

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **236 753 A5**4(51) **C 10 L 1/18****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 10 L / 274 352 8	(22)	22.03.85	(44)	18.06.86
(31)	84-07403	(32)	22.03.84	(33)	GB
	84-20436		10.08.84		

(71)	siehe (73)
(72)	Lewtas, Kenneth, GB
(73)	Exxon Research and Engineering COMP., New Jersey, US

(54) Mitteldestillat-Zusammensetzungen mit verbesserten Niedrigtemperatureigenschaften

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Niedrigtemperatureigenschaften einer Mitteldestillat-Zusammensetzung auf Erdölbasis, die im Bereich von 120 °C bis 500 °C siedet und einen Endsiedepunkt oberhalb 370 °C hat. Die Eigenschaften werden verbessert, insbesondere der Trübungspunkt herabgesetzt, durch Zugabe eines Polymeren oder Copolymeren, das zumindest 25 Gew.-% Alkylgruppen mit einer durchschnittlichen Kohlenstoffanzahl von 14 bis 18 enthält, wobei nicht mehr als 10 Gew.-% weniger als 14 Kohlenstoffatome und nicht mehr als 10 Gew.-% mehr als 18 Kohlenstoffatome enthalten. Das verbesserte Kaltfließverhalten kann durch weitere Zusätze von Kurzkettenestern, die Copolymere von Ethylen und einen Vinylester einer Carbonsäure darstellen, und/oder einer polaren stickstoffhaltigen Verbindung noch gesteigert werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verbesserung der Niedrigtemperatureigenschaften von Mitteldestillatzusammensetzungen, die im Bereich von 120°C bis 500°C siedend und einen Endsiedepunkt gleich oder größer als 370°C aufweisen, **gekennzeichnet dadurch**, daß Polymere oder Copolymere, die zumindest 25 Gew.-% n-Alkylgruppen enthalten, die durchschnittlich 14 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei nicht mehr als 10 Gew.-% der Alkylgruppen weniger als 14 Kohlenstoffatome und nicht mehr als 10 Gew.-% der Alkylgruppen mehr als 18 Kohlenstoffatome haben, als Additiv eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Polymeres ein Copolymeres von Vinylacetat und Di-n-alkylfumarat eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymeren in Kombination mit einem Kurzkettenester als Kalttemperatur-Fließverbesserer eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der als Kalttemperatur-Fließverbesserer eingesetzte Kurzkettenester ein Copolymeres von Ethylen und einem Vinylester einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zuvor genannten Polymeren in Kombination mit einer polaren stickstoffhaltigen Verbindung eingesetzt werden.
6. Mitteldestillatzusammensetzung mit einem Siedebereich von 120°C bis 500°C und einem Endsiedepunkt gleich oder größer als 370°C, enthaltend 0,001 bis 2 Gew.-% eines Polymeren oder Copolymeren, das zumindest 25 Gew.-% n-Alkylgruppen enthält, die durchschnittlich 14 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei nicht mehr als 10 Gew.-% der Alkylgruppen weniger als 14 Kohlenstoffatome und nicht mehr als 10 Gew.-% der Alkylgruppen mehr als 18 Kohlenstoffatome haben.
7. Mitteldestillatzusammensetzung nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Copolymeres aus Vinylacetat und einem Di-n-alkylfumarat gebildet wurde.
8. Mitteldestillatzusammensetzung nach Punkt 6 oder 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß es weiterhin einen Kurzkettenester als Kalttemperatur-Fließverbesserer enthält.
9. Mitteldestillatzusammensetzung nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß der als Kalttemperatur-Fließverbesserer eingesetzte Kurzkettenester ein Copolymeres von Ethylen und einem Vinylester einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.
10. Mitteldestillatzusammensetzung nach einem der Punkte 6 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß es weiterhin eine polare stickstoffhaltige Verbindung enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mitteldestillatzusammensetzungen mit einem Endsiedepunkt oberhalb 370°C mit verbesserten Niedrigtemperatureigenschaften durch Additivzusatz.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Paraffinwachs enthaltende Mineralöle haben die Eigenschaft, eine verminderte Fließfähigkeit anzunehmen, wenn sich die Temperatur verringert. Dieser Verlust an Fließfähigkeit tritt durch Auskristallisation des Wachses in plättchenartigen Kristallen ein, die eventuell auch eine lockere Masse bilden, die wiederum das Öl darin einschließt. Beim Pumpen dieser Kristalle, für den Fall, daß sie überhaupt bewegt werden können, werden Brennstoffleitungen und Filter verstopft.

Es ist seit langem bekannt, daß verschiedene Additive als Wachskristallisationsmodifikatoren wirken, wenn sie mit wachshaltigen Mineralölen vermischt werden. Diese Zusammensetzungen modifizieren die Größe und Form der Wachskristalle und verringern die Adhäsivkräfte zwischen den Kristallen sowie zwischen dem Wachs und dem Öl derart, daß das Öl auch bei niedriger Temperatur fließfähig bleibt.

In der Literatur sind verschiedene Mittel zur Herabsetzung des Fließpunktes beschrieben worden, von denen einige kommerziell genutzt werden.

In der US-PS 3048479 werden beispielsweise die Verwendung von Copolymeren des Ethylens und C₃ bis C₅-Vinylestern, z. B. Vinylacetat als Mittel zur Herabsetzung des Fließpunktes von Brennstoffen, insbesondere Heizölen, Diesel- und Düsenbrennstoffen beschrieben.

Es sind auch Kohlenwasserstoffpolymere als Fließpunkterniedriger bekannt, basierend auf Ethylen und höheren α -Olefinen, z. B. Propylen. Aus der US-PS 3961 916 ist die Verwendung eines Copolymerengemisches bekannt, von denen eines ein Wachskristall-Keimbildner und das andere ein Mittel zur Wachstumsbeschränkung ist, um die Größe der Wachskristalle zu steuern.

In der GB-PS 1 263 152 wird beschrieben, die Größe der Wachskristalle durch Einsatz eines Copolymeren zu steuern, das einen geringen Grad an Seitenkettenverzweigung aufweist.

Es wurde auch beschrieben, z. B. in der GB-PS 1 469 016, daß die Copolymeren von Di-n-alkylfumaraten und Vinylacetat, die bereits vorher als Fließpunkterniedriger von Schmierölen verwendet wurden, als Co-Additive mit Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren bei der Behandlung von Destillatbrennstoffen mit hohen Endsiedepunkten eingesetzt werden, um deren Niedrigtemperatur-Fließeigenschaften zu verbessern.

Nach der GB-PS 1 469 016 können diese Polymeren C₆ bis C₁₈-Alkylester ungesättigter C₄ bis C₈-Dicarbonsäuren, insbesondere Laurylfumarate und Laurylhexadecylfumarate sein. Typischerweise sind die verwendeten Substanzen Polymere, die hergestellt werden aus z. B. Vinylacetat und Mischalkoholfumarateestern, die im Durchschnitt etwa 12,5 Kohlenstoffatome aufweisen (Polymer A in der GB-PS 1 469 016), oder aus Vinylacetat und gemischten Fumarateestern, die im Durchschnitt 13,5 Kohlenstoffatome aufweisen (Polymer E in der GB-PS 1 469 016) oder aus Copolymeren von C₁₂-Di-n-Alkylfumaraten und C₁₆-Methacrylaten bestehen, die aber alle als Additive für Destillatbrennstoffe unwirksam sind.

Die GB-PS 1 542 295 weist in ihrer Tabelle II aus, daß das Polymere B, das ein Homopolymere von n-Tetradecylacrylat darstellt, und das Polymere C, das ein Copolymeres von Hexadecylacrylat und Methylmethacrylat darstellt, als Additive bei Temperaturen der Siedepunkte der erfindungsgemäßen Mitteldestillate unwirksam sind.

In der PCT-Veröffentlichung W0 83/03615 ist die Verwendung von Copolymeren bestimmter Olefine und Maleinsäureanhydrid, verestert mit bestimmten Alkoholen im Gemisch mit Polyethylen niedriger Molmasse in wachshaltigen Brennstoffen mit vermutlich relativ niedrigen Endsiedepunkten beschrieben, wobei sich die Copolymeren selbst als unwirksame Additive erwiesen.

Mit dem Anwachsen der Verschiedenheit von Destillatbrennstoffen und der Notwendigkeit, die Ausbeute dieser anfallenden Brennstoffe aus Erdölfraktionen zu erhöhen, konnten diese nicht mehr mit den üblichen Additiven, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren behandelt werden.

Ein Weg zur Ausbeuteerhöhung von Destillatbrennstoff ist, mehr der schweren Dieselfraktion (HGO) in Mischungen mit Destillatverschnitten oder bei Schnitterniedrigern (cutdieper) einzusetzen. Dadurch wird eine Steigerung des Endsiedepunktes (FBP) des Brennstoffes auf beispielsweise über 370°C erreicht. Besonders in diesen Fällen ist die vorliegende Erfindung von Nutzen.

Die Copolymeren von Ethylen und Vinylacetat, die oft zur Fließverbesserung von vielen Destillatbrennstoffen eingesetzt wurden, erwiesen sich als nicht wirksam bei der Behandlung von Destillaten mit einem Endsiedepunkt über 370°C. Darüber hinaus erwiesen sich auch die in der GB-PS 1469016 erläuterten Mischungen als nicht effektiv.

Die US-PS 3252771 beschreibt die Verwendung von Polymeren der C₁₆- bis C₁₈-α-Olefine, hergestellt durch Polymerisieren von Olefinmischungen, die normalerweise in erster Linie C₁₆- bis C₁₈-α-Olefine enthalten, mit Aluminiumtrichlorid/Alkyl-Katalysatoren, als Fließpunkt- und Trübungspunktniedriger in Destillatbrennstoffen mit niedrigem Endsiedepunkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Fließfähigkeit von Mitteldestillatzusammensetzungen, die vorzugsweise im Bereich von 120 bis 500°C siedend und einen Endsiedepunkt von 370°C oder darüber aufweisen, bei Niedrigtemperaturen zu verbessern, also die Auskristallisation von Wachs zu verhindern bzw. zu vermindern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

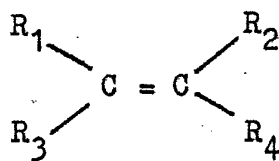
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Additive zu finden, die die Niedrigtemperatureigenschaften von Mitteldestillatzusammensetzungen mit einem Endsiedepunkt von über 370°C verbessern. Weiterhin besteht die Notwendigkeit, den Trübungspunkt von Destillatbrennstoffen zu erniedrigen, wobei der Trübungspunkt die Temperatur ist, bei der das Wachs aus dem Brennstoff bei Abkühlung auszukristallisieren beginnt.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß sehr spezielle Copolymere bei der Steuerung der Größe von Wachskristallen wirksam sind, die in bisher schwierig zu handhabenden Mitteldestillatzusammensetzungen, die im Bereich von 120°C und 500°C siedend und einen Endsiedepunkt (FBP) oberhalb 370°C haben.

Insbesondere wurde gefunden, daß Polymere oder Copolymere, die zumindest 25 Gew.-% Alkylgruppen enthalten, die durchschnittlich 14 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, und bei denen nicht mehr als 10 Gew.-% der Alkylgruppen weniger als 14 Kohlenstoffatome und nicht mehr als 10 Gew.-% der Alkylgruppen mehr als 18 Kohlenstoffatome aufweisen, außerordentlich wirksame Additive sind. Copolymere von Di-n-alkylfumaraten und Vinylacetat sind besonders bevorzugt, und es wurde gefunden, daß der Einsatz von Fumaraten besonders wirksam ist, wenn sie aus einzelnen Alkoholen oder binären Gemischen von Alkoholen hergestellt werden. Wenn Alkoholgemische verwendet werden, werden die Alkohole vorzugsweise vor der Veresterungsstufe gemischt, was günstiger ist, als gemischte Fumarate einzusetzen, die aus einzelnen Alkoholen erhalten werden.

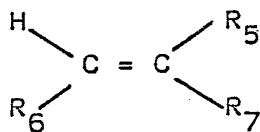
Im allgemeinen sollte die durchschnittliche Kohlenstoffanzahl der n-Alkylgruppen des Copolymeren zwischen 14 und 17 liegen. Für die meisten der in Europa gehandelten Mitteldestillate, nachfolgend auch Brennstoffe genannt, deren Endsiedepunkte im Bereich von 370°C bis 410°C liegen, sind diese Zusätze geeignet. Diese Brennstoffe haben im allgemeinen Trübungspunkte im Bereich von -5°C bis +10°C. Wenn die Endsiedepunkte ansteigen oder die schwere Dieselloilkomponente des Brennstoffs anwächst, wie in Brennstoffen, die in wärmeren Klimazonen, z.B. Afrika, Indien, Südostasien usw. verwendet werden, kann die durchschnittliche Kohlenstoffanzahl der Alkylgruppe auf einen Wert zwischen 16 und 18 erhöht werden. Letztgenannte Brennstoffe können Endsiedepunkte oberhalb 400°C und Trübungspunkte über 10°C haben.

Die bevorzugten Polymere und Copolymere, die als erfindungsgemäße Additive eingesetzt werden, enthalten wenigstens 10 Gew.-% eines Mono- oder Di-n-alkylesters einer monoethylenisch ungesättigten C₄ bis C₈-Mono- oder Dicarbonsäure oder des Anhydrids, in der die durchschnittliche Anzahl der Kohlenstoffatome in den n-Alkylgruppen zwischen 14 und 18 liegt. Die genannten Mono- oder Di-n-alkylester enthalten nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtalkylgruppen, Alkylgruppen mit weniger als 14 Kohlenstoffatomen und nicht mehr als 10 Gew.-% mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen. Diese ungesättigten Ester sind vorzugsweise copolymerisiert mit zumindest 10 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Esters, wie jene, die im Abschnitt „Co-Additive“ beschrieben sind, beispielsweise Vinylacetat. Derartige Polymere haben eine mittlere Molmasse im Bereich von 1 000 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000, gemessen beispielsweise durch Dampfphasenosmometrie. Die für die Herstellung des Polymeren verwendbaren Mono/Dicarbonsäureester können durch die Formel



dargestellt werden, worin R₁ und R₂ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, sind, R₃ ist eine CO · O-Gruppe oder O · CO-Gruppe mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen im Durchschnitt, wobei die Ketten n-Alkylgruppen darstellen, und R₄ Wasserstoff, R₃ oder R₂ ist.

Die Dicarbonsäure-mono- oder -diestermonomeren können mit verschiedenen Mengen, z. B. null bis 70 Mol-% an anderen ungesättigten Monomeren, wie Estern copolymerisiert werden. Zu derartigen anderen Estern gehören kurzkettige Alkylester der allgemeinen Formel



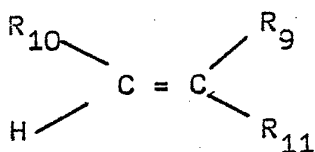
worin R_5 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_6 ist COOR_8 oder $-\text{OOCR}_8$, worin R_8 eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, und R_7 R_6 oder Wasserstoff ist. Beispiele für diese kurzkettigen Ester sind Methacrylat-, Acrylat-, Fumarat- (und Maleat-) und Vinylester. Zu speziellen Beispielen gehören Methylmethacrylat, Isopropenylacrylat und Isobutylacrylat. Die Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylpropionat, sind bevorzugt.

Die bevorzugten Polymere enthalten 40 bis 60 Mol-% Dialkylfumarat mit durchschnittlich 14 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie 60 bis 40 Mol-% Vinylacetat.

Die Esterpolymere werden im allgemeinen durch Polymerisieren des Estermonomeren in einer Lösung eines Kohlenwasserstoffs wie Heptan, Benzen, Cyclohexan oder Weißöl bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 150°C hergestellt, üblicherweise beschleunigt mit einem Peroxid- oder Azokatalysator, wie Benzoylperoxid oder Azodiisobutyronitril unter Inertgasatmosphäre, z. B. Stickstoff oder Kohlendioxid, um Sauerstoff auszuschließen. Das Polymere kann unter Druck in einem Autoklaven oder unter Rückfluß hergestellt werden.

Die Additive der vorliegenden Erfindung sind besonders wirksam, wenn sie in Kombination mit anderen Additiven verwendet werden, die bereits früher für die Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Destillatbrennstoffen allgemein eingesetzt wurden, insbesondere bei den Mitteldestillaten der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Additive können mit ethylenisch ungesättigten Ester-Copolymeren, die als Fließverbesserer eingesetzt wurden, gemischt werden. Zu den ungesättigten Monomeren, die mit Ethylen copolymerisiert werden können, gehören ungesättigte Mono- oder Diester der allgemeinen Formel



worin R_{10} Wasserstoff oder Methyl ist; R_9 eine $-\text{OOCR}_{12}$ -Gruppe, worin R_{12} Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 28, üblicherweise 1 bis 17, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, oder eine $-\text{COOR}_{12}$ -Gruppe, worin R_{12} die vorbeschriebene Bedeutung hat, aber nicht Wasserstoff ist; und R_{11} Wasserstoff oder eine $-\text{COOR}_{12}$ -Gruppe, wie vorher beschrieben, ist.

Zu den Monomeren gehören, wenn R_{10} und R_{11} Wasserstoff und R_9 $-\text{OOCR}_{12}$, Vinylalkoholester von Monocarbonsäuren mit 1 bis 29, vorzugsweise 1 bis 18 und insbesondere 2 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Vinylester, die mit Ethylen copolymerisiert werden können, sind Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylisobutyrat, wobei Vinylacetat bevorzugt ist. Es ist weiterhin bevorzugt, daß die Copolymeren 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Vinylester enthalten. Gemische von zwei Copolymeren, wie sie in der US-PS 3961916 beschrieben werden, können ebenfalls verwendet werden. Die Copolymeren weisen vorzugsweise eine mittlere Molmasse von 1000 bis 6000, insbesondere 1000 bis 4000 auf, gemessen durch Dampfphasenosmometrie (VPO).

Die erfindungsgemäßen Additive können auch in Kombination mit polaren Verbindungen, sowohl ionischen als auch nichtionischen, eingesetzt werden, die in der Lage sind, als Wachskristall-Wachstumsinhibitoren zu wirken. Es wurde gefunden, daß polare stickstoffhaltige Verbindungen besonders wirksam sind. Das sind im allgemeinen C_{30} - bis C_{300} -, vorzugsweise C_{50} - bis C_{150} -Aminsalze und/oder Amide, die durch Reaktion von einem Mol hydrocarbylsubstituierter Amine mit einem Mol Hydrocarbylsäure mit 1 bis 4 Carbonsäuregruppen oder deren Anhydriden hergestellt werden, wobei auch Ester/Amide eingesetzt werden können. Diese Stickstoffverbindungen sind in der US-PS 4211534 beschrieben. Geeignete Amine sind langkettige primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Amine oder deren Gemische mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen. Es können allerdings auch kürzerkettige Amine verwendet werden, vorausgesetzt die resultierende Stickstoffverbindung ist öllöslich. Sie enthalten aber üblicherweise etwa 30 bis 300 Kohlenstoffatome insgesamt. Die Stickstoffverbindung sollte zumindest darüber hinaus ein geradkettiges Alkylsegment mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Beispiele für geeignete Amine sind Tetradecylamin, Kokosamin, hydriertes Talgamin und ähnliche. Beispiele für sekundäre Amine sind Dioctadecylamin, Methyl-Behenylamin und ähnliche. Auch Amingemische sind geeignet, wie die von natürlichen Materialien abgeleiteten. Das bevorzugte Amin ist ein sekundäres, hydriertes Talgamin der Formel HNR_1R_2 , worin R_1 und R_2 von hydriertem Talgfett abgeleitete Alkylgruppen sind, wobei das Talgfett annähernd 4% C_{14} -, 31% C_{16} - und 59% C_{18} -Ketten aufweist.

Beispiele für geeignete Carbonsäuren (und deren Anhydride) zur Herstellung der Stickstoffverbindungen sind Cyclohexandicarbonsäure, Cyclohexendicarbonsäure, Cyclopentandicarbonsäure und ähnliche. Im allgemeinen weisen diese Säuren etwa 3 bis 13 Kohlenstoffatome im cyclischen Teil auf. Bevorzugte Säuren, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind Benzendicarbonsäuren, wie Phthalsäure oder dessen Anhydrid, das besonders bevorzugt ist.

Weiterhin weist die stickstoffhaltige Verbindung vorzugsweise wenigstens eine Ammoniumsalz-, Aminsalz- oder Amidgruppe auf. Die besonders bevorzugte Aminverbindung ist das Amid-Aminsalz, das durch Umsetzen von einem Mol Phthalsäureanhydrid mit zwei Mol dihydriertem Talgamin gebildet wird. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist das Diamid, das durch Dehydatisieren dieses Amid-Aminsalzes entsteht.

Die langkettigen Estercopolymeren, die als erfindungsgemäße Additive eingesetzt werden, können auch im Gemisch mit einem oder beiden der oben genannten Co-Additvtypen verwendet werden, und zwar in Gewichtsanteilen von 20/1 bis 1/20, vorzugsweise 10/1 bis 1/10, insbesondere 4/1 bis 1/4. Ternäre Gemische aus langkettigen Estern, Co-Additiv 1 und Co-Additiv 2 können im Verhältnis von x/y/z eingesetzt werden, worin x, y und z im Bereich von 1 zu 20, vorzugsweise von 1 zu 10 und insbesondere von 1 zu 4 liegen.

Die Additivsysteme der vorliegenden Erfindung können als Konzentrate in Öl zur Einarbeitung in die Hauptmenge des Destillatbrennstoffes eingesetzt werden. Diese Konzentrate können auch andere Additive je nach Erfordernis enthalten. Diese Konzentrate enthalten vorzugsweise 3 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Additive, vorzugsweise in einer Öllösung. Derartige Konzentrate liegen ebenfalls im Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung. Die Additive werden im allgemeinen in einer Menge von 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-% Additiv, bezogen auf das Mitteldestillat, eingesetzt.

Sowohl die Filtrierbarkeit nach dem Kalt-Filterverstopfungspunkt-Test (CFPPT) als auch der programmierte Abkühltest (PCT) muß gewährleistet sein.

Ausführungsbeispiel

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, in denen die Effektivität der erfindungsgemäßen Additive als Fließpunktniedriger und Filtrationsverbesserer mit anderen Additiven in den folgenden Tests verglichen wird. Es wurde das Verhalten des Öls gegenüber den Additiven gemessen, und zwar mittels des Kaltfilter-Verstopfungspunkt-Tests (CFPP), der nach dem im Journal of the Institut of Petroleum, Bd. 52, Nr. 510 (Juni 1966), S. 173 bis 185 detailliert beschriebenen Verfahren durchgeführt wird.

Dabei wird eine 40 ml Probe der zu testenden Mitteldestillate in einem Bad gekühlt, das bei etwa -34°C gehalten wird, um eine nichtlineare Abkühlung um etwa $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zu erreichen. Periodisch, nach jedem $^{\circ}\text{C}$ Temperaturabfall, beginnend von mindestens 2°C oberhalb des Trübungspunktes, wird das gekühlte Mitteldestillat auf seine Fähigkeit hin untersucht, durch ein feines Sieb in einer vorgeschriebenen Zeit zu fließen unter Verwendung einer Testvorrichtung, die aus einer Pipette besteht, deren unteres Ende an einem umgekehrten Trichter angebracht ist, der oberhalb der Oberfläche des zu testenden Destillats angeordnet ist. Über der Trichteröffnung ist ein 350 mesh-Sieb gespannt mit einer Fläche von 12 mm Durchmesser. Die periodischen Tests werden durch Anlegen eines Vakuums am oberen Pipettenende initiiert, wobei Destillat durch das Sieb nach oben in die Pipette bis zu einer Markierung gezogen wird, die ein 20 ml Volumen anzeigt. Nach jeder erfolgreichen Passage wird das Destillat sofort in das CFPP-Rohr zurückgeführt.

Der Test wird nach jedem Grad Temperaturabfall wiederholt, bis das Destillat die 20 ml der Pipette nicht mehr innerhalb 60 Sekunden füllen kann. Diese Temperatur wird als CFPP-Temperatur festgehalten. Die Differenz zwischen dem CFPP-Wert eines additiv-freien Brennstoffs und demselben Brennstoff mit Additivzusatz wird als CFPP-Abfall durch das Additiv bezeichnet. Ein effektiverer Fließverbesserer gibt einen größeren CFPP-Abfall bei gleicher Konzentration des Additivs.

Eine andere Bestimmung der Fließverbesserung erfolgt unter Bedingungen des programmierten Abkühltests für ein fließverbessertes Destillat (PCT-Test). Die Kaltfließigenschaften der beschriebenen Brennstoffe mit den darin enthaltenen Additionen wurden mittels des PCT-Tests wie folgt bestimmt. 300 ml Brennstoff werden linear um $1^{\circ}\text{C}/\text{Stunde}$ auf die Testtemperatur abgekühlt und dann konstant gehalten. Nach zwei Stunden Halten bei Testtemperatur werden ungefähr 20 ml der Oberflächenschicht durch Absaugen entfernt, um zu verhüten, daß der Test durch abnorm große Waskristalle beeinflusst wird, die sich während der Abkühlung an der Öl/Luft-Grenzfläche bilden können. Abgesetztes Wachs im Gefäß wird durch mäßiges Rühren dispergiert und dann eine CFPP-Filtereinrichtung angeschlossen. Durch Anlegen eines Vakuums von 500 mm Hg werden 200 ml des Brennstoffs durch das Filter in die mit einer Graduierung versehene Vorlage gesaugt. Wenn 200 ml innerhalb von 10 Sekunden durch ein Sieb mit gegebener Siebgröße gesammelt werden können, ist der Versuch als positiv zu werten. Ein Fehlversuch ist dann gegeben, wenn innerhalb von 10 sec keine 200 ml durch das Filter gehen.

Es werden CFPP-Filtervorrichtungen mit Filtersieben von 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250 und 350 mesh verwendet, um das Sieb mit der feinsten Maschenweite (größte mesh-Zahl) zu bestimmen, durch das der Brennstoff noch hindurchgeht. Je größer die mesh-Zahl des Siebes des von einem Wachs enthaltenden Brennstoff passiert wird, desto kleiner sind die Waskristalle und desto größer ist die Wirksamkeit des additiven Fließverbesserers. Es muß darauf hingewiesen werden, daß keine zwei Brennstoffe genau dasselbe Ergebnis bei gleicher Behandlung und gleichem Fließverbessereradditiv erbringen. Der Trübungspunkt der Destillatbrennstoffe wurde nach dem Standard-Trübungspunkttest (IP-219 oder ASTM-2500) durch die Differential-Scanningkalorimetrie unter Verwendung eines Mettler TA 2000 B Differentialscanningkalorimeters bestimmt und die Wachauftrittstemperatur durch Messen gegen eine Vergleichsprobe Kerosin geschätzt, jedoch ohne Korrektur für die Wärmeverzögerung.

Im Kalorimetertest wurde eine 25 Mikroliterprobe des Brennstoffes von einer Temperatur, die wenigstens 10°C oberhalb des erwarteten Trübungspunktes liegt, mit einer Abkühlungsrate von 2°C pro Minute abgekühlt. Aus dem Trübungspunkt des Brennstoffes, angezeigt durch Differential-Scanningkalorimetrie, wurde die Wachauftrittstemperatur festgelegt, die erhalten wurde, indem zu der Temperatur des Trübungspunktes 6°C hinzuaddiert werden.

Verschiedene Brennstoffe, die in den Beispielen angeführt werden, sollen mit ihren Eigenschaften nachfolgend gekennzeichnet werden.

Brennstoff	I	II	III	IV	V
Trübungspunkt $^{\circ}\text{C}$	+4	+9	+8	+14	+3
Wachauftrittspunkt $^{\circ}\text{C}$	+3	+3	+7	+13	+1
Wachauftrittstemperatur $^{\circ}\text{C}$	0	-0,3	+2,6	+8,2	-3,9

ASTM D-86 Destillation (°C)					
Anfangssiedepunkt 10 %	196	182	176	180	188
20 %	223	234	228	231	236
50 %	272	275	276	289	278
90 %	370	352	360	385	348
Endsiedepunkt	395	383	392	419	376
n-Paraffinbereich im Brennstoff*	10-35	10-36	9-36	9-38	11-30

* gemessen durch Kapillar-Gas-Flüssigchromatografie

In den Beispielen werden folgende additive langkettige Estercopolymere verwendet.

Die folgenden geradkettigen Di-n-alkylfumarate wurden mit Vinylacetat im molaren Verhältnis 1/1 copolymerisiert.

Polymeres	n-Alkylkettenlänge
A 1	10
A 2	12
A 3	14
A 4	16
A 5	18
A 6	20

Die folgenden Binärester wurden durch Mischen im Verhältnis 1/1 von zwei Alkoholen mit der unten genannten Kettenlänge vor der Veresterung mit Fumarsäure hergestellt. Die Copolymerisation wurde dann mit Vinylacetat im molaren Verhältnis 1/1 durchgeführt.

Polymeres	n-Alkylkettenlänge
B 1	10/12
B 2	12/14
B 3	14/16
B 4	16/18
B 5	18/20

Zwei weitere Fumarat-Vinylacetat-Copolymere wurden aus Fumarateestern hergestellt, die mit einem Alkoholgemisch verestert worden waren, die einen größeren Bereich von Kettenlängen aufwiesen. Die Alkohole wurden zuerst mit Fumarsäure mischverestert und dann mit Vinylacetat im molaren Verhältnis 1/1 copolymerisiert, um zu Produkten zu gelangen, die denen des Polymeren A in der GB-PS 1469016 ähnlich waren.

Copolymeres	n-Alkylkettenlängen					
	8	10	12	14	16	18
C 1	9	11	36	30	10	4
C 2	10	7	47	17	8	10

Die Werte sind in Gew.-% der Alkohole angegeben, die im Gemisch enthalten sind. Die durchschnittliche Kohlenstoffanzahl ist 12,8 bzw. 12,6.

Ein Fumarat-Vinylacetat-Copolymeres wurde hergestellt, indem zuerst eine Reihe von Fumaraten hergestellt wurde. Die Fumarate wurden dann vor der Copolymerisation mit Vinylacetat vermischt in einem Verhältnis von 5/2 Teilen in ähnlicher Weise wie das Beispielpolymeres E in der GB-PS 1469016, um zum Polymeren D zu gelangen.

Polymeres	n-Alkylkettenlänge der Fumarate						
	6	8	10	(12	14)*	(16	18)**
D	4,2	6,2	7,3	38,6		43,7	

* aus Kokosnußölalkoholen C₁₂/C₁₄-Verhältnis ca. 3/3

** Talgfumarat C₁₆/C₁₈-Verhältnis ca. 1/2

Die Werte beziehen sich auf Gew.-%. Durchschnittliche Kohlenstoffanzahl des Polymeren D beträgt 13,9.

Kurzkettige Copolymere

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit den folgenden Eigenschaften wurden als Co-Additive verwendet:

Polymeres	VA*	Mn**
E 1	17,6	2 210
E 2	24,6	3 900
E 3	36	2 500
E 4	16	3 500
E 5	Gemisch von E 3/E 4 zu gleichen Teilen	

* Vinylacetatgehalt in Gew.-%

** mittlere Molmasse nach Dampfphasenosmometrie

Polare stickstoffhaltige Verbindung

Die Verbindung F wurde durch Umsetzen eines Mol Phthalsäureanhydrid mit zwei Mol dihydriertem Talgamin bei 60°C hergestellt. Man erhält die Dialkylammoniumsalze des 2-N,N-Dialkylamidobenzoates.

I. Bestimmung des Kaltfließverhaltens von Brennstoffen

Die Ergebnisse nach Zugabe verschiedener Additive zu Brennstoffen ist in den folgenden Tabellen zusammengestellt, in denen die Konzentration in ppm Additiv im Brennstoff angegeben wird. Der Wert für den CFPP-Abfall ist angegeben, wenn der CFPP-Wert des mit Additiv versetzten Brennstoffes (in °C) unter dem des additivfreien Brennstoffes liegt.

Der PCT-Wert ist als mesh-Zahl angegeben, bei der bei -9°C der Durchgang erfolgte. Je höher die mesh-Zahl, desto besser ist das Kaltfließverhalten.

Die folgende Tabelle 1 zeigt die Wirkung von Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren mit spezifischen n-Alkylkettenlängen im Brennstoff I.

Tabelle 1

Additiv	Menge (ppm im Brennstoff)	CFPP	CFPP-Abfall	PCT
E 5	175	-6	6	200
E 5	300	-12	12	200
A 1	175	0	0	40
A 1	300	0	0	60
A 2	175	0	0	60
A 2	300	0	0	60
A 3	175	-8	8	250
A 3	300	-10	10	250
A 4	175	-1	1	60
A 4	300	-3	3	60
A 5	175	+1	-1	30
A 5	300	+1	-1	30
A 6	175	0	0	40
A 6	300	+1	-1	40

Die optimale Wirksamkeit wird mit dem Additiv erreicht, das Fumarate mit C₁₄-Alkylgruppen enthält.

Tabelle 2

Die Wirkung der Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren mit spezifischen n-Alkylkettenlängen mit einem Zusatz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren im Verhältnis 1/4 wurden im Brennstoff I untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erhalten.

Additiv	Menge (ppm im Brennstoff)	CFPP	CFPP-Abfall	PCT
E 5 + A 1	175	-2	2	250
E 5 + A 1	300	-10	10	250
E 5 + A 2	175	-3	3	250
E 5 + A 2	300	-9	9	250
E 5 + A 3	175	-17	17	350
E 5 + A 3	300	-21	21	350
E 5 + A 4	175	-13	13	80
E 5 + A 4	300	-12	12	100
E 5 + A 5	175	-4	4	250
E 5 + A 5	300	-6	6	250
E 5 + A 6	175	-11	11	250
E 5 + A 6	300	-6	6	250

Wieder wird die optimale Wirksamkeit bei dem Additiv erreicht, das Fumarate mit C₁₄-Alkylgruppen enthält.

Tabelle 3

Die Wirkung der Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren mit spezifischen n-Alkylkettenlängen mit einem Zusatz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren im Verhältnis 1/4 wurden im Brennstoff II mit folgendem Ergebnis untersucht.

Additiv	Menge (ppm im Brennstoff)	CFPP	CFPP-Abfall	PCT
E5 + A1	175	-9	9	60
E5 + A1	300	-10	10	100
E5 + A2	175	-8	8	60
E5 + A2	300	-10	10	100
E5 + A3	175	-15	15	80
E5 + A3	300	-17	17	200
E5 + A4	175	0	0	80
E5 + A4	300	-3	3	80
E5 + A5	175	-9	9	60
E5 + A5	300	-10	10	100
E5 + A6	175	-9	9	80
E5 + A6	300	-10	10	100

Die optimale Wirksamkeit wird wiederum bei dem Additiv erreicht, das Fumarate mit C₁₄-Alkylgruppen enthält.

Tabelle 4

Die Wirkung der Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren aus benachbarten binären Alkoholgemischen mit einem Zusatz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren im Verhältnis 1/4 wurden im Brennstoff I untersucht und die folgenden Ergebnisse erhalten.

Additiv	mittl. C-Zahl der n-Alkylketten in der B-Reihe	Menge (ppm im Brennstoff)	CFPP	CFPP- Abfall	PCT
E5 + B1	11	175	-10	10	250
E5 + B1	11	300	-14	14	250
E5 + B2	13	175	-14	14	250
E5 + B2	13	300	-17	17	250
E5 + B3	15	175	-19	19	350
E5 + B3	15	300	-21	21	350
E5 + B4	17	175	-7	7	100
E5 + B4	17	175	-8	8	100

In diesem Falle wurde die optimale Wirksamkeit bei dem Additiv erreicht, das Fumarate mit C₁₅-Alkylgruppen enthält.

Tabelle 5

Die Wirkung der Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Zusatz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren im Verhältnis 1/4 wurden im Brennstoff III untersucht und folgende Ergebnisse erhalten.

Additiv	mittl. C-Zahl der n-Alkylketten i. d. A&B-Reihen	Menge (ppm i. Br.)	CFPP	CFPP-Abfall
E5	—	300	0	3
E5	—	500	-2	5
E5 + A1	10	300	+2	1
E5 + A1	10	500	0	3
E5 + B1	11	300	0	3
E5 + B1	11	500	-1	4
E5 + A2	12	300	+2	1
E5 + A2	12	500	0	3
E5 + B2	13	300	0	3
E5 + B2	13	500	-1	4
E5 + A3	14	300	-10	14
E5 + A3	14	500	-14	17
E5 + B3	15	300	-14	17
E5 + B3	15	500	-13	16

Additiv	mittl. C-Zahl der n-Alkylketten i. d. A&B-Reihen	Menge (ppm i. Br.)	CFPP	CFPP-Abfall
E5 + A4	16	300	0	3
E5 + A4	16	500	-10	13
E5 + B4	17	300	-2	5
E5 + B4	17	500	-3	6
E5 + A5	18	300	+3	0
E5 + A5	18	500	-1	4

Die optimale Wirksamkeit wurde bei den Additiven erreicht, die Fumarate mit C₁₄/C₁₅-Alkylgruppen enthalten.

Tabelle 6

Die Wirkung der Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Zusatz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren im Verhältnis 1/4 wurden im Brennstoff IV untersucht. Die Ergebnisse waren folgende.

Additiv	Mittl. C-Zahl d. n. Alkylketten i. d. A&B-Reihen	Menge (ppm im Brennst.)	CFPP	CFPP-Abfall
E5	—	300	+5	5
E5	—	500	+5	5
E5 + A1	10	300	+5	5
E5 + A1	10	500	+5	5
E5 + B1	11	300	+6	4
E5 + B1	11	500	+5	5
E5 + A2	12	300	+5	5
E5 + A2	12	500	+4	6
E5 + B2	13	300	+5	5
E5 + B2	13	500	+5	5
E5 + A3	14	300	+6	5
E5 + A3	14	500	+5	5
E5 + B3	15	300	-9	4
E5 + B3	15	500	-11	5
E5 + A4	16	300	-5	15
E5 + A4	16	500	-10	20
E5 + B4	17	300	+5	5
E5 + B4	17	500	+3	7
E5 + A5	18	300	+6	4
E5 + A5	18	500	+2	8

Die optimale Wirkung wurde wiederum bei dem Additiv erhalten, das Fumarate mit C₁₄/C₁₅-Alkylgruppen enthält.

Tabelle 7

Die Wirkung des Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Zusatz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren im Verhältnis 1/1 und im Vergleich dazu nur mit dem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren wurde im Brennstoff III untersucht. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.

Additiv	Menge (ppm im Brennstoff)	CFPP	CFPP-Abfall
E1	300	-7	10
E2	300	+1	2
E5	300	-1	4
E1 + A3	300	-11	14
E1 + C1	300	0	3
E1 + C2	300	+1	2
E1 + D	300	-5	8
E2 + A3	300	-11	14
E2 + C1	300	+2	1
E2 + C2	300	+1	2
E2 + D	300	-5	8

Additiv	Menge (ppm im Brennstoff)	CFPP	CFPP-Abfall
E5 + A3	300	-10	14
E5 + C1	300	+2	1
E5 + C2	300	-1	4
E5 + D	300	-5	8

Tabelle 9

Die Wirkung von Additiven mit drei Komponenten, dem Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren, dem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und der polaren Stickstoffverbindung wurde im Brennstoff V untersucht und die folgenden Ergebnisse erhalten.

Additiv	Verhältnis	Menge (ppm im Brennst.)	CFPP	CFPP-Abfall	PCT
E5 + A3	4/1	375	-13	12	200
E5 + A3	4/1	625	-15	14	200
E5 + A3 + F	4/1/1	375	-15	14	250
E5 + A3 + F	4/1/1	625	-16	15	250

Tabelle 10

Die Wirkung verschiedener Zweier- und Dreierkombinationen des Additivs im Brennstoff V war folgende:

Additiv	Verhältnis	Menge (ppm im Brennst.)	CFPP-Abfall	PCT
E5	—	175	6	200
E5	—	300	12	200
E5 + A3	4/1	175	17	350
E5 + A3	4/1	300	21	350
E5 + A3 + F	4/1/1	175	19	350
E5 + A3 + F	4/1/1	300	22	350

Tabelle 11

Die Wirkung der Fumarat-Vinylacetat-Copolymeren mit spezifischer n-Alkylkettenlänge auf den Fließpunkt von Brennstoff III wurde untersucht. Man erhielt folgende Ergebnisse.

Additiv	Menge (ppm im Brennstoff)	Fließpunkt	Fließpunkt-Abfall
A2	500	+3	0
A3	500	-15	18
A4	500	-9	12
A5	500	-9	12
ohne	—	+3	—

Der Fließpunkt wurde nach dem ASTM D-97 Test ermittelt.

II. Bestimmung der Wachsauftrittstemperatur

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Additive auf die Wachsauftrittstemperatur der Brennstoffe I bis V, wie sie zuvor verwendet wurden, wurde bestimmt und mit anderen Additiven verglichen, die außerhalb des Schutzzumfanges der Erfindung liegen.

Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse für Brennstoff IV und III.

Tabelle 12

Additiv (Copolymeres)	Menge (ppm im Brennst.)	Wechsel bei den Wachsauftrittstemp. (°C)	
		IV	III
C ₁₀ -Fumarat/Vinylacetat	500	-0,4	-0,4
C ₁₂ -Fumarat/Vinylacetat	500	-0,5	-0,2
C ₁₄ -Fumarat/Vinylacetat	500	-0,4	-0,2
C ₁₆ -Fumarat/Vinylacetat	500	-2,6	-4,1
C ₁₈ -Fumarat/Vinylacetat	500	-3,6	-3,3
C ₂₀ -Fumarat/Vinylacetat	500	-1,4	-1,1

Die Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse für den Brennstoff V.

Tabelle 13

Additiv (Copolymeres)	Menge (ppm im Brennst.)	Wechsel bei den Wachsauftrittstemp. (°C)	
		IV	III
C ₁₀ -Fumarat/Vinylacetat	625	+0,1	
C ₁₂ -Fumarat/Vinylacetat	625	0	
C ₁₄ -Fumarat/Vinylacetat	625	-0,9	
C ₁₆ -Fumarat/Vinylacetat	625	-3,3	
C ₁₈ -Fumarat/Vinylacetat	625	-1,5	
C ₂₀ -Fumarat/Vinylacetat	625	-0,1	

Die Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse für Brennstoff II und Brennstoff I.

Additiv (Copolymeres)	Menge (ppm im Brennst.)	Wechsel bei den Wachsauftrittstemp. (°C)	
		II	I
C ₁₀ -Fumarat/Vinylacetat	300	+0,5	-0,3
C ₁₂ -Fumarat/Vinylacetat	300	+0,1	-0,3
C ₁₄ -Fumarat/Vinylacetat	300	+0,4	-1,2
C ₁₆ -Fumarat/Vinylacetat	300	-2,8	-5,0
C ₁₈ -Fumarat/Vinylacetat	300	-1,6	-3,3
C ₂₀ -Fumarat/Vinylacetat	300	-0,2	-1,8

Aus den erhaltenen Ergebnissen geht allgemein hervor, daß ein Maximum der Aktivität beim Trübungspunktabfall mit Fumaratester erreicht wird, deren Alkylkette 16 Kohlenstoffatome aufweist.