

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2000 -2464**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

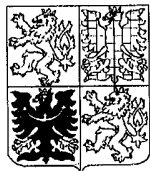
**C 09 K 7/06**

**C 09 K 7/02**

**C 09 K 7/00**

**C 07 C 67/04**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.12.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **30.12.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/000988**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.03.2001**  
(Věstník č. 3/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/26137**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/33932**

(71) Přihlašovatel:

CHEVRON CHEMICAL COMPANY LLC, San  
Francisco, CA, US;

(72) Původce:

Gee Jeffery C., Kingwood, TX, US;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Invertní emulzní vrtný výplach obsahující směsi  
sekundárních esterů získaných konverzí olefinů a  
způsob jejich přípravy**

(57) Anotace:

Při způsobu přípravy invertních vrtných emulzí obsahujících směs sekundárních esterů se přidá směs alespoň jedné nebo více karboxylových kyselin s 1 až 5 atomy uhlíku a jednoho nebo více olefinů se 3 až 22 atomy uhlíku ke kyselému katalyzátoru v bezvodém prostředí.

**CZ 2000 - 2464 A3**



**Invertní emulzní vrtný výplach obsahující směsi sekundárních esterů získaných konverzí olefinů a způsob jejich přípravy**

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu slučování olefinu a karboxylové kyseliny k vytvoření směsi obsahující sekundární estery, směsi esterů vytvořených tímto způsobem a použití této směsi esterů.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že karboxylové kyseliny lze přidat k olefinům k vytvoření sekundárních esterů (což značí ester, ve kterém atom uhlíku na alkylovém řetězci, na nějž je karboxylatová část připojena, je sekundárním atomem uhlíku, tj. atomem, který je kovalentně vázán na dva další atomy uhlíku, spíše než primárním nebo terciárním atomem uhlíku, které jsou kovalentně vázány na jeden respektive 3 atomy uhlíku). Tyto způsoby obecně zahrnují reakci olefinu s nízkou molekulovou hmotností s karboxylovou kyselinou s vysokou molekulovou hmotností k vytvoření sekundárních esterů.

Katalyzátory, o nichž je známo, že jsou při takových esterifikačních reakcích účinné, mohou být ve formě metalosilikátů, zvláště křemičitanů hlinitých (jako jsou zeolity nebo zeolitomordenity), které mají vyměnitelné kationty a vrstvené jíly se zaměněnými ionty vodíku. Pro esterifikační reakce se tyto katalyzátory často používají se silnou kyselinou, která je k nim přidána.

O vrstvených jílech se zaměněnými kationty vodíku je také známo, že pokud je vyměnitelným kationtem ve vrstveném jílu kation kovu, není třeba ke katalyzátoru přidávat žádné silné kyseliny. Nepřítomnost silných kyselin činí jíly méně korozivní a snadněji oddělitelné z reakční směsi.

O stabilizovaných sloupcových mezivrstvených jílech, v nichž jsou sloupce vytvořeny po výměně přirozených kationtů jílu za vhodnější kationty, je známo, že jsou účinné při katalýze esterifikační reakce olefinů a karboxylových kyselin.

Je také známo, že methylestery monokarboxylových kyselin mohou být použity jako kontinuální fáze nebo část kontinuální fáze v invertních vrtných výpláších.

Předložený vynález se týká esterifikační reakce olefinů a karboxylových kyselin, která vede k významnému snížení oligomerace a využívá katalyzátor, který se relativně snadno připraví a jehož účinnost relativně dlouho trvá. Předložený vynález se také týká produktu této esterifikační reakce, který může být použit jako složka vrtného výplachu.

#### Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu je poskytnutí invertního emulzního vrtného výplachu obsahujícího:

- a) kontinuální fázi obsahující směs sekundárních esterů zvolených ze skupiny sestávající z propylkarboxylátů, butylkarboxylátů, pentylkarboxylátů, hexylkarboxylátů,

heptylkarboxylatů, oktylkarboxylatů, nonylkarboxylatů, decylkarboxylatů, undecylkarboxylatů, dodecylkarboxylatů, tridecylkarboxylatů, tetradecylkarboxylatů, pentadecylkarboxylatů, hexadecylkarboxylatů, heptadecylkarboxylatů, oktadecylkarboxylatů, nonadecylkarboxylatů, eikosylkarboxylatů, uneikosylkarboxylatů, doeikosylkarboxylatů a jejich isomerů a směsí, kde každý sekundární ester má karboxylovou část obsahující 1 až 5 atomů uhlíku,

b) vážený materiál a

c) vodu.

Ještě dalším předmětem předloženého vynálezu je poskytnutí způsobu přípravy sekundárních esterů zahrnující mísení karboxylových kyselin, které mají od 1 do 5 atomů uhlíku nebo jejich isomerů nebo směsí s olefiny zvolenými ze skupiny sestávající z propenu, butenu, pentenu, hexenu, heptenu, oktenu, nonenu, decenu, undecenu, dodecenu, tridecenu, tetradecenu, pentadecenu, hexadecenu, heptadecenu, oktadecenu, nonadecenu, eikosenu, uneikosenu, doeikosenu a jejich isomerů nebo směsí za přítomnosti kyselého katalyzátoru.

Ještě dalším předmětem předloženého vynálezu je poskytnutí způsobu použití směsi sekundárních esterů jako kontinuální fáze nebo části kontinuální fáze invertního vrtného výplachu, kterážto směs se vytvoří způsobem zahrnujícím krok slučování karboxylových kyselin, které mají od 1 do 5 atomů uhlíku nebo jejich isomerů nebo směsí s olefiny zvolenými ze skupiny sestávající z propenu, butenu, pentenu, hexenu, heptenu, oktenu, nonenu, decenu, undecenu, dodecenu, tridecenu, tetradecenu, pentadecenu,

hexadecenu, heptadecenu, oktadecenu, nonadecenu, eikosenu, uneikosenu a jejich isomerů nebo směsí za přítomnosti kyselého katalyzátoru k přípravě sekundárních esterů.

Ještě dalším předmětem předloženého vynálezu je poskytnutí způsobu použití směsi sekundárních esterů jako přísady do vrtných výplachů založených na vodě, kterážto směs se vytvoří způsobem zahrnujícím krok slučování karboxylových kyselin, které mají od 1 do 5 atomů uhlíku nebo jejich isomerů nebo směsí s olefiny zvolenými ze skupiny sestávající z propenu, butenu, pentenu, hexenu, heptenu, oktenu, nonenu, decenu, undecenu, dodecenu, tri-decenu, tetradecenu, pentadecenu, hexadecenu, heptadecenu, oktadecenu, nonadecenu, eikosenu, uneikosenu, doeikosenu a jejich isomerů nebo směsí za přítomnosti kyselého katalyzátoru k přípravě sekundárních esterů.

#### Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 je průtokový diagram kontinuální jednotky použité k přípravě směsí sekundárních esterů.

Obr. 2 je chromatogram GC/FID pro produktovou směs získanou z jednotky v případě, kdy jednotka pracuje při okolo 0,65 WHSV a 140 °C, jak je popsáno v příkladu 2.

Obr. 3 je chromatogram GC/FID pro produktovou směs získanou z várkového reaktoru v případě, kdy reaktor pracuje okolo 5 hodin při 120 °C, jak je popsáno v příkladu 3.

Detailní popis vynálezu



Tento vynález se týká použití kyselého katalyzátoru, výhodně suchého (mimořádně nízký obsah vlhkosti) kyselinou promytého přírodního jílu ke katalýze adice karboxylové kyseliny s 1 až 5 atomy uhlíku na olefin. Při způsobu se může využít 1 kyselina nebo směs kyselin a může se využít jeden olefin nebo směs olefinů. Způsob se může provádět ve várkách nebo kontinuálním způsobem a probíhá při teplotách od 60 do 300 °C. Při kontinuálním způsobu je rychlost průtoku obecně 0,1 až 5 WHSV. Některými z nejpřekvapivějších znaků tohoto vynálezu je, že

- 1) aby mohla esterifikační reakce probíhat, musí být katalyzátor téměř prost vody,
- 2) dokud se koncentrace karboxylové kyseliny v surovinové směsi udržuje nad asi 3 % hmotnostními, je oligomerace olefinu téměř vyloučena.

Jako hydrofilní syntetická kapalina s teplotou tuhnutí nižší než -10 °C, teplotou vzplanutí vyšší než asi 120 °C a molekulovou hmotností blízkou molekulové hmotnosti uhlovodíku se 14 až 20 atomy uhlíku, budou tyto syntetické směsi dobře fungovat jako kontinuální fáze nebo část kontinuální fáze invertního výplachu. Jelikož tyto směsi jsou směsmi esterů spíše než uhlovodíků, budou se biologicky odbourávat rychleji než syntetické uhlovodíky.

Další výhodou, kterou tento vynález poskytuje oproti esterům v současnosti používaným ve vrtném průmyslu, je ta, že z něj může být vytvořena vhodná směs esterů, která má nižší viskozitu než estery v současnosti používané. V současnosti používané estery jsou odvozeny z přírodních mastných kyselin, což jsou typicky kyseliny se 12 atomy

uhlíku nebo těžší. Pokud se sloučí s rozvětveným alkoholem s 8 atomy uhlíku nebo těžším, které se obvykle k získání esteru s dostatečně nízkou teplotou tuhnutí používají, je výsledný ester viskóznější než estery, které lze získat podle předloženého vynálezu.

Následující příklady, které vynález neomezují, ukazují různé aspekty různých ztělesnění předloženého vynálezu.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

##### Syntéza C<sub>14</sub>propionatů s F-25

F-25 (Engelhard) se přes noc suší ve vakuové sušičce při teplotě okolo 200 °C, aby se odstranila voda. Granule suchého jílu se uloží do upevněného lóže a při teplotě 140 °C a rychlosti průtoku 0,5 WHSV se přes lóže protlačí směs 50 % molárních kyseliny propionové a 50 % molárních komerčního 1-tetradecenu. Podle analýzy GC/FID obsahuje výtoková kapalina okolo 20 % sekundárních esterů, okolo 10 % kyseliny propionové, okolo 70 % olefinů se 14 atomy uhlíku a méně než 1 % oligomerů se 14 atomy uhlíku. Jediným nejvíce zastoupeným esterem ve směsi je 2-tetradecylpropionat, následovaný 3-tetradecylpropionatem, následovaný 4-tetradecylpropionatem, následovaný 5-, 6- a 7-tetradecylpropionatem. Olefiny se 14 atomy uhlíku ve výtokové kapalině jsou okolo 70 % lineární vnitřní olefiny a okolo 30 % alfaolefiny. Nezareagovaná kyselina a olefiny se oddělí od esterů destilací a jsou vhodné pro recyklaci.

## Příklad 2

### Syntéza C<sub>14</sub>propionatů s F-25

F-25 (Engelhard) se suší a zabalí do pevného lóže jako v příkladu 1. Při teplotě 140 °C a rychlosti průtoku 0,65 WHSV se přes lóže protlačí směs 50 % molárních kyseliny propionové a 50 % molárních komerčního 1-tetradecenu. Chromatogram na obr. 2 ukazuje píky residuální kyseliny propionové a zbývajících tetradecenů, stejně jako píky sekundárních esterů vytvořených z tetradecenů a kyseliny propionové. Podle analýzy GC/FID obsahuje výtoková kapalina okolo 9 % kyseliny propionové, okolo 73 % tetradecenů a okolo 15 % sekundárních esterů. Obzvláštní pozornost si zaslouží téměř úplná nepřítomnost píků dimerů olefinů, které podle analýzy GC/FID tvoří pouze okolo 1,8 % produktové směsi.

## Příklad 3

### Zpracování 1-dodecenu na Filtrolu 105

Pro srovnání s výsledky z příkladu 2, Filtrol 105 (Engelhard) se vysuší podle postupu v příkladech 1 a 2, poté se vloží do várkového reaktoru. Vzorek 1-dodecenu se míchá a zahřívá nad katalyzátorem při teplotě 120 °C okolo 5 hodin. Podle analýzy GC/FID obsahuje výtoková kapalina okolo 34 % monomerů olefinu s 12 atomy uhlíku, 46 % dimeru a 20 % trimeru. Při srovnání těchto výsledků s příklady 1 a 2 se dá pozorovat, že přítomnost kyseliny propionové, zvláště v množství větším než jsou 3 % kyseliny propionové v přítokovém proudu, jasně udržuje úroveň dimerů pod 5 %.



Chromatogram na obr. 3 ukazuje píky oligomerů s 12 atomy uhlíku.

#### Příklad 4

Zastavení oligomerační reakce kyselinou propionovou

Okolo 598 g směsi, která se skládá ze 67 % molárních z 1-tetradecenu a 33 % molárních kyseliny propionové, se zahřívá a míchá při teplotě 140 °C ve vářkovém reaktoru s 50 g suchého F-25 (Engelhard). Po 6,5 hodinách je podle analýzy GC/FID hladina sekundárních esterů okolo 20 %, přičemž oligomery olefinů tvoří 3 % reakční směsi. Místo aby zůstala nezměněná, začne hladina esteru potom klesat, přičemž se pozoruje rychlý vzestup množství oligomeru olefinu. Během prvních 7 hodin reakce tvoří kyselina propionová více než 3 % (podle GC/FID) reakční směsi. Jakmile poklesne kyselina propionová pod 3 % (podle GC/FID) reakční směsi, úroveň oligomeru olefinu začne rychle vzrůstat.

#### Příklad 5

Vyhodnocení C<sub>14</sub>propionátů jako základní kapaliny pro invertní vrtnou emulzi

Vyhodnotí se vhodnost C<sub>14</sub>propionátů pro použití jako invertního vrtného výplachu. Invertní emulze se připraví smísením většiny složek se základní kapalinou a mísením po dobu 30 minut při teplotě 48,9 °C za použití homogénizátoru Grifford Wood. Složky se přidávají v pořadí uvedeném dále, ale poslední 3 se během 30-minutového homogenizačního cyklu nepřidávají. Napřed se suspenze

s homogénizátoru přenese do dispergátoru a potom se přidají barit, vrtné tuhé látky a  $\text{CaCl}_2$  a směs se 30 minut míchá. Rheologické vlastnosti výsledného vrtného výplachu se stanoví při teplotě  $48,9\text{ }^\circ\text{C}$ , před a po 16 hodinách vrtání za tepla při teplotě  $65,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Složka	Množství
$\text{C}_{14}$ propionat	200,55 ml
Voda	37,1 ml
Organojílový viskozifikátor	3,0 g
Stabilizátor emulze	8,0 g
Emulgátor	4,0 g
Vápno	3,0 g
Příseada proti ztrátě kapaliny	10,0 g
Modifikátor rheologických vlastností	0,5 g
Barit	334,0 g
Simulované vrtné tuhé látky	20,0 g
$\text{CaCl}_2$	13,1 g

Vrtný výplach vykáže následující rheologické výsledky při teplotě  $48,9\text{ }^\circ\text{C}$ .

Parametr	Před vrtáním za tepla	Po vrtání za tepla
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 600 za minutu	81	89

Parametr	Před vrtáním za tepla	Po vrtvání za tepla
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 300 za minutu	49	54
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 200 za minutu	37	41
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 100 za minutu	25	28
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 6 za minutu	11	11
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 3 za minutu	10	10
Plastická viskozita při 48,9 °C, mPa.s	32	35
Mez průtažnosti kg/m <sup>2</sup>	0,83	0,93
Pevnost gelu za 10, s kg/m <sup>2</sup>	0,78	0,78
Pevnost gelu za 10 min, kg/ m <sup>2</sup>	1,07	1,32
Elektrická stabilita při 48,9 °C	1328	1416
Alkalinita olejové suspenze (Pom)	1,485	--
Přebytek vápna, g/l	5,5	--
Filtrát HTHP při 148,9 °C, 3,447 MPa	--	3,6

Parametr	Před vrtáním za tepla	Po vrtání za tepla
Voda, ml	--	0,0
Tloušťka koláče, HTHP, 32.	--	2

Hodnoty některých fyzikálních vlastností  
C<sub>14</sub>propionatů jsou následující:

Kinematická viskozita při 40 °C	4,25 mm <sup>2</sup> /s
Kinematická viskozita při 100 °C	1,56 mm <sup>2</sup> /s
Teplota vzplanutí (°C)	156
Teplota tuhnutí (°C)	-29
Specifická hustota při 15,5 °C	0,86

#### Příklad 6

Test toxicity pro garnáta *Mysidopsis bahia*

Navíc se vyhodnotí test toxicity vrtného výplachu z příkladu 4 pro garnáta *Mysidopsis bahia* podle US EPA protokolu z dodatku 3 publikace „Effluent Limitation Guidelines and New Source Performance Standards: Drilling Fluids Toxicity Test“, Federal Register díl 50, č. 165, 34631-34363. U výpusti vystupující drti musí vrtný výplach vykazovat LC<sub>50</sub> pro garnáta *Mysidopsis bahia* alespoň 30 000 ppm. Vrtný výplach připravený za použití C<sub>14</sub>propionatů má LC<sub>50</sub> větší nebo rovné 1 000 000 ppm, což ukazuje, že C<sub>14</sub>propionaty poskytují vrtný výplach s extrémně nízkou toxicitou.

## Příklad 7

Syntéza C<sub>12</sub>propionatů pomocí sušeného F-25

Směs sestávající z 50 % molárních kyseliny propionové a 50 % molárních komerčního 1-dodecenu se protlačí přes stejný vysušený katalyzátor F-25 (Engelhard) jak je popsáno v příkladu 1 a 2. Rychlost průtoku je 0,35 WHSV a teplota je 140 °C. Podle analýzy GC/FID obsahuje výtoková kapalina okolo 20 % sekundárních esterů, okolo 10 % kyseliny propionové, okolo 70 % olefinů s 12 atomy uhlíku a méně než 1 % oligomerů s 12 atomy uhlíku. Jediným nejvíce zastoupeným esterem ve směsi je 2-dodecylpropionat, následovaný 3-dodecylpropionatem, následovaný 4-dodecylpropionatem, následovaný 5- a 6-dodecylpropionatem. Nezreagovaná kyselina a olefiny se oddělí od esterů destilací a jsou vhodné pro recyklaci.

Hodnoty některých fyzikálních vlastností C<sub>12</sub>propionatů jsou následující:

Kinematická viskozita při 40 °C	3,05 mm <sup>2</sup> /s
Kinematická viskozita při 100 °C	1,22 mm <sup>2</sup> /s
Teplota vzplanutí (°C)	138
Teplota tuhnutí (°C)	-62
Specifická hustota při 15,5 °C	0,86

## Příklad 8

Syntéza C<sub>12</sub>propionatů pomocí Amberlystu 15

Směs obsahující 15 g kyseliny propionové, 40 g 1-

-tetradecenu a 15 g Amberlystu 15 (Rohm and Haas) se míchá a zahřívá na 140 °C. Během 30 minut směs obsahuje 20 % tetradecylpropionátů a méně než 1 % oligomerů olefinu podle analýzy GC/FID. S dalším reakčním časem se obsah oligomeru zvyšuje a úroveň esteru snižuje.

#### Příklad 9

##### Syntéza C<sub>12</sub>propionátů pomocí Amberlystu 15

Směs obsahující 15 g kyseliny propionové, 40 g 1-tetradecenu a 15 g Amberlystu 15 (Rohm and Haas) se míchá a zahřívá na 120 °C. Během 30 minut směs obsahuje 31 % tetradecylpropionátů a méně než 1 % oligomerů olefinu podle analýzy GC/FID. S dalším reakčním časem se obsah oligomeru zvyšuje a úroveň esteru snižuje.

#### Příklad 10

##### Syntéza C<sub>12</sub>propionátů pomocí Amberlystu 15

Směs obsahující 15 g kyseliny propionové, 40 g 1-tetradecenu a 15 g Amberlystu 15 (Rohm and Haas) se míchá a zahřívá na 100 °C. Během 1,5 hodiny směs obsahuje 39 % tetradecylpropionátů a méně než 1 % oligomerů olefinu podle analýzy GC/FID. S dalším reakčním časem se obsah oligomeru zvyšuje a úroveň esteru snižuje.

#### Příklad 11

##### Syntéza C<sub>12</sub>propionátů pomocí Amberlystu 15

Směs obsahující 15 g kyseliny propionové, 40 g 1-tetradecenu a 15 g Amberlystu 15 (Rohm and Haas) se míchá a zahřívá na 80 °C. Během 8 hodin směs obsahuje 45 % tetra-

decylpropionatů a méně než 1 % oligomerů olefinu podle analýzy GC/FID. S dalším reakčním časem se obsah oligomeru zvyšuje a úroveň esteru snižuje.

#### Příklad 12

##### Syntéza C<sub>12</sub>propionatů pomocí nesušeného F-25

Směs obsahující 8,1 g (1 ekv.) 1-dodecenu, 17,5 g (4 ekv.) kyseliny propionové a 4,72 g komerčního jílu F-25 (Engelhard) se míchá a zahřívá na teplotu 120 °C. (Jíl se po koupi nesuší v sušičce.) Směs se udržuje při zpětném toku a nezahřívá se na víc než 120 °C. Po 5 dnech směs obsahuje 6,5 % esterů podle analýzy GC/FID. Poté se zpětný chladič odstraní a páram se umožní opustit reakční nádobu. Během 2 hodin teplota dosáhne 140 °C a obsah esterů ve směsi dosáhne 11 %. Asi o 12 hodin později je hladina esterů 23 %.

#### Příklad 13

##### Syntéza C<sub>14</sub>propionatů pomocí sušeného F-25

Směs obsahující 30,0 g (1 ekv.) 1-tetradecenu, 34,0 g (3 ekv.) kyseliny propionové a 10,1 g jílu F-25 (Engelhard) (sušen 24 hodin ve vakuové sušičce při teplotě 200 °C) se míchá a zahřívá na teplotu 140 °C. Směs nevykazuje žádný zpětný tok a snadno dosáhne teploty 140 °C. Během 20 hodin směs obsahuje 35 % esterů podle analýzy GC/FID. Hladina esteru zůstane na této úrovni, dokonce i po 24 hodinách míchání při reakční teplotě.

#### Příklad 14

##### Syntéza C<sub>14</sub>propionatů pomocí nesušeného F-62

Směs obsahující 20,0 g (1 ekv.) 1-tetradecenu, 7,58 g (1 ekv.) kyseliny propionové a 5,0 g extrudátu F-62 (Engelhard) se míchá a zahřívá na teplotu 120 °C. Směs se udržuje při zpětném toku a vykazuje pouze stopy esteru podle analýzy GC/FID, dokonce i po 20 hodinách zahřívání.

#### Příklad 15

Syntéza C<sub>14</sub>propionátů pomocí sušeného F-62

Směs obsahující 40,0 g (1 ekv.) 1-tetradecenu, 15,1 g (1 ekv.) kyseliny propionové a 16,3 g extrudátu F-62 (Engelhard) (který se 20 hodin zahřívá ve vakuové sušičce na teplotu 200 °C) se míchá a zahřívá na teplotu 140 °C. Po 19 hodinách směs obsahuje 31 % esterů podle analýzy GC/FID. Další reakční čas množství esteru ve směsi nezvýšil.

#### Příklad 16

Syntéza C<sub>14</sub>propionátů z isomerovaného olefinu se 14 atomy uhlíku pomocí sušeného Filtrolu 105

Směs obsahující 30 g (1 ekv.) 1-tetradecenů (získaných důkladnou isomerací 1-tetradecenu na dvojně vazbě), 34 g (3 ekv.) kyseliny propionové a 10 g sušeného jílu Filtrol 105 (Engelhard) (který se 20 hodin zahřívá ve vakuové sušičce na teplotu 200 °C) se míchá a zahřívá na teplotu 140 °C. Po 31 hodinách směs obsahuje 23 % esterů podle analýzy GC/FID. Produktové estery z tohoto způsobu jsou shodné s těmi, které se získají pokud je výchozím olefinem 1-tetradecen, ale rozložení isomerů propionátu se u této směsi liší od isomerů získaných pokud je výchozím olefinem 1-tetradecen. V této směsi je asi stejně 7-tetra-



decylpropionatu jako 2-tetradecylpropionatu, což ukazuje na mnohem rovnoměrněji rozloženou polohu připojení propionátové skupiny v této směsi než u směsi získané za použití 1-tetradecenu jako výchozího materiálu.

Příklad 17

Syntéza C<sub>18</sub>propionátů pomocí sušeného F-25

Směs obsahující 664 g (1 ekv.) 1-tetradecenu, 195 g (1 ekv.) kyseliny propionové a 51 g sušeného F-25 (Engelhard) (který se 20 hodin zahříval ve vakuové sušičce na teplotu 200 °C) se míchá a zahřívá na teplotu 140 °C. Po 6 hodinách směs obsahuje 19 % sekundárních esterů podle analýzy GC/FID.

Příklad 18

Vyhodnocení C<sub>12</sub>propionátů jako základní kapaliny pro invertní vrtnou emulzi

Emulze formulovaná za použití směsi dodecylpropionátů jako základní kapalina má toto složení:

Složka	Množství
C <sub>12</sub> propionat	200,55 ml
Voda	37,1 ml
Organojílový viskozifikátor	3,0 g
Stabilizátor emulze	8,0 g
Emulgátor	4,0 g
Vápno	3,0 g

Složka	Množství
Přísada proti ztrátě kapaliny	10,0 g
Modifikátor rheologických vlastností	0,5 g
Barit	334,0 g
Simulované vrtané tuhé látky	20,0 g
CaCl <sub>2</sub>	13,1 g

Vrtný výplach vykáže následující rheologické výsledky při teplotě 48,9 °C.

Parametr	Před vrtáním za tepla	Po vrtání za tepla
Hustota suspenze kg/litr	1,74	--
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 600 za minutu	74	70
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 300 za minutu	45	40
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 200 za minutu	34	30
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 100 za minutu	21	20
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 6 za minutu	8	8

Parametr	Před vrtáním za tepla	Po vrtání za tepla
Stav ukazatele Fann při počtu otáček 3 za minutu	7	7
Plastická viskozita při 48,9 °C, mPa.s	29	30
Mez průtažnosti kg/m <sup>2</sup>	0,78	0,49
Pevnost gelu za 10, s kg/m <sup>2</sup>	0,54	0,49
Pevnost gelu za 10 min, kg/m <sup>2</sup>	0,63	0,63
Elektrická stabilita při 48,9 °C	800	912
Alkalinita olejové suspenze (Pom)	1,33	--
Přebytek vápna, g/l	4,9	--
Filtrát HTHP při 148,9 °C, 3,447 Mpa	--	4,8
Voda, ml	--	0,0
Tloušťka koláče, HTHP, 32.	--	1

Před vrtáním za tepla vykázal výplach také tyto vlastnosti při 1,67 °C:

Parametr	Před vrtáním za tepla
Hustota suspenze kg/litr.	1,74
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 600 za minutu	238

Parametr	Před vrtáním za tepla
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 200 za minutu	92
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 100 za minutu	50
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 6 za minutu	10
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 3 za minutu	8
Plastická viskozita při 48,9 °C, mPa.s	128
Mez průtažnosti kg/m <sup>2</sup>	1,07
Pevnost gelu za 10 s, kg/m <sup>2</sup>	0,68
Pevnost gelu za 10 min, kg/m <sup>2</sup>	1,27

Při testu s garnátem *Mysidopsis bahia* vykázala tato suspenze LC<sub>50</sub> větší nebo rovno 1 000 000 ppm SPP.

Hodnoty některých fyzikálních vlastností propionátů olefinů s 12 atomy uhlíku jsou následující:

Kinematická viskozita při 40 °C	3,05 mm <sup>2</sup> /s
Kinematická viskozita při 100 °C	1,22 mm <sup>2</sup> /s
Teplota vzplanutí (°C)	138
Teplota tuhnutí (°C)	-62
Specifická hustota při 15,5 °C	0,86

## Příklad 19

Vyhodnocení C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>propionátů jako základní kapaliny pro invertní vrtnou emulzi

Emulze formulovaná za použití směsi dodecylpropionátů (50 % hmotnostních) tetradecylpropionátů (50 % hmotnostních) jako základní kapalina má toto složení:

Složka	Množství
C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> propionaty (1:1)	200,55 ml
Voda	37,1 ml
Organojílový viskozifikátor	3,0 g
Stabilizátor emulze	8,0 g
Emulgátor	4,0 g
Vápno	3,0 g
Příspěvek proti ztrátě kapaliny	10,0 g
Modifikátor rheologických vlastností	0,5 g
Barit	334,0 g
Simulované vrtné tuhé látky	20,0 g
CaCl <sub>2</sub>	13,1 g

Vrtný výplach vykáže následující rheologické výsledky při teplotě 48,9 °C.

Parametr	Před vrtáním za tepla	Po vrtání za tepla
Hustota suspenze, kg/litr	1,74	--
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 600 za minutu	74	79
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 300 za minutu	45	46
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 200 za minutu	34	34
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 100 za minutu	21	22
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 6 za minutu	8	8
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 3 za minutu	7	7
Plastická viskozita při 48,9 °C, mPa.s	32	33
Mez průtažnosti kg/m <sup>2</sup>	0,63	0,63
Pevnost gelu za 10 s, kg/m <sup>2</sup>	0,59	0,54
Pevnost gelu za 10 min, kg/m <sup>2</sup>	0,93	0,73
Elektrická stabilita při 48,9 °C	1086	1097

Parametr	Před vrtáním za tepla	Po vrtání za tepla
Alkalinita olejové suspenze (Pom)	1,59	--
Přebytek vápna, g/l	5,9	--
Filtrát HTHP při 148,9 °C, 3,447 Mpa	--	4,2
Voda, ml	--	0,0
Tloušťka koláče, HTHP, 32.	--	1

Před vrtáním za tepla vykázala suspenze také tyto vlastnosti při 1,67 °C:

Parametr	Před vrtáním za tepla
Hustota suspenze, kg/litr	1,74
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 600 za minutu	262
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 300 za minutu	142
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 200 za minutu	100
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 100 za minutu	56
Stav ukazatele Fann při frekvenci otáček 6 za minutu	10

Parametr	Před vrtáním za tepla
Plastická viskozita při 48,9 °C, mPa.s	120
Mez průtažnosti, kg/m <sup>2</sup>	1,07
Pevnost gelu za 10 s, kg/m <sup>2</sup>	0,68
Pevnost gelu za 10 min, kg/m <sup>2</sup>	1,27

Při testu s garnátem *Mysidopsis bahia* vykázala tato suspenze LC<sub>50</sub> větší nebo rovno 1 000 000 ppm SPP.

Příklad 20

Syntéza C<sub>14</sub>propionátů za použití kyseliny sírové

Směs obsahující 20 g (1 ekv.) 1-tetradecenu, 7,6 g (1 ekv.) kyseliny propionové a 0,62 g koncentrované kyseliny sírové se míchá a zahřívá na 115 °C. Po 15 hodinách směs obsahuje 44 % sekundárních esterů podle analýzy GC/FID.

Ačkoliv výše bylo detailně popsáno několik ztělesnění vynálezu, odborník v oboru zjistí, že jednotlivá ztělesnění lze různě modifikovat a měnit, aniž by došlo k materiálnímu odklonění od nových poznatků a výhod tohoto vynálezu. Má se tudíž za to, že všechny takové modifikace a změny jsou zahrnuty v duchu a rozsahu tohoto vynálezu, jak je definován v následujících patentových nárocích.

ATTORNEY





## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy směsi alespoň dvou sekundárních esterů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje kroky

a) přípravy směsi obsahující alespoň jednu karboxylovou kyselinu, která má od 1 do 5 atomů uhlíku, nebo jejich isomerů nebo směsí s alespoň jedním olefinem zvoleným z propenu, butenu, pentenu, hexenu, heptenu, oktenu, nonenu, decenu, undecenu, dodecenu, tridecenu, tetradecenu, pentadecenu, hexadecenu, heptadecenu, oktadecenu, nonadecenu, eikosenu, uneikosenu, doeikosenu a jejich isomerů a směsí, kde koncentrace karboxylové kyseliny ve směsi je alespoň asi 3 % hmotnostní, a

b) uvedení směsi z kroku a), v nepřítomnosti vody, do styku s kyselým katalyzátorem za reakčních podmínek po dobu dostatečnou k reakci karboxylové kyseliny nebo karboxylových kyselin s olefinem nebo olefiny, při udržování koncentrace karboxylové kyseliny nebo karboxylových kyselin v reakční směsi nad asi 3 % hmotnostními, za vzniku směsi alespoň dvou sekundárních esterů.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krok a) se provádí při teplotě od 60 do 300 °C.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krok a) se provádí ve várci.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krok a) se provádí kontinuálním způsobem.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že rychlost průtoku je od 0,1 do 5 WHSV.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kyselým katalyzátorem je kyselinou promytá přírodní hlinka.

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnost karboxylové kyseliny nebo karboxylových kyselin je vyšší než 5 % hmotnostních, vztaženo na směs olefinu nebo olefinů a karboxylové kyseliny nebo karboxylových kyselin v kroku a).

8. Invertní emulzní vrtný výplach, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

a) kontinuální fázi obsahující směs alespoň dvou sekundárních esterů připravených způsobem podle některého z nároků 1 až 7,

b) vážený materiál a

c) vodu.

9. Invertní vrtný emulzní výplach podle nároku 8, v y-

z n a č u j í c í s e t í m, že kinematická viskozita směsi sekundárních esterů je od 1 do 2 mm<sup>2</sup>/s, pokud se měří při teplotě 100 °C, a teplota tuhnutí směsi sekundárních esterů je pod -10 °C.

10. Invertní vrtný emulzní výplach podle nároku 8 nebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že také obsahuje 1 nebo více přísad zvolených z emulgátorů, zvlhčovadel, viskozifikátorů, denzifikátorů a látek zabraňujících ztrátě kapaliny.

11. Způsob přípravy vrtného výplachu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje kroky:

a) přípravy směsi alespoň dvou sekundárních esterů připravených způsobem podle některého z nároků 1 až 7, a

b) mísení sekundárních esterů připravených v kroku a) s vodou, váženým materiálem a přísadami zvolenými z emulgátorů, zvlhčovadel, viskozifikátorů, denzifikátorů a látek zabraňujících ztrátě kapaliny.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs sekundárních esterů připravených v kroku a) se použije jako kontinuální fáze nebo část kontinuální fáze v invertním vrtném výplachu.

13. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs sekundárních esterů připravených v kroku a) se

použije jako přísada do vrtné suspenze založené na vodě.

14. Kontinuální fáze pro vrtnou suspenzi, v y z n a č u j í -  
c í s e t í m, že obsahuje směs alespoň dvou sekundárních  
esterů zvolených z propylkarboxylatů, butylkarboxylatů,  
pentylkarboxylatů, hexylkarboxylatů, heptylkarboxylatů,  
oktylkarboxylatů, nonylkarboxylatů, decylkarboxylatů, un-  
decylkarboxylatů, dodecylkarboxylatů, tridecylkarboxylatů,  
tetradecylkarboxylatů, pentadecylkarboxylatů, hexadecyl-  
karboxylatů, heptadecylkarboxylatů, oktadecylkarboxylatů,  
nonadecylkarboxylatů, eikosylkarboxylatů, uneikosyl-  
karboxylatů, doeikosylkarboxylatů a jejich isomerů a směsí,  
kde každý sekundární ester má karboxylovou část obsahující  
1 až 5 atomů uhlíku.

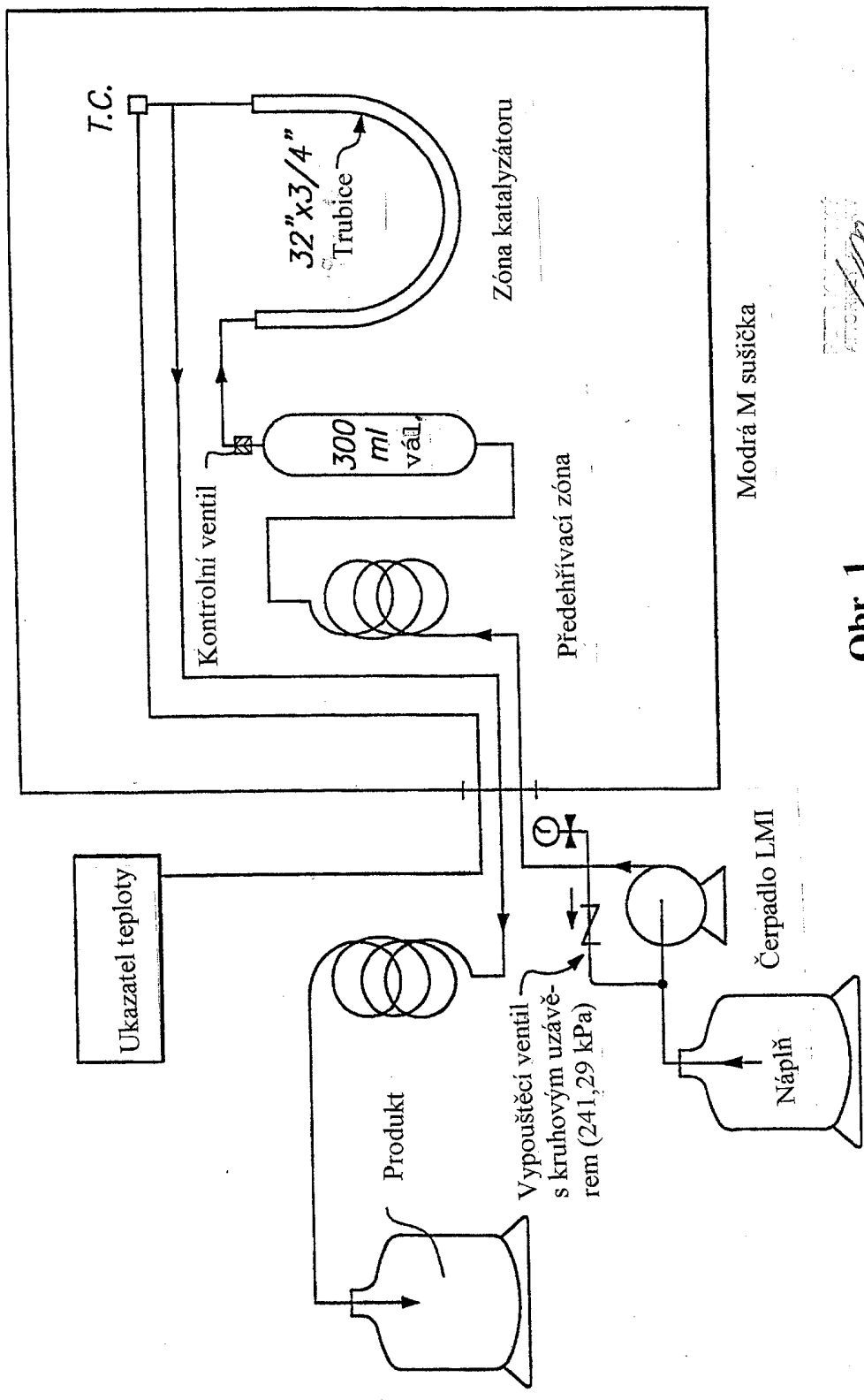
15. Vrtný výplach, v y z n a č u j í c í s e t í m, že  
obsahuje kontinuální fázi podle nároku 14.

PETE KALENICKÝ  
ATTORNEY AT LAW



PETE KALENICKÝ  
ATTORNEY AT LAW

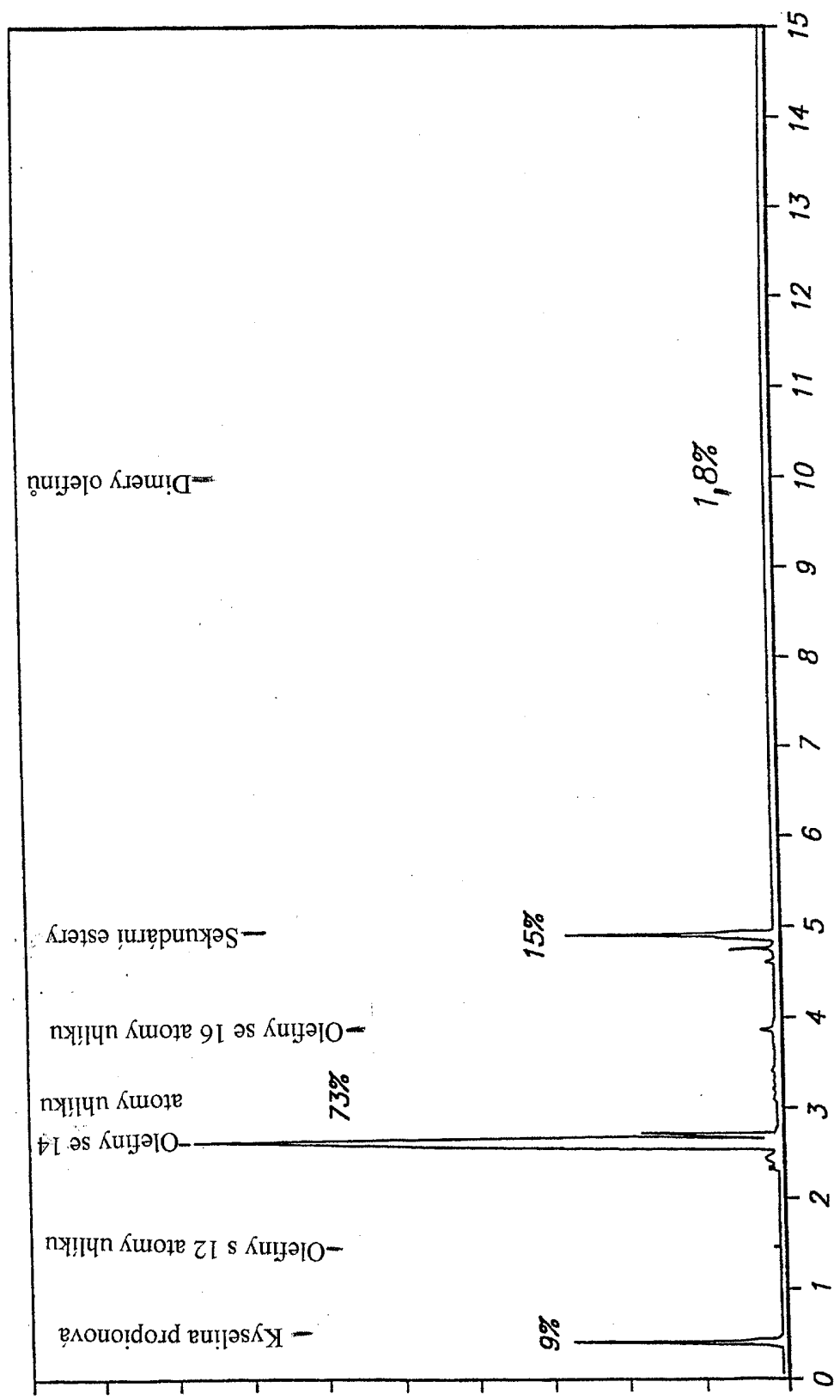
2550-2464  
09.10.00



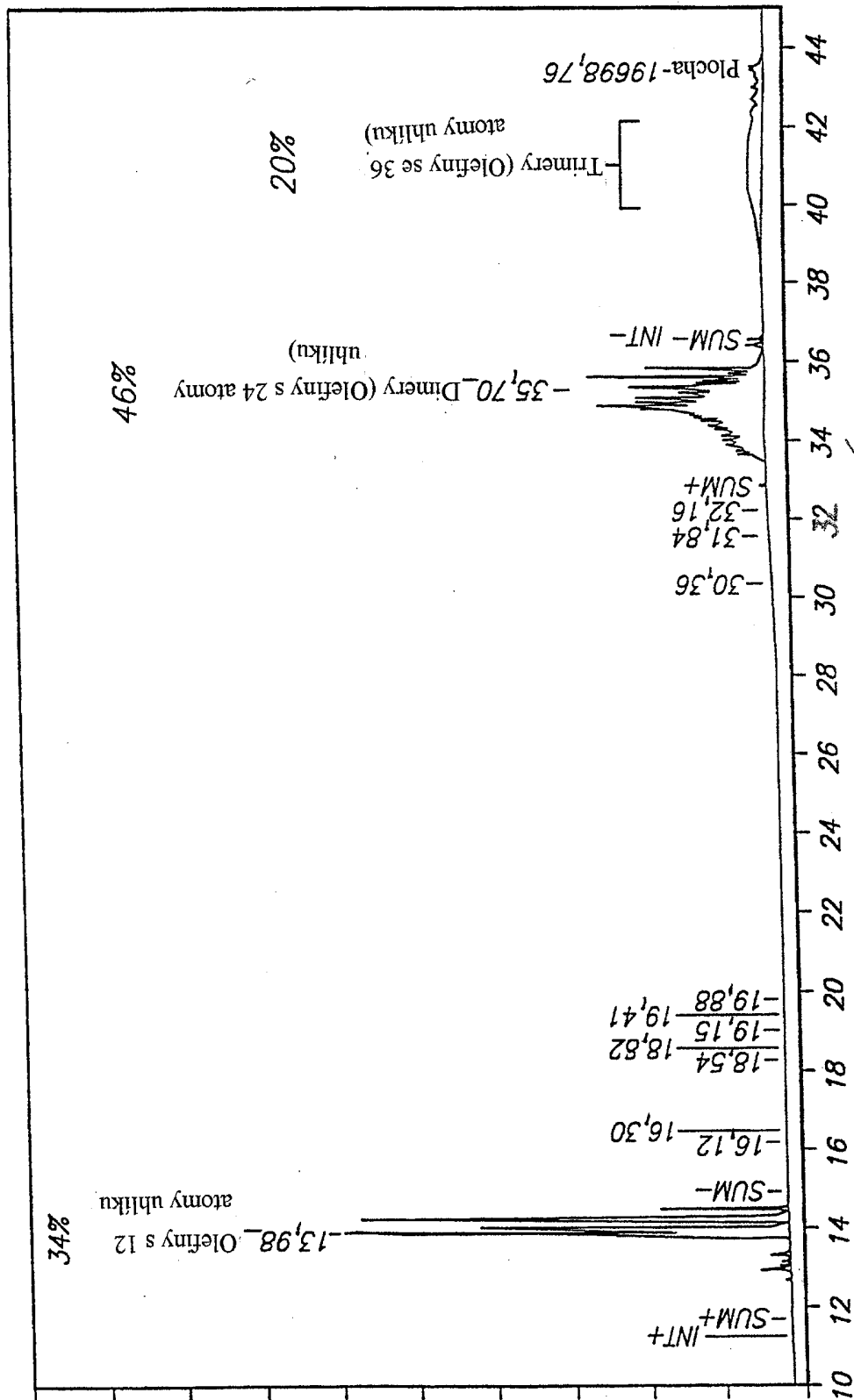
*[Handwritten signature]*

Obr. 1

2800-2464  
04.10.00



Obr. 2



*[Signature]*  
PETR KOLENČEK  
PŘÍRODNÍ ZEMĚPISNÝ ÚSTAV  
PRAHA

Obr. 3