



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 967 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 L 1/22
C 10 M 30:02
C 10 M 30:08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 10 L / 341 314 1	(22)	05.06.90	(44)	17.10.91
(71)	Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3, DE				
(72)	Welker, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Voigt, Rainer, Dipl.-Chem.; Wehner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Viehweger, Uwe, Dr. Dipl.-Chem.; Stroukal, Horst; Nette, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Onderka, Erika, Dipl.-Chem.; Bor-mann, Konrad, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3; VEB PCK Schwedt, O - 1330 Schwedt, DE				
(54)	Additive zur Herabsetzung des Stockpunktes				

(55) Additive; Herstellung; Anwendung; Dieselöl; Benzoesäure; Stockpunkt; Paraffinausscheidung; Absetzen; Heizöl
(57) Die Erfindung betrifft Additive und deren Herstellung und Anwendung zur Herabsetzung des Stockpunktes und zur Verhinderung des Absetzens der unterhalb der Temperatur der beginnenden Paraffinausscheidung (BPA-Punkt) ausgeschiedenen Paraffine von Erdölfraktionen im Siedebereich 440 bis 665 K, z. B. Dieselölen oder extraleichten Heizölen. Hergestellt werden die Additive durch Zusammengeben einer methanolischen, ethanolischen, cyclohexanolischen oder isopropanolischen Lösung von Benzoesäure und Ameisensäure sowie einem Gemisch aus vorwiegend primären Fettaminen und einer zwischen 400 und 670 K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion. Zusätzlich kann das Additiv noch Anteile einer oberhalb 675 K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion enthalten. Das Additiv wird der Erdölfraktion in einer solchen Menge zugesetzt, daß auf 100 Teile der oberhalb 575 K siedenden Anteile 0,01 bis 2 Teile Amin kommen.

Patentansprüche:

1. Additive zur Herabsetzung des Stockpunktes und zur Verhinderung des Absetzens der unterhalb des BPA-Punktes ausgeschiedenen Paraffine von Erdölfractionen (Mittelöle), deren Siedebeginn über 440K und deren Siedeende unter 665K liegen und bei denen Masseanteile von mindestens 0,1 kg/kg oberhalb von 575K siedend, **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 400K und 670K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion,
 gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Additiven, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, sowie einem oberhalb 675K 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 670K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion versetzt
 und A und B bei Temperaturen zwischen 290 und 325K 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 675K 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 670K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion 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 C₉-/C₁₂-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 900K 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 670K siedenden Rückstand aus der Vakuumdestillat-Rückspaltung versetzt werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die der Erdölfraction zugesetzte Additivmenge, auf Amin und die oberhalb 575K 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 440K und 665K siedenden Erdölfraction in einer solchen Menge zugesetzt werden, daß die Aminmenge bezogen auf die oberhalb 575K 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 Erdölfractionen (Mittelöle), deren Siedebeginn nicht unterhalb 440K und deren Siedeende nicht oberhalb 665K liegen und bei denen mindestens 10 Masseanteile in % oberhalb 575K siedend. 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 51 583) 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 51 772) ausscheidenden Paraffine zur Voraussetzung.

Eine bekannte Maßnahme zur Gewährleistung niedriger Stockpunkte und zur Verhinderung des Absetzens von Paraffinausscheidungen ist die Entparaffinierung der Erdölfraktionen z. B. durch stereoselektive Adsorption der Normalparaffine an 5 A-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 Siedepunktes 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 Siedende 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 33 638) 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-Copolymeren zu verhindern (DD 253 833). 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 209 649 und die DE 2921 330 beschreiben ein Additivpaket 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 Absatzgeschwindigkeit der ausgeschiedenen Paraffine im wesentlichen bei Temperaturen wenig unterhalb der BPA-Punkttemperatur, wobei Standzeiten von 72 Stunden nicht überschritten wurden.

In der DD 262 242 wird mit gleicher Zielstellung ein Additivpaket 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 Additivpaket senkt im besonderen Maße die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit, während das Absetzen der ausgeschiedenen Paraffine nicht in allen Fällen ausreichend verhindert oder verzögert wurde.

Weiterhin ist bekannt, Mittelölen zur Verminderung des Paraffinabsetzens ein Gemisch aus Ethylenhomo- und Copolymeren, polaren öllöslichen Verbindungen vor allem auf Basis von Bernsteinsäure und einem weiteren Kohlenwasserstoffpolymer zuzusetzen (DD 200 572 und SU 1 271 375). Auch hier beschränkt sich die Wirkung auf Temperaturen wenig unterhalb des BPA-Punktes.

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 Siedende 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 Alkylkette 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 Alkylkette mit 12 bis 22 C-Atomen mit einer zwischen 400 K und 670 K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion versetzt

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

Überraschenderweise hat die Temperatur bei der Additivherstellung merkbarer Einfluß auf deren Wirksamkeit. Es sollen 325 K 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 Absatzens 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 670 K 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_8 - 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 15 g J/100 g aufweisen.

Vor allem Erdölfraktionen, deren Siedeende unterhalb 620 K liegt oder die einen BPA-Punkt unterhalb 260 K haben, können mitunter hinsichtlich des Absatzens 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 675 K 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 675 K und 900 K 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 670 K siedenden Rückstand aus der Vakuumdestillat-Hydrospeilung 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 440 K und 665 K siedenden Erdölfraktion zugesetzte Additivmenge, auf Amin und die oberhalb 575 K 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 ± 5 g J/kg und einer mittleren molekularen Masse des Primäranteils von 258 g/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 5 g/100 g beträgt.
- Rofamin RD: Gemisch aliphatischer Amine mit einem Primäranteil von mindestens 94%, einem Gesamtstickstoffgehalt von mindestens 4,8%, einer Jod-Zahl von höchstens 5 g/100 g und einer mittleren molekularen Masse des Primäranteils von 275 g/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 19,7 g Benzoesäure bei Raumtemperatur in 30 g Methanol gelöst. Anschließend wurden 1,75 g Ameisensäure (85%ig) zugegeben, was einem Molverhältnis von Benzoesäure:Ameisensäure = 5:1 entspricht.

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

Unter leichtem Umschwenken des Erlenmeyerkolbens wurde Lösung A in B gegeben; dabei stieg die Temperatur auf 305 K 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 hydorraffinierten Erdölfraction 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 6,8g 85%iger Ameisensäure versetzt; Molverhältnis Benzoesäure:Ameisensäure = 1:2.
 B: In einem 300-ml-Erlenmeyerkolben wurden 50g Rofamin RD in 150g einer hydorraffinierten Erdölfraction vom Siedebereich 458 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 Erdölfraction 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 Erdölfraction 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 Erdölfraction 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 Erdölfraction 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 hydorraffinierter Erdölfraction 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 Hydrosplattung 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 hydorraffinierten Erdölfraction 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: 50g Rofamin T20 wurden in einem 1-l-Stutzen mit 100g Xylengemisch versetzt.

Unter Rühren wurde A in B gegeben. Nach Ausbildung einer klaren, gelben Lösung, wobei die Temperatur von 296 auf 308K anstieg, wurden 500g einer zwischen 672 und 798K siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion aus der Hydrosplattung von Erdölvakuumdestillat und 9g 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 5,9g Benzoesäure und 7,9g 85%ige Ameisensäure in 15g Ethanol gelöst.

B: 50g Rofamin T wurden in einem 200-ml-Erlenmeyerkolben mit 150g einer hydorraffinierten Erdölfraction vom Siedebereich 459 bis 640K versetzt.

Unter Rühren wurde A in B gegeben, wobei die Temperatur von 295 auf 314K anstieg. Die gebildete dunkelgelbe klare Lösung wurde in einem 2-l-Becherglas unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus 1500g einer aus der kationischen Ethylenpolymerisation gewonnenen Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Siedebereich 690K, 50g Vakuumdestillat und 9g Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres gegeben. Das Endprodukt war eine leicht getrübe und schwach opalisierende, gelbe Flüssigkeit.

Beispiel 14

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

Beispiel 15

Zur Bewertung der Additivwirkung wurden die verwendeten Erdölfractionen durch die Temperatur des Beginns der Paraffinausscheidung (BPA) gemäß TGL 51 772, durch den Stockpunkt gemäß TGL 51 583, durch die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit (GTF) gemäß TGL 33 638 und durch das Absetzverhalten der unterhalb des BPA-Punktes ausgeschiedenen Paraffine charakterisiert. Im letzteren Falle wurden 250ml der zu untersuchenden Probe in einem graduerten Meßzylinder bei 251K 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 Erdölfractionen zugrunde:

Probe	Siedebeg.	Siedeende	Vol.-%	BPA	Stockpunkt	GTF	Absetzverhalten
	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.-% > 575K wurden der Siedeanalyse gemäß TGL 21 120 entnommen.

Beispiel 16

Zu 500g Erdölfraction II wurden 0,053g Additiv gemäß Beispiel 2 gegeben. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575K 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 500g Erdölfraction II wurden 15,5g Additiv gemäß Beispiel 3 gegeben. Das entspricht einem Aminanteil, bezogen auf die > 575K 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

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

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

Beispiel 19

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

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

Beispiel 20

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

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

Beispiel 21

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

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

Beispiel 22

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

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

Beispiel 23

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

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

Beispiel 24

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

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

Beispiel 25

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

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

Beispiel 26

500g Erdölfraktion IV wurden mit 1,6g Additiv gemäß Beispiel 12 versetzt. Der Aminanteil betrug, bezogen auf die > 575K siedenden Anteile, hierbei 0,5Ma.-%. 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
284 K	247 K	251 K	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
285 K	241 K	246 K	0/100 (0)