

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 245 662 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.10.2002 Patentblatt 2002/40

(51) Int Cl.7: **C10L 1/14**, C10G 21/00,
C10G 53/06

(21) Anmeldenummer: **02005974.7**

(22) Anmeldetag: **15.03.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **31.03.2001 DE 10116267**

(71) Anmelder: **CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
4132 Muttenz (CH)**

(72) Erfinder:
• **Feustel, Michael, Dr.
55278 Königernheim (DE)**

• **Oschmann, Hans-Jörg, Dr.
Newburgh Aberdeenshire AB41 6FB, Scott. (GB)**
• **Kentschke, Utha, Dr.
38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)**

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus, Dr. et al
Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)**

(54) **Additive auf erdöleigener Basis zur Verbesserung der Kaltfließseigenschaften von Roh- und Destillatölen**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Additiv zur Verbesserung der Kaltfließseigenschaften von Roh- und Destillatölen, wobei das Additiv durch Extraktion von Rohöl mit überkritischem Gas erhältlich ist.

EP 1 245 662 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen durch Extraktion mittels überkritischen Gasen aus Rohöl gewonnenen Fließverbesserer für Roh- und Destillatöle.

[0002] Rohöle, Rückstandsöle, Öldestillate, wie z.B. Dieseldieselkraftstoff, Mineralöle, Schmieröle, Hydrauliköle usw. enthalten je nach ihrer Herkunft oder der Art ihrer Verarbeitung mehr oder weniger große Anteile an n-Paraffinen und Asphaltenen, die besondere Probleme darstellen, weil sie bei Erniedrigung der Temperatur auskristallisieren bzw. agglomerieren und dadurch zur Verschlechterung der Fließeigenschaften dieser Öle führen können. Diese Verschlechterung der Fließeigenschaften der Öle bezeichnet man als "Stocken" des Öles. Der Stockpunkt ist die normierte Bezeichnung für diejenige Temperatur, bei der ein Öl, z.B. Mineralöl, Dieseldieselkraftstoff oder Hydraulikflüssigkeit bei Abkühlung gerade eben zu fließen aufhört. Der Stockpunkt (Pourpoint) ist jedoch nicht identisch mit dem sogenannten Fließpunkt. Der Fließpunkt ist eine unspezifische, nicht durch Normen abgedeckte Bezeichnung für diejenige Temperatur, bei der ein Feststoff unter gegebenen Messbedingungen zu fließen beginnt. Durch die Verschlechterung der Fließeigenschaften können dann beispielsweise beim Transport, bei der Lagerung und/oder der Verarbeitung dieser Öle Behälter, Rohrleitungen, Ventile oder Pumpen verstopfen, insbesondere bei paraffinhaltigen Ölen, die schwierig zu inhibieren sind. Darüber hinaus erfordern Paraffinausfällungen erhöhte Drücke beim Wiederanfahren von Pipelines (Yield Point).

[0003] Besondere Schwierigkeiten treten in der Praxis dann auf, wenn die Wax Appearance Temperature (WAT) und insbesondere der Eigenstockpunkt dieser Öle oberhalb der Umgebungstemperatur, insbesondere bei 20°C oder darüber liegen. In Anbetracht der abnehmenden Welterdölvorräte und zunehmender Erschließung von Lagerstätten, die Rohöle mit hohen Eigenstockpunkten liefern, erlangen die Förderung und der Transport derartiger Problemöle eine immer größer werdende Bedeutung.

[0004] Zur Wiederherstellung oder Aufrechterhaltung der Fließfähigkeit gibt es eine Reihe von Maßnahmen thermischer oder mechanischer Art, z.B. das Abkratzen des kristallisierten Paraffins von der Rohinnenwand durch regelmäßiges Molchen, das Beheizen ganzer Pipelines oder Spülvorgänge mit Lösungsmitteln. Eleganter ist sicherlich die ursächliche Bekämpfung des Phänomens durch Zugabe von Fließverbesserern, die auch als Stockpunktniedriger (Pour Point Depressants) oder Paraffininhibitoren bezeichnet werden. Dabei ist im allgemeinen eine Erniedrigung des Stockpunkts auf Werte unterhalb der jeweiligen Umgebungstemperatur, insbesondere auf Werte von etwa 10°C und darunter vorteilhaft.

[0005] Die Wirkungsweise dieser Fließverbesserer wird im allgemeinen dadurch erklärt, dass sie die Kristallisation von Paraffinen und Asphaltenen inhibieren bzw. mit den Paraffinen oder Paraffin-Asphalten-Addukten kokristallisieren und dadurch zur Bildung kleinerer Paraffinkristalle führen, die nicht mehr aggregieren und kein die Fließfähigkeit beeinträchtigendes Netzwerk aufbauen können. Die Folge ist eine Absenkung des Stockpunktes und die Aufrechterhaltung der Fließfähigkeit des Öls bei niedriger Temperatur. Die Wirksamkeit der Fließverbesserer hängt dabei sowohl von ihrem chemischen Aufbau (Zusammensetzung) als auch von ihrer Konzentration ab.

[0006] Als Fließverbesserer werden im Stand der Technik in der Regel synthetische Polymere offenbart, die meistens Struktureinheiten von Ethylen sowie Struktureinheiten ungesättigter Carbonsäureester aufweisen.

[0007] Der Nachteil dieser Fließverbesserer des Standes der Technik besteht in ihrer kostenaufwendigen Herstellung und ihrer fehlenden allgemeinen Verwendbarkeit. So ist es regelmäßig erforderlich, Fließverbesserer für bestimmte Verwendungen neu zusammenzustellen.

[0008] Neben den genannten synthetischen Polymeren kennt der Stand der Technik auch Ansätze, Kaltfließverbesserer für Öle aus Rohöl oder Ölprodukten direkt herzustellen.

[0009] US-3 523 071 offenbart, dass die schweren Produkte eines Schieferöls, das bereits dem Visbreaken unterzogen wurde, effektive Pour Point-Depressants für hydrodenitriertes Schieferöl darstellen. Demgegenüber wirken diese Produkte aber nicht am Rohschieferöl.

[0010] US-3 532 618 offenbart, durch Hydrovisbreaking von Schieferöl und anschließendes Entasphaltieren des Hydrovisbreakerausflusses Asphaltene herzustellen, die am Schieferöl als Pour Point-Depressants wirken.

[0011] US-4 201 658 offenbart ebenfalls ein Verfahren zur Pour Point-Erniedrigung an Schieferölen. Hier wurden die Asphaltene eines thermisch behandelten Schieferöls in relativ hohen Konzentrationen von bis zu 12 Gew.-% als Pour Point Depressants eingesetzt.

[0012] US-4 728 412 offenbart die fließverbessernde Wirkung von unterschiedlich behandelten Teersandbitumen an Rohölen mit hohem Pour Point. Auch hier werden relativ hohe Einsatzmengen von bis zu 60 Gew.-% als Pour Point-Depressants verwendet.

[0013] Aus allen diesen Dokumenten geht hervor, dass bisher für die Paraffininhibierung mit erdöleigenen Pour Point-Depressants hohe Dosierungen erforderlich waren. Darüber hinaus ist allen in diesen Verfahren offenbarten Pour Point Depressants zueigen, dass sie durch Behandlung der Rohöle (bei denen es sich um Schieferöle handelt) bei hohen Temperaturen erst erzeugt werden müssen.

[0014] K. Zosel, Angew. Chem. 90 (1978), S. 748-755 offenbart ein Verfahren zur Entasphaltierung von Topölen.

Dieses Verfahren bedient sich der Extraktion mit überkritischen Gasen. Eine Wirksamkeit daraus erhaltener Produkte wird allerdings nicht offenbart.

[0015] WO-00/52118 offenbart ein Verfahren zur Raffination von Ölen, darunter auch Erdöl, das durch eine überkritische Extraktion der Öle gekennzeichnet ist. Eine fließverbessernde Wirkung von Extraktionsrückständen wird nicht offenbart.

[0016] Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, einen Fließverbesserer bereitzustellen, der eine Alternative zu den synthetischen Polymeren des Standes der Technik darstellt. Dieser soll kostengünstig und im Vergleich zum Stand der Technik ohne zusätzlichen Ressourcenverbrauch herstellbar sein. Er soll auch in geringeren Mengen wirken, als die erdöleigenen Pour Point Depressants des Standes der Technik, und ohne Wärmebehandlung auch aus Rohölen herstellbar sein.

[0017] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Fließverbesserer auf erdöleigener Basis durch Extraktion von Rohölen mittels überkritischen Gasen gewonnen werden können.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Additiv zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Roh- und Destillatölen, wobei das Additiv durch Extraktion von Rohöl mit überkritischem Gas erhältlich ist.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, welche die vorstehend beschriebenen Additive enthalten.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines durch Extraktion von Rohöl mittels überkritischen Gasen erhältlichen Extraktionsrückstandes als Kaltfließverbesserer für Roh- und Destillatöle.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Additivs, welches die Kaltfließigenschaften von Roh- und Destillatölen verbessert, indem man Rohöl einer Extraktion mittels überkritischem Gas unterwirft, und den erhaltenen Extraktionsrückstand isoliert.

[0022] Die Stofftrennung mittels überkritischen Gasen (Supercritical fluid extraction, SFE) ist eine im Stand der Technik wohlbekannte Methode, auf deren Grundlagen hier nicht eingegangen werden soll. Sie ist beispielhaft in "Angewandte Chemie, Band 90 (1978), Heft 10, Seiten 747 - 761" offenbart, worauf hiermit ausdrücklicher Bezug genommen wird.

[0023] Die erfindungsgemäßen Additive können aus beliebigen Rohölen gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich bei den Rohölen um konventionelle Rohöle. In einer bevorzugten Ausführungsform werden harzreiche Rohöle verwendet, die Harzgehalte von mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere mindestens 5 Gew.-% aufweisen. Die Harzgehalte der Rohöle können beispielsweise bis 30 Gew.-%, in besonderen Fällen auch bis 50 Gew.-% betragen.

[0024] Die Extraktion erfolgt vorzugsweise mit unpolaren oder gering polaren, niedermolekularen Gasen mit Molekulargewichten bis 200, insbesondere bis 100 Einheiten, oder Mischungen davon. Geeignete Gase sind beispielsweise Kohlendioxid, C₁-C₅-Alkane, C₂-C₅-Alkene und C₁-C₃-Fluoralkane. Vorzugsweise werden CO₂, Ethylen oder Propan verwendet.

[0025] Die Extraktion erfolgt im allgemeinen bei Drücken von 50 bis 500 bar und bei Temperaturen von 30 bis 150°C, vorzugsweise bis 100°C. Hierbei ist zu beachten, dass Druck und Temperatur so gewählt werden müssen, dass das Extraktionsmittel ein überkritisches Gas ist. Neben dem Extraktionsmittel kann während der Extraktion ein Entrainer verwendet werden. Dabei handelt es sich um Stoffe, die in geringen Zusätzen von 2 bis 15, vorzugsweise bis 10 mol-% bezogen auf das Extraktionsmittel Ausbeute und Selektivität der überkritischen Extraktion verbessern. Geeignete Entrainer sind schwach polare oder unpolare organische Verbindungen, wie beispielsweise iso-Octan oder Toluol, oder deren Mischungen.

[0026] Die Isolierung des Extraktionsrückstandes erfolgt durch Entfernung des mit dem Extrakt beladenen Extraktionsmittels. Es ist auch möglich, die Isolierung durch Adsorption des Extrakts an geeigneten Adsorptionsmitteln oder durch Temperaturänderung zu bewirken, wodurch der Extrakt an anderer Stelle aus dem Extraktionsmittel abgeschieden wird, und das Extraktionsmittel erneut in Kontakt mit dem Extraktionsrückstand gebracht werden kann. Das Verfahren wird in einer bevorzugten Ausführungsform in einer Kreislaufapparatur mit kontinuierlicher Extraktabscheidung durchgeführt.

[0027] Der unmittelbare Extraktionsrückstand (Additiv) ist zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Roh- und Destillatölen geeignet. Zur Steigerung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive kann der Extraktionsrückstand weiterverarbeitet werden.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der aus Rohöl erhaltene Extraktionsrückstand mit einem polaren Lösungsmittel extrahiert. Geeignete polare Lösungsmittel sind C₃- bis C₁₀-Alkohole, Ester von Carbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen mit Alkoholen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ester der Essigsäure wie Essigsäureethylester. Der Rückstand dieser Extraktion wird dann mit einem unpolaren Lösungsmittel erneut extrahiert. Als unpolare Lösungsmittel kommen aliphatische Lösungsmittel in Frage, bevorzugt die bei Raumtemperatur flüssigen Alkane, insbesondere n-Pentan. Der mit dem unpolaren Lösungsmittel gewonnene Extrakt ist der gereinigte Fließverbesserer (Additiv) mit erhöhter Wirksamkeit.

[0029] Die erfindungsgemäßen Additive eignen sich dazu, die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Destillatölen oder Brennstoffölen sowie Schmierölen zu verbessern. Die Öle können mineralischen, tierischen wie auch pflanzlichen

Ursprungs sein.

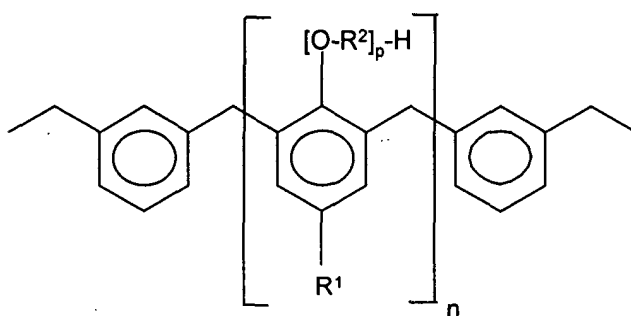
[0030] Als Brennstofföle sind neben Roh- und Rückstandsölen Mitteldestillate besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 320°C siedend, wie beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Sie können Anteile an alkoholischen Treibstoffen, wie z.B. Ethanol und Methanol, oder auch Biobrennstoffe, wie z.B. Rapsöl oder Rapsölsäuremethylester, enthalten. Insbesondere sind sie in Ölen wirksam, deren mittels GC bestimmter Gehalt an n-Paraffinen, die Kettenlängen von 22 Kohlenstoffatomen oder mehr aufweisen, bei mindestens 1,0 Flächen-%, insbesondere bei mehr als 1,5 Flächen-% speziell bei 2,0 und mehr Flächen-% liegt. Der 90 %-Destillationspunkt der erfindungsgemäßen Öle liegt vorzugsweise oberhalb 345°C, insbesondere oberhalb 350°C, speziell oberhalb 355°C. Diese Öle haben Cloud Points vorzugsweise oberhalb -10°C, insbesondere oberhalb -5°C.

[0031] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden, beispielsweise mit Entwachungsmitteln, Leitfähigkeitsverbesserern, Entschäumern, Dispergierhilfsmitteln, Demulgatoren, Asphaltinhibitoren, Gashydratinhibitoren, Scale-Inhibitoren, Paraffindispersatoren, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven, Dehazern oder Schlamminhibitoren. Die Additivkomponenten können den zu additivierenden Ölen gemeinsam als Konzentratmischung in geeigneten Lösemitteln oder auch getrennt zugesetzt werden.

[0032] Die erfindungsgemäßen Additive werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Emulsionen, Lösungen oder Dispersionen zugesetzt. Die erfindungsgemäßen Additive können auch in Form von Feststoffgranulaten oder Pellets den Ölen zugesetzt werden, was vorzugsweise in der Rohölförderung der Fall ist. Diese Lösungen oder Dispersionen enthalten vorzugsweise 1 bis 90, insbesondere 5 bis 80 Gew.-% der Mischungen. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfractionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol-, ®ISOPAR- und ®Shellsol D-Typen. Die angegebenen Lösemittelgemische enthalten unterschiedliche Mengen an aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Aliphaten können geradkettig (n-Paraffine) oder verzweigt sein (iso-Paraffine). Aromatische Kohlenwasserstoffe können mono-, di- oder polyzyklisch sein und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen. Durch die erfindungsgemäßen Additive in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% der Additive, bezogen auf das Destillat.

[0033] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Copolymere aus Ethylen und ethylenisch ungesättigten Estern, Kammpolymere, Alkylphenol-Aldehydharze und polare Verbindungen, die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren).

[0034] So können die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Alkylphenol-Formaldehydharzen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche der Formel



worin R¹ für C₄-C₅₀-Alkyl oder -Alkenyl, [O-R²] für Ethoxy- und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht. Paraffindispersatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z. B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden. Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β-ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen um-

gesetzt werden können, die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen und Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Formaldehydharze sind als Paraffindispersatoren geeignet.

[0035] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der Additive mit Paraffindispersatoren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Ethylencopolymeren verwendet.

[0037] Solche Ethylencopolymere enthalten bevorzugt 8 bis 20, insbesondere 9 bis 13 mol-% mindestens eines Vinylesters wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat, Neononan- und Neodecansäurevinylester, eines C_1 - C_{30} -Alkylvinylesters und/oder C_1 - C_{30} -Alkyl-(meth)acrylats. Weiterhin enthalten sie bevorzugt 1 - 6 mol-% mindestens eines Olefins mit 3 - 8 C-Atomen wie Propen, Buten, Iso-Buten, Diisobutylen, Penten, Hexen, 4-Methylpenten, Norbornen oder Octen. Desgleichen können auch Mischungen verschiedener Fließverbesserer mit unterschiedlicher quantitativer (z.B. Comonomergehalt) und/oder qualitativer Zusammensetzung (Art der Co-/Terpolymere, Molekulargewicht, Verzweigungsgrad) eingesetzt werden.

[0038] Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymerisaten oder Ethylen-Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymerisaten ein. Die Terpolymerisate der Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung.

[0039] In weiterer bevorzugter Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Additive mit Terpolymeren eingesetzt, die neben Ethylen 10 - 35 Gew.-% Vinylester und 0,5 bis 20 Gew.-% Olefine wie z.B. Diisobutylen, Hexen, 4-Methylpenten und/oder Norbornen enthalten.

[0040] Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Additive mit den vorstehend beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten bzw. den Terpolymerisaten aus Ethylen, Vinylacetat und den Vinylestern der Neononan- bzw. der Neodecansäure bzw. aus Ethylen, Vinylestern und Olefinen beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10. Die Mischungen der erfindungsgemäßen Additive mit den genannten Copolymerisaten sind insbesondere zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mitteldestillaten geeignet.

Beispiele

Charakterisierung der extrahierten Öle und des Testöls

[0041] Der Extraktion mit überkritischem CO_2 wurden drei Rohöle deutscher Provenienz (A, B, C) unterzogen. Diese zeichnen sich durch die in Tabelle 1 aufgeführten Parameter aus. Dabei wurden die Anteile an Harzen und Asphaltene über die Kolloidfällung mit Essigsäureethylester und anschließende Extraktion mit n-Pentan zur Separation der Harze, bzw. Extraktion mit Toluol zur Gewinnung der Asphaltene bestimmt.

Tabelle 1:

Eigenschaften der extrahierten Rohöle			
	Rohöl		
	A	B	C
Dichte [g/cm ³]	9,1	8,9	9,1
Asphaltene [Gew.-%]	4,8	0,5	0,8
Harze [Gew.-%]	7,9	8,4	7,8
Dispersionsmittel [Gew.-%]	87,3	91,1	91,4
Gesättigte Kohlenwasserstoffe [Gew.-%]	28,5	43,8	29,2
Aromaten [Gew.-%]	43,7	27,8	36,9
Polare Verbindungen [Gew.-%]	27,8	28,4	33,9

[0042] Alle extrahierten Rohöle weisen mit über 7 Gew.-% einen relativ hohen Anteil an Harzen auf.

Charakterisierung des zu additivierenden Testöls:

[0043] Die Dichte des Testöls bei 20°C betrug 0,8126 kg/l. Über DSC-Messungen bei einer Abkühlrate von 0,5 K/min wurde eine Wax Appearance Temperatur von 21,1°C ermittelt. Es enthielt 22,4 Gew.-% Leichtsieder (Verbindun-

gen, die bei 80°C und 60 mbar abdestilliert werden können).

[0044] Über Gaschromatographie wurde der n-Alkangehalt des Testöls mit 62,70 g/l, sowie dessen Paraffinanteil mit einer Kohlenstoffkettenlänge zwischen C₁₆ und C₃₉, also Paraffine, welche in besonderem Maße die bereits geschilderten technischen Probleme verursachen, mit 42,75 g/l ermittelt. Dabei war der Anteil der einzelnen n-Alkane folgendermaßen verteilt:

Tabelle 2:

Zusammensetzung des Testöls im Bereich von C ₁₀ bis C ₃₉			
n-Alkan	Gewichtsanteil [g/l]	n-Alkan	Gewichtsanteil [g/l]
C ₁₀ H ₂₂	1,98	C ₂₅ H ₅₂	3,21
C ₁₁ H ₂₄	2,75	C ₂₆ H ₅₄	2,33
C ₁₂ H ₂₆	3,55	C ₂₇ H ₅₆	2,14
C ₁₃ H ₂₈	3,70	C ₂₈ H ₅₈	1,54
C ₁₄ H ₃₀	4,10	C ₂₉ H ₆₀	1,19
C ₁₅ H ₃₂	3,87	C ₃₀ H ₆₂	0,78
C ₁₆ H ₃₄	3,52	C ₃₁ H ₆₄	0,56
C ₁₇ H ₃₆	3,41	C ₃₂ H ₆₆	0,31
C ₁₈ H ₃₈	3,35	C ₃₃ H ₆₈	0,27
C ₁₉ H ₄₀	3,53	C ₃₄ H ₇₀	0,18
C ₂₀ H ₄₂	3,44	C ₃₃ H ₇₂	0,09
C ₂₁ H ₄₄	3,31	C ₃₆ H ₇₄	0,05
C ₂₂ H ₄₆	3,16	C ₃₇ H ₇₆	0,05
C ₂₃ H ₄₈	3,15	C ₃₈ H ₇₈	0,03
C ₂₄ H ₅₀	3,14	C ₃₉ H ₈₀	0,02

Extraktion mit überkritischem Gas

[0045] Die Extraktion der erfindungsgemäßen Additive aus den Rohölen A, B und C wurde mit einer halbkontinuierlich arbeitenden Anlage unter Verwendung von Kohlendioxid als Extraktionsmittel durchgeführt. Durch zusätzliche Zuführung von i-Octan als Entrainer wurde das Lösungsvermögen des Extraktionsmittels CO₂ bezüglich der gesättigten Kohlenwasserstoffe verstärkt. Die SFE wurde unter den in Tabelle 3 dargestellten Bedingungen durchgeführt.

Tabelle 3:

Für die SFE eingestellte Betriebsbedingungen			
Druck im Extraktor A1	300 bar	Entrainer	i-Octan
Druck im Separator A2	40 bar	Entrainer-Fluß	1,8 ml/min
Temperatur im Extraktor A1	100°C	Extraktionsdauer	10 Stunden
Temperatur im Separator A2	60°C		

[0046] Der so erhaltene Extraktionsrückstand wird als Additiv 1 bezeichnet. Er wurde dann durch Extraktion mittels Essigsäureethylester und nachfolgend n-Pentan weiter gereinigt. Das so erhaltene, gereinigte Produkt wird als Additiv 2 bezeichnet.

Charakterisierung der erfindungsgemäßen Additive 1 und 2

[0047] Die erfindungsgemäßen Additive 1 und 2 wurden bezüglich folgender stofflicher Eigenschaften charakterisiert:

1. Elementare Zusammensetzung (CHNS-Analyse): Hierfür wurde ein Analysengerät mit Wärmeleitfähigkeitsde-

EP 1 245 662 A2

tektion eingesetzt (Elementar Analysensysteme GmbH Typ Vario EL). Dieses Gerät ermöglicht die Bestimmung der Massenanteile an den Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) in einer Probe. Für die Kalibrierung wurde auf Sulfanilsäure als Standard zurückgegriffen.

2. Mittlere Teilchenmasse: Die mittlere Teilchenmasse wurde mittels Dampfdruckosmometrie gegenüber einem Polystyrolstandard bestimmt.

3. Strukturtypenverteilung: Die Bestimmung der Strukturtypenverteilung erfolgte durch ein kombiniertes Verfahren von Dünnschichtchromatographie und Flammenionisationsdetektion (TLC-FID) für Thin Layer Chromatography / Flame Ionisation Detection) in Übereinstimmung mit der Arbeitsvorschrift des internationalen Ringversuchs IP ST-G-2. Hierdurch kann der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoff, Aromaten und polaren Verbindungen in einem Substanzgemisch festgestellt werden.

[0048] Aus der Elementaranalyse ging hervor, dass die Anteile der analysierten Elemente in Additiv 1 bzw. Additiv 2 folgendermaßen gewichtet waren:

Tabelle 4:

Elementarzusammensetzung der Additive 1 und 2				
	Element			
Inhibitor	Kohlenstoff (C)	Wasserstoff (H)	Stickstoff (N)	Schwefel
Additiv 1	84-86 Gew.-%	12-13 Gew.-%	0,2-0,4 Gew.-%	1,0-1,4 Gew.-%
Additiv 2	84-86 Gew.-%	11-12 Gew.-%	0,4-0,7 Gew.-%	1,2-1,6 Gew.-%

[0049] Der noch verbleibende Anteil ist dem weiterhin in den Additiven enthaltenen Sauerstoff zuzurechnen. Das mittlere Molekulargewicht der Bestandteile in Additiv 1 lag im Bereich von 1000 bis 1300 g/mol, die der von Additiv 2 zwischen 3200 bis 4300 g/mol. In den Additiven wurde die in Tabelle 5 gezeigte Strukturtypenverteilung ermittelt:

Tabelle 5:

Strukturtypenverteilung in den Additiven			
	Strukturtyp		
Inhibitor	Gesättigte Kohlenwasserstoffe	Aromaten	Polare Verbindungen
Additiv 1	15-25 Gew.-%	30-40 Gew.-%	40-50 Gew.-%
Additiv 2	3-8 Gew.-%	10-25 Gew.-%	70-85 Gew.-%

Wirkung als Kaltfließverbesserer

[0050] Die Wirkung als Kaltfließverbesserer der Additive 1 aus drei Rohölen unterschiedlicher Provenienz (Rohöl A, B, C) wurde an einem Testöl bezüglich des Pour Points nachgewiesen. Zusätzlich wurde die Wirksamkeit der entsprechenden Additive 2 anhand von Pour Point-Messungen und Untersuchungen des Temperatur-Viskositätenverhaltens des gleichen Testöls belegt.

Beispiel 1: Einfluss der Additive auf den Pour Point des Testöls

[0051] Der Pour Point eines Mineralöls oder Mineralölproduktes ist nach der ASTM D 5985-96 definiert als diejenige Temperatur, unterhalb derer die Probe unter in der Norm festgelegten Abkühlbedingungen nicht mehr fließfähig ist. Er stellt somit eine entscheidende Größe zur Beurteilung des Fließ-, sowie auch des Lagerverhaltens solcher Stoffgemische dar. Gemäß der ASTM wurde der Pour Point der hier untersuchten Proben mit dem Gerät der Firma Herzog Typ MC 850 bestimmt. Der Pour Point des nicht additvierten Testöls lag bei 16,7°C. Aus Tabelle 6 geht hervor, wie der Pour Point durch die Zugabe an Additiv herabgesenkt wurde.

Tabelle 6:

Wirkung der erfindungsgemäßen Additive 1 als Pour Point Depressant			
Rohöl, aus dem das Additiv gewonnen wurde	Additivdosierung [ppm]	Pour Point [°C]	Pour Point-Absenkung [°C]
A	500	4,8	11,9
	1000	- 2,9	19,6
B	500	4,6	12,1
	1000	- 4,7	21,4
C	500	4,9	11,8
	1000	- 3,6	20,3

[0052] Durch die Zugabe von 500 ppm Additiv 1 wurde der Pour Point um etwa 12°C auf eine Temperatur von etwa 5°C gesenkt. Eine Erhöhung der Dosis auf 1000 ppm bewirkt eine Absenkung um etwa 20°C. Bemerkenswert hierbei ist, dass die Rückstände die aus den drei Rohölen unterschiedlicher Provenienzen gewonnen werden, alle eine nahezu gleiche Inhibitorwirkung zeigten.

Beispiel 2: Einfluss der Additive 2 auf den Pour Point des Testöls

[0053] Durch die Aufkonzentrierung der in den Additiven 1 wirksamen Komponenten kann, wie aus Tabelle 6 hervorgeht, die Pour Point-Absenkung von 20°C bereits bei einer Dosierung von 500 ppm Inhibitor erreicht werden.

Tabelle 7:

Wirkung der erfindungsgemäßen Additive 2 als Pour Point Depressant			
Rohöl, aus dem das Additiv gewonnen wurde	Additivdosierung [ppm]	Pour Point [°C]	Pour Point-Absenkung [°C]
A	250	1,9	14,8
	500	- 3,8	20,5
B	250	0	16,7
	500	- 6,2	22,9
C	250	3,3	13,4
	500	- 5,1	21,8

Beispiel 3: Einfluss der Additive 2 auf das Temperatur-Viskositätsverhalten des Testöls

[0054] Die Beurteilung des temperaturabhängigen Viskositätsverhaltens eines Mineralöls bzw. Mineralölproduktes ist wichtig für die Auslegung von Pump- und Förderanlagen, die mit steigender Viskosität bedingt durch höheren Leistungsbedarf deutlich kostenintensiver gestaltet werden muss. Daher wurde weiterhin untersucht, wie das Temperatur-Viskositätsverhalten durch den Zusatz von 500 ppm der aus dem zweiten Schritt gewonnenen Additive beeinflusst wird. Für die Messungen wurde ein Rotationsviskosimeter der Firma Haake Typ Rot 30 mit dem Meßsystem NV (für niedrigviskos) und dem Meßkopf M5 verwendet. Ausgehend von einer Starttemperatur von 45°C wurden die Proben bei konstant gehaltener Scherrate von 100 s⁻¹ mit einer Abkühlrate von 0,5 K/min abgekühlt. Über das angeschlossene Rechnersystem wurden die gemessenen Daten für die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur registriert.

EP 1 245 662 A2

Tabelle 8:

	Viskositäten des nicht additvierten und des additvierten Testöls in Abhängigkeit von der Temperatur in [mPas]				
5		Probe			
	Temperatur [°C]	Testöl ohne Additiv	Testöl mit 500 ppm Additiv 2 A	Testöl mit 500 ppm Additiv 2 B	Testöl mit 500 ppm Additiv 2 C
10	45	4,00	2,23	1,93	3,53
	44	4,12	2,21	1,92	3,69
	43	4,58	2,11	1,94	3,81
	42	4,75	2,27	1,97	3,93
15	41	5,25	2,32	1,92	4,08
	40	5,29	2,44	1,85	4,24
	39	5,43	2,47	1,92	4,37
	38	5,11	2,60	2,02	4,53
20	37	5,32	2,60	1,93	4,63
	36	5,31	2,76	2,00	4,77
	35	5,71	2,90	2,21	4,91
	34	6,01	2,95	2,34	5,03
25	33	6,07	3,09	2,48	5,15
	32	6,32	3,30	2,66	5,38
	31	6,35	3,46	2,70	5,57
	30	6,39	3,58	2,80	5,73
30	29	6,60	3,71	2,94	5,87
	28	6,76	3,98	3,05	6,07
	27	6,80	4,10	3,12	6,27
	26	7,25	4,27	3,34	6,48
35	25	7,50	4,40	3,54	6,74
	24	7,79	4,58	3,70	6,99
	23	13,29	4,77	3,99	7,27
	22	18,99	5,67	5,35	7,76
40	21	22,46	6,08	5,61	8,32
	20	25,73	6,32	5,90	8,69
	19	29,18	6,82	6,35	9,09
	18	32,95	7,13	6,69	9,58
45	17	36,67	7,63	7,24	10,07
	16	40,43	8,11	7,57	10,59
	15	44,40	8,53	8,09	11,19
	14	49,10	9,03	8,77	11,96
50	13	53,60	9,69	9,32	12,75
	12	58,31	10,24	10,18	13,75
	11	63,08	10,97	11,18	15,02

Tabelle 8: (fortgesetzt)

Viskositäten des nicht additvierten und des additvierten Testöls in Abhängigkeit von der Temperatur in [mPas]				
Temperatur [°C]	Probe			
	Testöl ohne Additiv	Testöl mit 500 ppm Additiv 2 A	Testöl mit 500 ppm Additiv 2 B	Testöl mit 500 ppm Additiv 2 C
10	68,29	12,11	12,59	16,43
9	73,19	13,23	14,30	17,90
8	78,53	15,01	16,31	20,19
7	82,99	16,78	18,74	21,83
6	88,54	18,73	21,19	24,09
5	94,55	21,35	24,26	25,93
4	100,48	23,92	27,43	27,54
3	105,85	27,14	30,57	29,51
2	113,61	29,77	34,00	31,75
1	122,94	33,18	37,67	34,65
0	131,29	36,88	41,20	38,35

[0055] Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, wurde das Temperatur-Viskositätsverhalten des Testöls durch den Zusatz der Additive entscheidend verändert. Während beim uninhibierten Testöl bei 23,6°C ein sprunghafter Viskositätsanstieg zu beobachten war, konnte in diesem Temperaturbereich für die additvierten Proben nur eine geringe, kontinuierliche Zunahme der Viskosität mit abnehmender Temperatur festgestellt werden. Auch bei weiterer Abkühlung verlaufen die Kurven der additvierten Proben deutlich flacher. Das Temperatur-Viskositätsverhalten des Testöls wurde damit durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Additive hinsichtlich der Transporteigenschaften entscheidend verbessert.

Patentansprüche

1. Additiv zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Roh- und Destillatölen, wobei das Additiv durch Extraktion von Rohöl mit überkritischem Gas erhältlich ist.
2. Additiv nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch, dass** es zusätzlich einer ersten Extraktion mit einem polaren Lösungsmittel und einer zweiten Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel unterzogen wird.
3. Additiv nach Anspruch 1 und/oder 2, **gekennzeichnet dadurch, dass** das überkritische Gas Kohlendioxid, Ethylen oder Propan ist.
4. Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch, dass** es sich bei dem Rohöl um ein konventionelles Rohöl handelt.
5. Brennstofföl, enthaltend ein Additiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
6. Verwendung eines Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Roh- und Destillatölen.
7. Verfahren zur Herstellung eines Additivs, welches die Kaltfließigenschaften von Roh- und Destillatölen verbessert, indem man Rohöl einer Extraktion mittels überkritischem Gas unterwirft, und den erhaltenen Extraktionsrückstand isoliert.