



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1302/85

(51) Int.Cl.5 C 10 L 1/18

(22) Indleveringsdag: 22 mar 1985

(41) Alm. tilgængelig: 23 sep 1985

(44) Fremlagt: 12 okt 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 mar 1984 GB 8407403 10 aug 1984 GB 8420436

(71) Ansøger: *EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY; P.O.Box 390; Florham Park, New Jersey 07932, US

(72) Opfinder: Kenneth *Lewtas; GB

(74) Fuldmægtig: Lehmann & Ree A/S

(54) Jordoliedestillat med forbedrede koldtflydningsegenskaber samt anvendelse af en polymer eller copolymer i et sådant jordoliedestillat

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1302-85

Lavtemperatsegenskaberne af en jordoliedestillatbrændstofolie, der koger i området 120-500°C, og som har et slutkogepunkt over 370°C, forbedres, især m.h.t. sænkning af forplumrings- eller uklarhedspunktet, ved tilsætning af en polymer eller en copolymer, der indeholder mindst 25 vægt% n-alkylgrupper med et gennemsnitligt antal carbonatomer på fra 14 til 18, hvoraf ikke mere end 10 vægt% indeholder mindre end 14 carbonatomer, og ikke mere end 10 vægt% indeholder mere end 18 carbonatomer.

Den foreliggende opfindelse angår et jordoliedestillat med forbedrede koldtflydningsegenskaber samt anvendelse af en polymer eller copolymer i et sådant jordoliedestillat.

- 5 Mineralolier, der indeholder paraffinvoks, har den egenskab, at de bliver mindre flydende, når olietemperaturen aftager. Fluiditetstabets skyldes krystallisering af vokset til pladeagtige krystaller, som eventuelt danner en svampet masse, der indeslutter
10 olien i sig. Ved pumpning blokerer disse krystaller, hvis de kan bevæges, brændstofledninger og -filtre.

- Det har længe været kendt, at forskellige additiver virker som vokskrystalmodificeringsmidler, når de blandes med voksholdige mineralolier. Disse stoffer modificerer vokskrystallernes størrelse
15 og form og reducerer vedhængskræfterne mellem krystallerne og mellem vokset og olien på en sådan måde, at olien forbliver flydende ved en lavere temperatur.

- Forskellige flydepunktssænkende midler er blevet beskrevet i litteraturen, og adskillige af dem er i kommerciel brug. F.eks. beskrives
20 i beskrivelsen til US patent nr. 3.048.479 anvendelsen af copolymerer af ethylen og C_3 - C_5 -vinylestere, f.eks. vinylacetat, som flydepunktssænkende midler til brændsler, navnlig fyringsolier, diesel- og jetbrændstoffer. Der kendes også polymere carbonhydrid-
25 flydepunktssænkende midler baseret på ethylen og højere α -olefiner, f.eks. propylen. I beskrivelsen til US patent nr. 3.961.916 beskrives anvendelsen af en blanding af copolymerer, hvoraf én er en vokskrystalkimdanner og en anden er en vækststandser til regulering af størrelsen af vokskrystallerne.

- 30 I beskrivelsen til GB patent nr. 1.263.152 foreslås det tilsvarende, at størrelsen af vokskrystallerne kan reguleres ved anvendelse af en copolymer, der har en mindre grad af sidekædeforgrening.

- 35 Det er endvidere i beskrivelsen til GB patent nr. 1.469.016 blevet foreslået, at copolymererne af di-n-alkylfumarater og vinylacetater, som tidligere er blevet anvendt som flydepunktssænkende midler til smøreolier, kan anvendes som coadditiver sammen med ethylen/vinylacetat-copolymerer til behandling af destillatbrændstoffer med høje

slutkogepunkter til forbedring af deres lavtemperatur-flydeegenskaber. Ifølge GB patent nr. 1.469.016 kan disse polymerer være C_6 - C_{18} -alkylestere af umættede C_4 - C_8 -dicarboxylsyrer, især laurylfumarat og lauryl-hexadecylfumarat. Typisk var de benyttede materialer polymerer fremstillet ud fra (i) vinylacetat og fumaratestere af blandede alkoholer med i gennemsnit ca. 12,5 carbonatomer (polymer A i GB patent nr. 1.469.016), (ii) vinylacetat og blandede fumaratestere med i gennemsnit ca. 13,5 carbonatomer (polymer E i GB patent nr. 1.469.016) og (iii) copolymerer af C_{12} -di-n-alkylfumarater og C_{16} -methacrylater eller C_{16} -di-n-alkylfumarater og C_{12} -methacrylater, der alle var ineffektive som additiver i destillatbrændstof.

Af tabel II i beskrivelsen til GB patent nr. 1.542.295 fremgår det, at polymer B, der er en homopolymer af n-tetradecylacrylat, og polymer C, der er en copolymer af hexadecylacrylat og methylmethacrylat, i sig selv er ineffektive som additiver i brændstof af den snævert kogende type, som dette patentskrift angår.

I beskrivelsen til PCT pat.ans.nr. WO 83/03615 beskrives anvendelsen af copolymerer af visse olefiner og maleinsyreanhydrid, der er esterificeret med visse alkoholer, i blanding med lavmolekylvægtig polyethylen, i voksholdige brændstoffer, der antages at have et forholdsvis lavt slutkogepunkt, og det vises, at copolymererne i sig selv er ineffektive additiver.

Med destillatbrændstofferne større forskelligartethed er der opstået et behov for at gøre udbyttet af de jordolie-brændstoffraktioner, der ikke kan behandles tilstrækkeligt adækvat med sædvanlige additiver, såsom ethylen-vinylacetatcopolymerer, størst mulig. En måde at forøge udbyttet af destillatbrændstof på er at anvende mere af den tunge gasoliefraktion (HGO: heavy gas oil fraction) i blandinger af destillatfraktioner eller at fraktionere længere ned ved hævning af slutkogepunktet (FBP: final boiling point) af brændstoffet til f.eks. over 370°C . Det er i forbindelse med denne type brændstof, navnlig brændstoffer med 90% kogepunkter over 350°C og slutkogepunkter over 370°C , at den foreliggende opfindelse finder anvendelse.

Copolymererne af ethylen og vinylacetat, der har fundet udbredt anvendelse til forbedring af flydningen eller strømningen af de tidligere i stort omfang til rådighed værende destillatbrændstoffer, har ikke vist sig at være effektive til behandling af de ovenfor
5 omtalte brændstoffer. Desuden har anvendelse af blandinger, som illustreret i beskrivelsen til GB patent nr. 1.469.016, ikke vist sig at være så effektiv, som additiverne ifølge den foreliggende opfindelse.

10 Dertil kommer, at der undertiden er behov for at sænke, hvad der er kendt som uklarhedspunktet (eng.: cloud point) af destillatbrændstofferne; uklarhedspunktet er den temperatur, ved hvilken voks begynder at udkrystallisere fra brændstoffet, herunder brændstoffer med højt slutkogepunkt, når dette afkøles. Denne temperatur
15 bestemmes almindeligvis under anvendelse af et differentialsanningskalorimeter.

I beskrivelsen til US patent nr. 3.252.771 beskrives anvendelsen af polymerer af C_{16} - C_{18} α -olefiner fremstillet ved polymerisering af
20 olefinblandinger med overvejende indhold af C_{16} - C_{18} α -olefiner under anvendelse af aluminiumtrichlorid/alkyl-katalysatorer som flydepunkts- eller uklarhedspunktsænkende midler i destillatbrændstoffer med lavt slutkogepunkt af den i første del af 1960'erne i USA til rådighed værende type, der var let at behandle.

25 Det har nu vist sig, at meget specifikke copolymerer er effektive til regulering af størrelsen af de vokskrystaller, der dannes i hidtil vanskeligt-at-behandle-brændstoffer, der koger i området $120-500^{\circ}\text{C}$, og som har et slutkogepunkt (FBP) over 370°C til
30 muliggørelse af filtrerbarhed ved både koldfiltrerings-tilstopningspunktprøven (CFPPT: cold filter plugging point test) (til korrelering med dieselkøretøjsdrift) og ved den programmerede afkølingsprøve (PCT: programmed cooling test) (til korrelering med opvarmningsoliedrift ved lave temperaturer). Det har også vist sig,
35 at copolymererne er effektive til sænkning af uklarhedspunktet i mange af disse brændstoffer over hele området af disse destillatbrændstoffer.

Specielt har det vist sig, at polymerer eller copolymerer, der

indeholder mindst 25 vægt% n-alkylgrupper, som i gennemsnit indeholder fra 14 til 18 carbonatomer, hvorhos ikke mere end 10% (vægt/vægt) af disse alkylgrupper indeholder færre end 14 carbonatomer, og ikke mere end 10% (vægt/vægt) af alkylgrupperne indeholder mere end 18 carbonatomer, er yderst effektive additiver til forbedring af lavtemperaturregenskaberne af destillatbrændstoffer, der (a) koger i området 120-500°C og har et slutkogepunkt i området 370-410°C, eller (b) koger i området 120-500°C og har et slutkogepunkt på mere end 400°C og et uklarhedspunkt på over 10°C.

10

Opfindelsen angår derfor en anvendelse af en sådan polymer eller copolymer, som angivet i krav 1.

Copolymerer af di-n-alkylfumarater og vinylacetat er de foretrukne polymerer, og det har vist sig, at anvendelse af fumarater fremstillet ud fra enkelt-alkoholer eller binære blandinger af alkoholer er særligt effektiv. Når der anvendes alkoholblandinger, foretrækkes det at blande alkoholerne inden esterifikationstrinnet fremfor at anvende blandede fumarater, der hver er fremstillet ud fra enkelt-alkoholer.

20

Generelt har det vist sig, at at middelcarbontallet for de lange n-alkylgrupper i polymeren eller copolymeren bør ligge mellem 14 og 17 til de fleste af de brændstoffer, der forekommer i Europa, og hvis slutkogepunkter ligger i området fra 370 til 410°C. Disse brændstoffer har almindeligvis uklarhedspunkter, der ligger i området fra -5°C til +10°C. Hvis slutkogepunktet hæves, eller den tunge gasoliebestanddel i brændstoffet øges, som det er tilfældet med brændstof, der forekommer under varmere klimaforhold, f.eks. Afrika, Indien, Sydøstasien, etc., kan middelcarbontallet for disse alkylgrupper øges til et eller andet sted mellem 16 og 18. Sidstnævnte brændstoffer kan have slutkogepunkter på mere end 400°C og forplumrings- eller uklarhedspunkter over 10°C.

25

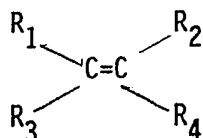
30

De foretrukne polymerer eller copolymerer, der benyttes som additiver ifølge den foreliggende opfindelse, omfatter mindst 10% (vægt/vægt) mono- eller di-n-alkylester af en mono-ethylenisk umættet C₄-C₈ mono- eller dicarboxylsyre (eller syreanhydrid), i hvilken det gennemsnitlige antal carbonatomer i n-alkyl-grupperne er

35

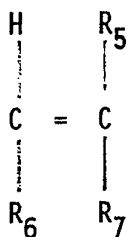
på fra 14 til 18. Denne mono- eller di-n-alkylester indeholder ikke mere end 10% (vægt/vægt), baseret på det samlede antal alkylgrupper, af alkylgrupper, der indeholder mindre end 14 carbonatomer, og ikke mere end 10% (vægt/vægt) af alkylgrupper, der indeholder mere end 18 carbonatomer. Disse umættede estere er fortrinsvis copolymeriseret med mindst 10% (vægt/vægt) af en ethylenisk umættet ester, såsom de, der er beskrevet i coadditiv-afsnittet heri, f.eks. vinylacetat. Disse polymerer har en antalsmiddelmolekylvægt i området fra 1000 til 100.000, fortrinsvis 1000 til 30.000, som f.eks. bestemt ved dampfaseosmometri.

De til fremstilling af polymeren anvendelige mono/dicarboxylsyre-estere kan gengives ved formlen:



hvor R_1 og R_2 betegner hydrogen eller en C_1 - C_4 alkylgruppe, f.eks. methyl, R_3 er en C_{14} - C_{18} (gennemsnit) CO_0 eller C_{14} - C_{18} (gennemsnit) $O.CO$, hvorhos kæderne er n-alkylgrupper, og R_4 betegner hydrogen, R_2 eller R_3 .

Dicarboxylsyremono- eller diestermonomererne kan copolymeriseres med forskellige mængder, f.eks. 5 til 70 mol%, af andre umættede monomerer, såsom estere. Disse andre estere omfatter kortkædede alkylestere med formlen:



hvor R_5 betegner hydrogen eller en C_1 - C_4 alkylgruppe, R_6 betegner $OO R_8$ eller $OO C R_8$, hvor R_8 er en forgrenet eller uforgrenet C_1 - C_5 alkylgruppe, og R_7 betegner R_6 eller hydrogen. Eksempler på disse kortkædede estere er methacrylater, acrylater, fumarater (og maleater), og vinylestere. Mere specifikke eksempler omfatter methylmethacrylat, isopropenylacrylat og isobutylacrylat.

Vinylestrene, såsom vinylacetat og vinylpropionat, foretrækkes.

De foretrukne copolymerer indeholder fra 40 til 60% (mol/mol) af et (i gennemsnit) C_{14} - C_{18} dialkylfumarat og 60 til 40% (mol/mol) vinylacetat.

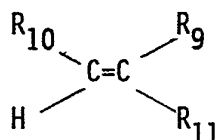
Esterpolymererne fremstilles almindeligvis ved polymerisering af estermonomererne i en opløsning af en carbonhydridsolvent, såsom heptan, benzen, cyclohexan eller hvid olie, almindeligvis ved en temperatur i området fra 20 til 150°C, og sædvanligvis fremmet med et peroxid eller en katalysator af azotypen, såsom benzoylperoxid eller azo-diisobutyronitril, under et dække af en inert gas, såsom nitrogen eller carbondioxid, til udelukkelse af oxygen. Polymeren kan fremstilles under tryk i en autoklav eller ved reflux.

Additiverne, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, er særligt effektive, når de anvendes i kombination med andre additiver, som tidligere er foreslået til forbedring af koldtflydningsegenskaberne af destillatbrændstoffer, men de har vist sig at være særligt effektive i den type brændstoffer, som den foreliggende opfindelse angår.

Coadditiver

Additiverne, der anvendes ifølge nærværende opfindelse, kan anvendes sammen med ethylenisk umættede estercopolymerer. De umættede monomerer, som kan copolymeriseres med ethylen, omfatter umættede mono- og diestere med den generelle formel:

30



hvor R_{10} betegner hydrogen eller methyl; R_9 betegner en -OOCR₁₂-gruppe, hvori R_{12} betegner hydrogen eller en C_1 - C_{28} , fortrinsvis en C_1 - C_8 ligekædet eller forgrenet alkylgruppe, eller R_9 betegner en -COOR₁₂ gruppe, hvori R_{12} har den tidligere anførte betydning men dog ikke er hydrogen, og R_{11} betegner hydrogen eller -COOR₁₂ som tidligere defineret. Når R_{10} og R_{11} betegner hydrogen,

og R_9 betegner $-OOCR_{12}$, omfatter monomeren vinylalkoholestere af C_1-C_{29} , fortrinsvis C_2-C_5 monocarboxylsyre. Eksempler på vinyl-estere, der kan copolymeriseres med ethylen, omfatter vinylacetat, vinylpropionat og vinylisobutyrat, idet vinylacetat foretrækkes. Det foretrækkes, at copolymererne indeholder fra 10 til 40 vægt% af viny-lesteren, mere fortrinsvis fra 25 til 35 vægt% viny-lester. Blandinger af to copolymerer, såsom dem, der er beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 3.961.916, kan også anvendes. Disse copolymerer har fortrinsvis en antals-middelmolekylvægt på 1.000-6.000, fortrinsvis 1.000-4.000, som bestemt ved dampfaseosmometri (VPO: vapour phase osmometry).

Additiverne, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, kan også anvendes i kombination med polære forbindelser, enten ioniske eller ikke-ioniske, som er i stand til at virke som vokskrystalvækst-inhibitorer. Polære nitrogenholdige forbindelser har vist sig at være særligt effektive, og disse er almindeligvis $C_{30}-C_{300}$, fortrinsvis $C_{50}-C_{150}$, aminsalte og/eller amider dannet ved omsætning af mindst 1 mol del hydrocarbylsubstituerede aminer med 1 mol del hydrocarbylsyre med 1-4 carboxylgrupper eller deres anhydrid; ester/amider kan også anvendes. Disse nitrogenforbindelser er beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 4.211.534. Egnede aminer er sædvanligvis langkædede $C_{12}-C_{40}$ primære, sekundære, tertiære eller kvaternære aminer eller blandinger heraf, men kortkædede aminer kan anvendes, forudsat den resulterende nitrogenforbindelse er olieopløselig og derfor normalt indeholder ca. 30-300 carbonatomer ialt. Nitrogenforbindelsen bør også indeholde mindst ét ligekædet C_8-C_{40} alkylsegment.

Eksempler på egnede aminer omfatter tetradecylamin, kokosnøddeolieamin, hydrogeneret talgamin, o.l. Eksempler på sekundære aminer omfatter di-octadecylamin, methyl-behenylamin, o.l. Aminblandinger er også egnede, og mange aminer fremstillet ud fra naturlige materialer er blandinger. Den foretrukne amin er en sekundær, hydrogeneret talgamin med formlen HNR_1R_2 , hvor R_1 og R_2 betegner alkylgrupper hidrørende fra hydrogeneret talgfedt sammensat af ca. 4% C_{14} , 31% C_{16} og 59% C_{18} .

Eksempler på egnede carboxylsyrer (og deres anhydrid) til

fremstilling af disse nitrogenforbindelser omfatter cyclohexandicarboxylsyre, cyclohexendicarboxylsyre, cyclopentandicarboxylsyre, o.l. Generelt vil disse syrer have ca. 5-13 carbonatomer i den cycliske del. Foretrukne syrer, der er anvendelige ved den fore-
5 liggende opfindelse, er benzendicarboxylsyrer, såsom phthalsyre, eller dets anhydrid, der især foretrækkes.

Det foretrækkes, at den nitrogenholdige forbindelse indeholder mindst ét ammoniumsalt, aminsalt eller en amidgruppe. Den især fore-
10 trukne aminforbindelse er det amid-aminsalt, der dannes ved omsætning af en molde phthalsyreanhydrid med to moldele di-hydrogeneret talgamin. En anden foretrukken udførelsesform er det diamid, der dannes ved dehydrering af dette amid-aminsalt.

15 De langkædede estercopolymerer, der anvendes som additiver ifølge den foreliggende opfindelse, kan anvendes sammen med én eller begge ovennævnte coadditivtyper og kan med begge blandes i forhold på 20/1 til 1/20 (vægt/vægt), mere fortrinsvis 10/1 til 1/10 (vægt/vægt), mest fortrinsvis 4/1 til 1/4. En ternær blanding kan også anvendes i
20 et forhold mellem langkædet ester, coadditiv 1 og coadditiv 2 på henholdsvis x/y/z, hvor x, y og z kan ligge i området fra 1 til 20, men mere fortrinsvis i området fra 1 til 10 og mest fortrinsvis i området fra 1 til 4.

25 Additivsystemet, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, kan almindeligvis tilvejebringes som koncentrater i olie til inkorporering i bulkmassen af destillatbrændstof. Disse koncentrater kan også indeholde andre additiver, som det måtte være påkrævt. Koncentraterne indeholder fortrinsvis fra 3 til 80 vægt%, mere
30 fortrinsvis fra 5 til 70 vægt%, mest fortrinsvis fra 10 til 60 vægt% af additiverne, fortrinsvis i olieopløsning. Additiverne anvendes almindeligvis i en mængde på fra 0,0001 til 5, mere fortrinsvis 0,001 til 2 vægt% additiv, baseret på brændstoffet.

35 Opfindelsen angår også et jordoliedestillat, der (a) koger i området 120-500°C og har et slutkogepunkt i området 370-410°C, eller (b) koger i området 120-500°C og har et slutkogepunkt på mere end 400°C og et uklarhedspunkt på over 10°C, hvilket jordoliedestillat er ejendommeligt ved, at det indeholder fra 0,001 til 2 vægt% af en

polymer eller copolymer, der indeholder mindst 25 vægt% n-alkylgrupper, som i gennemsnit indholder fra 14 til 18 carbonatomer, hvorhos ikke mere end 10% (vægt/vægt) af disse alkylgrupper indeholder færre end 14 carbonatomer, og ikke mere end 10% (vægt/vægt) af alkylgrupperne indeholder mere end 18 carbonatomer.

Den foreliggende opfindelse illustreres af følgende eksempler, i hvilke effektiviteten af de additiver, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse som flydepunktssænkende og filtrerbarhedsforbedrende midler, blev sammenlignet med andre lignende additiver ved de nedenfor anførte afprøvninger.

Afprøvninger

Ved én metode bestemmes oliens respons på additiverne ved koldfiltrerings-tilstopningspunktprøven (eng.: Cold Filter Plugging Point Test, CFPPT), som udføres ved den procedure, der er beskrevet detaljeret i "Journal of the Institute of Petroleum", vol. 521, nr. 510, juni 1966, pp. 173-185. Denne prøve er beregnet til at korrelere med et midterdestillats koldtflydning i dieselmotorer.

Kort beskrevet afkøles en 40 ml prøve af den olie, der skal afprøves, i et bad, som holdes på ca. -34°C , til frembringelse af en ikke-lineær afkøling på ca. $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Periodevis (for hver deg C fald i temperaturen begyndende mindst 2°C over uklarhedsspunktet) undersøges den afkølede olies evne til at flyde gennem en fin sigte i en foreskreven tid under anvendelse af en afprøvningsanordning, der består af en pipette, til hvis nedre ende der er fastgjort en omvendt tragt, som er anbragt under overfladen af den olie, der skal afprøves. Udstrakt tværs over tragtens munding befinder sig en 350 mesh sigte, der har et areal fastlagt ved en diameter på 12 mm. De periodevise afprøvninger indledes hver ved at tilslutte et vacuum til den øvre ende af pipetten, hvorved olie suges gennem sigten op i pipetten til et mærke, der angiver 20 ml olie. Efter hver vellykket passage returneres olien straks til CFPP-røret.

Prøven gentages for hver grads fald i temperaturen, indtil olien ikke når at fylde pipetten i løbet af 60 sekunder. Denne temperatur

betegnes CFPP-temperaturen. Forskellen mellem CFPP for et additiv-frit brændstof og samme brændstof indeholdende additiv betegnes additivets CFPP-sænkning. Et mere effektivt flydeforbedringsadditiv giver en større CFPP-sænkning ved samme additivkoncentration.

5

En anden bestemmelse af flyde- eller strømningsforbedringseffekten udføres under de betingelser, der forekommer ved den programmerede afkølingsprøve for flydeforbedret destillatdrift (PCT-prøven), hvilken prøve er en langsom afkølingsprøve beregnet til at korrelere med pumpning af en lagret fyringsolie. Ved PCT-prøven bestemmes koldtflydningsegenskaberne af de omhandlede brændstoffer, der indeholder additiverne, som følger:

10

300 ml Brændstof afkøles lineært med $1^{\circ}\text{C}/\text{time}$ til prøvningstemperaturen, og temperaturen holdes derpå konstant. Efter 2 timer ved prøvningstemperaturen fjernes ca. 20 ml af overfladelaget ved sugning, for at forhindre at prøven påvirkes af de unormalt store vokskrystaller, der har tendens til at dannes på olie/luft-grænsefladen under afkølingen. Voks, som er bundfældet i flasken, dispergeres ved forsigtig omrøring, hvorpå en CFPPT-filterenhed indføres. Hanen åbnes til påføring af et vacuum på 500 mm kviksølv og lukkes, når 200 ml brændstof er passeret gennem filteret ind i en gradinddelt modtagebeholder. Der registreres "vellykket", hvis 200 ml opsamles i løbet af 10 sekunder gennem en given maskestørrelse, eller "mislykket", hvis strømningshastigheden er for langsom, hvilket indikerer, at filteret er blevet blokeret.

15

20

25

30

35

Der anvendes CFPPT-filterenheder med filtersigter med maske-numre på 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250 og 350 til bestemmelse af de fineste sigtemasker (største maskenr.), som brændstoffet vil passere gennem. Desto større maske-nummeret er, som et voksholdigt brændstof vil passere, desto mindre er vokskrystallerne, og desto større er effektiviteten af det tilsatte flydeforbedringsmiddel. Det bør bemærkes, at der ikke findes to brændstoffer, som vil give nøjagtigt de samme afprøvningsresultater ved samme behandlingsomfang med samme flydeforbedringsadditiv.

Destillatbrændstoffernes uklarhedspunkt blev bestemt ved standard-uklarhedssprøven (IP-219 eller ASTM-D 2500), og

voksudfældningstemperaturen blev bestemt mod en referenceprøve af petroleum (eng: Kerosene) uden korrektion for termisk forsinkelse ved differens-scanningskalorimetri under anvendelse af et Mettler TA 2000B differentialscanningskalorimeter. Ved kalorimeterprøven afkøles en 25 mikroliter prøve af brændstoffet fra en temperatur på mindst 10°C over det forventede uklarhedspunkt med en afkølingshastighed på 2°C/min, og brændstoffets uklarhedspunkt beregnes som voksudfældningstemperaturen, som den indiceres af differential-scanningskalorimeteret, plus 6°C.

10

EKSEMPLERBrændstoffer

15 De benyttede brændstoffer var i disse eksempler følgende:

	<u>BRÆNDSTOF</u>				
	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
uklarhedspunkt*	+4	+9	+8	+14	+3
Voksudfældningspunkt*	+3	+3	+7	+13	+1
20 Voksudfældningstemperatur, °C	0	-0,3	+2,6	+8,2	-3,9
<u>ASTM D-86 DESTILLATION*</u>					
Begyndelseskogepunkt	196	182	176	180	188
25 10%					
20%	223	234	228	231	236
50%	272	275	276	289	278
90%	370	352	360	385	348
Slutkogepunkt	395	383	392	419	376
30 n-Paraffin-område					
i brændstoffet**	10-35	10-36	9-36	9-38	11-30

* Værdier i °C,

35 ** Bestemt ved gas-væskkapillarchromatografi.

Benyttede additiverEstercopolymerer ifølge opfindelsen

- 5 De følgende ligekædede di-n-alkylfumarater blev copolymeriseret med vinylacetat (i et molært forhold på 1/1).

	<u>Polymer</u>	<u>n-alkylkædelængde</u>
	A1	10
10	A2	12
	A3	14
	A4	16
	A5	18
	A6	20

15

De følgende (1/1 (vægt/vægt)) binære estere blev fremstillet ved blanding af to alkoholer med de nedenfor anførte kædelængder inden esterificeringen med fumarsyre. Copolymerisation blev derpå udført med vinylacetat (i et molært forhold på 1/1).

20

	<u>Polymer</u>	<u>n-alkylkædelængder</u>
	B1	10/12
	B2	12/14
	B3	14/16
25	B4	16/18
	B5	18/20

30

To fumarat-vinylacetatcopolymerer blev fremstillet ud fra fumarat-estere, der var esterificeret med en alkoholblanding, der omfattede kædelængder inden for et vist område. Alkoholerne blev først blandings-esterificeret med fumarsyre og polymeriseret med vinylacetat (1/1 molforhold) til frembringelse af produkter svarende til polymer A ifølge beskrivelsen til GB patent nr. 1.469.016.

35

	<u>Polymer</u>	<u>n-alkylkædelængder</u>					
		<u>8</u>	<u>10</u>	<u>12</u>	<u>14</u>	<u>16</u>	<u>18</u>
5	C1	9	11	36	30	10	4
	C2	10	7	47	17	8	10

Værdierne er angivet i % (vægt/vægt) af alkoholer, der i blandingen indeholder n-alkylkæderne. De gennemsnitlige carbontal er 12,8 hhv. 12,6.

En fumarat-vinylacetatcopolymer blev fremstillet ved først at frembringe en serie af fumarater. Fumaratsættet blev derpå blandet inden polymerisation med vinylacetat i et forhold på 5/2 (vægt/vægt) på tilsvarende måde som i eksempel Polymer E i beskrivelsen til GB patent nr. 1.469.016 til frembringelse af følgende polymer D.

	<u>Polymer</u>	<u>n-alkylkædelængder af fumarater</u>				
		<u>6</u>	<u>8</u>	<u>10</u>	<u>(12 14)</u>	<u>(16 18)**</u>
20	D	4,2	6,2	7,3	38,6	43,7

* Fra kokosnøddeoliealkoholer med tilnærmelsesvis C_{12}/C_{14} -forhold på 3/3 (vægt/vægt),

** Talgfumarat med tilnærmelsesvis C_{16}/C_{18} -forhold på 1/2 (vægt/vægt). Værdierne er i % (vægt/vægt).

Det gennemsnitlige carbontal for polymer D er 13,9.

30 Kortkædede estercopolymerer

Ethylen-vinylacetatcopolymerer med nedenstående egenskaber blev benyttet som coadditiver.

35

14

	<u>Polymer</u>	<u>VA</u> [*]	<u>Mn</u> ^{**}
5	E1	17,6	2210
	E2	24,6	3900
	E3	36	2500
	E4	16	3500
	E5	(3/3 (vægt/vægt) blanding af E3/E4)	

* Vinylacetatindhold i % (vægt/vægt)

10 ** Antalsmiddelmolekylvægt ved dampfaseosmometri

Polær nitrogenholdig forbindelse

15 Forbindelse F blev fremstillet ved blanding af 1 mol del phthalsyre-anhydrid med 2 moldele di-hydrogeneret talgamin ved 60°C. Der dannes dialkyl-ammoniumsalte af 2-N,N-dialkylamidbenzoat.

Brændstofafprøvninger

20 Additivblandingerne og koldflydnings-afprøvningsresultaterne er samlet anført i de efterfølgende tabeller, i hvilke koncentrationen er angivet i dele pr. million additiv i brændstoffet.

25 CFPP-sænkningerne er CFPP af det behandlede brændstof i °C under det for det ubehandlede brændstof.

PCT-værdierne er det maske-nummer, der passerer ved -9°C; desto højere nummer, desto bedre passage.

30 De følgende tabeller viser virkningen af fumarat-vinylacetatcopolymerer med specifikke n-alkylkædelængder i brændstof I.

Tabel 1

5	Koncentration				
	<u>Additiv</u>	<u>(ppm i brændstof)</u>	<u>CFPP</u>	<u>CFPP-senkning</u>	<u>PCT</u>
10	E5	175	-6	6	200
	E5	300	-12	12	200
	A1	175	0	0	40
	A1	300	0	0	60
	A2	175	0	0	60
	A2	300	0	0	60
	A3	175	-8	8	250
	A3	300	-10	10	250
	A4	175	-1	1	60
	A4	300	-3	3	60
15	A5	175	+1	-1	30
	A5	300	+1	-1	30
	A6	175	0	0	40
	A6	300	+1	-1	40

Optimal virkning iagttages således med C₁₄ alkylgruppe i fumaratet.

25

30

35

Tabel 2

Virkningen af fumarat-vinylacetatcopolymerer med specifikke n-alkylkædelængder, når de benyttes sammen med en ethylen-vinylacetat-copolymer (i respektive forhold på 1/4 (vægt/vægt)) i brændstof I, viste sig at være som følger:

		Total koncentration			
	<u>Additiv</u>	<u>(ppm i brændstof)</u>	<u>CFPP</u>	<u>CFPP-sænkning</u>	<u>PCT</u>
10	E5+A1	175	-2	2	250
	E5+A1	300	-10	10	250
	E5+A2	175	-3	3	250
	E5+A2	300	-9	9	250
15	E5+A3	175	-17	17	350
	E5+A3	300	-21	21	350
	E5+A4	175	-13	13	80
	E5+A4	300	-12	12	100
	E5+A5	175	-4	4	250
20	E5+A5	300	-6	6	250
	E5+A6	175	-11	11	250
	E5+A6	300	-6	6	250

Optimal virkning iagttages igen med C₁₄ alkylgruppe i fumaratet.

25

30

35

Tabel 3

Virksomheden af fumarat-vinylacetatcopolymerer med specifikke n-alkylkædelængder, når de kombineres med en ethylen-vinylacetatcopolymer som et coadditiv (i respektive forhold på 1/4 vægt/vægt)) i brændstof II, viste sig at være som følger:

		Total koncentration			
	<u>Additiv</u>	<u>(ppm i brændstof)</u>	<u>CFPP</u>	<u>CFPP-sækning</u>	<u>PCT</u>
10	E5+A1	175	-9	9	60
	E5+A1	300	-10	10	100
	E5+A2	175	-8	8	60
	E5+A2	300	-10	10	100
15	E5+A3	175	-15	15	80
	E5+A3	300	-17	17	200
	E5+A4	175	0	0	80
	E5+A4	300	-3	3	80
	E5+A5	175	-9	9	60
20	E5+A5	300	-10	10	100
	E5+A6	175	-9	9	80
	E5+A6	300	-10	10	100

Optimal virkning iagttages igen med C₁₄ alkylgruppe i fumaratet.

25

30

35

Tabel 4

Virksomheden af fumarat-vinylacetatcopolymerer fremstillet ud fra
 nærliggende binære blandinger af alkoholer, når de benyttes sammen
 5 med en ethylen-vinylacetatcopolymer (i respektive forhold på 1/4
 (vægt/ vægt)) i brændstof I, viste sig at være som følger:

10	<u>Additiv</u>	Gennemsnitl. carbon- tal for n-alkylkæder	Total koncentration	CFPP-		
		<u>B-serien</u>	<u>(ppm i brændstof)</u>	<u>CFPP</u>	<u>sækning</u>	<u>PCT</u>
	E5+B1	11	175	-10	10	250
	E5+B1	11	300	-14	14	250
	E5+B2	13	175	-14	14	250
	E5+B2	13	300	-17	17	250
15	E5+B3	15	175	-19	19	350
	E5+B3	15	300	-21	21	350
	E5+B4	17	175	-7	7	100
	E5+B4	17	300	-8	8	100

20 Her iagttages optimal virkning med C₁₅ alkylgruppe i fumaratet.

25

30

35

Tabel 5

Virkningen af fumarat-vinylacetatcopolymerer, når de benyttes sammen med en ethylen-vinylacetatcopolymer (i respektive forhold på 1/4 (vægt/vægt)) i brændstof III, viste sig at være som følger:

	Additiv	Gennemsnitl. carbon- tal for n-alkylkæder i A- og B-serien	Total koncentration (ppm i brændstof)	CFPP	CFPP- sækning
10					
	E5	-	300	0	3
	E5	-	500	-2	5
	E5+A1	10	300	+2	1
15	E5+A1	10	500	0	3
	E5+B1	11	300	0	3
	E5+B1	11	500	-1	4
	E5+A2	12	300	+2	1
	E5+A2	12	500	0	3
20	E5+B2	13	300	0	3
	E5+B2	13	500	-1	4
	E5+A3	14	300	-10	14
	E5+A3	14	500	-14	17
	E5+B3	15	300	-14	17
25	E5+B3	15	500	-13	16
	E5+A4	16	300	0	3
	E5+A4	16	500	-10	13
	E5+B4	17	300	-2	5
	E5+B4	17	500	-3	6
30	E5+A5	18	300	+3	0
	E5+A5	18	500	-1	4

Optimal virkning iagttages med C₁₄/C₁₅ alkylgrupper i fumaratet.

Tabel 6

Virksomheden af fumarat-vinylacetatcopolymerer sammen med ethylen-vinylacetatcopolymerer (i respektive forhold på 1/4 (vægt/vægt)) i brændstof IV, viste sig at være som følger:

10	<u>Additiv</u>	Gennemsnitl. carbon-	Total	<u>CFPP</u>	<u>CFPP-sækning</u>
		tal for n-alkylkæder i A- og B-serien			
	E5	-	300	+5	5
	E5	-	500	+5	5
	E5+A1	10	300	+5	5
15	E5+A1	10	500	+5	5
	E5+B1	11	300	+6	4
	E5+B1	11	500	+5	5
	E5+A2	12	300	+5	5
	E5+A2	12	500	+4	6
20	E5+B2	13	300	+5	5
	E5+B2	13	500	+5	5
	E5+A3	14	300	+6	5
	E5+A3	14	500	+5	5
	E5+B3	15	300	-9	4
25	E5+B3	15	500	-11	5
	E5+A4	16	300	-5	15
	E5+A4	16	500	-10	20
	E5+B4	17	300	+5	5
	E5+B4	17	500	+3	7
30	E5+A5	18	300	+6	4
	E5+A5	18	500	+2	8

Optimal virkning blev igen iagttaget med C₁₄/C₁₅ alkylgrupper i fumaratet.

Tabel 7

Virksomheden af fumarat-vinylacetatcopolymerer sammen med
 5 ethylen-vinylacetatcopolymer (i respektive forhold på 1/1
 (vægt/vægt)) i brændstof III viste sig at være som anført nedenfor
 og blev sammenlignet med ethylen/vinylacetatcopolymererne for sig.

		Total		
10	<u>Additiv</u>	<u>koncentration</u>	<u>CFPP</u>	<u>CFPP-sænkning</u>
	E1	300	-7	10
	E2	300	+7	2
	E5	300	-1	4
15	E1+A3	300	-11	14
	E1+C1	300	0	3
	E1+C2	300	+1	2
	E1+D	300	-5	8
20	E2+A3	300	-11	14
	E2+C1	300	+2	1
	E2+C2	300	+1	2
	E2+D	300	-5	8
25	E5+A3	300	-10	14
	E5+C1	300	+2	1
	E5+C2	300	-1	4
	E5+D	300	-5	8

30

35

Tabel 9

Virksomheden af triplekomponent-additivkombination omfattende
 5 fumarat-vinylacetatcopolymer, ethylen-vinylacetatcopolymer og en
 polær nitrogenforbindelse i brændstof V viste sig at være som
 følger:

		Total kombinations-		CFPP-		
10	<u>Additiv</u>	<u>koncentration</u>		<u>CFPP</u>	<u>sænkning</u>	<u>PCT</u>
	E5+A3	4/1	375	-13	12	120
	E5+A3	4/1	625	-15	14	200
	E5+A3+F	4/1/1	375	-15	14	250
15	E5+A3+F	4/1/1	625	-16	15	250

Tabel 10

Virksomheden af forskellige dobbelt- og triplekomponent-additivkom-
 20 binationer i brændstof I viste sig at være som følger:

		Total kombinations-			
<u>Additiv</u>		<u>koncentration</u>		<u>CFPP-sænkning</u>	<u>PCT</u>
25	E5	-	175	6	200
	E5	-	300	12	200
	E5+A3	4/1	175	17	350
	E5+A3	4/1	300	21	350
30	E5+A3+F	4/1/1	175	19	350
	E5+A3+F	4/1/1	300	22	350

Tabel 11

- 5 Virkningen af fumarat-vinylacetatcopolymerer med specifikke n-alkylkædelængder på flydepunktet af brændstof III viste sig at være som følger:

	<u>Additiv</u>	<u>Koncentration</u>	<u>Flydepunkt</u>	<u>Flydepunkts-</u> <u>sækning</u>
	A2	500	+3	0
10	A3	500	-15	18
	A4	500	-9	12
	A5	500	-9	12
	Ingen	-	+3	-

- 15 Flydepunktet bestemmes ved ASTM D-97 prøven.

- 20 Virkningen af additiverne ifølge den foreliggende opfindelse på voksudfældningstemperaturen for de tidligere benyttede brændstoffer I til V blev bestemt og sammenlignet med andre additiver, der ligger uden for opfindelsens rækkevidde.

25

30

35

BRÆNDSTOF IV

	<u>Additiv</u>	<u>Mængde (ppm)</u>	<u>Ændring af voksudfæld- ningstemperatur</u>
5	C ₁₀ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-0,4 ⁰ C
	C ₁₂ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-0,5 ⁰ C
10	C ₁₄ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-0,4 ⁰ C
	C ₁₆ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-2,6 ⁰ C
	C ₁₈ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-3,6 ⁰ C
15	C ₂₀ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-1,4 ⁰ C

BRÆNDSTOF III

	<u>Additiv</u>	<u>Mængde (ppm)</u>	<u>Ændring af voksudfæld- ningstemperatur</u>
20	C ₁₀ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-0,4 ⁰ C
25	C ₁₂ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-0,2 ⁰ C
	C ₁₄ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-0,2 ⁰ C
	C ₁₆ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-4,1 ⁰ C
30	C ₁₈ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-3,3 ⁰ C
	C ₂₀ fumarat/vinylacetat- copolymer	500	-1,1 ⁰ C
35			

BRÆNDSTOF V

	<u>Additiv</u>	<u>Mængde (ppm)</u>	<u>Ændring af voksudfæld- ningstemperatur</u>
5	C ₁₀ fumerat/vinylacetat- copolymer	625	+0,1 ⁰ C
	C ₁₂ fumerat/vinylacetat- copolymer	625	0 ⁰ C
	C ₁₄ fumerat/vinylacetat- copolymer	625	-0,9 ⁰ C
10	C ₁₆ fumerat/vinylacetat- copolymer	625	-3,3 ⁰ C
	C ₁₈ fumerat/vinylacetat- copolymer	625	-1,5 ⁰ C
15	C ₂₀ fumerat/vinylacetat- copolymer	625	-0,1 ⁰ C

BRÆNDSTOF II

	<u>Additiv</u>	<u>Mængde (ppm)</u>	<u>Ændring af voksudfæld- ningstemperatur</u>
20	C ₁₀ fumerat/vinylacetat- copolymer	300	+0,5 ⁰ C
	C ₁₂ fumerat/vinylacetat- copolymer	300	+0,1 ⁰ C
	C ₁₄ fumerat/vinylacetat- copolymer	300	+0,4 ⁰ C
	C ₁₆ fumerat/vinylacetat- copolymer	300	-2,8 ⁰ C
30	C ₁₈ fumerat/vinylacetat- copolymer	300	-1,6 ⁰ C
	C ₂₀ fumerat/vinylacetat- copolymer	300	-0,2 ⁰ C

BRÆNDSTOF I

	<u>Additiv</u>	<u>Mængde</u> <u>(ppm)</u>	<u>Ændring af voksudfæld-</u> <u>ningstemperatur</u>
5	C ₁₀ fumarat/vinylacetat-copolymer	300	-0,3 ⁰ C
	C ₁₂ fumarat/vinylacetat-copolymer	300	-0,3 ⁰ C
10	C ₁₄ fumarat/vinylacetat-copolymer	300	+1,2 ⁰ C
	C ₁₆ fumarat/vinylacetat-copolymer	300	-5,0 ⁰ C
	C ₁₈ fumarat/vinylacetat-copolymer	300	-3,3 ⁰ C
15	C ₂₀ fumarat/vinylacetat-copolymer	300	-1,8 ⁰ C

I alle tilfælde påvises der således et maksimum for
 20 uklarhedspunktsænkningens virkning omkring C₁₆ alkylgruppen i
 fumaratesteren.

25

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Anvendelse af en polymer eller copolymer, der indeholder mindst 25 vægt% n-alkylgrupper, som i gennemsnit indeholder fra 14 til 18 carbonatomer, hvorhos ikke mere end 10% (vægt/vægt) af disse alkylgrupper indeholder færre end 14 carbonatomer, og ikke mere end 10% (vægt/vægt) af alkylgrupperne indeholder mere end 18 carbonatomer, som et additiv til forbedring af lavtemperateregenskaberne af destillatbrændstoffer, der
- (a) koger i området 120-500°C og har et slutkogepunkt i området 370-410°C, eller
- (b) koger i området 120-500°C og har et slutkogepunkt på mere end 400°C og et uklarhedspunkt på over 10°C.
2. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polymeren er en copolymer af vinylacetat og et di-n-alkylfumarat.
3. Anvendelse ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et co-additiv bestående af en copolymer af umættede monomerer omfattende ethylen og en eller flere mono- og/eller -diestere, hvor antallet af carbonatomer i alkylgrupperne er på fra 1 til 8.
4. Anvendelse ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at co-additivet er en copolymer af ethylen og en vinylester af en C₁-C₄ carboxylsyre.
5. Anvendelse ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at anvendelsen sker sammen med en polær nitrogenholdig forbindelse.
6. Jordoliedestillat, der (a) koger i området 120-500°C og har et slutkogepunkt i området 370-410°C, eller (b) koger i området 120-500°C og har et slutkogepunkt på mere end 400°C og et uklarhedspunkt på over 10°C., k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder fra 0,001 til 2 vægt% af en polymer eller copolymer, der indeholder mindst 25 vægt% n-alkylgrupper, som i gennemsnit

indholder fra 14 til 18 carbonatomer, hvorhos ikke mere end 10% (vægt/vægt) af disse alkylgrupper indeholder færre end 14 carbonatomer, og ikke mere end 10% (vægt/vægt) af alkylgrupperne indeholder mere end 18 carbonatomer.

5

7. Jordoliedestillat ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at copolymeren er af vinylacetat og et di-n-alkylfumarat.

10

8. Jordoliedestillat ifølge krav 6 eller 7, k e n d e t e g n e t ved, at det også indeholder et co-additiv bestående af en copolymer af umættede monomerer omfattende ethylen og en eller flere mono- og/eller diestere, hvor antallet af carbonatomer i alkylgrupperne er på fra 1 til 8.

15

9. Jordoliedestillat ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at co-additivet er en copolymer af ethylen og en vinylester af en C_1 - C_4 carboxylsyre.

20

10. Jordoliedestillat ifølge et hvilket som helst af kravene 6-9, k e n d e t e g n e t ved, at det også indeholder en polær nitrogenholdig forbindelse.

25

30

35