



FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 596

(21) PV 4295-88.D
(22) Prihlásené 20 06 88

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

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 10 L 1/16
C 07 C 15/107

(75) Autor vynálezu

BRATSKÝ DANIEL ing.CSc.,
BRAUNSTEINER MICHAL,
ROTH VIKTOR ing.CSc.,
BUČKO MILOŠ ing.,
DOSTALÍKOVÁ VIERA ing., BRATISLAVA
FEHÉR PAVOL ing., ŠAMORÍN
KOSTOLÁNYI PETER RNDr.,
SZÜCS LADISLAV ing.,
ZATLOUKAL ZDENĚK ing., BRATISLAVA

(54)

Dvojjložková depresantná prísada

(57) Riešenie sa týka dvojjložkovej depresantnej prísady zlepšujúcej nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty, ktorá pozostáva z 10 až 40 % hmot. kopolymérov na báze alkylénvinylacrylátov a alkylbenzénov a/alebo polyalkylbenzénov. Prísadu možno používať tak v rafinériách pri výrobe motorovej nafty, ako aj pre sekundárnu úpravu nízkoteplotných vlastností motorovej nafty v sfére distribúcie a použitia.

Vynález sa týka dvojzložkovej depresantnej prísady do paliva pre vznetrové motory, ktorá zlepšuje jeho nízkoteplotné vlastnosti.

Výroba paliva pre vznetrové motory, ktoré sa často označuje ako motorová nafta, zvyčajne zahrňuje prípravu zmesi z petroleja a plynového oleja, ktoré sa získavajú destiláciou ropy, destiláciou produktov z katalytického krakovania, hydrogenačného krakovania, visbreakingu a iných procesov. Jednotlivé komponenty alebo ich časť sa hydrogenačne odsírujú v záujme dosiahnutia takého obsahu síry vo výslednom palive, ako to predpisujú požiadavky na ich akosť.

Pri výrobe motorovej nafty určenej k spotrebe v zimnom období alebo dokonca pri extrémne chladných poveternostných podmienkach sa do motorovej nafty pridávajú aditívy, ktoré zlepšujú jej nízkoteplotné vlastnosti zvyčajne charakterizované bodom tuhnutia a/alebo filtrovateľnosťou za nízkych teplôt. Takéto aditívy sa označujú ako znížovače bodu tuhnutia a zlepšovače tekutosti (filtrovateľnosti). V súčasnosti vyrábané aditívy do motorovej nafty sa často vyznačujú obidvomi vlastnosťami. Nízkoteplotné vlastnosti paliva pre vznetrové motory možno ovplyvniť aj destilačným rozmedzím použitých komponentov alebo vzájomným pomerom frakčne ľahších a ťažších zložiek. Vzhľadom na požadované vlastnosti finálneho paliva (viskozita, bod vzplanutia) a bilančné hľadisko vyrábaných komponentov, možnosti aplikácie tohto spôsobu úpravy nízkoteplotných vlastností paliva sú pomerne malé a zvyčajne sa teda používajú vyššie uvádzané aditívy.

Aditívy zlepšujúce nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty (depresanty) sú polyméry alebo kopolyméry s nízkou mólovou hmotnosťou (1000 až 4000). Pri ich výrobe sa zvyčajne používajú olefiny C_2 až C_4 , alkylénacyláty, napr. vinylacetát, alkylacyláty, nenasýtených kyselín, napr. metylakrylát a iné.

Typickými predstaviteľmi sú etylénvinylacetátové a etylénmetakrylátové kopolyméry a ich fyzikálne a chemické zmesi, prípadne v ostatnom čase aj kopolyméry alkyl- alebo alkenyl-esterov vyšších karboxylových kyselín. Doporučená koncentrácia takýchto aditívov je v rozmedzí 50 až 1000 ppm, praktick však nepresahuje 300 až 400 ppm najmä vzhľadom na ekonomickú stránku výroby (vysoká cena aditívu, ako ja na znižujúcu sa vnímavosť paliva pri zvyšujúcej sa koncentrácii aditívu).

Depresantné aditívy sa do motorovej nafty pridávajú kontinuálnym spôsobom dávkovacím čerpadlom alebo vsádzkovým spôsobom pri šaržovitej výrobe paliva. Vzhľadom na pomerne vysoký bod tuhnutia týchto aditívov (10 až 20 °C) je výhodné tento aditív predriediť hotovým palivom alebo jeho komponentom, najmä pri diskontinuálnom spôsobe výroby motorovej nafty. Takéto predriedenie aditívu neovplyvňuje ani v negatívnom, ani v pozitívnom smere účinok aditívu alebo vnímavosť motorovej nafty na jeho prídavok.

Zistilo sa však, a detailným výskumom bolo potvrdené, že alkylbenzény, polyalkylbenzény a/alebo ich zmesi, ako aj vedľajšie produkty vznikajúce pri výrobe alkylbenzénov alkyláciou benzénu alkénmi alebo chloralkánmi, pri ich použití ako rozpúšťadla aditívov zlepšujúcich nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty zvyšujú účinok týchto aditívov. Vzhľadom na to, že prídavkom samotných uvedených zlúčenín v zodpovedajúcej koncentrácii sa nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty nemenia, pri ich použití ako rozpúšťadla depresantov dochádza k synergizmu, výsledkom ktorého je vyšší účinok takejto zmesnej dvojzložkovej depresantnej prísady ako samotného depresantného aditívu.

Predmetom tohto vynálezu je teda dvojzložková depresantná prísada, ktorá obsahuje 60% až 90% hmot. alkylbenzénu a/alebo polyalkylbenzénu a/alebo vyššie vrúceho produktu vedľajších reakcií vznikajúceho pri výrobe alkylbenzénov alebo z neho destilačne získanými frakciami a 100 až 400 hmot. kopolymérov etylénvinylacetátového a/alebo etylénmetylmakrylátového typu. Výhodnou zložkou prísady podľa vynálezu sú aj kopolyméry alkyl- alebo alkenyl-estery vyšších karboxylových kyselín.

Alkylová funkčná skupina alkylbenzénov až polyalkylbenzénov tvoriacích prísadu podľa vynálezu obsahuje 3 až 38 atómov uhlíka, pričom jej najvýhodnejšie vlastnosti sa dosiahnu, ak alkylový reťazec alebo alkylové reťazce obsahujú 3 až 22 atómov uhlíka.

Samotné alkylbenzény, ktoré obsahuje dvojzložková depresantná prísada podľa vynálezu, sa zvyčajne používajú ako petrochemická surovina napr. pre výrobu alkylbenzén-sulfonátov alkalických kovov, alebo ako surovina pre výrobu iných petrochemikálií (fenol, styrén). Vyššie vrúci produkt vedľajších reakcií pri výrobe alkylbenzénov sa používa ako vykurovací olej alebo po odstránení alkylačného katalyzátora rafináciou hlinikou alebo destiláciou sa používa ako surovina pre výrobu teplonosiča alebo ako komponent mazacích olejov.

Tento vyššie vrúci produkt je zložitou zmesou alkylarmátov rôzneho zloženia a typicky obsahuje zvyškové množstvo alkylbenzénu ako aj iné uhľovodíky, ako sú dialkylbenzény až polyalkylbenzény, dialkyltetralíny, tri- a polyalkyltetralíny, difenylalkány, alkyl-difenylalkány a iné polykondenzované, prípadne aj alkylované aromatické uhľovodíky.

Dvojzložková depresantná prísada podľa vynálezu sa môže aplikovať priamo v rafinérii pri výrobe motorovej nafty alebo v sfére distribúcie a použitia motorovej nafty. Takáto prísada, ako je to preukázané v príkladoch, okrem vyššieho účinku v porovnaní so samotným depresantom, má aj iné výhodné vlastnosti: nízky bod tuhnutia a vysoký bod vzplanutia, čo významne zjednodušuje manipuláciu s ňou tak v priemyselnom meradle (prečerpávanie, skladovanie), ako aj v sfére spotreby pri jej naplnení do malých obalov. Navyše, vyšší účinok prísady podľa vynálezu sa prejavuje aj pri jej prídavku do motorovej nafty predtým už depresovanej tým istým alebo aj iným druhom depresantu, čiže nedochádza k znižovaniu vnímavosti motorovej nafty na zvyšujúci sa obsah depresantu, ktorý sa zvyčajne pozoruje pri použití depresantu samotného.

Pri aplikačných skúškach bol pozorovaný výnimočný účinok dvojzložkovej depresantnej prísady podľa vynálezu. Pri týchto skúškach sa schladená prísada na -15°C , resp. na -20°C pridávala do motorovej nafty schladenej na rovnaké teploty. Vzhľadom na to, že bod zákalu použitej motorovej nafty bol -4°C , motorová nafta bola zakalená od vylúčených kryštálikov parafínov. Po prídavku prísady podľa vynálezu bol stanovený bod tuhnutia a filtrovateľnosť takto aditívovanej motorovej nafty. Výsledky stanovení ukázali, že pri prídavku prísady podľa vynálezu sa dosiahli rovnaké nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty ako pri prídavku depresantnej prísady pri teplotách 20 až 30°C . Obdobný účinok nebol pozorovaný pri prídavku samotného depresantu, čo teda ešte navyše poukazuje na výhodné vlastnosti depresantnej prísady podľa vynálezu, najmä pri jej aplikácii vo sfére distribúcie a použitia motorovej nafty, kde je možné takto upravovať nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty v závislosti od okamžitých poveternostných podmienok.

Obvyklá dozácia dvojzložkovej depresantnej prísady podľa vynálezu je $0,05$ až $0,5\%$ hmot. v závislosti od nízkoteplotných vlastností pôvodnej motorovej nafty a žiadaných nízkoteplotných vlastností nafty po prídavku prísady.

Následovné príklady dokumentujú výhody a synergický efekt pri použití dvojzložkovej depresantnej prísady podľa vynálezu avšak bez toho, že by uvádzané skutočnosti v akomkoľvek smere obmedzovali predmet vynálezu.

Príklad 1

V alkylbenzéne, ktorého alkylové skupiny obsahovali 10 až 14 atómov uhlíka sa pri teplote $30 - 40^{\circ}\text{C}$ rozpustil depresantný aditív na báze polyetylénvinylacetátu (Depresant 1), tak, že výsledná dvojzložková prísada obsahovala 80% hmot. alkylbenzénu (Prísada A).

V časti motorovej nafty určenej pre letné obdobie sa pri teplote 30 až 40°C rozpustil Depresant 1 tak, že získaný roztok obsahoval 20% hmot. Depresantu 1 (Roztok

depresantu 1). Z uvedeného typu motorovej nafty prídavkom 500, 1000, 1500, 2000 a 3000 ppm hmot. Prísady A a rovnakých množstev Roztoku depresantu 1 sa pripravili dvojice modelových vzoriek motorových náft, ktoré vždy obsahovali rovnakú koncentráciu Depresantu 1, čiže 100, 200, 300, 400 a 600 ppm hmot. čistého Depresantu 1.

U takto pripravených vzoriek sa stanovoval bod tuhnutia. Obdobne boli analyzované aj vzorky tej istej motorovej nafty, do ktorej sa pridal čistý alkylbenzén v koncentrácii zodpovedajúcej vzorkám s prídavkom Prísady A.

Získané výsledky, ktoré sú uvedené v Tabuľke 1 ukazujú, že prídavok čistého alkylbenzenu vôbec neovplyvňuje bod tuhnutia motorovej nafty. Z porovnania výsledkov stanovenia bodu tuhnutia vzoriek s prídavkom Prísady A a Roztoku aditívu 1 je zrejmé, že pri použití dvojsložkovej prísady podľa vynálezu (Prísada A) sa dosahuje výrazne nižší bod tuhnutia motorovej nafty než pri použití roztoku Depresantu 1 v nafti, a teda dochádza synergickému efektu. Uvádzané výsledky sú významné aj z praktického hľadiska, pretože prídavkom takejto depresantnej prísady (Prísada A) možno z letnej motorovej nafty získať motorovú naftu vhodnú pre prevádzku v zimnom období a to aj mimo závod vyrábajúci motorovú naftu. Navyiac, nízky bod tuhnutia Prísady A (-30°C) oproti $+15^{\circ}\text{C}$ čistého Depresantu 1 alebo -3°C Roztoku aditívu 1 umožňuje jeho použitie aj pri nízkej teplote okolia, ako je to uvedené v popise vynálezu.

Príklad 2

Vyššie vrúci produkt vedľajších reakcií pri výrobe alkylbenzenu sa po oddestilovaní samotného alkylbenzenu rafináciou hlinkou zbavil zvyškov alkylačného katalyzátora (Polykondenzát 1). Do motorovej nafty určenej pre letné obdobie, ktorá mala bod zákalu -4°C , bod tuhnutia -14°C a medznú teplotu filtrovateľnosti -3°C sa pridal 200, 400, 600 a 800 ppm depresantného aditívu na báze kopolyméru etylénu a vinylacetátu (Depesant 2) v podobe 10% roztoku pripraveného podobne ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako rozpúšťadlo bola použitá petrolejová frakcia.

V Polykondenzáte sa rozpustilo také množstvo Depresantu 2, aby výsledná zmes v jednom prípade obsahovala 90 % hmot. (Prísada B) v druhom prípade 80 % hmot. (Prísada C) a v treťom prípade 70 % hmot. (Prísada D) Polykondenzátu 1.

Z vyššie uvedenej motorovej nafty a Prísad B, C a D sa pripravili modelové vzorky motorovej nafty tak, aby postupne mali také výsledné koncentrácie čistého Depresantu 2 ako vzorky, do ktorých sa tento prídával vo forme roztoku v petroleji.

U takto pripravených vzoriek uvedených štyroch sérií sa stanovoval bod tuhnutia a teplota filtrovateľnosti. Obdobne boli analyzované aj vzorky motorových náft, do ktorých bol pridaný iba samotný Polykondenzát 1 v rovnakej koncentrácii ako Prísada B. Výsledky analýz uvedené v Tabuľke 2 ukazujú, že samotný Polykondenzát 1 neovplyvňuje nízko-teplotné vlastnosti motorovej nafty. Z výsledkov je taktiež zrejmé, že synergický účinok zmesi Polykondenzátu 1 a Depresantu 2 je najvyšší v oblasti 20 % Depresantu 2 a pri zvyšovaní ako aj znižovaní jeho koncentrácie sa synergizmus znižuje.

Príklad 3

Zo vzorky Polykondenzátu 1 podľa príkladu 2 sa na molekulovej odparke so stieracím filmom oddestilovala frakcia do 400°C .

Získaná frakcia sa zmiešala s depresantným aditívom na báze kopolyméru esteru metakrylovej kyseliny (Depesant 3) tak, aby získaný roztok (Prísada E) obsahoval 30 % hmot. Depresantu 3.

Z motorovej nafty s bodom tuhnutia -12°C a Depresantu 3, resp. Prísady E sa pripravili modelové vzorky, ktoré obsahovali 200, 400 a 600 ppm hmot. čistého Depresantu 3.

U takto získaných modelových zmesí sa stanovoval bod tuhnutia.

Namerané výsledky, ktoré sú uvedené v Tabuľke 3 ukazujú, že pri použití Prísady E sa dosahujú nižšie body tuhnutia motorovej nafty než pri použití samotného Depresantu 3.

Príklad 4

Roztok depresantného aditívu v Polykondenzáte 1 podľa príkladu 2 (Prísada C) bol pridaný v množstve 2000 ppm hmot. do letnej, prechodnej a zimnej motorovej nafty. U takto aditivovaných vzoriek boli stanovený bod zákalu (B.Z.), bod tuhnutia (B.T.) a medzná teplota filtrovateľnosti (CFPP). Obdobne boli tieto nafty analyzované aj bez prídavku Prísady C. Namerané výsledky uvedené v Tabuľke 4 ukazujú, že prídavkom Prísady C možno z letnej motorovej nafty pripraviť zimnú motorovú naftu a z prechodnej a zimnej motorovej nafty možno získať naftu umožňujúce prevádzku vznetových motorov pri extrémne chladných podmienkach.

Tabuľka 1

Bod tuhnutia (B.T.) /údaje v °C/ letnej motorovej nafty pri rôznej koncentrácii (ppm hmot.) Roztoku depresantu 1, Prísady A a alkylbenzénu

Roztok Depr. 1		Prísada A		Alkylbenzén	
ppm	B.T.	ppm	B.T.	ppm	B.T.
0	-9	0	-9	0	-9
500	-18	500	-22	400	-9
1000	-23	1000	-26	800	-9
1500	-26	1500	-29	1200	-9
2000	-28	2000	-32	1600	-9
3000	-30	3000	-34	2400	-9
				4000	-9
				6000	-9
				8000	-9

Tabuľka 2

Vplyv prídavku (ppm hmot.) Depresantu 2 vo forme Roztoku depr. 2, Prísad B, C a D, ako aj samotného Polykondenzátu 1 na nízkoteplotné vlastnosti letnej motorovej nafty

Koncentrácia samotného Depresantu 1	Bod tuhnutia Roztok depr. 1	Prísada (B.T. v °C)			Polykondenzát 1 B.T.	ppm
		B	C	D		
200	-26	-28	-30	-29	-14	1000
400	-34	-36	-38	-38	-14	3000
600	-36	-38	-40	-39	-14	5000
800	-38	-40	-40	-40	-14	7000
					-14	9000
					-14	11000

Filtrovateľnosť (CFPP) v °C						
200	-12	-14	-14	-14	-3	1000
400	-16	-18	-19	-18	-3	3000
600	-19	-20	-21	-20	-3	5000
800	-20	-21	-22	-21	-3	7000
					-3	9000
					-3	11000

Tabuľka 3

Vplyv prídavku (ppm hmot.) Depresantu 3 a Prísady E na bod tuhnutia /údaje v °C/ motorovej nafty

ppm	Depresant 3	B.T.	ppm	Prísada E	B.T.
200		- 30	667		- 34
400		- 36	1333		- 38
600		- 39	2000		- 42

Tabuľka 4

Vplyv prídavku 2000 ppm Prísady C na nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty pre letné, prechodné a zimné obdobie /údaje v °C/

Typ motorovej nafty (NM)	Vlastnosť	Bez prídavku Prísady C	S prídavkom 2000 ppm Prísady C
Letná NM	B.Z.	- 4	- 4
	B.T.	- 14	- 38
	CFPP	- 3	- 19
Prechodná NM	B.Z.	- 9	- 9
	B.T.	- 19	- 40
	CFPP	- 10	- 22
Zimná NM	B.Z.	- 10	- 10
	B.T.	- 28	- 46
	CFPP	- 16	- 29

Vysvetlivky :

B.Z. - bod zákalu
 B.T. - bod tuhnutia
 CFPP - filtrovateľnosť

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Dvojsložková depresantná prísada zlepšujúca nízkoteplotné vlastnosti motorovej nafty vyznačujúca sa tým, že obsahuje 10 až 40 % hmot. kopolymérov na báze etylénvinylacrylátového a/alebo alkylmetakrylátového typu a 60 % až 90 % hmot. alkylbenzénu a/alebo polyalkylbenzénov a/alebo vyššie vrúceho produktu vedľajších reakcií vznikajúceho pri výrobe alkylbenzénov, z ktorého boli odstránené zvyšky alkylačného katalyzátora a vysokomolekulárnych látok, a/alebo z neho destilačne získanými frakciami, pričom alkyllová skupina alkylbenzénov obsahuje 3 až 38 atómov uhlíka.