



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **170986**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 10 L 1/18**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	851140	(36) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	21.03.85	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	21.03.85	(30) Prioritet	22.03.84, GB, 8407403 10.08.84, GB, 8420436
(41) Alm. tilgj.	23.09.85		
(44) Utlegningsdato	28.09.92		

(71) Patentsøker **Exxon Research and Engineering Company, P.O. Box 390, Florham Park, NJ 07932, US**

(72) Oppfinner **Kenneth Lewtas, Wantage, Oxfordshire, England, GB**

(74) Fullmektig **Jan Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo**

(54) **Benevnelse** **Anvendelse av et additiv for forbedring av lavtemperateregenskapene til et petroleumdestillat samt et slikt petroleumdestillat**

(56) **Anførte publikasjoner** **US patent nr. 3413103, 4211534.**

(57) **Sammendrag** Lavtemperateregenskapene for en destillat petroleum brenselolje som koker i området 120 - 500°C og har et sluttkokepunkt på over 370°C forbedres, spesielt ved reduksjon av blakningspunktet, ved tilsetning av en polymer eller kopolymer med minst 25 vekt-% n-alkyl grupper med gjennomsnittlig 14 - 18 karbonatomer der ikke mer enn 10 vekt-% inneholder mindre enn 14 karbonatomer og ikke mer enn 10 vekt-% inneholder mer enn 14 karbonatomer.

Foreliggende oppfinnelse angår anvendelse av et additiv for forbedring av lavtemperateregenskapene til et petroleumdestillat samt et slikt petroleumdestillat.

5 Mineraloljer inneholdende parafinvoks har det karakteristikum at de blir mindre fluide når temperaturen i oljen synker. Dette fluiditetstap skyldes krystallisering av voksen til platelignende krystaller som eventuelt danner en svampaktig masse som fanger opp oljen. Ved pumping av disse krystaller,
10 hvis de kan beveges, blokkerer de brennstoffrørledninger og filtre.

Det har lenge vært kjent at forskjellige additiver virker som vokskrystallmodifiserere når de blandes med voksholdige mineraloljer. Disse preparater modifiserer størrelsen og
15 formen til vokskrystallene og reduserer adhesivkreftene mellom voks og olje på en slik måte at oljen tillates å forbli fluid ved lavere temperaturer.

20 Forskjellige hellepunktdepressorer har vært beskrevet i litteraturen og flere av disse er i kommersiell bruk. For eksempel beskriver US-PS 3 048 479 bruken av kopolymerer av etylen og C_{3-5} -vinylestere, for eksempel vinylacetat, som hellepunktdepressor for brennstoffer, spesielt fyringsoljer, diesel og i et brennstoff. Hydrokarbonpolymerer for hellepunktdepressorer basert på etylen og høyere α -olefiner, for
25 eksempel propylen, er også kjent. US-PS 3 961 916 beskriver bruken av en blanding av kopolymerer, en av hvilke er en vokskrystall-kjernerdannet og den andre en veksthemmer for å kontrollere størrelsen av vokskrystallene.
30

Tilsvarende foreslår GB-PS 1 263 152 at størrelsen av vokskrystallene kontrolleres ved å benytte en kopolymer med en lavere grad av sidekjedeforgrening.

35 Det har også vært foreslått, for eksempel i GB-PS 1 469 016, at kopolymerene av di-n-alkylfumarat og vinylacetat som

tidligere har vært benyttet som hellepunktdepressorer for smøreoljer, kan benyttes som koadditiver med etylen/vinylacetat-kopolymerer ved behandling av destillatbrennstoffer med høyt sluttkokepunkt for å forbedre lavtemperaturflyteegenskapene. I henhold til GB-PS 1 469 016 kan disse polymerer være C_{6-18} -alkylestere av umettede C_{4-8} -dikarbonsyrsyrer, spesielt laurylfumarat; laurylheksadecylfumarat. Karakteristisk var de benyttede stoffer polymerer fremstilt fra (i) vinylacetat og blandede alkoholfumaratestere med et gjennomsnitt på ca. 12,5 C-atomer (polymer A i GB-PS 1 469 016), (ii) vinylacetat og blandede fumaratestere med et gjennomsnitt på ca. 13,5 C-atomer (polymer E i GB-PS 1 459 016) og (iii) kopolymerer av C_{12} -di-n-alkylfumarater og 16-metakrylater eller C_{16} -di-n-alkylfumarater og C_{12} -metakrylater, alle av hvilke var ineffektive som additiver for destillatbrennstoff.

GB-PS 1 542 295 viser i tabell II at polymer B som er en homopolymer av n-tetradecylakrylat og polymer C som er en kopolymer av heksadecylakrylat og metylmetakrylat i seg selv er effektive som additiver i brennstoffer av typen snevert kokepunkt med hvilke dette patent beskjeftiger seg.

WO 83/03615 beskriver anvendelsen av kopolymerer av visse olefiner og maleinsyreanhydrid, forestret med visse alkoholer, i blanding med lavmolekylvektspolyetylen i voksholdige brennstoffer som antas å ha relativt lavt sluttkokepunkt, og viser at kopolymerene selv er ineffektive additiver.

Med det økende antall varianter av destillatbrennstoffer og behovet for å maksimalisere utbyttet av denne petroleumfraksjon, er det kommet brennstoffer som ikke kan behandles på skikkelig måte med konvensjonelle additiver som etylenvinylacetatkopolymerer. En måte for økning av utbyttet av destillatbrennstoff er å bruk mer av den tunge gassolje-fraksjon, HGO, i blandinger med destillatkutt, eller å kutte dypere ved å øke sluttkokepunktet, FBP, av brennstoffet til

for eksempel over 370°C. Det er denne type brennstoff og spesielt brennstoffer med 90% kokepunktet over 350°C og sluttkokepunkter over 370°C foreliggende søknad angår.

5 Kopolymerene av etylen og vinylacetat som har funnet utstrakt bruk for å forbedre flyteevnen til tidligere vidt tilgjengelige destillatbrennstoffer har ikke vært funnet å være effektive ved behandling av disse brennstoffer som er beskrevet ovenfor. Videre har bruk av blandinger som illustrert i GB-PS 1 469 016 ikke vist seg å være så effektive
10 som additivene ifølge oppfinnelsen.

I tillegg til dette er det til tider et behov for å redusere det som kalles blakningspunkt for destillatbrennstoffer.
15 Blakningspunktet er den temperatur ved hvilken voksen begynte å krystallisere ut fra brennstoffet etter hvert som dette avkjøles. Denne temperatur måles generelt ved bruk av et differensialscanderende kalorimeter.

20 US-PS 3 252 771 angår bruken av polymerer av $C_{16-18}^{-\alpha}$ -olefiner fremstilt ved polymerisering av olefinblandinger som overveier i $n-C_{16-18}^{-\alpha}$ -olefiner med aluminiumtriklorid/alkylkatalysatorer som hellepunkt- og blakningspunktdepressorer i destillatbrennstoffer med lavt sluttkokepunkt av den typen
25 som er lett å behandle og som var tilgjengelig i USA tidlig i 1960-årene.

Det er nu funnet at meget spesifikke kopolymerer er effektive med henblikk på å kontrollere størrelsen av vokskrystaller
30 som dannes i de brennstoffer som hittil har vært vanskelig å behandle og som koker innen området 120 til 500°C og har et sluttkokepunkt, FBP, på over 370°C, for å tillate filtrerbarhet både i koldfilter-pluggpunktprøven, CFPPT, for å korrelere med dieselkjøretøys drivbarhet, og programmerte
35 avkjølingsprøve, PCT, for å korrelere med oljeoppvarming ved lave temperaturer. Det er funnet at kopolymerene er effektive

med henblikk på å senke blakningspunktet for mange av disse brennstoffer over hele området av destillatbrennstoffer.

Spesielt er det funnet at polymerene eller kopolymerene inneholdende minst 25 vekt-% n-alkylgrupper og inneholdende gjennomsnittlig 14-18 C-atomer og ikke mer enn 10 vekt-% av nevnte alkylgruppe inneholdende færre enn 14 C-atomer og ikke mer enn 10 vekt-% av alkylgruppene inneholdende mer enn 10 C-atomer, er ekstremt effektive additiver. Kopolymerer av di-n-alkylfumarater og vinylacetat er de foretrukne polymerer og søkeren har funnet at ved å benytte fumarater fremstilt fra enkle alkoholer eller binære blandinger av alkoholer er spesielt effektivt. Når blandinger av alkoholer brukes, foretrekkes det å blande alkoholene før forestringstrinnet i stedet for å bruke blandede fumarater hver oppnådd fra enkle alkoholer.

Generelt er det funnet at det gjennomsnittlige karbonantall i de lange alkylgrupper i polymeren eller kopolymeren bør ligge mellom 14 og 17 for de fleste av slike brennstoffer som finnes i Europa og hvis FBP ligger i området 370 til 410°C. Slike brennstoffer har generelt blakningspunkter innen området -5 til +10°C. Hvis FBP økes eller de tunge gassoljekomponenter i brennstoffet økes som i brennstoffer som finnes i varmere klimasoner, for eksempel Afrika, India, Syd-øst Asia og så videre, kan det gjennomsnittlige antall C-atomer i alkylgruppen økes til et sted mellom 16 og 18. Disse sistnevnte brennstoffer kan ha FBP ut over 400°C og blakningspunkter på over 10°C.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse anvendelse av en polymer eller kopolymer som inneholder minst 25 vekt-% av disse estrenes n-alkylgrupper med gjennomsnittlig fra 14 til 18 C-atomer med ikke mer enn 10 vekt-% av de nevnte alkylgrupper inneholdende færre enn 14 C-atomer og ikke mer enn 10 vekt-% alkylgrupper inneholdende mer enn 18 C-atomer som additiv til destillatbrennstoffer som koker over 120°C og

har et sluttkokepunkt innen området 370 til 410°C eller som koker i området 120 til 500°C og har et sluttkokepunkt over 400°C og et blakningspunkt over 10°C, for å forbedre lavtemperaturregenskapene.

5

Som nevnt angår oppfinnelsen også et petroleumdestillat som koker i området 120 til 500°C og med et sluttkokepunkt innen området 370 til 410°C eller petroleumdestillat som koker i området 120 til 500°C og har et sluttkokepunkt over 400°C og et blakningspunkt over 10°C, og dette destillat karakteriseres ved at det inneholder fra 0,001 til 2 vekt-% av et additiv som er en polymer eller kopolymer, der polymeren eller kopolymeren inneholder minst 25 vekt-% n-alkylgrupper med i gjennomsnitt fra 14 til 18 C-atomer og der ikke mer enn 10 vekt-% av de nevnte alkylgruppene inneholder færre enn 14 C-atomer og ikke mer enn 10 vekt-% av alkylgruppene inneholder mer enn 18 C-atomer.

10

15

De foretrukne polymerer eller kopolymerer som benyttes som additiver ifølge oppfinnelsen omfatter minst 10 vekt-% av en mono- eller di-n-alkylester av en monoetylenisk umettet C₄₋₈-mono- eller dikarboksylsyre eller et anhydrid derav hvori det gjennomsnittlige antall C-atomer i n-alkylgruppen er fra 14 til 18. Mono- eller di-n-alkylesteren inneholder ikke mer enn 10 vekt-%, beregnet på det totale antall alkylgrupper, av alkylgrupper inneholdende mindre enn 14 C-atomer og ikke mer enn 10 vekt-% alkylgrupper inneholdende mer enn 18 C-atomer. Disse umettede estere blir fortrinnsvis kopolymerisert med minst 10% av en etylen-umettet ester som de som er beskrevet i avsnittet som omhandler koadditiver nedenfor, for eksempel vinylacetat. Slike polymerer har tallmidlere molekylvekter innen området 1 000 til 100 000, fortrinnsvis 1 000 til 30 000, målt for eksempel ved dampfaseosmometri.

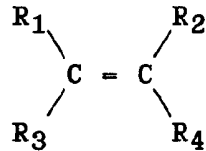
20

25

30

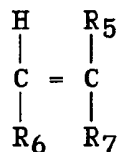
35

Mono/dikarboksylsyreestrene som kan brukes for fremstilling av polymeren kan representeres ved formelen:



5 der R_1 og R_2 er hydrogen eller en C_{1-4} -alkylgruppe, for eksempel metyl, R_3 er C_{14-18} -(gjennomsnitt)CO.O eller C_{14-18} -(gjennomsnitt)O.CO, der kjedene er n-alkylgrupper, og R_4 er hydrogen, R_2 eller R_3 .

10 Dikarboksytsyremono- eller -diestermonomerene kan kopolymeriseres med forskjellige mengder, for eksempel 0-70 mol-%, av andre umettede monomerer som estere. Slike andre estere inkluderer kortkjededede alkylestere med formelen



20 der R_5 er hydrogen eller en C_{1-4} -alkylgruppe, R_6 er OOR₈, OOCR₈ der R_8 er en eventuelt forgrenet C_{1-5} -alkylgruppe, og R_7 er R_6 eller hydrogen. Eksempler på disse kortkjedeestere er metakrylater, akrylater, fumarater (og maleater) og vinyllestere. Mer spesifikke eksempler er metylmetakrylat, 25 isopropenylakrylat og isobutylakrylat. Vinyllestere som vinylacetat og vinylpropionat er foretrukket.

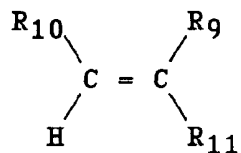
De foretrukne polymerer inneholder fra 40 til 60 mol-% C_{14-18} -(gjennomsnitt)dialkylfumarat og 60 til 40 mol-% 30 vinylacetat.

Esterpolymerene fremstilles generelt ved polymerisering av estermonomerene i en oppløsning av et hydrokarbonopløsningsmiddel som heptan, benzen, cykloheksan eller hvitolje, og en 35 temperatur generelt innen området fra 20 til 150°C og vanligvis fremmet med et peroksyd eller en azotype-katalysator som benzoylperoksyd eller azodiisobutyronitril under et

teppe av en inertgass som nitrogen eller karbondioksyd for å utelukke oksygen. Polymeren kan fremstilles under trykk i en autoklav eller ved tilbakeløp.

5 Additivene som anvendes ifølge oppfinnelsen er spesielt effektive når de benyttes i kombinasjon med andre additiver som tidligere er foreslått for å forbedre koldflytegenskapene for destillatbrennstoffer generelt, men er funnet å være spesielt effektive i den type brennstoffer som foreliggende søknad dreier seg om.

Additivene kan benyttes med flytegenskapsforbedrere av typen etylen-umettet esterkopolymer. De umettede monomerer som kan kopolymeriseres med etylen inkluderer umettede mono- og diestere med den generelle formel:



20 der R_{10} er hydrogen eller metyl; R_9 er en $-OOCR_{12}$ -gruppe der R_{12} er hydrogen eller C_{1-28} , fortrinnsvis C_{1-17} og aller helst C_{1-8} , eventuelt forgrenet alkylgruppe; R_9 er en $COOR_{12}$ -gruppe der R_{12} er som angitt ovenfor, men ikke er hydrogen og R_{11} er hydrogen eller $COOR_{12}$ som definert ovenfor. Monomeren, når R_{10} og R_{11} er hydrogen og R_2 er $OOCR_{12}$, inkluderer vinylalkoholestere med 1 til 29 C-atomer, mer vanlig 1 til 12 C-atomer, monokarboksylsyrer og fortrinnsvis C_{2-5} -monokarboksylsyrer.

30 Eksempler på vinylestere som kan kopolymeriseres med etylen er vinylacetat, vinylpropionat og vinylisobutytrat, vinylacetat er foretrukket. Det er også foretrukket at kopolymerene inneholder fra 10 til 40 vekt-% av vinylestere og helst fra 25 til 35 vekt-%. Blandinger av de to kopolymerer som de som er beskrevet i US-PS 3 961 916 kan også benyttes.

Disse kopolymerer har fortrinnsvis en tallmidlere molekylvekt målt ved VPO, dampfaseosmometri, på 1 000 til 6 000 og fortrinnsvis 1 000 til 4 000.

5 Additivene kan også benyttes i kombinasjon med polare forbindelser, enten ioniske eller ikke-ioniske, som har evnen til å virke som vokskrystallvekst-inhibitorer. Polare nitrogenholdige forbindelser er funnet å være spesielt effektive og disse er generelt C_{30-300} - og fortrinnsvis C_{50-150} -aminsalter og/eller amidet oppnådd ved reaksjon av 10 minst en molar andel hydrokarbylsubstituerte aminer med en molar andel hydrokarbolsyre med 1 til 4 karboksylsyrergrupper eller anhydrider derav; ester/amider kan også benyttes. Disse nitrogenforbindelser er beskrevet i US-PS 4 211 534. 15 Egnede aminer er langkjede- C_{12-40} -primære, sekundære, tertiære eller kvaternære aminer eller blandinger derav, men korterekjedede aminer kan benyttes forutsatt at den resulterende nitrogenforbindelse er oljeoppløselig og derfor inneholder de vanligvis 30 til 300 C-atomer totalt. Nitrogenforbindelsen bør også ha minst ett rettkjedet C_{8-40} -alkylsegment. 20

Eksempler på egnede aminer er tetradecylamin, kokosamin, hydrogenerte tallamin og lignende. Eksempler på sekundære 25 aminer er dioktadecylamin, metyl-behenylamin og lignende. Aminblandinger er også egnet og mange aminer avledet fra naturlige stoffer er blandinger. De foretrukne aminer er et sekundært hydrogenert tallamin med formelen HNR_1R_2 der R_1 og R_2 er alkylgrupper avledet fra hydrogenert tallfett bestående 30 av ca. 4% C_{14} , 31% C_{16} og 59% C_{18} .

Eksempler på egnede karboksylsyrer eller anhydrider derav for fremstilling av disse nitrogenforbindelser er cykloheksandikarboksylsyre, cykloheksendikarboksylsyre, cyklopentandikarboksylsyre og lignende. Generelt vil disse syrer ha 5 35 til 13 C-atomer i den cycliske del. Foretrukne syrer som kan

brukes ifølge oppfinnelsen er benzendikarboksylsruer som ftalsyre, eller anhydrider derav som er spesielt foretrukket.

5 Det er foretrukket at den nitrogenholdige forbindelse har minst en ammoniumsalt-, aminsalt- eller amidgruppe. Den spesielt foretrukne aminforbindelse er amidaminsalt som dannes ved omsetning av en molar andel ftalsyreanhydrid med to molare andeler av dihydrogenert tallamid. En annen foretrukket utførelsesform er diamidet som dannes ved 10 dehydratisering av dette amidaminsalt.

De langkjedede esterkopolymerer som benyttes som additiver kan brukes med en eller begge de koadditive typer som er nevnt ovenfor og kan blandes med alle i forhold på 20:1 til 15 1:20 på vektbasis, fortrinnsvis 10:1 til 1:10 på vektbasis og aller helst 4:1 til 1:4. En ternær blanding kan også benyttes med et forhold langkjedet ester:koadditiv 1:koadditiv 2 på x:y:z der x, y og z ligger innen området 1 til 20, fortrinnsvis 1 til 10 og aller helst 1 til 4.

20 Additivsystemene som anvendes ifølge oppfinnelsen kan for hensiktsmessighetens skyld tilføres som konsentrat for innarbeiding i massen av destillatbrennstoff. Disse konsentrater kan også inneholde andre additiver etter behov. Disse konsentrater inneholder 3 til 80 vekt-%, fortrinnsvis 5 til 25 70 og aller helst 10 til 60 vekt-% av additivene, fortrinnsvis i oppløsning i olje. Slike konsentrater ligger også innenfor oppfinnelsens ramme.

30 Additivene benyttes generelt i en mengde fra 0,0001 til 5 og fortrinnsvis 0,001 til 2 vekt-% additiv, beregnet på brennstoffet.

Oppfinnelsen skal illustreres ved de følgende eksempler der 35 effektiviteten av additivene som anvendes ifølge oppfinnelsen som hellepunktdepressor og filterbarhetsforbedrere sammenlignet med andre additiver i den følgende prøve.

Ved en metode ble oljens respons på additivene målt ved koldfilter-pluggpunktprøven, CFPPT, som gjennomføres ved den fremgangsmåte som i detalj er beskrevet i "Journal of the Institute of Petroleum", vol. 521, nr. 510, juni 1966, side 173-185. Denne prøve er ment å korrelere med koldflyteegenskapene for et middeldestillat i bildieselmotorer.

Her blir en 40 ml prøve av oljen som skal undersøkes avkjølt i et bad som holdes ved ca. -34°C for å gi ikke-lineær avkjøling med ca. $1^{\circ}\text{C}/\text{minutt}$. Periodisk (ved hvert 1°C fall i temperaturen ut fra minst 2°C over blakningspunktet) undersøkes den avkjølte olje med henblikk på evnen til å strømme gjennom en fin duk i en på forhånd bestemt tid ved bruk av en prøveanordning som er en pipette hvis nedre ende er festet til en snutetrakt som er anbragt over overflaten av oljen som skal prøves. Strukket over munnen av trakten er det anordnet en 350 mesh (tilsvarende ca. $40\ \mu\text{m}$) duk med et areal definert av 12 mm diameter. De periodiske prøver initieres alle ved å legge på et vakuum på den øvre enden av pipetten hvorved oljen trekkes gjennom duken opp inn i pipetten til et merke som antyder 250 ml olje. Etter hver vellykkede gjennomgang blir oljen umiddelbart ført tilbake til CFPP-røret.

Prøven gjentas med hver 1° fall i temperaturen inntil oljen ikke kan fylle pipetten i løpet av 60 sekunder. Denne temperaturen kalles CFPP-temperaturen. Forskjellen mellom CFPP-temperaturen for et additivfritt brennstoff og det samme brennstoff inneholdende additivets angis som additivets CFPP-depresjon. En mer effektiv additivflytforbedrer gir en større CFPP-depresjon ved samme additivkonsentrasjon.

En annen bestemmelse for flytforbedrer-effektiviteten skjer under betingelsene til den programmerte avkjølingsprøve for flytforbedret destillat-brukbarhet, PCT-prøven, som er en langsom avkjølingsprøve ment å korrelere med pumpingen av en lagret brenselolje. Koldflyteegenskapene for de beskrevne brennstoffer inneholdende additivene ble bestemt ved PCT-

prøven som følger. 300 ml brennstoff avkjøles lineært med 1°C/time til prøvetemperaturen og dennes holdes konstant. Etter 2 timer ved prøvetemperaturen blir omtrent 20 ml av overflatesjiktet fjernet ved sug for å forhindre at prøven påvirkes av unormalt store vokskrystaller som har en tendens til å danne seg på olje/luft-grenseflaten ved avkjøling. Voks som har avsatt i bunnen dispergeres ved forsiktig omrøring og så blir CFPPT-fil­teret ført inn. Tappen åpnes for å legge på et vakuum på 500 mm Hg og lukkes når 20 ml brennstoff har passert gjennom filteret til den graderte mottager. "JA" noteres hvis 200 ml samles i løpet av 10 sekunder gjennom en gitt mesh-duk og "NEI" noteres hvis strømnings­hastigheten er for langsom, noe som antyder at filteret er blokkert.

CFPPT-fil­teret med filterduken på 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250 og 350 mesh benyttes for å bestemme den fineste mesh (størst tall) brenselet går gjennom. Jo større tallet er som et voksholdig brensel går gjennom, jo mindre en vokskrystallene og jo større er effektiviteten for additiv­flytforbedreren. Det skal bemerkes at to brenslere ikke vil gi nøyaktig de samme prøveresultater ved samme behandlingsnivå for samme flytforbedreradditiv.

Blakningspunktet for destillatbrennstoffene ble bestemt ved en standard blakningsprøve (IP-219 eller ASTM-D 2500) og voksdannelsestemperaturen anslås ved måling mot en referanseprøve av kerosen, men uten å korrigere for termisk efterslep ved differensialscanderende kalorimetri ved bruk av Mettler TA 2000B differensialscanderende kalorimeter. I kalorimeterprøven blir en 25 µl prøve av brenselet avkjølt fra en temperatur på minst 10°C over det forventede blakningspunkt ved en avkjølings­hastighet på 2°C/minutt og blakningspunktet for brennstoffet anslås som voksdannelsestemperaturen som antyd­et av kalorimeteret + 6°C.

EKSEMPLERBrensel

De benyttede brenslar i disse eksempler var:

5	<u>BRENSEL</u>	I	II	III	IV	V
	Blakningspunkt*	+4	+9	+8	+14	+3
	Voksdannelsespunkt*	+3	+3	+7	+13	+1
	Voksdannelses- temperatur, °C	0	-0,3	+2,6	+8,2	-3,9
10	<u>ASTM D-86 destillasjon*</u>					
	Startkokepunkt	196	182	176	180	188
	10%					
	20%	223	234	228	231	236
	50%	272	275	276	289	278
15	90%	370	352	360	385	348
	Sluttkokepunkt	395	383	392	419	376
	Område for n-parafin i brenselet**	10-35	10-36	9-36	9-38	11-30

* Verdi i °C

** Som målt ved kapillær gass-væske-kromatografi.

Benyttede additiverEsterkopolymerer ifølge oppfinnelsen

De følgende rettkjedede di-n-alkylfumarater ble kopolymerisert med vinylacetat i et 1:1-molforhold.

<u>Polymer</u>	<u>n-alkyl-kjedelengde</u>
A1	10
A2	12
A3	14
A4	16
A5	18
A6	20

De følgende 1:1 vekt/vekt binære estere ble fremstilt ved å

blande to alkoholer med kjedelengder som angitt nedenfor før forestring med fumarsyre.

Kopolymeriseringen ble gjennomført med vinylacetat i et 1:1-molforhold.

5

<u>Polymer</u>	<u>n-alkyl-kjedelengde</u>
B1	10/12
B2	12/14
B3	14/16
B4	16/18
B5	18/20

10

To fumarat-vinylacetat-kopolymerer ble fremstilt fra fumaratestere, forestret med en alkoholblanding inneholdende et område av kjedelengder. Alkoholene ble først blandet forestret med fumarsyre og polymerisert med vinylacetat i et molforhold på 1:1 for derved å gi produkter tilsvarende polymer A i GB-PS 1 469 016.

20

<u>Polymer</u>	<u>n-alkyl-kjedelengde</u>					
	<u>8</u>	<u>10</u>	<u>12</u>	<u>14</u>	<u>16</u>	<u>18</u>
C1	9	11	36	30	10	4
C2	10	7	47	17	8	10

25

Verdiene er i vekt-% alkoholer inneholdende n-alkylkjedene i blandingen. Det gjennomsnittlige karbonantall er 12,8 henholdsvis 12,6.

30

En fumarat-vinylacetat-kopolymer ble fremstilt ved først å fremstille en serie fumarater. Disse ble så blandet før polymerisering med vinylacetat i et vektforhold på 5:2 på samme måte som eksempelpolymer E i GB-PS 1 469 016 for å gi polymer D som følger.

35

<u>Polymer</u>	<u>n-alkyl-kjedelengder av fumarater</u>				
	<u>6</u>	<u>8</u>	<u>10</u>	<u>(12 14)*</u>	<u>(16 18)**</u>
D	4,2	6,2	7,3	38,6	43,7

* Fra kokosnøttoljealkoholer, forhold C₁₂:C₁₄ omtrent 3:3 på vektbasis.

** Tallfumarat, forhold C₁₆:C₁₈ omtrent 1:2 på vektbasis. Verdiene er i vekt-%.

Det midlere karbonantall for polymer D er 13,9

Kortkjedeesterkopolymerer

Etylen-vinylacetat-kopolymerer med følgende egenskaper ble benyttet som koadditiver.

<u>Polymer</u>	<u>VA*</u>	<u>Mn**</u>
E1	17,6	2210
E2	24,6	3900
E3	36	2500
E4	16	3500
E5	(3:3 vektblending av E3:E4)	

* Vinylacetatinnhold i vekt-%

** Gjennomsnittlig molekylvekt oppnådd ved dampfase-osmometri.

Polar nitrogenholdig forbindelse

Forbindelse F ble fremstilt ved å blande en molar andel ftalsyreanhydrid med to molare andeler dihydrogenert tallamin ved 60°C. Det dannes dialkylammoniumsalter av 2-N,N-dialkylamidobenzoat.

Prøve i brensler

Additivblandingen og koldflytprøveresultatene er oppsummert i følgende tabell.

CFPP-depresjoner hvis CFPP for det behandlede brennstoff i°C er under den til det ikke behandlede.

PCT-verdiene er mesh-tallet som ble passert ved -9°C, jo større tall jo bedre prøve.

Den følgende tabell viser virkningen av fumarat-vinylacetat-kopolymerer av spesifikke N-alkylkjedelengder i brennstoff nr. I.

10

Additiv	Konsentrasjon, ppm i brenselet	CFPP	CFPP-depresjon	PCT
E5	175	- 6	6	200
E5	300	-12	12	200
A1	175	0	0	40
A1	300	0	0	60
A2	175	0	0	60
A2	300	0	0	60
A3	175	- 8	8	250
A3	300	-10	10	250
A4	175	- 1	1	60
A4	300	- 3	3	60
A5	175	+ 1	- 1	30
A5	300	+ 1	- 1	30
A6	175	0	0	40
A6	300	+ 1	- 1	40

15

20

25

Optimal potens observeres derfor med C₁₄-alkylgruppen i fumaratet.

30

35

Tabell 2

Virkingen av fumarat-vinylacetat-kopolymerer med spesifikke n-alkylkjedelengder benyttet sammen med en etylen-vinylacetat-kopolymer i et vektforhold på 1:4 i brennstoff nr. I ble funnet å være som følger:

5

Additiv	Total konsentrasjon, ppm i brenselet	CFPP	CFPP-depresjon	PCT
E5+A1	175	- 2	2	250
10 E5+A1	300	-10	10	250
E5+A2	175	- 3	3	250
E5+A2	300	- 9	9	250
E5+A3	175	-17	17	350
E5+A3	300	-21	21	350
15 E5+A4	175	-13	13	80
E5+A4	300	-12	12	100
E5+A5	175	- 4	4	250
E5+A5	300	- 6	6	250
E5+A6	175	-11	11	250
20 E5+A6	300	- 6	6	250

Optimal virkning observeres igjen med C₁₄-alkylgruppen i fumaratet.

25

30

35

Tabell 3

Virkningen av fumarat-vinylacetat-kopolymeren med spesifikke n-alkylkjedelengder i kombinasjon med en etylen-vinylacetat-kopolymer som koadditiv i et vektforhold på 1:4 i brennstoff II ble funnet å være som følger:

5

Additiv	Total konsentrasjon, ppm i brenselet	CFPP	CFPP-depresjon	PCT
E5+A1	175	- 9	9	60
10 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
15 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

20

Optimal virkning observeres igjen med C₁₄-alkylgruppen i fumaratet.

25

30

35

Tabell 4

Virkingen av fumarat-vinylacetat-kopolymerer fremstilt fra ved siden av hverandre liggende binære blandinger av alkoholer benyttet med en etylen-vinylacetat-kopolymer i vektforholdet 1:4 i brennstoff nr I ble funnet å være som følger:

Additiv	Gj.snittlig karbontall i n-alkylkjedene på B-serier	Total konsentrasjon, ppm i brenselet	CFPP	CFPP-depresjon	PCT
E5+B1	11	175	-10	14	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	300	- 8	8	100

Her ble optimal virkning observert med C₁₅-alkylgruppen i fumaratet.

Tabell 5

Virkningen av fumarat-vinylacetat-kopolymerer benyttet med en etylen-vinylacetat-kopolymer i vektforholdet 1:4 i brennstoff III ble funnet å være som følger:

5

	Additiv	Gj.snittlig karbontall i n-alkylkjeder på A&B-serier	Total konsen- trasjon, ppm i brenselet	CFPP	CFPP- depresjon
	E5	-	300	0	3
10	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
15	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
20	E5+A3	14	500	-14	17
	E5+B3	15	300	-14	17
	E5+B3	15	500	-13	16
	E5+A4	16	300	0	3
	E5+A4	16	500	-10	13
25	E5+B4	17	300	- 2	5
	E5+B4	17	500	- 3	6
	E5+A5	18	300	+ 3	0
	E5+A5	18	500	- 1	4

30

Optimal virkning observeres med C₁₄/C₁₅-alkylgruppe i fumaratet.

35

Tabell 6

Virkingen av fumarat-vinylacetat-kopolymerer med etylen-vinylacetat-kopolymer (vektforholdet 1:4) i brennstoff IV ble funnet å være som følger:

	Additiv	Gj.snittlig karbontall i n-alkylkjeder på A&B-serier	Total konsen- trasjon, ppm i brenselet	CFPP	CFPP- depresjon
	E5	-	300	+ 5	5
5	E5	-	500	+ 5	5
	E5+A1	10	300	+ 5	5
10	E5+A1	10	500	+ 5	5
	E5+B1	11	300	+ 6	4
	E5+B1	11	500	+ 5	5
15	E5+A2	12	300	+ 5	5
	E5+A2	12	500	+ 4	6
	E5+B2	13	300	+ 5	5
	E5+B2	13	500	+ 5	5
20	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
25	E5+B4	17	300	+ 5	5
	E5+B4	17	500	+ 3	7
	E5+A5	18	300	+ 6	4
	E5+A5	18	500	+ 2	8

30 Optimal virkning observeres igjen med C₁₄/C₁₅-alkylgruppe i fumaratet.

Tabell 7

Virkningen av fumarat-vinylacetat-kopolymerer med etylen-
vinylacetat-kopolymer i vektforholdet 1:1 i brennstoff III
ble funnet å være som følger og er sammenlignet med etylen-
vinylacetat-kopolymeren alene:

5

Additiv	Total konsentrasjon	CFPP	CFPP-depresjon
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
E5+A3	300	-10	14
E5+C1	300	+ 2	1
E5+C2	300	- 1	4
E5+D	300	- 5	8

Tabell 9

Virkningen av trippelkomponent-additivkombinasjonen om-
fattende fumarat-vinylacetat-kopolymeren, etylen-vinyl-
acetat-kopolymeren og den polare nitrogenforbindelse i
brennstoff V ble funnet å være som følger:

25

Additiv	Total kombinert konsentrasjon,	CFPP	CFPP-depresjon	PCT
E5+A1	4/1 375	-13	12	120
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

35

Tabell 10

Virkingen av forskjellige dobbelt- og trippelkomponent-additivkombinasjoner i brennstoff I ble funnet å være som følger:

5

Additiv	Total kombinert konsentrasjon,		CFPP	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

10

Tabell 11

15

Virkingen av fumarat-vinylacetat-kopolymerer med spesifikke n-alkylkjedelengder på hellepunktet for brennstoff III ble funnet å være som følger:

20

Additiv	Konsentrasjon	Hellepunkt	Hellepunktdepresjon
A2	500	+ 3	0
A3	500	-15	18
A4	500	- 9	12
A5	500	- 9	12
Ingen	-	+ 3	-

25

Hellepunktet måles ved prøven ifølge ASTM D-97.

30

Virkingen av additivene som anvendes ifølge oppfinnelsen på voksdannelsestemperaturen for brennstoffene I til V benyttet tidligere ble bestemt og sammenlignet med andre additiver utenfor oppfinnelsens ramme.

35

BRENNSTOFF IV

Additiv	Mengde ppm	Endring i voks- dannelsestemperaturen
5 C ₁₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-0,4°C
C ₁₂ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-0,5°C
C ₁₄ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-0,4°C
10 C ₁₆ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-2,6°C
C ₁₈ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-3,6°C
15 C ₂₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-1,4°C

BRENNSTOFF III

Additiv	Mengde ppm	Endring i voks- dannelsestemperaturen
20 C ₁₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-0,4°C
C ₁₂ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-0,2°C
25 C ₁₄ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-0,2°C
C ₁₆ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-4,1°C
C ₁₈ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-3,3°C
30 C ₂₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	500	-1,1°C

BRENNSTOFF V

Additiv	Mengde ppm	Endring i voks- dannelsestemperaturen
5 C ₁₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	625	+0,1°C
C ₁₂ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	625	0,0°C
C ₁₄ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	625	-0,9°C
10 C ₁₆ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	625	-3,3°C
C ₁₈ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	625	-1,5°C
15 C ₂₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	625	-0,1°C

BRENNSTOFF II

Additiv	Mengde ppm	Endring i voks- dannelsestemperaturen
20 C ₁₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	+0,5°C
C ₁₂ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	+0,1°C
25 C ₁₄ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	+0,4°C
C ₁₆ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	-2,8°C
C ₁₈ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	-1,6°C
30 C ₂₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	-0,2°C

BRENNSTOFF I

Additiv	Mengde ppm	Endring i voks- dannelsestemperaturen
5 C ₁₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	-0,3°C
C ₁₂ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	-0,3°C
C ₁₄ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	+1,2°C
10 C ₁₆ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	-5,0°C
C ₁₈ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	-3,3°C
15 C ₂₀ -fumarat/vinylacetat- kopolymer	300	-1,8°C

Således vises det i alle tilfelle en topp for blakningspunkt-
depresjonsvirkning ca. C₁₆-alkyl i fumaratesteren.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Anvendelse av en polymer eller kopolymer som inneholder minst 25 vekt-% av disse estrenes n-alkylgrupper med gjennomsnittlig fra 14 til 18 C-atomer med ikke mer enn 10 vekt-% av de nevnte alkylgrupper inneholdende færre enn 14 C-atomer og ikke mer enn 10 vekt-% alkylgrupper inneholdende mer enn 18 C-atomer som additiv til destillatbrennstoffer som koker over 10 120°C og som har et sluttkokepunkt innen området 370 til 410°C eller som koker i området 120 til 500°C og har et sluttkokepunkt over 400°C og et blakningspunkt over 10°C, for å forbedre lavtemperaturregenskapene.

15 2.

Petroleumdestillat som koker i området 120 til 500°C og med et sluttkokepunkt innen området 370 til 410°C eller petroleumdestillat som koker i området 120 til 500°C og har et sluttkokepunkt over 400°C og et blakningspunkt over 10°C, 20 k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e t i n n e h o l d e r f r a 0,001 til 2 vekt-% av et additiv som er en polymer eller kopolymer, der polymeren eller kopolymeren inneholder minst 25 vekt-% n-alkylgrupper med i gjennomsnitt fra 14 til 18 C-atomer og der ikke mer enn 10 vekt-% av de nevnte alkylgruppene inneholder færre enn 14 C-atomer og ikke mer enn 10 25 vekt-% av alkylgruppene inneholder mer enn 18 C-atomer.

30

35