

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

0154 869

Int.Cl.³

3(51) C 10 L 1/18

C 10 L 1/20

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

21) WP C 10 L/ 199 822

(22) 01.07.77

(45) 28.04.82

- 71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA;DD;
72) NETTE, WOLFGANG,DR. DIPL.-CHEM.;TAEUBERT, HILTRUD,DR. DIPL.-CHEM.;
SCHLEMMER, LEO,DIPL.-CHEM.;GEBAUER, MANFRED,DIPL.-CHEM.;DD;
UHLIG, GERHARD;WELKER, JUERGEN,DR. DIPL.-CHEM.;DOESCHER, LUTZ,DIPL.-CHEM.;
BORMANN, KONRAD,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
STIRNAL, GUENTER,DIPL.-ING.;LIMMER, HEINZ,DIPL.-CHEM.;GERSTMAYER, ANNELIES,DIPL.-CHEM.;DD;
73) siehe (72)
74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", FOIP, 4220 LEUNA 3

54) KRAFTSTOFFZUSAMMENSETZUNG MIT VERBESSERTEM FLIESSVERMOEGEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN

57)Kraftstoffzusammensetzung mit verbessertem Fließvermögen bei tiefen Temperaturen durch Zusatz von 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Äthylen-Kopolymeren mit a) einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 5000, vorzugsweise 1000 bis 3500, b) einem Kopolymerengehalt von 25 bis 60 Gew.-% und c) einem Langkettenverzweigungsindex von 3 bis 10 pro 10⁴ C-Atomen. Als Äthylen-Kopolymeres wird vorzugsweise ein Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeres mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 500, einem Vinylacetatgehalt von 35 bis 50 Gew.-% und 4 bis 8 Langkettenverzweigungen pro 10⁴ C-Atomen eingesetzt, das gute Lösungeigenschaften besitzt. Auf Grund des Aufbaus der verwendeten Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren verfügt dieses sowohl über Polymethylensegmente, die sich an den Stoerstellen in das Gitter der Wachskristalle einbauen, als auch über voluminöse Gruppen, die das weitere Anwachsen der Wachskristalle verhindern. In dieses Kopolymere koennen durch Verseifung und Umesterung weitere raumfuellende Substituenten eingefuegt werden.

199822-1-

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Merseburg, 11.06.77
Dr.Btl/R

LP 7736

Titel der Erfindung

Kraftstoffzusammensetzung mit verbessertem Fließvermögen bei tiefen Temperaturen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Heiz- oder Treibstoffmischungen, insbesondere Mitteldestillate, mit einem Zusatz an Polymeren, die das Fließvermögen der Mischung bei tiefen Temperaturen verbessern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die in den Mitteldestillaten (Siedebereich 453 - 673 K) enthaltenen Paraffine sind kristallisationsfähig und fallen bei tiefen Temperaturen aus, agglomerieren allmählich zu größeren Gebilden und setzen schließlich die Fließ- und Pumpfähigkeit sowie die Filtrierbarkeit herab, so daß die Verwendung der Öle eingeschränkt wird.

Es ist seit langem bekannt, daß eine Reihe von Polymeren, wie

- 2 -

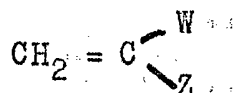
chlorierte Polyäthylene, Äthylen-Propylen-Mischpolymere, Kopolymere aus Äthylen mit Akrylestern oder Vinylestern, flüssige Kondensationsprodukte aus mehrfach ungesättigten Monoestern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Polyolefine, Polyestergergemische, Polymethacrylate, Säureamide, alkylierte Naphthene allein oder im Gemisch, das Kälteverhalten von Mitteldestillaten und damit den Gebrauchswert erhöhen (H. Gondermann und H.H. Giere, Chemiker Zeitung 97 (1973) 9 S. 462 - 469).

Bekannt ist auch, daß die Wirksamkeit der polymeren Zusätze stark von der Provenienz der Erdöle abhängt und die Zusätze bei einigen Brenn- und Treibstoffen aus bisher unerklärlichen Gründen versagen (DT-OS 2 156 425). Dabei sind bei Verwendung von Kombinationen synergetische Effekte möglich, z.B. bei bekannten Zusätzen wie niedermolekularen Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren mit öllöslichen Zusatzverbindungen, die mindestens einen geradkettigen $(CH_2)_n$ -Polymethylenabschnitt mit einem n von 10 bis 30 und einem größeren oder raumfüllenderen Substituenten an dem Polymethylenabschnitt aufweisen, wie Polyoxyäthylen-(20)-sorbitantristearat.

Nachteilig ist dabei, daß man eine Reihe von Zusätzen zur Verbesserung der Fließeigenschaften bevorraten muß, von denen zwei Komponenten hinsichtlich Art und Menge je nach den Eigenschaften des Brennöls oder Treibstoffes getestet und eingesetzt werden. Aufgrund der stark schwankenden und nicht vorauszusagenden Verhaltensweise der verschiedenen Erdölfractionen ist die synergetische Wirkung der Kombination und das Ausmaß der zu erwartenden Verbesserung nicht vorherzusagen.

Bekannt ist auch, daß die Wirkung polymerer Zusätze durch die Einführung großer Substituenten verbessert werden kann (DT-OS 2 230 455). So wird beispielsweise durch die Chlorie-

nung von Polyäthylen bis zu 35 Gew.-% Chlor die Wirkung erhöht. Nach einer besonderen Ausführungsform kann man Bernsteinsäurehalbamide zusammen mit Äthylen-Olefine-Kopolymeren einsetzen, die durch Kopolymerisation von Äthylen mit einem Kohlenwasserstoffolefin folgender Zusammensetzung



worin W ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe und Z ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenwasserstoffatomen, gewöhnlich ein Alkylrest, ist, erhalten werden.

Obgleich die einzelnen Komponenten sowohl als solche als auch als Mischung in Form eines gemeinsamen Konzentrates eingesetzt werden können, ist man auch hier gezwungen, verschiedene Zusätze, die zudem noch nach unterschiedlichen und aufwendigen Verfahren hergestellt werden müssen, zu bevorzugen, deren Wirkung neben dem hohen Aufwand nicht vorherzusagen ist.

Es ist weiterhin bekannt, daß man Mitteldestillate mit verbessertem Tieftemperaturverhalten erhalten kann, wenn man sie mit einer Kombination von

- a) 1 bis 20 Gewichtsteilen einer als Kristallisationsverbesserer oder Impfkern wirksamen polymeren Verbindung und
 - b) 1 bis 99 Gewichtsteilen einer als Wachskristallisationshemmer wirksamen polymeren Verbindung
- versetzt (DT-OS 2 206 719).

Im allgemeinen weisen die als Impfkern eingesetzten Verbindungen ein Molekulargewicht von 500 bis 30 000 und vorzugsweise 500 bis 10 000 und die als Kristallisationshemmer eingesetzten Verbindungen ein Molekulargewicht von 1 200 bis 20 000 und vorzugsweise 1 200 bis 6 000 auf.

In den bevorzugten Ausführungsformen werden verschiedene Kopolymere aus Äthylen und Vinylacetat eingesetzt, wobei das Verhältnis zwischen der Konzentration des Vinylacetates und dem Molekulargewicht des Kopolymeren besonders wichtig ist. Die als Impfkern verwendete Verbindung soll verhältnismäßig lange Polymethylensegmente aufweisen, das heißt, wenn diese Polymeren verhältnismäßig niedrige Molekulargewichte haben, muß der Anteil des Vinylacetates abnehmen, während andererseits bei steigendem Molekulargewicht der Anteil des Vinylacetates zunehmen soll. Spezielle Wachskristallisationskeime sind daher Kopolymere aus Äthylen, die einen verhältnismäßig geringen Anteil von Vinylacetat bei einem verhältnismäßig hohen Molekulargewicht haben. Die Kristallisationshemmer auf der anderen Seite sind im allgemeinen Kopolymere mit verhältnismäßig hohem Anteil an Vinylacetat und einem verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht.

Nachteilig ist jedoch, daß sich die Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren, die als Wachskristallisationskeime wirken sollen, also solche mit geringem Anteil an Vinylacetat und hohem Molekulargewicht sehr schlecht in den üblichen Lösungsmitteln lösen und bereits oberhalb der für die Wachausscheidung notwendigen Temperaturen ausfallen. Sie setzen sich dann am Boden des Lagergefäßes ab, anstelle im Konzentrat dispergiert zu verbleiben, und werden daher nicht wirksam. Dies ist besonders nachteilig, da im Laufe des Tages mit relativ großen Temperaturschwankungen (Tag bzw. Nacht) gerechnet werden muß und somit keine gleichmäßige Redispersierung der Impfkerns eintritt. Die ausgefallenen Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeranteile führen dann zu einem Versetzen der Filtereinrichtungen und des Rohrleitungssystems und die Kombination verliert stark an Wirksamkeit.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Verbesserung des Kälteverhaltens von Heiz- oder Treibstoffmischungen durch Zusatz spezieller Polymerer, durch deren Gegenwart das Fließvermögen und die Pumpfähigkeit bei tiefen Temperaturen verbessert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß man das Tieftemperaturverhalten von Heiz- oder Treibstoffmischungen mit einem Siedebereich oberhalb 453 K verbessert, indem man erfindungsgemäß die Heiz- oder Treibstoffmischung mit 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Äthylenkopolymeren mit

- a) einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 5 000, vorzugsweise 1 000 bis 3 500,
 - b) einen Komonomergehalt von 25 bis 60 Gew.-% und
 - c) einem Langkettenverzweigungsindex von 3 bis 10 pro 10^4 C-Atome
- versetzt.

Erfindungsgemäß haben sich besonders Äthylen-Vinylacetat-Kopolymere mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 500, einem Vinylacetatgehalt von 35 bis 50 Gew.-% und 4 bis 8 Langkettenverzweigungen pro 10^4 C-Atome als geeignet erwiesen. Diese Kopolymere zeigen ein gutes Lösungsverhalten in den meisten aromatischen Lösungsmitteln, so daß die Zusatzstoffe sowohl in Form eines Konzentrates in einem aromatischen Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsmittelgemisch als auch direkt in den Kraftstoff gegeben werden können.

Besonders vorteilhaft ist, daß diese Kopolymere durch wiederholtes Abkühlen und Erwärmen kaum eine Beeinträchti-

gung der Wirkung zeigen, da sie ein gutes Lösungsverhalten zeigen.

Aufgrund ihres Aufbaus und ihrer Zusammensetzung verfügen die erfindungsgemäß eingesetzten Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren sowohl über die notwendigen Polymethylensegmente, die von den Vinylacetateinheiten unterbrochen werden, sich aber an den Störstellen in das Gitter der Wachskristalle einbauen können, als auch über voluminöse Gruppen aufgrund der Langkettenverzweigungen, die den weiteren Einbau der in den Mitteldestillaten enthaltenen Paraffine an den Störstellen der Gitter erschweren und damit das weitere Kristallwachstum vermindern.

Mikrophotographien von unter extremen Bedingungen abgeschiedenen Wachskristallen des unbeschnittenen Ausgangsdieselskraftstoffes und des mit den erfindungsgemäßen Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren versetzten Dieselskraftstoffes zeigten, daß durch den Zusatz des Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren die Abscheidung der Wachse als schwammartige Masse oder plättchenförmige Kristalle wesentlich verschoben wird, so daß die Größe der sich bildenden Wachskristalle um 40 bis 60 % verkleinert wird.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können die verwendeten Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren mit weiteren raumfüllenden Substituenten versehen werden, indem man diese durch Verseifung und anschließende Veresterung mit langkettigen gesättigten Fettsäuren wie beispielsweise 2-Äthylhexylsäure, Isobutylacrylsäure, Laurylacrylsäure oder Phthalsäure, erhält.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Es wurde ein Dieseldkraftstoff mit einem Siedebereich von 473 bis 628 K, einem Stockpunkt von 261 K und einem CFPP von 266 K eingesetzt. Diesem Kraftstoff wurde ein Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 38 Masse-%, einer zahlenmittleren Molmasse von 2650 und einem Langkettenverzweigungsindex von 5 pro 10^4 C-Atomen in Form einer Lösung zugegeben. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Gehalt an Kopolymeren in DK (Masse-%)	Stockpunkt (K)	CFPP (K)
0,005	253	259
0,01	248	256
0,03	242	250
0,06	238	245

Beispiel 2

Es wurde ein Dieseldkraftstoff mit einem Siedebereich von 471 bis 615 K, einem Stockpunkt von 259 K und einem CFPP von 267 K eingesetzt. Diesem Kraftstoff wurde ein Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 44 Masse-%, einer zahlenmittleren Molmasse von 1870 und einem Langkettenverzweigungsindex von 8 pro 10^4 C-Atome in Form einer Lösung zugegeben. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Gehalt an Kopolymeren im DK (Masse-%)	Stockpunkt (K)	CFPP (K)
0,005	250	259
0,01	242	256
0,03	238	249
0,06	234	241

Beispiel 3

Einem Heizöl HE-D (nach TGL 3667) mit einem Stockpunkt von 286 K wurde ein Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 44 Masse-%, einer zahlenmittleren Molmasse von 1870 und einem Langkettenverzweigungsindex von 8 pro 10^4 C-Atomen zugesetzt. Es wurden dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Gehalt an Kopolymeren im Heizöl (Masse-%)	Stockpunkt (K)
0,075	277
0,09	275
0,15	268

Erfindungsanspruch

1. Kraftstoffzusammensetzung mit verbessertem Fließvermögen bei tiefen Temperaturen bestehend aus Heiz- oder Treibstoffen mit einem Siedebereich oberhalb 453 K und aus Ethylen-Copolymeren mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 5 000, vorzugsweise 1 000 bis 3 500, und einem Komonomergehalt von 25 bis 60 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylen-Copolymeren einen Langkettenverzweigungsindex von 3 bis 10 pro 10^4 C-Atomen besitzen.
2. Kraftstoffzusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Ethylen-Copolymere Ethylen-Vinylacetat-Copolymere eingesetzt werden.
3. Kraftstoffzusammensetzung nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Äthylen-Vinylacetat-Copolymere durch Veresterung mit langkettigen gesättigten Fettsäuren, vorzugsweise 2-Äthylhexylacrylsäure, Isobutylacrylsäure, Laurylacrylsäure und Phthalsäure, mit weiteren großen, raumfüllenden Substituenten versehen ist.
4. Kraftstoffzusammensetzung nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0,001 bis 0,5 Ma.-% des Ethylen-Copolymeren eingesetzt werden.
5. Kraftstoffzusammensetzung nach Punkt 1, 2, 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung mit weiteren Verbindungen versetzt werden kann, die als Cold-Filter-Plugging-Point-Verbesserer, Antioxydantien, Rostinhibitoren oder Schlamm-inhibitoren und Schlammdispersgiermittel wirken.