den Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

Die Dosierung von Paraffininhibitoren zu Rohöl ist nicht

10 immer ohne Nebenwirkungen. So können sie in stark ~~schwer~~beanspruchten Anlagenteilen wie Blenden oder Kreisel-pumpen die Viskosität und den Stockpunkt des Rohöls nachteilig beeinflussen.

Es bestand daher die Aufgabe, Additive zur Verbesserung

15 des Fließverhaltens von Rohöl zu entwickeln, die gegen Scherbeanspruchung beständig sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von 0,005 bis 0,5 Gew.% (bezogen auf das Rohöl) eines Copolymerisats, das aus 65 bis 80 Gew.% Ethyleneinheiten und 35 bis 20 Gew.%

20 Vinylacetateinheiten besteht, zusammen mit 0,01 bis 1,0 Gew.% (bezogen auf das Rohöl) eines Antioxidans als Fließverbesserer für Rohöl.

Überraschenderweise wird durch die gemeinsame Verwendung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und Antioxidans die Fließ-

25 fähigkeit von Rohöl auch unter der Einwirkung von Scherkräften weitgehend aufrechterhalten.

Eine weitere Verbesserung der Fließfähigkeit von Rohöl unter der Einwirkung von Scherkräften wird dadurch erzielt, daß man dem Rohöl außer Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und Antioxidans noch 0,001 bis 1,0 Gew.%
5 (bezogen auf das Rohöl) eines Amins zusetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate ist bekannt. Sie erfolgt durch Polymerisation des Monomengemisches bei Temperaturen von 100 bis 350°C und Drücken von 1 000 bis 8 000 bar in Gegenwart von Radikale
10 bildender Initiatoren. Die Polymerisation erfordert nicht die Anwesenheit eines Lösungsmittels als Reaktionsmedium.

Das als Comonomer verwendete Ethylen wird in der für Polymerisationsreaktionen üblichen Reinheit von mindestens 99 % eingesetzt.

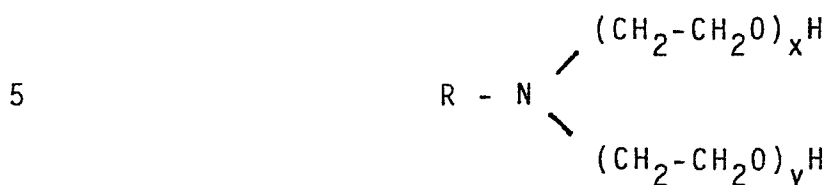
15 Die Polymerisation läuft in Gegenwart katalytischer Mengen Radikale bildender Initiatoren, z.B. Sauerstoff, in Mengen von 2 bis 250 Mol.-ppm, bezogen auf das zu polymerisierende Ethylen, ab. Neben Sauerstoff können als Initiatoren auch Peroxide, wie tert.-Butylperbenzoat, Dilauroylperoxid, Di-
20 tert.-Butylperoxid oder Azo-buttersäuredinitril in Mengen von 2 bis 200 Mol.-ppm, bezogen auf das Ethylen, verwendet werden. Die Einstellung der Molekulargewichte erfolgt mit Moderatoren, wie aliphatischen Alkoholen und/oder Carbonylverbindungen, gesättigten, ungesättigten oder chlorierten Koh-
25 lenwasserstoffen oder Wasserstoff. In Abhängigkeit vom gewünschten Molekulargewicht werden sie in Konzentrationen zwischen 2 und 25 Vol%, bezogen auf Ethylen, angewandt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate haben Molekulargewichte von 500 bis 25 000, bestimmt nach K. Rast,
30 Ber. 550, 1922.

Unter Antioxidantien im Sinne der Erfindung werden Substanzen verstanden, die unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung bedingte Vorgänge bei Kunststoffen verhindern oder hemmen. Es handelt sich hierbei um organische Verbindungen von sehr verschiedener Struktur. Sie gehören im wesentlichen zur Gruppe der Amine und Phenole und umfassen auch Schwefel- und Phosphorverbindungen. Ihnen ist gemeinsam, daß sie auf unterschiedliche Weise in den Antioxidationsmechanismus eingreifen. In der Hauptsache werden sie dabei als Radikalfänger, als Peroxidzer-setzer, als Metallionen-Desaktivatoren und als UV-Absorber wirksam. Als besonders geeignete Antioxidantien erwiesen sich 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol), Bis-(3,3-bis(4'-hydroxy-3'-tert.-butylphenyl)-butansäure)-glykolester und Tri-(3,4-di-tert.-butylphenylphosphit). Eine allgemeine Übersicht findet sich in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, Seiten 19 ff (1974); über Antioxidantien für Kunststoffe in demselben Werk, Band 15, Seite 253 ff (1978).

Die Wirksamkeit der Kombination Copolymerisat/Antioxidans kann durch Zusatz von Aminen noch bedeutend gesteigert werden. Sie äußert sich darin, daß auch bei hoher Scherbelastung die Fließfähigkeit des Rohöls kaum herabgesetzt wird.

Geeignete Amine entsprechen der allgemeinen Formel $R-NH_2$, wobei R für gesättigte oder einfach ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Mit Erfolg wurden auch Fettamin-Oxethylate eingesetzt, die durch Umsetzung von Aminen $R-NH_2$ (wobei R die vorstehende Bedeutung hat) mit Ethylenoxid erhalten werden. Sie entsprechen der allgemeinen Formel:



wobei $x + y = n$ die Zahl der angelagerten Ethylenoxidmoleküle ist, n ist eine ganze Zahl zwischen 5 und 25. Fettamin-Oxethylate der genannten Zusammensetzung sind unter dem Namen R Genamin im Handel (Hersteller: Hoechst AG).

- 10 Besonders bewährt hat es sich, die Konzentration des Antioxidans auf Werte von 0,025 bis 0,1 Gew.% und die Konzentration des Amins auf Werte von 0,005 bis 0,5 Gew.% einzustellen. Die vorstehenden Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Rohöl.
- 15 Die Zugabe von Copolymerisat, Antioxidans und gegebenenfalls Amin zum Rohöl kann getrennt, in Form der gelösten oder ungelösten Substanzen erfolgen. Man kann die Komponenten aber auch in einem Lösungsmittel auflösen und diese Lösung dem Rohöl zudosieren. Als Lösungsmittel werden aromatische
- 20 Kohlenwasserstoffe bevorzugt, z.B. Aromatengemische, die unter dem Namen Solventnaphtha oder Schwerbenzol im Handel sind.

Im folgenden wird die Erfindung durch eine Reihe Beispiele näher erläutert, ohne sie in ihrem Schutzzumfang zu beschränken.

Beispiele

- 5 Zur Prüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive wird der Pour Point von Montrose- und Beatrice-Nordsee-Rohöl vor und nach Scherbelastung ermittelt. Die Messung erfolgt nach DIN ISO 3016.
- 10 100 ml Rohöl werden mit 0,02 Gew.% (bezogen auf das Rohöl) eines Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisats mit 26 bis 30 Gew.% Vinylacetat (als 28 bis 30 Gew.%ige Lösung in Solvent-naphtha) versetzt. Die Scherung des jeweiligen Prüföls erfolgt durch Rühren mit 10 000 Umdrehungen/min über einen Zeitraum von 6 h bei Raumtemperatur (Ultra Turrax
- 15 T 45 der Firma Janke & Kunkel).

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Beispiel Nr.	Copolymerisat	Additiv Gew.% (bezogen auf Rohöl)	Pour Point (°C) nach Scherung	nach ISO 3016 vor Scherung
1	Beispiele 1 - 8	-	- 6	Beisp. 1-8
2		0,05 Additiv 1	- 13	
3	0,02 Gew.% (bezo- gen auf Rohöl)	0,05 Additiv 2	- 15	
4	Ethylen/Vinylace- tat-Copolymerisat	0,05 Additiv 3	- 12	
5	(Vinylacetat-Ge- halt: 26-30 Gew.%)	1,0 Amin	- 10	- 30 °
6		0,05 Additiv 1 + 1,0 Amin	- 30	
7		0,05 Additiv 2 + 1,0 Amin	- 30	
8		0,025Additiv 3 + 0,025Additiv 4 + 1,0 Amin	- 29	

Additiv 1: 2.6-Di-tert.butyl-4-methylphenol

Additiv 2: 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-tert.butylphenol)

Additiv 3: Bis- 3,3-bis(4'-hydroxy-3'-tert.butylphenyl)butansäure -glykolester

Additiv 4: Tri(3,4-di-tert.butylphenylphosphit)

Amin : Stearylaminooxethylat erhalten durch Umsetzung von 1 Mol Stearylamin mit
20 Mol Ethylenoxid

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 11

Patentansprüche

- 1.) Verwendung von 0,005 bis 0,5 Gew.% (bezogen auf das Rohöl) eines Copolymerisats, das aus 65 bis 80 Gew.% Ethyleneinheiten und 35 bis 20 Gew.% Vinylacetateinheiten besteht, zusammen mit 0,01 bis 1,0 Gew.% (bezogen auf
5 das Rohöl) eines Antioxidans als Fließverbesserer für Rohöl.
- 2.) Verwendung eines Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisats zusammen mit einem Antioxidans als Fließverbesserer für Rohöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 man noch 0,001 bis 1,0 Gew.% (bezogen auf das Rohöl) eines Amins zusetzt.