



FEDERÁLNY ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 692 ✓

(21) PV 7726-88.T  
(22) Prihlásené 24 11 88

(40) Zverejnené 12 09 89  
(45) Vydané 29 01 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4  
C 10 L 1/16

(75) Autor vynálezu

FEHÉR PAVOL ing., ŠAMORÍN,  
BAXA JOZEF doc. ing. CSc.,  
BRATSKÝ DANIEL ing. CSc.,  
TRUBAČ KAROL ing.,  
BRAUNSTEINER MICHAL, BRATISLAVA

(54)

Zmesný aditív do vykurovacích náft i  
olejov a paliva pre vznetrové motory

(57) Riešenie sa týka zmesného aditívu do vykurovacích náft i olejov a paliva pre vznetrové motory zlepšujúci ich nízkoteplotné vlastnosti. Zmesný aditív obsahuje kopolymér etylénu a vinylacetátu s obsahom vinylacetátu od 17 do 55 % hmot., nízkomolekulového polyetylénu vznikajúceho ako vedľajší produkt pri výrobe nízkohustotného polyetylénu vysokotlakým spôsobom a uhľovodíkového rozpúšťača, ktoré je tvorené nízkotuhúcimi uhľovodíkovými frakciami získanými pri spracovaní neparafinickej a poloparafinickej ropy alebo pri rozpúšťačlovom odparafinovaní ropných destilátov alebo alkylbenzénmi i vyššie vrúcimi produktami z vedľajších reakcií pri výrobe alkylbenzénov.

Vynález sa týka zmesného aditívu do vykurovacích náft i olejov a paliva pre vznetrové motory, ktorý zlepšuje ich nízkoteplotné vlastnosti.

V súčasnej dobe sa zvyšujú požiadavky na nízkoteplotné vlastnosti paliva pre vznetrové motory, ktoré sa často označujú ako motorová nafta, charakterizované najmä teplotou zákalu, teplotou tuhnutia a medznou teplotou filtrovateľnosti. V motorových naftách, ktoré neobsahujú aditívy zlepšujúce nízkoteplotné vlastnosti paliva /depresanty/, sa pri nízkych teplotách vylučujú kryštáliky n-alkánov vo forme pomerne veľkých tenkých doštičiek, ktoré majú snahu spájať sa do väčších zhlukov. Ak je prítomný depresant, aduje sa na povrchu vznikajúcich kryštálikov n-alkánov, následne čoho je ďalší rast kryštálu možný iba na rohoch. Takto modifikované kryštáliky vylúčených n-alkánov sú jemné a preto dochádza k zlepšeniu čerpatelnosti paliva. Mechanizmus pôsobenia depresantov v motorovej naftě pri nižších teplotách ešte nie je úplne objasnený. Podľa klasickej teórie kryštalizácie n-alkánov pri nízkych teplotách k vzájomnému pôsobeniu molekúl depresanta a n-alkánov dochádza iba po vzniku kryštalickej fázy parafínov. Na základe novej teórie sa predpokladá, že k vzájomnej interakcii medzi prísadou a vylúčenými molekulami n-alkánov dochádza ešte pred vylúčením kryštálikov vyšších n-alkánov. V ropných frakciách prítomné n-alkány tvoria nedmolekulové štruktúry, ktoré môžu existovať samostatne pri teplotách vyšších ako je teplota kryštalizácie jednotlivých n-alkánov. Molekuly depresanta atakujú molekuly n-alkánov v štádiu vzniku nadmolekulových štruktúr a tvoria s nimi komplexy, preto pridávaná prísada do motorovej nafty pôsobí na zhlukovanie n-alkánov pri teplotách vyšších ako je teplota ich kryštalizácie. Účinok pridávaného depresanta závisí najmä od chemickej štruktúry samotného aditívu, od spôsobu jeho prípravy, od vlastnosti a skladby komponentov použitých pri výrobe motorových náft.

Depesantné prísady zlepšujúce nízkoteplotné vlastnosti motorových náft sú špeciálne polyméry s charakteristickou molekulovou hmotnosťou. Používajú sa v dozáciach do 650 ppm, ale vo väčšine prípadov stačí pridať aj menej na dosiahnutie požadovaných nízkoteplotných vlastností paliva pre vznetrové motory. Do motorových náft sa pridávajú depresanty na báze kopolymérov alfa-olefínov a etylénu, etylénu a vinylacetátu, etylénu a alkylmetakrylátov, resp. chlórované uhľovodíky. Najznámejšími predstaviteľmi je kopolymér etylénu a vinylacetátu /EVA-kopolymér/ s obsahom vinylacetátu od 17 do 53 % hmot., resp. etylénu a alkylmetakrylátu /EMA-kopolymér/ s relatívnou molekulovou hmotnosťou 1 000 až 2 500 jednotiek. Autori Čsl. AO 216286 navrhovali aplikáciu nízkomolekulového polyetylénu získaného pri výrobe nízkohustotného polyetylénu vysokotlakým spôsobom, ktorý je vhodný ako znižovač teploty tuhnutia motorových náft z parafinických rop, avšak na filtrovateľnosť paliva nemá výrazný vplyv. Túto skutočnosť možno vysvetliť tým, že nízkomolekulový polyetylén môže obsahovať i podiely s podstatne vyššími molekulovými hmotnosťami, čo sa prejaví jeho zhoršenou rozpustnosťou a stratou depresantnej účinnosti vzhľadom na zníženie filtrovateľnosti. Uvedený nedostatok sa odstraňuje úpravou nízkomolekulového polyetylénu v zmysle Čsl. AO 253442 tak, že sa z neho oddelia v uhľovodíkoch ťažšie rozpustné vyššie podiely usadzovania alebo filtráciou. Výhodnejším spôsobom je však odstredovanie za použitia uhľovodíkového rozpúšťadla. Takto pripravený depresant s relatívnou molekulovou hmotnosťou 1500 až 3000 jednotiek umožňuje efektívnejšie znížiť nízkoteplotné vlastnosti motorových náft, vykurovacích náft a olejov.

Podstatou vynálezu je aplikácia zmesného aditívu do vykurovacích náft i olejov a paliva pre vznetrové motory, ktorý oveľa výraznejšie znižuje ich nízkoteplotné vlastnosti v porovnaní s doposiaľ uvedenými depresantami.

Zmesný aditív podľa vynálezu obsahuje od 3 do 35 % hmot. kopolyméru etylénu a vinylacetátu s obsahom vinylacetátu od 17 do 55 % hmot., od 2 do 35 % hmot. nízkomolekulového polyetylénu vznikajúceho ako vedľajší produkt pri výrobe nízkohustotného polyetylénu vysokotlakým spôsobom, z ktorého boli odstránené v uhľovodíkoch nerozpustné ťažšie podiely usadzovaním, filtráciou alebo odstredením a od 30 do 95 % hmot. uhľovodíkoveho rozpúšťadla tvoreného nízkotuhncími uhľovodíkovými frakciami získanými pri spracovaní neparafinickej alebo poloparafinickej ropy a/alebo pri rozpúšťadlovom odparafinovaní ropných destilátov a/alebo alkylbenzénmi a/alebo vyššie vrúcimi produktami z vedľajších reakcií pri výrobe alkylbenzénov, z ktorého boli odstránené zvyšky alkylačného katalyzátora a vysokomolekulárnych koksotvorných látok a/alebo z neho destilačne získanými frakciami, pričom alkylová skupina alkylbenzénov obsahuje od 3 do 52 atómov uhlíka.

Prítomnosť zmesného aditívu podľa vynálezu sa prejavuje tým spôsobom, že ovplyvňuje rast kryštálikov n-alkánov vylúčených pri nižších teplotách. Prítomnosť obidvoch zložiek v motorovej naftě má za následok, že polyetylén vytvára zárodočné centrá pre kryštalizáciu n-alkánov a EVA-kopolymér modifikuje povrch vylúčených n-alkánov. Pri aplikácii zmesného aditívu podľa vynálezu dochádza k ohraničenému rastu kryštálikov, výsledkom ktorého je výrazné zníženie teploty tuhnutia a filtrovateľnosti motorových náft. Experimentálne sa zistilo, že zmesný aditív má vyšší účinok v porovnaní s použitím samotných kopolymérov a teda pri aplikácii takéhoto zmesného aditívu podľa vynálezu dochádza k synergizmu. Ukázalo sa, že najvyšší synergický efekt sa dosiahne vtedy, ak zmesný aditív obsahuje ľahšie podiely nízkomolekulového polyetylénu rozpustné v alkylbenzénoch alebo vyššie vrúcich produktoch z vedľajších reakcií pri výrobe alkylbenzénov a kopolyméru etylénu a vinylacetátu s obsahom vinylacetátu od 35 do 40 % hmot. vo vzájomnom hmotnostnom pomere od 3,5:1 do 12,5:1, výhodne od 4,8:1 do 10,6:1.

Následovné príklady dokumentujú výhody a synergický účinok pri aplikácii zmesného aditívu podľa vynálezu avšak bez toho, že by uvádzané skutočnosti v akonkoľvek smere obmedzovali predmet vynálezu.

#### Príklad 1

Nízkomolekulový polyetylén s relatívnou molekulovou hmotnosťou 4200 jednotiek sa získal ako vedľajší produkt pri výrobe polyetylénu vysokotlakým spôsobom. Nízkomolekulový polyetylén sa po rozpustení v uhľovodíkovom rozpúšťadle, tvorenca alkylbenzénmi a vyššie vrúcimi produktami vedľajších reakcií pri výrobe kuménu, z ktorých boli odstránené zvyšky alkylačného katalyzátora a vysokomolekulárnych koksotvorných látok, vo forme 10 %-ného roztoku /Roztok 1/ odstreďoval v laboratórnych podmienkach na odstredivke typu ALFA LAVAL LAPX 202 pri 9000 obrátkach za minútu po dobu 20 minút. Odstredením pri laboratórnej teplote sa z neho odstránili v uhľovodíkovom rozpúšťadle menej rozpustné podiely, ktoré sa komulovali vo vzniknutej spodnej vrstve obsahujúcej 19,9 % hmot. ťažších podielov z povodného nízkomolekulového polyetylénu. Horná čiara vrstva obsahujúca 80,1 % hmot. ľahších podielov nízkomolekulového polyetylénu s relatívnou molekulovou hmotnosťou 1050 jednotiek /Komponent 1/ sa použila pri príprave zmesného aditívu podľa vynálezu.

Kopolymér etylénu a vinylacetátu obsahujúci 38,7 % hmot. vinylacetátu /Komponent 2/ sa pri teplote 40 °C rozpustil v Komponente 1 tak, aby vzájomný hmotnostný

pomer Komponenta 1 a Komponenta 2 bol 9:1. Pripravený zmesný aditív 1 sa použil ako prísada do motorovej nafty zimného typu na zníženie jej nízkoteplotných vlastností. Sledovala sa teplota tuhnutia a filtrovateľnosť spomínanej motorovej nafty za nízkych teplôt pri rôznych koncentráciach zmesného aditívu 1. Porovnanie depresantného účinku zmesného aditívu 1 /podľa vynálezu/ a Komponentov 1 až 2 /mimo vynálezu/ je uvedené v tabuľke 1. Namerané výsledky ukazujú, že pri aplikácii zmesného aditívu 1 dochádza k synergickému efektu pri stanovení teploty tuhnutia a filtrovateľnosti motorovej nafty zimného typu. To znamená, že pri nižších dozáciach Komponenta 2 v zmesnom aditíve 1 je možné dosiahnuť lepšie nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty ako je tomu v prípade použitia aditívov Komponent 1 a 2.

#### Príklad 2

Z nízkomolekulového polyetylénu s relatívnou molekulovou hmotnosťou 4400 jednotiek rozpustného v uhľovodíkovom rozpúšťadle, tvorenom nízkotuhňúcimi uhľovodíkovými frakciami získanými pri rozpúšťadlovom odparafinovaní ropných destilátov, vo forme 5 %-ného roztoku sa oddelili ťažšie podiely usadzovaním. Ľahšie, v uhľovodíkovom rozpúšťadle rozpustné podiely /Aditív 4/ sa používaly ako prísada na zníženie teploty tuhnutia a filtrovateľnosti motorovej nafty prechodného typu.

Kopolymér etylénu a vinylacetátu obsahujúceho 40,6 % hmot. vinylacetátu /Aditív 3/ sa pri teplote 35 °C pridával do Aditívu 4 tak, aby v Zmesnom aditíve 2 vzájomný pomer Aditívu 3 a Aditívu 4 bol 1:5. Z motorovej nafty a prísad Aditív 3 až 4, resp. zmesného aditívu 2 sa pripravili modelové vzorky, u ktorých sa stanovovala teplota tuhnutia a filtrovateľnosť. Namerané výsledky uvedené v tabuľke 2 ukazujú, že pri aplikácii Zmesného aditívu 2 /podľa vynálezu/ sa dosahujú nižšie hodnoty pre nízkoteplotné vlastnosti modelových vzoriek motorových náft v porovnaní s aplikáciou prísad mimo vynálezu /Aditívy 3 a 4/.

#### Príklad 3

Nízkomolekulový polyetylén s relatívnou molekulovou hmotnosťou 4320 jednotiek, ktorý sa pripravil podľa spôsobu uvedeného v príklade 1, bol rozpustený v uhľovodíkovom rozpúšťadle, tvorenom nízkotuhňúcimi uhľovodíkovými frakciami a frakčným rozmedzím od 183 do 335 °C získanými pri spracovaní neparafinickej a poloparafinickej ropy, vo forme 10 %-ného roztoku /Roztok A/. Ťažšie podiely z nízkomolekulového polyetylénu sa zachytili na aktívnom uhlí pri tlakovej filtrácii a získaný filtrát obsahujúci 83,2 % hmot. ľahších podielov z pôvodného nízkomolekulového polyetylénu sa používal ako zložka /Roztok B/ pri príprave zmesného aditívu 3. Zmiešaním kopolyméru etylénu a vinylacetátu obsahujúceho 39,4 % hmot. vinylacetátu /Aditív 5/ a roztok B v hmotnostnom pomere 1:5 vznikol zmesný aditív 3.

Z motorovej nafty pre letné obdobie a zmesného aditívu 3 /podľa vynálezu/ a Aditívu 5 /mimo vynálezu/ sa pripravili modelové zmesi motorovej nafty tak, aby mali rovnakú výslednú koncentráciu EVA-kopolyméru /100, 200 a 300 ppm/. U týchto modelových zmesí sa stanovila teplota zákalu, teplota tuhnutia a medzná teplota filtrovateľnosti. Na základe dosiahnutých experimentálnych výsledkov /tabuľka 3/ možno uviesť, že pri aplikácii zmesného aditívu 3 sa dosahujú lepšie nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty v porovnaní s použitím samotného Aditívu 5.

## Príklad 4

Do motorovej nafty pre vykurovanie sa pridalo zmesný aditív 3 pripravený podľa príkladu 3 tak, aby mala výslednú koncentráciu EVA-kopolyméru 100, 200 a 300 ppm. U pripravených vzoriek sa stanovila teplota tuhnutia. Experimentálne získané údaje sú uvedené v tabuľke 4 a sú porovnané s teplotou tuhnutia vykurovacej motorovej nafty bez prísady zlepšujúcej jej nízkoteplotné vlastnosti.

## Príklad 5

Z vykurovacieho oleja pre zimné obdobie a zmesného aditívu 2 podľa vynálezu sa pripravili modelové zmesi vykurovacieho oleja tak, aby obsahovali 1000, 2000 a 3000 ppm zmesného aditívu 2. U modelových zmesí sa stanovila teplota zákalu a teplota tuhnutia. Namerané výsledky sú uvedené v tabuľke 5 a sú porovnané s nízkoteplotnými vlastnosťami vykurovacieho oleja bez depresanta.

## Tabuľka 1

Nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty zimného typu pri rôznych koncentráciach Zmesného aditívu 1 /podľa vynálezu/ a aditívov Komponent 1 a 2 /mimo vynálezu/

Typ depresanta a jeho dozácia v ppm	Nízkoteplotné vlastnosti v °C	
	Teplota tuhnutia	Filtrovateľnosť
<u>Zmesný aditív 1 /podľa vynálezu/</u>		
bez aditívu	- 18	- 9
1000	- 30	- 15
2000	- 37	- 18
3000	- 41	- 20
4000	- 43	- 21
<u>Komponent 1 /mimo vynálezu/</u>		
bez aditívu	- 18	- 9
3000	- 24	- 11
4000	- 28	- 12
6000	- 30	- 13
8000	- 31	- 14
<u>Komponent 2 /mimo vynálezu/</u>		
bez aditívu	- 18	- 9
200	- 29	- 14
400	- 33	- 18
600	- 36	- 20
800	- 37	- 21

## Tabuľka 2

Vplyv prídavku Zmesného aditívu 2 /podľa vynálezu/ a prísad Aditív 3 a 4 /mimo vynálezu/ na nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty prechodného typu

	Teplota tuhnutia °C	Filtrova- telnost °C
<u>Aditív 4 /mimo vynálezu/</u>		
bez aditívu	- 17	- 7
1000 ppm	- 21	- 9
3000 ppm	- 25	- 10
5000 ppm	- 27	- 12
10000 ppm	- 28	- 13
<u>Aditív 3 /mimo vynálezu/</u>		
100 ppm	- 24	- 10
200 ppm	- 28	- 13
300 ppm	- 30	- 15
500 ppm	- 31	- 16
<u>Zmesný aditív 2 /podľa vynálezu/</u>		
600 ppm	- 27	- 12
1200 ppm	- 32	- 16
1800 ppm	- 35	- 18
2400 ppm	- 37	- 19
3000 ppm	- 38	- 20

Tabulka 3

Vplyv prídavku /ppm hmot./ zmesného aditívu 3 /podľa vynálezu/ a Aditíva 5 /mimo vynálezu/ pri rovnakej koncentrácii EVA-kopolyméru, resp. Roztoku B /mimo vynálezu/ na nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty letného typu

	Teplota tuhnutia °C	Filtrova- telnost °C	Teplota zákalu °C
<u>Roztok B /mimo vynálezu/</u>			
bez aditívu	- 12	- 2	- 3
500	- 14	- 6	- 3
1000	- 15	- 7	- 4
1500	- 15	- 8	- 3
<u>Aditív 5 /mimo vynálezu/</u>			
bez aditívu	- 12	- 2	- 3
100	- 18	- 8	- 3
200	- 22	- 11	- 3
300	- 24	- 13	- 4
<u>Zmesný aditív 3 /podľa vynálezu/</u>			
bez aditívu	- 12	- 2	- 3
600	- 20	- 11	- 4
1200	- 25	- 15	- 4
1800	- 28	- 17	- 3

Tabulka 4

Vplyv prídavku zmesného aditívu 3 na teplotu tuhnutia motorovej nafty pre vykurovanie

Koncentrácia EVA-kopolyméru v zmesnom aditíve 3 ppm	Teplota tuhnutia °C
bez aditívu	- 6
100	- 13
200	- 17
300	- 19

Tabulka 5

Vplyv prídavku zmesného aditívu 2 na nízkoteplotné vlastnosti vykurovacieho oleja

Prídavek zmesného aditívu 2 ppm	Teplota zákalu °C	Teplota tuhnutia °C
bez aditívu	+ 23	+ 19
1000	+ 23	+ 3
2000	+ 23	- 7
3000	+ 23	- 11

#### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Zmesný aditív do vykurovacích náft i olejov a paliva pre vznetrové motory zlepšujúci ich nízkoteplotné vlastnosti vyznačený tým, že obsahuje od 3 do 35 % hmot. kopolyméru etylénu a vinylacetátu s obsahom vinylacetátu od 17 do 55 % hmot., od 2 do 35 % hmot. nízkomolekulového polyetylénu vznikajúceho ako vedľajší produkt pri výrobe nízkohustotného polyetylénu vysokotlakým spôsobom, z ktorého boli odstránené v uhľovodíkoch nerozpustné ťažšie podiely usadzovaním, filtráciou alebo odstredením a od 30 do 95 % hmot. uhľovodíkoveho rozpúšťadla tvoreného nízkotuhnúcimi uhľovodíkovými frakciami z rozsahu 100 až 370 °C získanými pro spracovaní neparafinickéj alebo poloparafinickéj ropy a/alebo uhľovodíkovými frakciami získanými pri rozpúšťadlovom odparafinovaní ropných destilátov s bodom varu do 485 °C a/alebo alkylbenzénmi a/alebo vyššie vrúcimi produktami z vedľajších reakcií pri výrobe alkylbenzénov, z ktorého boli odstránené zvyšky alkylačného katalyzátora a vysokomolekulárnych koksotvorných látok a/alebo z neho destilačne získanými frakciami, pričom alkylová skupina alkylbenzénov obsahuje od 3 do 52 atómov uhlíka.