

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 89103383.9

⑤① Int. Cl.4: **C10L 1/18**

②② Anmeldetag: 27.02.89

③③ Priorität: 07.03.88 DE 3807394

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.09.89 Patentblatt 89/37

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑦② Erfinder: **Ritter, Wolfgang, Dr.**
Am Bandenfeld 74
D-5657 Haan(DE)
Erfinder: **Pietsch, Oliver**
Pfälzer Weg 6
D-4330 Mülheim an der Ruhr(DE)
Erfinder: **Zöllner, Wolfgang**
Ziegeleiweg 49
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Herold, Claus-Peter, Dr.**
Ostpreussenstrasse 26
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: **von Tapavicza, Stephan, Dr.**
Thomas-Mann-Strasse 12
D-4006 Erkrath 12(DE)

⑤④ **Verwendung ausgewählter Copolymertypen der Acryl- und/oder Methacrylsäureester als Fließverbesserer in paraffinreichen Erdölen und Erdölfraktionen (I).**

⑤⑦ Beschrieben wird die Verwendung von Copolymeren aus Acryl-und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest und nicht mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid als Fließverbesserer in paraffinreichen Rohölen und/oder Erdölfraktionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 25 °C zur Absenkung deren Fließpunkte auf Werte unterhalb 15 °C, bevorzugt unter 10 °C.

EP 0 332 000 A2

Verwendung ausgewählter Copolymertypen der Acryl- und/oder Methacrylsäureester als Fließverbesserer in paraffinreichen Erdölen und Erdölfraktionen (I)

Es ist bekannt, die Fließeigenschaften von Rohölen und/oder Erdölfraktionen durch Mitverwendung beschränkter Mengen synthetischer Fließhilfsmittel zu verbessern. Aufgabe dieser Fließhilfsmittel ist bekanntlich die Absenkung der jeweiligen Temperatur unterhalb derer im flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch Festbestandteile - insbesondere höhere Paraffine gegebenenfalls in Kombination mit Asphaltenen oder anderen schwer löslichen Bestandteilen - in solchen Mengen auskristallisieren, daß die Fließfähigkeit der Kohlenwasserstoffgemische nachhaltig beeinträchtigt wird. Der hier angesprochene Temperaturbereich wird durch die bekannten Methoden der Bestimmung von Fließpunkt bzw. Stockpunkt ermittelt. Jedem Rohöl bzw. den daraus gewonnenen Erdölfraktionen kommt aufgrund seiner spezifischen Zusammensetzung ein Eigenfließpunkt zu, der bei vielen Rohölen jedoch so niedrig liegt, daß keine Beeinträchtigung bei der Förderung und beim Pipelinetransport eintritt. Es gibt aber auch eine ganze Reihe von Erdölqualitäten, deren Stockpunkt oberhalb von 10 °C liegt. Schon hier kann für die Praxis die Mitverwendung von Fließhilfsmitteln auf Basis unterschiedlicher synthetischer Homopolymer- und/oder Copolymertypen ratsam sein.

Es besteht ein umfangreicher Stand der Technik zu solchen Hilfsmitteln, die auch als Paraffininhibitoren bezeichnet werden und in der Regel durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, die wenigstens anteilweise unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffketten mit mindestens 18 C-Atomen enthalten, hergestellt werden. Verwiesen wird beispielsweise auf die DE-AS 22 10 431 sowie die DE-OSen 26 12 757, 22 64 328, 20 62 023, 23 30 232, 19 42 504 und 20 47 448.

Besondere Schwierigkeiten treten für die Praxis dann auf, wenn der Eigenfließpunkt des Rohöls bzw. der zu bearbeitenden Erdölfraktion extrem hohe Werte erreicht, die insbesondere wenigstens 25 °C ausmachen und dabei bei 30 °C und darüber liegen können. Erdölmateriale dieser Art neigen schon bei Umgebungstemperatur zu rascher Verfestigung. Werden beispielsweise Pumpvorgänge auch nur kurzfristig unterbrochen oder werden im Transport Temperaturbereiche - beispielsweise durch Leitungen im Meerwasserbereich - mit verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durchschritten, so tritt die rasche Verfestigung des Kohlenwasserstoffguts zu einer nicht mehr pumpfähigen Masse und damit die Blockade von Leitungen, Pumpen und dergleichen ein. Erschwert wird der Sachverhalt dadurch, daß zum sicheren Ausschluß von Störungen der geschilderten Art von der Praxis häufig gefordert wird, die Fließpunkte der Öle bzw. Ölfraktionen auf Werte unterhalb 15 °C und insbesondere auf Werte unter 12 °C oder gar unter 10 °C abzusinken. Es leuchtet sofort ein, daß technologische Schwierigkeiten ganz besonderer Art dann vorliegen, wenn es beispielsweise gilt, einen Eigenfließpunkt des Rohöls von etwa 33 °C auf Werte deutlich unterhalb 10 °C abzusinken. Als zusätzliche Schwierigkeit ist dabei zu berücksichtigen, daß die einfache Erhöhung der Zusatzmenge beliebiger Fließpunktverbesserer im allgemeinen nicht zu entsprechend erhöhter Abnahme des Fließpunktes führt. Im einzelnen nicht aufgeklärte Interaktionen zwischen Fließhilfsmitteln und den sich verfestigenden Bestandteilen des Rohöls sind wohl etwa im Sinne eines Threshhold-Effektes für das angestrebte Ziel verantwortlich zu machen, wobei der bestimmten Konstitution des Fließhilfsmittels entscheidende Bedeutung für seine Wirksamkeit zukommt.

In der DE-PS 30 31 900 werden Mischpolymerisate aus n-Alkylacrylaten mit mindestens 16 C-Atomen im Alkoholrest und Maleinsäureanhydrid mit Molverhältnissen von n-Alkylacrylat zu Maleinsäureanhydrid von 20 : 1 bis 1 : 10 beschrieben. Verbindungen dieser Art sollen als Kristallisationsinhibitoren für paraffinhaltige Rohöle eingesetzt werden. Zahlenmäßig dargestellte Beispiele betreffen die Verwendung entsprechender Copolymere im Molverhältnis des Acrylsäureesters zum Maleinsäureanhydrid im Bereich von 1 : 1 bis 8 : 1. Überwiegend werden dabei Rohöle mit Eigenstockpunkten unterhalb 20 °C eingesetzt. Eine Wertetabelle beschäftigt sich mit dem India-Rohöl, das bekanntlich ein besonders paraffinreiches Ausgangsmaterial ist (störender Paraffingehalt 15 %) und einen Eigenstockpunkt von 33 °C besitzt. Die optimale Wirksamkeit der in dieser Druckschrift verwendeten Mischpolymerisate bezüglich der Stockpunkt Erniedrigung an diesem Ausgangsmaterial liegt beim Molverhältnis Acrylsäureester/Maleinsäureanhydrid von 4 : 1. Die niedrigsten hier eingestellten Stockpunkte liegen bei 12 °C. Wird der Maleinsäureanhydrid-Anteil im Copolymerisat weiter abgesenkt, dann steigen die Stockpunkte des damit versetzten India-Rohöls bei mengengleicher Zugabe wieder an (vgl. hierzu insbesondere die Tabelle 2 der genannten Literaturstelle).

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht demgegenüber von der überraschenden Erkenntnis aus, daß eine besonders wirkungsvolle Absenkung der Verfestigungstemperaturen - bestimmt nach den bekannten Methoden der Fließpunkt- und/oder Stockpunktermittlung - bei Ausgangsmaterialien hohen Paraffingehalts und dementsprechend besonders hoher Eigen-Verfestigungstemperaturen gerade dann wirkungsvoll erhal-

ten werden kann, wenn Copolymertypen der zuletzt geschilderten Art als Fließhilfsmittel eingesetzt werden, die sich durch einen extrem geringen Gehalt an Maleinsäureanhydrid auszeichnen. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß ausgewählte Copolymerisate mit extrem geringen Maleinsäureanhydrid-Gehalten besonders geeignet sein können, gerade wirkungsvoll die Grenztemperaturen der Fließfähigkeit hochparaffinhaltiger Rohöle bzw. entsprechender Erdölfraktionen abzusenken.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Copolymeren aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest und nicht mehr als 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid - Gew.-% bezogen auf Copolymergewicht - als Fließverbesserer in paraffinreichen Rohölen und/oder Erdölfraktionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 20 °C und insbesondere oberhalb 25 °C. Besonders geeignet sind für das erfindungsgemäße Handeln Copolymere der genannten Art, deren Gehalt an Maleinsäureanhydrid im Bereich von etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 1 bis 2 Gew.-% liegt. Auch hier beziehen sich die Angaben zu Gew.-% jeweils auf den Anteil am Gesamtmonomer. Es ist Bestandteil der erfindungsgemäßen Lehre, die Fließpunkte der eingesetzten Rohöle und/oder Erdölfraktionen mit ihren Ausgangs- bzw. Eigenfließpunkten oberhalb 25 °C und insbesondere oberhalb 30 °C durch den Zusatz der erfindungsgemäß definierten Fließverbesserer auf Werte unterhalb 15 °C und bevorzugt unter 10 °C einzustellen. Erfindungsgemäß wird es beispielsweise möglich, durch Zugabe konventioneller Mengen der Fließpunktverbesserer im Sinne der Erfindung auf Fließpunkte der extrem paraffinreichen Ausgangsmaterialien im Bereich von etwa 0 bis 8 °C zu kommen. Damit ist die störungsfreie Handhabung auch dieser Rohöle bzw. Ölfractionen unter den normalen Alltagsbedingungen gewährleistet. Insbesondere ist sichergestellt, daß unter Wasser geführte Leitungen, Verteiler und dergleichen störungsfrei betrieben werden können.

Besonders geeignet sind für die Lehre der Erfindung geringe Mengen an Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymere auf Basis der Ester von Acrylsäure. Die weiterhin besonders bevorzugten Acrylsäureester enthalten vergleichsweise langkettige Alkoholreste, die wenigstens überwiegend n-Alkylreste sein können und bevorzugte Kettenlängen im Bereich von C₁₈ bis C₂₄ aufweisen. Anteilweise können Alkohole mit höherer Kohlenstoffzahl, insbesondere bis etwa C₃₀ und/oder Alkohole mit niedrigerer Kohlenstoffzahl bis etwa C₁₆, mitverwendet werden. Insbesondere das Lösungsverhalten der Copolymerisate in üblichen Lösungsmitteln, beispielsweise Toluol und dergleichen, wird durch den Einsatz von entsprechenden Alkoholschnitten bei der Herstellung der Acrylsäureester und deren nachfolgende Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid gefördert.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei der Mitverwendung von nur geringen Mengen an Maleinsäureanhydrid als Comonomeres im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre in den Fließpunktverbesserern dann besonders wirkungsvolle Copolymere erhalten werden, wenn vergleichsweise hohe Gehalte an Alkoholresten mit wenigstens 22 C-Atomen in der Acrylat- bzw. Methacrylatkomponente vorliegen. So kann es im Sinne der Erfindung zweckmäßig sein, Alkoholschnitte für die Herstellung der Acrylatkomponente(n) einzusetzen, deren Gehalt an C₂₂-Alkohol wenigstens etwa 35 Gew.-% und insbesondere wenigstens etwa 45 Gew.-% aus macht. Besonders gute Fließpunktverbesserer werden dann erhalten, wenn diese langkettigen Alkoholkomponenten in den zur Herstellung der (Meth)-Acrylatkomponente eingesetzten Alkoholschnitten oberhalb von 50 Gew.-% liegen. Die hier angegebenen Gewichtsprozent-Zahlen beziehen sich auf den Gehalt an C₂₂-Alkohol - und gegebenenfalls höheren Alkoholen - im Alkoholgemisch, das für die Herstellung der Acrylat- bzw. Methacrylatkomponenten verwendet worden ist.

Die Anwendungskonzentration der erfindungsgemäßen Fließpunktverbesserer liegt im konventionellen Bereich und beträgt beispielsweise 20 bis 1 000 ppm, wobei Mengen im Bereich von 1000 bis 500 ppm bevorzugt werden. Die Fließpunktverbesserer werden dabei zweckmäßigerweise in geeigneten Lösungsmitteln eingesetzt. Einzelheiten hierzu sowie zur Herstellung der Copolymerisate finden sich im einschlägigen Stand der Technik, beispielsweise in der bereits zitierten DE-PS 30 31 900.

Die für die Herstellung der Acrylatkomponenten eingesetzten Alkohole oder Alkoholschnitte können nativen oder synthetischen Ursprungs sein. Alkoholschnitte mit einem überwiegenden Anteil an Komponenten mit wenigstens 22 C-Atomen, gleichzeitig aber auch untergeordneten Mengen an Alkoholkomponenten des Bereichs C₁₆ bis C₂₀, sind die bevorzugten Einsatzmaterialien. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden derart ausgewählte Acrylate bzw. Methacrylate mit Maleinsäureanhydrid in solchen Mischungsverhältnissen copolymerisiert, daß das Molverhältnis von Alkyl-Acrylat bzw. -Methacrylat zu Maleinsäureanhydrid größer als 20 : 1 ist.

55

Beispiele

Zur Herstellung der Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate werden die beiden Acrylatestergemische A

und B eingesetzt, die sich durch die C-Kettenverteilung des jeweils zur Acrylsäureveresterung eingesetzten Fettalkoholgemisches unterscheiden. Die beiden Acrylattypen kennzeichnen sich dabei wie folgt:

Tabelle 1

5

10

	C-Kettenverteilung des Fettalkohols/%			
	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
Acrylat A	16,3	22,9	10,7	46,9
Acrylat B	1,5	8,6	15,2	68,8

Zur Herstellung der Acrylat/MAH-Copolymeren werden zwei Verfahrenstypen eingesetzt, das Batch-
15 Verfahren und das Zulaufverfahren.

Versuchsdurchführung beim Batch-Verfahren

20 Die Monomeren, Initiator und Lösungsmittel werden in einen Dreihalskolben eingewogen.

Bei einer Rührerdrehzahl von 70 Upm wird der Ansatz 10 x 1 min lang evakuiert und das Vakuum jeweils mit 99,999 %igem Stickstoff wieder aufgehoben. Bei einer Rührerdrehzahl von 50 Upm und unter leichtem N₂-Strom wird der Ansatz auf 90 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Während der gesamten Reaktion wird unter Inertbedingungen gearbeitet. Das Anspringen der Reaktion äußert sich in
25 einem Temperaturanstieg auf 93 bis 96 °C. Der Ansatz wird 3 h bei 90 °C ± 1 °C gehalten. Nach dieser Zeit wird innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt abgefüllt.

Als Lösungsmittel wird hier und im nachfolgenden Zulaufverfahren Toluol eingesetzt. Der eingesetzte Polymerisationsinitiator ist Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril wie nachstehend noch angegeben. Das Mischungsverhältnis von Lösungsmittel zu Monomerengemisch beträgt 1 : 1 (Gew.-Teile).

30

Versuchsdurchführung beim Zulaufverfahren:

Die Monomeren werden im jeweils gewünschten Mischungsverhältnis bei 45 bis 50 °C in Toluol gelöst
35 und die Lösung anschließend auf 25 °C abgekühlt. Auch der Initiator wird in Toluol gelöst eingesetzt. Etwa 20 % der pro Ansatz bestimmten Monomerlösung wird in einem Reaktor vorgelegt. Der Reaktor wird dreimal mit Stickstoff gespült und unter leichtem N₂-Strom unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Die Initiatorlösung wird jetzt so zudosiert, daß die Gesamtdosierzeit 2,5 h beträgt.

Ca. 20 min nach Beginn der Initiatorzugabe tritt eine Temperaturerhöhung auf. Die Temperatur wird
40 durch Kühlen des Reaktormantels bei 90 ± 3 °C gehalten.

30 min nach Beginn der Initiatorzugabe wird die restliche Monomerlösung so in den Reaktor dosiert, daß die Gesamtdosierzeit 2 h beträgt. während der gesamten Reaktionszeit wird die Temperatur bei 90 ± 3 °C gehalten. Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch weitere 60 min bei der gleichen Temperatur gehalten. Anschließend wird das Reaktionsprodukt gekühlt und bei 30 °C abgefüllt.

45 In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 10 zusammengefaßt. Dabei wird dem jeweiligen Beispiel der Typ des eingesetzten Acrylatmonomeren A bzw. B zugeordnet und der Prozentgehalt (Gew.-%) des Maleinsäureanhydrids im Monomerengemisch zur Herstellung des Fließpunktniedrigers angegeben. In den Beispielen 1 und 2 ist der Fließverbesserer nach dem Batch-Verfahren und in den Beispielen 3 bis 10 nach dem Zulaufverfahren hergestellt worden.

50 In den Beispielen 1 und 7 ist als Initiator Azoisobutyronitril, in allen anderen Beispielen als Initiator Dibenzoylperoxid verwendet worden.

Die Tabelle 2 zeigt schließlich die spezifische Viskosität der jeweils hergestellten Copolymerlösungen. Die Viskositätsmessung erfolgt dabei mit einem Ubbelohde-Viskosimeter Kapillare I, Ø 0,63 mm. Die vermessenen Toluollösungen sind dabei 3 %ige Lösungen in Toluol. Die Messung wird bei 20 °C nach
55 einer Temperaturangleichung von 10 min durchgeführt.

Die Tabelle 2 enthält schließlich die Fließpunktwerte (Pourpoint), die bei der Zugabe der erfindungsgemäßen Fließpunktverbesserer zu einem India-Crude (Bombay-Rohöl) gemäß der nachfolgenden Arbeitsanweisung erhalten worden sind.

Bestimmung des Pourpoints

Der Pourpoint wurde in Anlehnung an ASTM D 97-66 bzw. DIN 51597 wie folgt bestimmt:

25,0 g Bombay-Rohöl wurden zusammen mit 800 ppm der 50-gewichtsprozentigen Lösung des
 5 Fließverbesserers in einem geschlossenen Gefäß 15 min lang auf 50 °C gehalten und dabei 5mal in
 regelmäßigen Abständen kräftig geschüttelt. Das so gedopte Rohöl wurde rasch in ein zylinderförmiges
 Glasgefäß mit einem Innendurchmesser von 27 mm umgefüllt und dieses sogleich verschlossene Gefäß
 ausreichend tief in ein Wasserbad von + 36 °C gehängt.

Nach 30 min wurde das Glas leicht zur Seite geneigt und beobachtet, ob der Inhalt fließend war. Die
 10 Probe wurde nun schrittweise um je 3 °C gekühlt und die Prüfprozedur jedesmal vollzogen. Zur
 Temperatur, bei der der Inhalt auch bei Neigung des Prüfglases um 90 ° nicht mehr floß, wurden 3 °C
 addiert und diese Temperatur als Pourpoint festgelegt.

Der Pourpoint des unbehandelten Bombay-Rohöls liegt nach dieser Bestimmungsmethode bei 30 °C.

Tabelle 2

15

20

25

30

Bsp.	Acrylattyp	Gew.-% MAH im Copolymeren	Spezifische Viskosität	Pourpoint in Bombay-Rohöl (°C)
1	A	1,25	0,657	6
2	A	5	1,17	9
3	A	0,25	0,56	12
4	A	0,5	0,65	12-15
5	A	1,25	0,65	6
6	B	1,25	0,64	3
7	A	1,25	0,37	9
8	A	2,5	0,83	9
9	A	2,5	0,61	9
10	B	5	0,52	12

35

Ansprüche

40

1. Die Verwendung von Copolymeren aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern höherer Alkohole bzw. Alkoholschnitte mit wenigstens 16 C-Atomen im Alkoholrest und nicht mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid (Gew.-% bezogen auf Copolymergewicht) als Fließverbesserer in paraffinreichen Rohölen und/oder Erdölfractionen mit Eigenfließpunkten oberhalb 25 °C zur Absenkung deren Fließpunkte auf Werte unterhalb 15 °C, bevorzugt unter 10 °C.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fließverbesserer in Rohölen bzw. Erdölfractionen mit Eigenfließpunkten von wenigstens 30 °C eingesetzt werden.

45

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäureanhydrid-Copolymere auf Basis der Ester von Acrylsäure mit überwiegend C₁₈₋₂₄-Alkoholen verwendet werden, wobei entsprechende Alkoholschnitte bevorzugt sind, deren Gehalt an C₂₂-Alkohol wenigstens etwa 35 Gew.-% und insbesondere wenigstens 45 Gew.-% ausmacht.

50

4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere eines Maleinsäureanhydrid-Gehalts von 1 bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

55