(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

(12) **PATENTSCHRIFT**

(11) **DD 294 967 B5**

Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.[5]: **C 10 L 1/22**
C 10 M 129/32
C 10 M 133/06
II(C 10 M 129/32; C 10 N 30:02)

**DEUTSCHES PATENTAMT**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

| (21) Aktenzeichen: | (22) Anmeldetag: | (44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift: | (45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung: |
|---|---|---|---|
| DD C 10 L / 341 314 1 | 05. 06. 90 | 17. 10. 91 | 31. 03. 94 |

(30) Unionspriorität:
–

(72) Erfinder: Welker, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 06122 Halle-Neustadt, DE; Voigt, Rainer, Dipl.-Chem., 06122 Halle-Neustadt, DE; Wehner, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 06237 Leuna, DE; Viehweger, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 06122 Halle-Neustadt, DE; Stroukal, Horst, 06667 Weißenfels, DE; Nette, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 06231 Bad Dürrenberg, DE; Onderka, Erika, Dipl.-Chem., 06122 Halle-Neustadt, DE; Bormann, Konrad, Dipl.-Chem. Dr., 16303 Schwedt, DE

(73) Patentinhaber: Leuna-Werke AG, Am Haupttor, 06237 Leuna, DE

# (54) Additive zur Herabsetzung des Stockpunktes

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 286 610 A 5

ISSN 0433-6461

8 Seiten

**Patentansprüche:**

1. Additive zur Herabsetzung des Stockpunktes und zur Verhinderung des Absetzens der unterhalb des BPA-Punktes ausgeschiedenen Paraffine von Erdölfraktionen (Mittelöle), deren Siedebeginn über 440 K und deren Siedeende unter 665 K liegen und bei denen Masseanteile von mindestens 0,1 kg/kg oberhalb von 575 K sieden, **dadurch gekennzeichnet,** daß diese aus einem Gemisch von
   A: einer Lösung von Benzoesäure und Ameisensäure im Molverhältnis 5:1 bis 1:5 in Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Isopropanol oder deren Gemischen und
   B: Fettaminen mit einem Primäranteil von mindestens 75% und einer Alkyl- und bzw. oder einer Alkylenkette mit 12 bis 22 C-Atomen in einer zwischen 400 K und 670 K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion,

   gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Additiven, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, sowie einem oberhalb 675 K siedenden Kohlenwasserstoffgemisch, bestehen.
2. Verfahren zur Herstellung von Additiven gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß
   A: Benzoesäure und Ameisensäure im Molverhältnis 5:1 bis 1:5 in Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Isopropanol oder deren Gemischen gelöst,
   B: Fettamine mit einem Primäranteil von mindestens 75% und einer Alkyl- und bzw. oder einer Alkylenkette mit 12 bis 22 C-Atomen mit einer zwischen 400 und 670 K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion versetzt

   und A und B bei Temperaturen zwischen 290 und 325 K gemischt werden, wobei die Mengen von A und B so gewählt werden, daß die Säuren und das Amingemisch im molaren Verhältnis vorliegen und wobei gegebenenfalls noch weitere Additive, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sowie ein oberhalb 675 K siedendes Kohlenwasserstoffgemisch zugesetzt werden können.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Molverhältnis von Benzoesäure zu Ameisensäure 1:1,5 bis 1:2,5, vorzugsweise 1:1,75 bis 1:2 beträgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Menge an Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Isopropanol oder deren Gemischen das 1,5- bis 6fache der Masse der Benzoesäure beträgt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Fettamine mit einer zwischen 400 und 670 K siedenden Kohlenwasserstoffraktion im Masseverhältnis 1:1 bis 1:3 versetzt werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Fettamine mit Xylen, mit einem $C_9$-/$C_{12}$-Aromaten oder mit Dieselöl versetzt werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Fettamine eine Jodzahl von mindestens 15 g J/100 g aufweisen.
8. Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Fettamine vor oder nach Zugabe von A zu B mit einem zwischen 675 und 900 K siedenden Kohlenwasserstoffgemisch im Molverhältnis 1:0,01 bis 1:30 versetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Fettamine oder das Gemisch aus A und B mit einer aus durch kationische Ethylenpolymerisation erzeugten Kohlenwasserstoff-Fraktion, mit Erdölvakuumdestillat oder bzw. und mit dem oberhalb 670 K siedenden Rückstand aus der Vakuumdestillat-Rückspaltung versetzt werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet,** daß die der Erdölfraktion zugesetzte Additivmenge, auf Amin und die oberhalb 575 K siedenden Anteile bezogen, mindestens 0,05 und höchstens 0,5 Ma.-% beträgt.
11. Verwendung von Additiven gemäß Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet,** daß diese Additive einer zwischen 440 K und 665 K siedenden Erdölfraktion in einer solchen Menge zugesetzt werden, daß die Aminmenge bezogen auf die oberhalb 575 K siedenden Anteile 0,01 bis 2 Ma.-% beträgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft Additive sowie ein Verfahren zur Herstellung und Anwendung von Additiven zur Herabsetzung des Stockpunktes und zur Verhinderung des Absetzens der unterhalb des BPA-Punktes ausgeschiedenen Paraffine von Erdölfraktionen (Mittelöle), deren Siedebeginn nicht unterhalb 440 K und deren Siedeende nicht oberhalb 665 K liegen und bei denen mindestens 10 Masseanteile in % oberhalb 575 K sieden. Sie betrifft weiterhin die Anwendung der Additive.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Die problemlose Lagerung, Verladung und Anwendung von Erdölfraktionen des Siedebereiches 440 bis 665 K, z. B. von Dieselölen oder extraleichten Haushaltsheizölen, bei tiefen Temperaturen macht u. a. einen niedrigen Stockpunkt (TGL 51583) zur Gewährleistung einer ausreichenden Fließfähigkeit erforderlich. Üblich sind für ausreichende Kältefestigkeiten je nach den territorialen Gegebenheiten z. B. Stockpunkte, die unterhalb 263 K bzw. unterhalb 258 K liegen. Teilweise müssen jedoch noch wesentlich tiefere Stockpunkttemperaturen, z. B. 240 K gefordert werden. Darüber hinaus hat eine störungsfreie Lagerung und Verladung solcher Erdölfraktionen bei tiefen Temperaturen die Verhinderung des Absetzens der sich unterhalb des BPA-Punktes (TGL 51772) ausscheidenden Paraffine zur Voraussetzung.
Eine bekannte Maßnahme zur Gewährleistung niederer Stockpunkte und zur Verhinderung des Absetzens von Paraffinausscheidungen ist die Entparaffinierung der Erdölfraktionen z. B. durch stereoselektive Adsorption der Normalparaffine an 5A-Molekularsieben oder durch Harnstoff-Einschlußverbindungen. Derartige Maßnahmen verlangen jedoch relativ aufwendige Verfahren und sind nur ökonomisch, wenn gleichzeitig die abgetrennten Normalparaffine gewinnbringend verkauft bzw. genutzt werden können. Eine weitere Möglichkeit zur Einhaltung der genannten Forderung besteht in der Herabsetzung des Siedeendes der Erdölfraktionen, was jedoch zu einer Minderung der Ausbeute führt. In zunehmendem Maße setzt sich deshalb zur Sicherung sogenannter Winterqualitäten von Erdölfraktionen, deren Siedebeginn nicht unterhalb 440 K und deren Siedeende nicht oberhalb 665 K liegen, die Anwendung von Additiven oder Additivpaketen durch.
Üblich ist z. B. der Zusatz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren bestimmter Sequenz und Kettenlänge zu Dieselölen und extraleichten Heizölen, wodurch der Stockpunkt und auch die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit (TGL 33638) erniedrigt werden. Dagegen wird durch diese Additive das Absetzen der unterhalb des BPA-Punktes ausgeschiedenen Paraffine gefördert, wodurch es verstärkt zu Verstopfungen in Behälterablaßstutzen und in Rohrleitungen kommen kann.
Es ist bekannt, diesen Nachteil durch zusätzliche Additive auf Basis von Halbestern alternierender Propen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerer zu verhindern (DD 253833). Die Wirkung dieser Additive ist jedoch eingeschränkt auf Temperaturen um den BPA-Punkt, wodurch diese Maßnahme praktischen Belangen, bei denen mit Temperaturen von 253 K und weniger zu rechnen ist, nur in begrenztem Maße gerecht wird.
Die DD 209649 und die DE 2921330 beschreiben ein Additiv-Paket zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Mitteldestillatheizölen, das neben sogenannten Fließverbesserern z. B. auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder eines hydrierten Polybutadiens und einem weiteren Kohlenwasserstoffpolymeren mit ungesättigtem Ester- und bzw. oder Olefinanteil noch polare Stickstoffverbindungen enthält, die vorteilhafterweise aus Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, z. B. Maleinsäureanhydrid, geradkettigen sekundären Alkylaminen mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und Fettalkoholen bei Temperaturen zwischen 343 und 353 K hergestellt werden. Auch diese Additive verzögern die Absetzgeschwindigkeit der ausgeschiedenen Paraffine im wesentlichen bei Temperaturen wenig unterhalb der BPA-Punkttemperatur, wobei Standzeiten von 72 Stunden nicht überschritten wurden.
In der DD 262242 wird mit gleicher Zielstellung ein Additiv-Paket beschrieben, dessen eine Komponente durch Umsetzung von Disulfonsäuren, Dicarbonsäuren oder Sulfon-Carbonsäuren bei Temperaturen oberhalb 370 K mit bevorzugt sekundären Aminen mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen unter Bildung von Amid-Ammoniumsalzgemischen erzeugt wird und das daneben noch „Wabenpolymere", z. B. Copolymere auf Basis von α-Olefinen und Maleinsäureanhydrid wie Styren-Dialkylmaleat-Copolymere und Ethylen-Vinylacetat-Copolymere enthält. Dieses verhältnismäßig aufwendige Additiv-Paket senkt im besonderen Maße die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit, während das Absetzen der ausgeschiedenen Paraffine nicht in allen Fällen ausreichend verhindert oder verzögert wurde.
Die DD 286610 beschreibt Ethylen-Vinylacetat enthaltende Mittelöle, deren erhöhte Neigung zum Absetzen der bei tiefen Temperaturen ausgeschiedenen Paraffine stark reduziert wird durch ein Gemisch aus primären und sekundären Fettaminen mit $C_{12}$- bis $C_{18}$-Alkylketten und mindestens 75% und höchstens 95% Primäranteil im Molekül sowie Benzoesäure und Fettsäuren mit 1 bis 16 C-Atomen. Das Problem in der Anwendung besteht darin, daß der Wirkungsumfang stark von der Mittelölzusammensetzung abhängt und die Handhabung auf Grund der Konsistenz Temperaturen oberhalb 310 K erfordert.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung sind Additive zur Herabsetzung des Stockpunktes und zur Verhinderung des Absetzens der unterhalb des BPA-Punktes ausgeschiedenen Paraffine sowie die Herstellung und Anwendung dieser Additive.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Es bestand die Aufgabe Additive bzw. eine Additivkombination zu finden, durch die die Paraffinsedimentation unterhalb des BPA-Punktes in Erdölfraktionen (Mittelölen) deutlich verzögert und der Stockpunkt gleichzeitig weiter abgesenkt wird.
Diese Aufgabe wird durch Additive zur Herabsetzung des Stockpunktes und zur Verhinderung des Absetzens der unterhalb des BPA-Punktes ausgeschiedenen Paraffine von Erdölfraktionen (Mittelöle), deren Siedebeginn über 440 K und deren Siedeende unter 665 K liegen und bei denen Masseanteile von mindestens 0,1 kg/kg oberhalb von 575 K sieden, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß diese aus einem Gemisch von

A: einer Lösung von Benzoesäure und Ameisensäure im Molverhältnis 5:1 bis 1:5 in Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Isopropanol oder deren Gemischen und
B: Fettaminen mit einem Primäranteil von mindestens 75% und einer Alkyl- und bzw. oder einer Alkylenkette mit 12 bis 22 C-Atomen in einer zwischen 400 K und 670 K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion,

gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Additiven, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, sowie einem oberhalb 675 K siedenden Kohlenwasserstoffgemisch, bestehen.

Die erfindungsgemäßen Additive werden dadurch hergestellt, daß

A: Benzoesäure und Ameisensäure im Molverhältnis 5:1 bis 1:5 in Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Isopropanol oder deren Gemischen gelöst,

B: Fettamine mit einem Primäranteil von mindestens 75% und einer Alkyl- und bzw. oder einer Alkylenkette mit 12 bis 22 C-Atomen mit einer zwischen 400K und 670K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion versetzt

und A und B bei Temperaturen zwischen 290 und 325K zusammengegeben werden, wobei die Mengen von A und B so gewählt sind, daß die Säuren und das Amingemisch im molaren Verhältnis vorliegen und die so entstehende Lösung, der noch andere Additive wie z. B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sowie zweckmäßigerweise ein oberhalb 675K siedendes Kohlenwasserstoffgemisch zugesetzt werden können.

Überraschenderweise hat die Temperatur bei der Additivherstellung merkbaren Einfluß auf deren Wirksamkeit. Es sollen 325K nicht oder nur kurzzeitig überschritten werden. Demgegenüber kann das Molverhältnis von Benzoesäure zu Ameisensäure in einem relativ großen Bereich variiert werden. Jedoch ist es in vielen Anwendungsfällen im Hinblick auf die Verhinderung des Absetzens der Paraffine günstig, wenn das Molverhältnis von Benzoesäure zu Ameisensäure 1:1,5 bis 1:2,5, vorzugsweise 1:1,75 bis 1:2 beträgt.

Von Bedeutung ist überraschenderweise auch die Verwendung von Cyclohexanolen, Methanol, Ethanol oder Isopropanol bei der Additivherstellung. Es hat sich gezeigt, daß Additive, die in Abwesenheit dieser Alkohole hergestellt wurden, eine teilweise wesentlich schlechtere und auch mangelhaft reproduzierbare Wirksamkeit im Sinne der Aufgabenstellung zeigten. Doch ist es zweckmäßig, begrenzte Mengen an Alkoholen bei der Additivherstellung einzuhalten. Eine spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist deshalb dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Methanol, Ethanol, Cyclohexanol oder Isopropanol oder deren Gemischen das 1,5- bis 6fache der Masse der Benzoesäure beträgt. Isopropanol oder ein solches enthaltendes Alkoholgemisch ist im Hinblick auf eine gleichmäßige Wirksamkeit bei unterschiedlichen Erdölfraktionen besonders günstig.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Fettamine mit einer zwischen 400 und 670K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion im Masseverhältnis 1:1 bis 1:3 versetzt werden. Diese Begrenzung hat im besonderen Maße Einfluß auf die Handhabbarkeit von B, die Reaktionstemperatur bei der Zusammengabe von A und B und die erforderliche Anwendungsmenge. Ergänzend hierzu ist ein weiteres spezielles Kennzeichen der vorliegenden Erfindung, daß die Fettamine mit Xylen, mit einem $C_9$–$C_{12}$-Aromatengemisch oder mit Dieselöl versetzt werden. Hinsichtlich der Wirksamkeit gibt es von den erfindungsgemäß beanspruchten Fettaminen her keine signifikanten Unterschiede. Die Herstellung verläuft jedoch bei ungesättigten oder teilweise ungesättigten Aminen besonders schnell und glatt. Es ist deshalb vorteilhaft, wenn die Fettamine eine Jodzahl von mindestens 15g J/100g aufweisen.

Vor allem Erdölfraktionen, deren Siedeende unterhalb 620K liegt oder die einen BPA-Punkt unterhalb 260K haben, können mitunter hinsichtlich des Absetzens der ausgeschiedenen Paraffine nur unzureichend stabilisiert werden. Hier hat es sich zur Erzielung einer stabilen und homogenen Paraffinsuspension als förderlich erwiesen, wenn das Additiv noch zusätzlich ein oberhalb 675K siedendes Kohlenwasserstoffgemisch enthält. Dabei sind vielfach schon sehr geringe Zusatzmengen wirksam. Es ist andererseits zu berücksichtigen, daß hierdurch der Stockpunkt der Erdölfraktionen ungünstig beeinflußt werden kann. Deshalb werden in einer weiteren speziellen Ausführungsform der Erfindung die Fettamine vor oder nach Zugabe von A zu B mit einem zwischen 675K und 900K siedenden Kohlenwasserstoffgemisch im Masseverhältnis 1:0,01 bis 1:30 versetzt. Dabei ist es im Sinne der Aufgabenstellung zweckmäßig, wenn die Fettamine oder das Gemisch aus A und B mit einer aus durch kationische Ethylenpolymerisation erzeugten Kohlenwasserstoff-Fraktion, mit Erdölvakuumdestillat oder bzw. und mit dem oberhalb 670K siedenden Rückstand aus der Vakuumdestillat-Hydrospaltung versetzt werden.

Schließlich hat sich gezeigt, daß die im Sinne der Aufgabenstellung erforderliche Additivmenge in einer bestimmten Beziehung zum Siedeverlauf der zu additivierenden Erdölfraktion steht. Es ist besonders zweckmäßig, wenn die der zwischen 440K und 665K siedenden Erdölfraktion zugesetzte Additivmenge, auf Amin und die oberhalb 575K siedenden Anteile bezogen, 0,01 bis 2 Masseanteile in %, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Masseanteile in %, beträgt.

**Ausführungsbeispiele**

**Beispiel 1**

Der beispielsweise angeführten Herstellung der erfindungsgemäßen Additive liegen folgende Fettamine (Handelsprodukte des VEB DHW Rodleben) zugrunde:

Rofamin T20: Gemisch aliphatischer Amine mit einem Primäranteil von mindestens 75%, einem Gesamtstickstoffgehalt von mindestens 4,6%, einer Jod-Zahl von 20 ± 5g J/kg und einer mittleren molekularen Masse des Primäranteils von 258g/mol. Mindestens 90% der Alkylreste weisen 16 und 18 Kohlenstoffatome auf.

Rofamin T: Unterscheidet sich vom Rofamin T 20 durch die geringere Jod-Zahl, die höchstens 5g/100g beträgt.

Rofamin RD: Gemisch aliphatischer Amine mit einem Primäranteil von mindestens 94%, einem Gesamtstickstoffgehalt von mindestens 4,6%, einer Jod-Zahl von höchstens 5g/100g und einer mittleren molekularen Masse des Primäranteils von 275g/mol. Höchstens 80% der Alkylreste weisen 16 und 18 Kohlenstoffatome und mindestens 15% der Alkylreste weisen 20 und 22 Kohlenstoffatome auf.

**Beispiel 2**

A: In einem 100-ml-Becherglas wurden 19,7g Benzoesäure bei Raumtemperatur in 30g Methanol gelöst. Anschließend wurden 1,75g Ameisensäure (85%ig) zugegeben, was einem Molverhältnis von Benzoesäure:Ameisensäure = 5:1 entspricht.

B: In einem 200-ml-Erlenmeyerkolben wurden 50g Rofamin T20 mit 50g Xylengemisch versetzt und das Gemisch Rofamin–Xylen auf 288K abgekühlt.

Unter leichtem Umschwenken des Erlenmeyerkolbens wurde Lösung A in B gegeben; dabei stieg die Temperatur auf 305K an unter Bildung einer klar durchsichtigen, dunkelgelb gefärbten Flüssigkeit.

**Beispiel 3**
A: In einem 100-ml-Becherglas wurden 4g Benzoesäure bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus 5g Methanol und 5g Ethanol gelöst und anschließend mit 8,8g Ameisensäure (85%ig) versetzt; Molverhältnis Benzoesäure:Ameisensäure = 1:5.
B: In einem 200-ml-Erlenmeyerkolben wurden bei Raumtemperatur 50g Rofamin T20 mit 150g einer hydroraffinierten Erdölfraktion vom Siedebereich 450 bis 668K versetzt und 10 Minuten verrührt.
Unter leichtem Schwenken des Erlenmeyerkolbens wurde Lösung A zu B gegeben. Die Temperatur stieg hierbei von 294 auf 310K an unter Bildung einer klar durchsichtigen, goldgelben Flüssigkeit.

**Beispiel 4**
A: 8,25g Benzoesäure wurden in einem 100-ml-Becherglas mit 6,75g Ameisensäure (85%ig) und anschließend mit 165g Isopropanol versetzt. Dabei bildete sich eine wasserklare Lösung; Molverhältnis Benzoesäure:Ameisensäure = 1:1,8.
B: In einem 200-ml-Erlenmeyerkolben wurden 50g Rofamin T20 in 50g Diisopropylbenzengemisch unter Rühren aufgeschlämmt.
Unter Umschwenken des Erlenmeyerkolbens im kalten Wasserbad wurde A in B gegeben; die Temperatur stieg hierbei von 295 auf 297K an unter Bildung einer durchsichtig klaren, gelben Flüssigkeit.

**Beispiel 5**
A: In einem 50-ml-Becherglas wurden 7,5g Benzoesäure in 15g eines Gemisches aus 56 Volumenanteilen in % Cyclohexanol, 4 Volumenanteile in % 1-Methylcyclohexanol und 40 Volumenanteile in % 2-Methylcyclohexanol und 3-Methylcyclohexanol gelöst und anschließend mit 6,6g 85%iger Ameisensäure versetzt; Molverhältnis Benzoesäure:Ameisensäure = 1:2.
B: In einem 300-ml-Erlenmeyerkolben wurden 50g Rofamin RD in 150g einer hydroraffinierten Erdölfraktion vom Siedebereich 456 bis 640K aufgeschlämmt.
Im warmen Wasserbad wurde unter Umrühren A in B gegeben; die Temperatur stieg unter Bildung einer dunkelgelben Lösung von 308 auf 325K an.

**Beispiel 6**
A: In einem 50-ml-Becherglas wurden 9,45g Benzoesäure mit 6,3g 85%iger Ameisensäure und 18,5g Methanol versetzt und gelöst; Molverhältnis Benzoesäure:Ameisensäure = 1:1,5.
B: In einem 300-ml-Erlenmeyerkolben wurden 50g Rofamin T mit 120g einer Erdölfraktion vom Siedebereich 449 bis 618K versetzt.
Unter Umrühren wurde A in B gegeben, wobei die Temperatur von 293 auf 310K stieg und eine klare, dunkelgelbe Lösung entstand.

**Beispiel 7**
A: 6,75g Benzoesäure wurden in einem 50-ml-Becherglas bei Raumtemperatur in 15g Isopropanol gelöst und anschließend mit 7,5g 85%iger Ameisensäure versetzt; Molverhältnis Benzoesäure:Ameisensäure = 1:2,5.
B: In einem 200-ml-Erlenmeyerkolben wurden 50g Rofamin T mit 80g einer Erdölfraktion vom Siedebereich 449 bis 618K versetzt und anschließend 15 Minuten verrührt.
Unter weiterem Rühren wurde A in B gegeben. Die Temperatur stieg von 290 auf 308K, wobei sich eine gelbbraune, klare Flüssigkeit bildete.

**Beispiel 8**
A: Eine Lösung aus Benzoesäure, Ameisensäure und Isopropanol wurde entsprechend Beispiel 7 hergestellt.
B: Zu dem Gemisch aus Rofamin T und Erdölfraktion gemäß Beispiel 7 wurden 50g einer zwischen 690 und ca. 920K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion aus der kationischen Ethylenpolymerisation gegeben.
Unter Rühren wurde A in B gegeben. Bei einer Temperaturerhöhung von 292 auf 305K entstand eine dunkelgelbe, klare Flüssigkeit.

**Beispiel 9**
A: Entsprechend Beispiel 7 wurde eine Lösung aus Benzoesäure, Ameisensäure und Isopropanol hergestellt.
B: Zu dem Gemisch aus Rofamin T und Erdölfraktion gemäß Beispiel 7 wurde 0,5g einer zwischen 668 und 883K siedenden Fraktion aus der Erdöl-Vakuumdestillation gegeben.
Unter Rühren wurde A in B gegeben. Bei einer Temperaturerhöhung von 289 auf 306K entstand nach 10 Minuten eine dunkelgelbe, klare, leicht opaleszierende Flüssigkeit.

**Beispiel 10**
A: Entsprechend Beispiel 7 wurde eine Lösung aus Benzoesäure, Ameisensäure und Isopropanol hergestellt.
B: In einem 300-ml-Erlenmeyerkolben wurden 50g Rofamin T mit 150g hydroraffinierter Erdölfraktion vom Siedebereich 456 bis 640K aufgeschlämmt.
Unter Rühren wurde A in B gegeben. Bei einer Temperaturerhöhung von 305 auf 325K im erwärmten Wasserbad bildete sich eine dunkelgelbe, klare Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wurde in einem 2-l-Stutzen auf 1000g einer zwischen 672 und ca. 800K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion aus der Hydrospaltung von Erdölvakuumdestillat gegeben. Nach 15minütigem Rühren bei Raumtemperatur hatte sich eine trübe, gelbe phasenstabile Flüssigkeit gebildet.

**Beispiel 11**
A: Entsprechend Beispiel 7 wurde eine Lösung aus Benzoesäure, Ameisensäure und Isopropanol hergestellt.
B: 50g Rofamin T20 wurden in einem 300-ml-Erlenmeyerkolben mit 100g einer hydroraffinierten Erdölfraktion vom Siedebereich 459 bis 640K versetzt.
Unter Rühren wurde A in B gegeben, wobei die Temperatur von 284 auf 292K anstieg. In die entstandene dunkelgelbe, klare Flüssigkeit wurden 9g Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres gegeben. Dabei kam es zur Ausbildung einer Trübe; die Flüssigkeit war phasenstabil.

**Beispiel 12**

A: Entsprechend Beispiel 7 wurde eine Lösung aus Benzoesäure, Ameisensäure und Isopropanol hergestellt.
B: 50 g Rofamin T20 wurden in einem 1-l-Stutzen mit 100 g Xylengemisch versetzt.
Unter Rühren wurde A in B gegeben. Nach Ausbildung einer klaren, gelben Lösung, wobei die Temperatur von 296 auf 308 K anstieg, wurden 500 g einer zwischen 672 und 798 K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion aus der Hydrospaltung von Erdölvakuumdestillat und 9 g Ethylen-Vinylacetat-Copolymere zugesetzt, wobei sich unter weiterem Rühren nach wenigen Minuten eine gelbe, trübe, phasenstabile Flüssigkeit gebildet hatte.

**Beispiel 13**

A: In einem 50-ml-Becherglas wurden bei Raumtemperatur 5,9 g Benzoesäure und 7,9 g 85%ige Ameisensäure in 15 g Ethanol gelöst.
B: 50 g Rofamin T wurden in einem 200-ml-Erlenmeyerkolben mit 150 g einer hydroraffinierten Erdölfraktion vom Siedebereich 459 bis 640 K versetzt.
Unter Rühren wurde A in B gegeben, wobei die Temperatur von 295 auf 314 K anstieg. Die gebildete dunkelgelbe klare Lösung wurde in einem 2-l-Becherglas unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus 1500 g einer aus der kationischen Ethylenpolymerisation gewonnenen Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Siedebereich 690 K, 50 g Vakuumdestillat und 9 g Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres gegeben. Das Endprodukt war eine leicht getrübte und schwach opalisierende, gelbe Flüssigkeit.

**Beispiel 14**

Entsprechend Beispiel 4 wurden A und B hergestellt und zusammengegeben. Anschließend wurde die klardurchsichtige, gelbe Reaktionslösung mit 25 g Vaseline und 25 g Heißdampfzylinderöl versetzt, wobei eine klare, etwas dunklere, leicht fluoreszierende Flüssigkeit entstand.

**Beispiel 15**

Zur Bewertung der Additivwirkung wurden die verwendeten Erdölfraktionen durch die Temperatur des Beginnens der Paraffinausscheidung (BPA) gemäß TGL 51772, durch den Stockpunkt gemäß TGL 51583, durch die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit (GTF) gemäß TGL 33638 und durch das Absetzverhalten der unterhalb des BPA-Punktes ausgeschiedenen Paraffine charakterisiert. Im letzteren Falle wurden 250 ml der zu untersuchenden Probe in einem graduierten Meßzylinder bei 251 K über einen Zeitraum von 336 Stunden in eine Kühltruhe gestellt. Bewertet wurde das Absetzverhalten der Paraffinausscheidungen hinsichtlich der Ausbildung einer oberen Klarphase und der unteren trüben Phase. Da es innerhalb der trüben Phase während der Lagerung zu einer Schichtenbildung kommen kann, wurde die Trübphase nochmals gesondert bewertet. Zur Charakterisierung des Absetzverhaltens der Paraffinausscheidungen unter den genannten Prüfbedingungen wird somit eine Folge von drei Zahlen angegeben, deren erste die Volumenprozent Klarphase, deren zweite die Volumenprozent Trübphase und deren dritte, in Klammern gesetzte, die Volumenprozent an paraffinabgereicherter Oberschicht innerhalb der Trübphase angibt.
Den nachfolgend angeführten Anwendungsbeispielen lagen folgende Erdölfraktionen zugrunde:

| Probe | Siedebeg. | Siedeende | Vol.-% | BPA | Stock-punkt | GTF | Absetzver-halten |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K | K | > 575 K | K | K | K | |
| I | 438 | 613 | 12 | 256 | 239 | 245 | 32/68 (0) |
| II | 453 | 645 | 35 | 262 | 256 | 258 | 56/44 (0) |
| III | analog II + 0,001 % EVA* | | | 261 | 245 | 249 | 95/5 (0)** |
| IV | 456 | 638 | 20 | 264 | 255 | 257 | 49/51 (0) |
| V | 443 | 668 | 43 | 271 | 262 | 265 | 68/32 (0) |

* Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres
** nach 72 Stunden

Siedebeginn, Siedeende und Vol.-% > 575 K wurden der Siedeanalyse gemäß TGL 21120 entnommen.

**Beispiel 16**

Zu 500 g Erdölfraktion II wurden 0,053 g Additiv gemäß Beispiel 2 gegeben. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, von 0,01 Ma.-%. Folgende Kälte-Kennwerte gemäß Beispiel 14 wurden ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 263 K | 251 K | 255 K | 0/100 (45) |

**Beispiel 17**

Zu 500 g Erdölfraktion II wurden 15,5 g Additiv gemäß Beispiel 3 gegeben. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, von 2 Ma.-%. Folgende Kälte-Kennwerte gemäß Beispiel 14 wurden ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 262 K | 240 K | 253 K | 0/100 (10) |

**Beispiel 18**
500 g Erdölfraktion II wurden mit 0,6 g Additiv gemäß Beispiel 4 versetzt. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, von 0,06 Ma.-%. Folgende Kälte-Kennwerte wurden ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 261 K | 244 K | 252 K | 0/100 (0) |

**Beispiel 19**
500 g Erdölfraktion III wurden mit 1,6 g Additiv gemäß Beispiel 5 versetzt. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, von 0,2 Ma.-%. Folgende Kälte-Kennwerte wurden ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 260 K | 237 K | 244 K | 10/90 (35) |

**Beispiel 20**
500 g Erdölfraktion III wurden mit 8,6 g Additiv gemäß Beispiel 10 versetzt. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, von 0,2 Ma.-%. Folgende Kälte-Kennwerte wurden ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 265 K | 241 K | 246 K | 0/100 (0) |

**Beispiel 21**
500 g Erdölfraktion I wurden mit 1,2 g Additiv gemäß Beispiel 6 versetzt. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, von 0,5 Ma.-%. Folgende Kälte-Kennwerte wurden ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 255 K | 231 K | 241 K | 0/100 (25) |

**Beispiel 22**
500 g Erdölfraktion I wurden mit 0,95 g Additiv gemäß Beispiel 7 versetzt. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, von 0,5 Ma.-%. Folgende Kälte-Kennwerte wurden ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 253 K | 229 K | 238 K | 0/100 (0) |

**Beispiel 23**
500 g Erdölfraktion V wurden mit 4,5 g Additiv gemäß Beispiel 8 versetzt. Der Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, beträgt hierbei 0,5 Ma.-%. Es wurden folgende Kälte-Kennwerte ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 271 K | 253 K | 263 K | 0/100 (30) |

**Beispiel 24**
500 g Erdölfraktion V wurden mit 0,7 g Additiv gemäß Beispiel 9 versetzt. Der Aminanteil betrug, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, 0,1 Ma.-%. Es wurden folgende Kälte-Kennwerte ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 272 K | 250 K | 261 K | 10/90 (0) |

**Beispiel 25**
500 g Erdölfraktion IV wurden mit 1,9 g Additiv gemäß Beispiel 11 versetzt. Dabei betrug der Aminanteil, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, 0,5 Ma.-%. Es wurden folgende Kälte-Kennwerte ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 264 K | 243 K | 248 K | 8/92 (75) |

**Beispiel 26**
500 g Erdölfraktion IV wurden mit 1,6 g Additiv gemäß Beispiel 12 versetzt. Der Aminanteil betrug, bezogen auf die > 575 K siedenden Anteile, hierbei 0,5 Ma.-%. Folgende Kälte-Kennwerte wurden ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 262 K | 245 K | 248 K | 0/100 (0) |

**Beispiel 27**

500g Erdölfraktion II wurden mit 3,1g Additiv entsprechend Beispiel 13 versetzt. Dabei betrug der Aminanteil, bezogen auf die > 575K siedenden Anteile, 0,05Ma.-%. Es wurden folgende Kälte-Kennwerte ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 264K | 247K | 251K | 0/100(0) |

**Beispiel 28**

500g Erdölfraktion IV wurden mit 2g Additiv entsprechend Beispiel 14 versetzt. Dabei betrug der Aminanteil, bezogen auf die > 575K siedenden Anteile, 0,4Ma.-%. Es wurden folgende Kälte-Kennwerte ermittelt:

| BPA | Stockpunkt | GTF | Absetzverhalten |
|---|---|---|---|
| 265K | 241K | 246K | 0/100(0) |