

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 084 148 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
14.08.85

(51)

Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/18**

(21)

Anmeldenummer: **82111819.7**

(22)

Anmeldetag: **20.12.82**

(54)

Erdölmitteldestillate mit verbesserten Flieseigenschaften.

(30)

Priorität: **20.01.82 DE 3201541**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.83 Patentblatt 83/30

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.08.85 Patentblatt 85/33

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(56)

Entgegenhaltungen:
DE - B - 1 147 799

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(73)

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

(72)

Erfinder: **Gropper, Hans, Dr., Sternstrasse 155,
D-6700 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Brandstetter, Franz, Dr., Ritterbueschel 45,
D-6730 Neustadt (DE)**
Erfinder: **Schwartz, Erich, Dr., Mohnstrasse 37,
D-6700 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Buettner, Egon, Wolframstrasse 16,
D-6700 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Ziegler, Walter, Dr., Starenweg 15,
D-6803 Edingen-Neckarhausen (DE)**

EP 0 084 148 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mitteldestillate, insbesondere leichtes Heizöl und Dieselöl, mit einem Gehalt eines Fließverbesserers, der aus einem Copolymerisat des Ethylens mit Vinylpropionat besteht.

Sogenannte Mitteldestillate, wie Gasöle, Dieselöle oder Heizöle, wie sie durch Destillation aus Erdölen gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche Gehalte an Paraffinen. Bei tiefen Temperaturen kommt es zur Ausscheidung von Paraffinwachs in Form plättchenförmiger Kristalle, die teilweise auch noch Öl eingeschlossen enthalten. Hierdurch wird die Fließfähigkeit der Erdöldestillat-Brenn- bzw. Treibstoffe erheblich beeinträchtigt. Dies führt z.B. im Fall von Dieseldieselkraftstoff zur Verstopfung von Filtern und damit zur Unterbrechung bzw. nicht gleichmässigen Zufuhr des Kraftstoffs zu den Verbrennungsaggregaten wie Motoren oder Düsentriebwerken. Ebenso können Störungen bei Heizölen im Winter auftreten, wenn derartige Ausscheidungen, bedingt durch tiefe Temperaturen, auftreten. Aber auch das Fördern von Mitteldestillaten durch Rohrleitungen über grössere Entfernungen kann im Winter durch das Ausfallen von Paraffinkristallen beeinträchtigt werden.

Es ist seit langem bekannt, verschiedene Zusätze als Modifikatoren für das Kristallwachstum den Erdöldestillat-Brenn- und Treibstoffen, insbesondere den Mitteldestillaten, zuzusetzen.

Derartige Zusätze verändern Grösse und Form der Waskristalle, so dass das Öl auch bei tiefen Temperaturen fließfähig bleibt. Solche Zusätze sind unter der Bezeichnung «Stockpunktverbesserer» bzw. «Fließverbesserer» oder «Fließpunktverbesserer» bekannt.

Insbesondere sind gemäss der deutschen Patentschrift 1147799 Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate bekannt, die ein Molekulargewicht von 1000 bis 3000 und einen Vinylacetatgehalt von 1 bis 40 Gew.-% aufweisen.

Gemäss der deutschen Auslegeschrift 1914756 sollen besonders solche Copolymerisate der genannten Art wirksam sein, die durch Lösungsmittelpolymerisation unterhalb 130°C hergestellt worden sind.

Des weiteren ist aus der DE-A-2102469 bekannt, Copolymerisate von Ethylen mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylestern oder Acrylsäure- und Methacrylsäureestern, die sich von Alkoholen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten, als Zusatz zu Erdölfractionen zu verwenden.

Alle bisher bekannten Zusätze führen in einer Reihe von Erdölfractionen nur zu einer unbefriedigenden Verbesserung der Fließfähigkeit.

Es bestand daher die Aufgabe, einen Zusatz zu Erdölfractionen zu finden, der zu einer Verbesserung der Fließfähigkeit in Erdölfractionen führt, bei der bisher bekannte Zusätze einen nur ungenügenden Effekt erbrachten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst mit einer Destillatölzubereitung, bestehend aus ei-

nem Erdöldestillat im Siedebereich von 120 bis 400°C und 0,005 bis 0,5 Gew.-% eines Ethylen-Vinylpropionat-Copolymerisats mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000 und einem Comonomergehalt von 5 bis 29 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 28,5 Gew.-%, Vinylpropionat.

Die Herstellung der erfindungsgemäss zu verwendenden Ethylen-Vinylpropionat-Copolymeren erfolgt in an sich bekannter Weise durch Hochdruckpolymerisation ohne Lösungsmittelzusätze, bei Temperaturen zwischen 100 und 350°C und Drücken zwischen 500 bis 3000 bar unter Verwendung von Sauerstoff oder üblichen Initiatoren, wie Di-t-butylperoxid, t-Butylperpivalat oder t-Butylperisononanat. Als Regler verwendet man übliche Verbindungen wie Aldehyde, Ketone, Mercaptane und Alkene und Alkane mit 3 oder mehr C-Atomen. Beispiele hierfür sind Propionaldehyd, Aceton, Propylen, Buten, Isobutan und Pentan.

Derartige Polymerisationsverfahren sind beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 19. Band, S. 169-178, beschrieben. Die Anordnungen für die Polymerisationszone lassen sich zweckmässig in Rohrreaktoren und/oder Autoklavenreaktoren einteilen. Unter Rohrreaktoren versteht man rohrförmige Polymerisationsgefässe, deren Längenausdehnung das 10000- bis 40000fache des Rohrdurchmessers beträgt. In Autoklavenreaktoren, deren Innenraum meist im Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des kreisförmigen Querschnitts von 1:1 bis 20:1 hat, wird das Reaktionsgut mit Hilfe von Rühren bewegt.

Die folgenden Angaben beziehen sich sämtlich auf die Herstellung in einem kontinuierlich betriebenen Rührautoklaven mit einem Innenvolumen von 11.

In den folgenden Beispielen ist die Herstellung der Ethylen-Vinylpropionat-Copolymerisate und die Wirkung als Mitteldestillatzusatz im einzelnen beschrieben.

Herstellung der Ethylen-Vinylpropionat-Copolymerisate

Beispiel 1:

Eine Mischung von 12,6 kg/h Ethylen, 5,5 kg/h Vinylpropionat und 0,31 kg/h Propionaldehyd werden kontinuierlich durch einen auf einem Druck von 1500 bar gehaltenen 1-l-Rührautoklaven geleitet. Durch die kontinuierliche Zugabe von 2,2 g/h t-Butylperisononanat in einem Paraffinkohlenwasserstoffgemisch (Kp. 63-80°C) wird eine Temperatur im Autoklaven von 250°C aufrechterhalten. Nach Entspannung des Reaktionsgemisches fallen 4,9 kg Ethylen-Vinylpropionat-Wachs mit einem Vinylpropionat-Gehalt von 28,4 Gew.-% und einer Schmelzviskosität (bei 120°C) von 250 mm²/s an. Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel $\bar{M}_n$) beträgt 1730 (Mechrolab-Dampfphasenosmometer Modell 301 A, Lösungsmittel Toluol).

Tabelle I

Beispiel Nr.	Druck (bar)	T _{max} (°C)	Ethylen-durchsatz (kg/h)	Vinylpropionat (kg/h)	Initiator		Regler		Ausstoss (kg/h)	Vinylpropionat-Gehalt (Gew.-%)	Schmelzviskosität 120° C (mm ² /s)	Molekulargewicht $\bar{M}_n$
					Art	Menge (g/h)	Art	Menge (kg/h)				
2	1500	252	12,5	2,8	TBIN	1,7	PA	0,38	3,5	16,5	260	1240
3	1500	250	12,3	4,6	TBIN	2,0	PA	0,34	4,0	25,6	250	1790
<i>Vergleichsbeispiele</i>												
4	1500	250	13,1	6,3	TBIN	3,1	PA	0,27	5,2	30,6	245	1980
5	1500	250	8,7	5,1	TBIN	5,3	PA	0,10	4,7	32,7	250	1890

T_{max} = maximale Polymerisationstemperatur
 TBIN = t-Butylperisononanat
 PA = Propionaldehyd

Herstellung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat

Vergleichsbeispiel 6:

Eine Mischung von 12,2 kg/h Ethylen, 5,6 kg/h Vinylacetat und 0,55 kg/h Propionaldehyd werden kontinuierlich durch einen auf einem Druck von 1500 bar gehaltenen 1-l-Rührautoklaven geleitet. Durch die kontinuierliche Zugabe von 5,5 g/h t-Butylperisononanat in einem Paraffinkohlenwasserstoffgemisch (Kp. 175-210) wird eine Temperatur im Autoklaven von 250°C aufrechterhalten. Nach Entspannung des Reaktionsgemisches fallen 5,3 kg Ethylen-Vinylacetat-Wachs mit einem Vinylacetatgehalt von 28,3 Gew.-% und einer Schmelzviskosität (bei 120°C) von 250 mm²/s an. Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel $\bar{M}_n$) beträgt 1760 (Mechrolab-Dampfphasenosmometer Modell 301 A, Lösungsmittel Toluol).

Anwendung

Die Tabelle II gibt die Wirksamkeit der in den Herstellungsbeispielen 1 bis 6 beschriebenen Copolymeren bezüglich ihres CFPP-Wertes wieder. Beispiele 4 und 5 sind zum Vergleich mit Produkten höherer Vinylpropionatanteile, Beispiel 6 ist zum Vergleich mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren aufgeführt.

(Tabelle auf der nächsten Seite)

Patentansprüche

1. Erdöldestillat im Siedebereich von 120 bis 400°C, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,005 bis 0,5 Gew.-% eines Ethylen-Vinylpropionat-Copolymerisats mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000 und einem Vinylpropionat-Gehalt von 5 bis 29 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere, das durch Hochdruckpolymerisation ohne Lösungsmittelzusätze bei Temperaturen zwischen 100 und 350°C und Drücken zwischen 500 bis 3000 bar hergestellt worden ist.

2. Erdöldestillat gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt eines Ethylen-Copolymeren mit einem Vinylpropionat-Gehalt von 12 bis 28,5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymere.

Claims

1. A petroleum distillate boiling at from 120 to 400°C which contains from 0.005 to 0.5% by weight of an ethylene/vinyl propionate copolymer having a molecular weight of from 1000 to 3000 and containing from 5 to 29% by weight, based on the copolymer, of vinyl propionate, said copolymer having been prepared by high-pressure polymerization, without the addition of solvent, at a temperature of from 100 to 350°C under a pressure of from 500 to 3000 bar.

2. A petroleum distillate, as claimed in claim 1, containing an ethylene copolymer with a vinyl

Tabelle II

Wachs-Nr.	Vinylpropionat (%)	Mitteldestillat CP (° C) CFPP (° C)	A -1 -3	B ±0 -2	C +1 ±0	D -1 -5	Blindwert
		Dosier. (ppm)	75	400 CFPP (° C)	100	75	
1	28,4		-9	-12	-7	-12	
2	16,5		-7	-6	-6	-9	
3	25,6		-8	-9	-7	-12	
4	30,6		-7	-8	-5	-7	
5	32,7		-6	-5	-4	-6	
6	28,3 (Vinylacetat)		-7	-5	-6	-12	

Mitteldestillat (Herkunft)	Dichte bei 30° C (g/cm³)	Viskosität bei 20° C (mm²/s)	Siedeanalyse ASTM D 86 (° C)				
			SA	20 Vol.-%	50%	90%	SE
A Süddeutsche Raff.	0,8352		142	208	264	346	Zers.
B Norddeutsche Raff.	0,8504	5,19	172	214	264	360	380
C Südwestdeutsche Raff.	0,8458		192	235	271	370	Zers.
D Südwestdeutsche Raff.	0,8268	4,01	168	208	262	355	378

SA = Siedebeginn

SE = Siedeende

Zers. = Zersetzung

30

propionate content of from 12 to 28.5% by weight, based on the copolymer.

35

Revendications

1. Distillat de pétrole dans la gamme d'ébullition de 120 à 400°C, caractérisé en ce qu'il contient entre 0,005 et 0,5% en poids d'un copolymère d'éthylène et de propionate de vinyle avec une

40

proportion en propionate de vinyle comprise entre 5 et 29% du poids du copolymère et un poids moléculaire de 1000 à 3000, ce copolymère ayant été préparé par une polymérisation haute pression à des températures comprises entre 100 et 350°C et sous des pressions comprises entre 500 et 3000 bar sans addition de solvants.

45

2. Distillat de pétrole suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient un copolymère de l'éthylène et de 12 à 28,5% du poids du copolymère de propionate de vinyle.

50

55

60

65