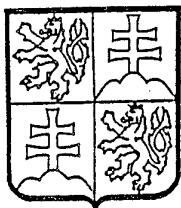


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚRAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

276 968

(21) Číslo přihlášky : 6144-82
(22) Přihlášeno : 30.03.82
(30) Prioritní data : 20.11.81 - GB -
81/8135071

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 10 L 1/18

C 10 L 1/22

(40) Zveřejněno : 16.07.91
(47) Uděleno : 30.09.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18.11.92

(73) Majitel patentu : Exxon Research and Engineering Company,
Florham Park, New Jersey, US

(72) Původce vynálezu : Tack Robert Dryden, Abingdon, GB;
Brazier John Richardson Tindall, Oxford, GB;
Lewtas Kenneth, Wantage, GB

(54) Název vynálezu : Přísadový koncentrát do palivového oleje

(57) Anotace :

Přísadový koncentrát do palivového oleje procházejícího z destilace ropy je tvořen olejovým roztokem obsahujícím hmotnostně 3 až 75 % esteru, a/nebo etheru, a/nebo ester/etheru obecného vzorce $R-O-(A)-O-R^1$, kde RaR^1 představují stejné nebo různé skupiny zvolené ze souboru zahrnujícího n-alkyl, n-alkyl-C(O)-, n-alkyl-OC(O)-(CH₂)_n- a n-alkyl-OC(O)-(CH₂)_n-CO-, v nichž alkýlové zbytky jsou lineární, nasycené a obsahují 10 až 30 atomů uhlíku, přičemž jeden ze symbolů RaR^1 představuje také vodík a A představuje zbytek polyoxyalkylenglykolu o molekulové hmotnosti 100 až 5 000, v němž alkýlenové skupiny obsahují 1 až 4 atomy uhlíku.

Vynález se týká přísadového koncentráту pro zlepšení charakteristik tečení palivových olejů pocházejících z destilace ropy (destilátových palivových olejů) potrubím za chladného počasí.

Přísady pro úpravu destilátových palivových olejů ke zlepšení charakteristik tečení paliv zakalených parafinovým voskem (dále jen voskem) potrubím a filtry za chladného počasí jsou známy, jak je zřejmé z následujících patentových spisů. (Výrazy parafin, parafinový vosk a vosk se pro účely tohoto popisu považují za synonymní).

Například patentové spisy Velké Británie číslo 900 202 a 1 263 152 se týkají použití nízkomolekulárních kopolymerů ethylenu a nenasycených esterů, zvláště vinylacetátu, zatímco patentový spis Velké Británie číslo 1 374 051 se týká použití přísadového systému, který jak zvyšuje teplotu, při které začíná krystalizace vosku, tak omezuje velikost vznikajících krystalů vosku. Použití nízkomolekulárních kopolymerů ethylenu a jiných olefinů ke snížení teploty tečení destilátových paliv je popsáno v patentovém spise Velké Británie číslo 848 777, 993 744 a 1 068 000 a v americkém patentovém spise číslo 3 679 380. Různé jiné speciální typy polymerů jsou doporučovány jakožto přísady do destilátových palivových olejů v amerických patentových spisech číslo 3 374 073, 3 499 741, 3 507 636, 3 608 231 a 3 681 302.

Je také známo, že k dalšímu zlepšení charakteristik tečení a teploty tečení destilátových paliv se může použít směsi přísad. Například podle amerického patentového spisu číslo 3 661 541 se používá směsi přísady na bázi kopolymeru ethylenu s nenasyceného esteru a nízkomolekulárního kopolymeru ethylenu a propylenu podle britského patentového spisu číslo 993 744.

Americký patentový spis číslo 3 658 493 popisuje různé dusíkaté soli a amidy kyselin, jako například monokarboxylových a dikarboxylových kyselin, fenoly a sulfonové kyseliny ve směsi s přísadou na bázi ethylenových homopolymerů nebo kopolymerů ke snižování teploty tečení středních destilátových olejů. Americký patentový spis číslo 3 982 909 uvádí, že dusíkaté sloučeniny, jako jsou amidy, diamidy a amoniové soli monoamidů nebo monoesterů dikarboxylových kyselin samotné nebo ve směsi s mikrokrytalickými ropnými vosky a/nebo přísadami snižujícími teplotu tečení olejů, zvláště s polyethylenovou kostrou, jsou modifikátory voskových krystalů a zlepšují takové vlastnosti palivových olejů na bázi středního destilátu, včetně motorové nafty, za chodu.

Americké patentové spisy číslo 3 444 082 a 3 946 093 popisují použití různých amidů a minových solí anhydridu alkenyljantarové kyseliny ve směsi s přísadami na bázi ethylenového kopolymeru snižujícími teplotu tečení destilátových paliv.

Americký patentový spis číslo 3 762 888 popisuje přísadu ke zlepšení tečení středních destilátových paliv obsahující jako první složku polymer, jako je například ethylenový kopolymer a jako druhou složku různé organické sloučeniny charakterizované tím, že obsahují polymethylenový segment s přímým řetězcem zvolený ze skupiny zahrnující mastné estery polyolů, alkoxylované polyethery, alkoholestery a podobné látky.

S ohledem na tento vynález je nejdůležitější skutečnost, že shora uvedený americký patentový spis číslo 3 762 888 uvádí, že druhá složka při použití v nepřítomnosti první polymerní složky obecně vůbec nezlepšuje nebo jen nepatrně zlepšuje charakteristiky tečení olejů.

Vynález je založen na poznatku, že určitá skupina polyoxalkylenesterů, etherů, ether/esterů a jejich směsí je sama o sobě účinná ke zlepšení takových charakteristik destilátových olejů a je zvláště účinná a může se jí použít jakožto jediné přísady pro destilátová paliva s úzkým rozmezím teplot varu /jak bude dále rozvedeno/, která obvykle jsou necitlivá k běžným přísadám ke zlepšení charakteristik tečení. Používání takových destilátů s úzkým rozmezím teplot varu vzrůstá, poněvadž se zvyšují požadavky na rafinerie, aby vyráběly více destilátů petrolejového typu. Odpovídající zvýšení počáteční teploty varu středního destilátu si vynucuje snížení konečné teploty varu destilátu, aby se dosáhlo předepsané teploty zákalu oleje. Tyto destiláty s úzkým rozmezím teploty varu mají poměrně vysokou počáteční teplotu varu a poměrně nízkou konečnou teplotu varu.

Přestože přísady známé z dosavadního stavu techniky obvykle účinně omezují u destilátových palivových olejů o teplotě varu 120 až 500 °C, zvláště o teplotě varu 160 až 400 °C růst oddělovacích se krystalů vosku, je zapotřebí dalšího zlepšení. Zjistilo se však, že je obtížné zlepšovat charakteristiky tečení a filtrovatelnost destilátových olejů s úzkým rozmezím teplot varu. Nyní se zjistilo, že určité polyalkylenestery, ethery, ester/ethery nebo jejich směsi jsou zvláště vhodné pro zlepšení takových vlastností destilátových paliv s úzkým rozmezím teplot varu. Výrazem "úzké rozmezí teplot varu" se míní rozmezí teploty varu destilátových paliv 200 °C ± 50 °C až 340 °C ± 20 °C. Paliva, která mají teploty varu mimo toto rozmezí, se zde označují jakožto destiláty se širokým rozmezím teplot varu.

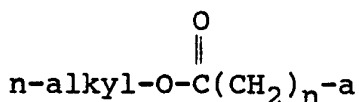
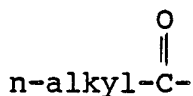
Předmětem vynálezu je přísadový koncentrát do palivového oleje pocházejícího z destilace ropy, vyznačující se tím, že je tvořen olejovým roztokem obsahujícím hmotnostně 3 až 75 % esterů, a/nebo etheru, a/nebo ester/etheru obecného vzorce I

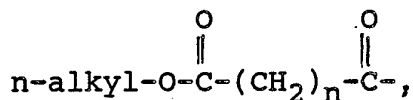


kde

R a R¹ představují stejné nebo různé skupiny zvolené ze souboru zahrnujícího

n-alkyl





v nichž alkylové zbytky jsou lineární, nasycené a obsahují 10 až 30 atomů uhlíku, přičemž jeden ze symbolů RaR^1 představuje také vodík a

- A představuje zbytek polyoxyalkylenglykolu o molekulové hmotnosti 100 až 5 000, v němž alkylenové skupiny obsahují 1 až 4 atomy uhlíku.

Jako například polyoxyalkylenglykolového zbytku A je možno uvést polyoxymethylenový, polyoxyethylenový nebo polyoxytrimethylenový zbytek, který je v podstatě lineární. Určitý stupeň větvení nižším alkylovým postranním řetězcem /jako v polyoxypropylenglykolu je sice přípustný, avšak pro dosažení výsledku podle vynálezu má být glykol v podstatě lineární.

Vhodnými polyoxyalkylenglykoly jsou obecně v podstatě lineární polyethylenglykoly /PEG/ a polypropylenglykoly /PPG/ o molekulové hmotnosti 100 až 5 000, s výhodou přibližně 200 až 2 000, přičemž obor 200 až 2 000 je obzvláště vhodný pro zlepšování charakteristik tečení destilátů s úzkým oborem teplot varu.

Estery jsou výhodnými přísadami podle vynálezu a mastné kyseliny s 10 až 30 atomy uhlíku jsou vhodné pro reakci s glykoly pro přípravu esterových přísad podle vynálezu. Pokud se však má přísady používat pro destiláty s úzkým rozmezím teploty varu, dává se přednost mastným kyselinám s 18 až 24 atomy uhlíku, zvláště behenové kyselině nebo směsi stearové a behenové kyseliny. Estery se také mohou připravovat esterifikací polyethoxylovaných mastných kyselin nebo polyethoxylovaných alkoholů.

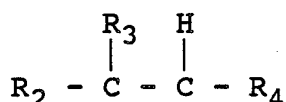
Jako přísady jsou vhodné polyoxylakylendiester, diethery, ether/estery a jejich směsi, přičemž diesterům se dává přednost při použití v destilátech s úzkým rozmezím teplot varu. Menší množství monoetherů nebo monoesterů může být sice rovněž obsaženo a při výrobě tyto látky často vznikají, pro užitkové vlastnosti přísady je však důležité, aby bylo přítomno převažující množství dialkylsloučeniny. Zvláště se dává přednost diesterům kyseliny stearové nebo behenové s polyethylenglykolem, polypropylenglykolem nebo směsí polyethylen/polypropylenglykolu.

Polyoxylkylen esterů a/nebo etherů a/nebo ether/esterů se může používat jakožto jediné přísady nebo spolu s jinými přísadami. V případě destilátů s úzkým rozmezím teplot varu, které obvykle nemají žádnou odezvu na běžné přísady, jsou polyoxyalkylenestery, ethery nebo ester/ethery podle vynálezu často účinné jakožto jediné přísady. V případě destilátových paliv s širokým rozmezím teplot varu se esterů, etherů nebo ester/etherů podle vynálezu používá jakožto přísad s výhodou ve směsi s jinými přísadami ke zlepšení charakteristik tečení.

Pro destilátová paliva s širokým oborem teplot varu jsou dalšími přísadami s výhodou halogenované polymery ethylenu,

zvláště chlorovaný polyethylen a především kopolymery ethylenu s jinými nenasycenými monomery. Obecně jsou těmito jinými obvyklými přísadami ethylenové kopolymery typicky označovány jako modifikátory krystalů, s číselnou střední molekulovou hmotností 500 až 10 000, zjištěnou osmometrií na základě tlaku par, které obsahují 3 až 40, s výhodou 4 až 20 molů ethylenu na mol druhého ethylenicky nenasyceného monomeru. Obzvláště výhodnou přísadou ke zlepšování charakteristik tečení je ethylen/vinylacetátový kopolymer. Výhodné jsou směsi hmotnostně 90 až 10, zvláště 50 až 10 a především 20 až 40 % polyoxyalkylenesteru nebo etheru podle vynálezu a hmotnostně 10 až 90, s výhodou 50 až 90 a především 80 až 60 % kopolymeru ethylenu a nenasyceného esteru. Kopolymery ethylenu a vinylacetátu, zvláště obsahující hmotnostně 10 až 40 % a především obsahující hmotnostně 25 až 35 % vinylacetátu a mající číselnou střední molekulovou hmotnost zjištěnou na základě osmometrického stanovení přibližně 1 000 až 6 000 s výhodou 1 500 až 4 500 jsou zvláště výhodnými doplňkovými přísadami. Výhodným glykolesterem pro použití v takových směsích je dibehenát polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 200 až 1 500 zvláště 800 až 1 500.

Nenasycené monomery, které se mohou kopolymerovat s ethylenem, zahrnují nenasycené monoestery a diestery obecného vzorce



kde znamená

R_3 atom vodíku nebo methylovou skupinu,

R_2 skupinu obecného vzorce $-OOCR_5$

kde znamená

R_5 atom vodíku nebo alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem s 1 až 17 atomy uhlíku a především s 1 až 8 atomy uhlíku

R_4 atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce $-COOR_5$, kde R_5 má shora uvedený význam.

Monomery shora uvedeného obecného vzorce, ve kterém R_3 a R_4 znamená atom vodíku a R_2 znamená skupinu obecného vzorce



zahrnují estery vinylalkoholu s monokarboxylovou kyselinou s 1 až 29 atomy uhlíku, zvláště s 1 až 18 atomy uhlíku a zvláště monokarboxylovou kyselinou s 2 až 5 atomy uhlíku. Jakožto příklady takových esterů se uvádějí vinylacetát, vinylisobutyrylát, vinyl-laurát, vinylmyristát a vinylpalmitát; výhodným vinylesterem je vinylacetát.

V případě, kdy R_2 znamená skupinu obecného vzorce



a R_3 znamená atom vodíku, přicházejí v úvahu estery zahrnující methylakrylát, isobutylakrylát, methylmetakrylát, laurylakrylát, estery metakrylové kyseliny s C_{13} oxoalkoholy a podobné sloučeniny.

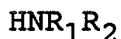
Jakožto příklady monomerů, kde R_3 znamená atom vodíku a R_2 a R_4 znamenají skupiny obecného vzorce



se uvádějí monoestery a diestery nenasycených dikarboxylových kyselin, jakou jsou C_{13} oxofumarát, di- C_{13} oxofumarát, diisopropylmaleát, dilaurylfumarát a ethylmethyلفumarát.

Polyoxyalkylenesterů, etherů nebo ester/etherů podle vynálezu se může používat v destilátových palivech spolu s polárními sloučeninami buď iontovými nebo neiontovými, které jsou schopny působit v palivech jakožto inhibitory růstu krystalů. Sloučeniny, obsahující polární atom dusíku, jsou obzvláště účinné při použití ve směsi s glykolestery, ethery nebo ester/ethery podle vynálezu a jsou to zpravidla soli aminů s 30 až 300 atomy uhlíku, s výhodou s 50 až 150 atomy uhlíku a/nebo amidy, připravované reakcí alespoň jednoho molárního dílu aminů s molárně ekvivalentním podílem organické kyseliny s 1 až 4 karboxy skupinami nebo jejího anhydridu; může se též použít esteramidů. Tyto sloučeniny dusíku jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 211 534. Vhodnými aminy jsou zpravidla primární, sekundární, terciární nebo kvarterní aminy s dlouhým řetězcem s 12 až 40 atomy uhlíku nebo jejich směsi, může se však použít také aminů s kratším řetězcem za předpokladu, že vzniklá sloučenina dusíku je rozpustná v oleji, a proto obsahuje zpravidla přibližně celkem 30 až 300 atomů uhlíku. Dusíkatá sloučenina má mít také alespoň jeden alkylový segment s 8 až 40 atomy uhlíku s přímým řetězcem.

Jakožto vhodné aminy se uvádějí primární, sekundární, terciární nebo kvarterní aminy, zvláště však sekundární aminy. Pouze terciární a kvarterní aminy mohou vytvářet soli. Jakožto příklady aminů se uvádějí tetradecylamin, kokoamin, amin na bázi hydrogenovaných mastných kyselin z loje a podobné aminy. Jakožto příklady sekundárních aminů se uvádějí dioktadecylamin, methylbehenylamin a podobné aminy. Vhodné jsou také směsi aminů a mnohé aminy odvozené od přírodních látek jsou směsi. Výhodným aminem je sekundární amin na bázi hydrogenovaných mastných kyselin loje obecného vzorce



kde R_1 a R_2 znamenají alkylové skupiny odvozené od mastných kyselin hydrogenovaného loje složeného přibližně ze 4 % C_{14} , 31 % C_{16} , 59 % C_{18} mastných kyselin.

Jakožto příklady vhodných karboxylových kyselin pro přípravu takových dusíkatých sloučenin a jejich anhydridů se uvádějí cyklohexandikarboxylová kyselina, cyklohexendikarboxylová kyselina, cyklopentandikarboxylová kyselina, di- α -naftyloctová kyselina, naftalendikarboxylová kyselina a podobné kyseliny. Obecně mají mít tyto kyseliny 5 až 13 atomů uhlíku v cyklickém podílu. Výhodnými kyselinami podle vynálezu jsou benzendikarboxylové kyseliny, jako jsou například kyselina ftalová, kyselina tereftalová a kyselina orto-ftalová. Obzvláště výhodnými jsou kyselina orto-ftalová nebo její anhydrid.

Je výhodné, aby ze sloučeniny obsahující dusík vycházel alespoň jeden alkylových segment s přímým řetězcem obsahující 8 až 40 a s výhodou 14 až 24 atomů uhlíku. V molekule má být také obsažena alespoň jedna skupina amoniové soli, aminové soli nebo aminová vazba. Obzvláště výhodnou aminovou sloučeninou je amidaminová sůl vytvořená reakcí 1 molárního podílu ftalanhydridu s dvěma molárními podíly diaminu odvozeného od hydrogenovaných mastných kyselin loje. Jinou výhodnou sloučeninou je diamid vytvořený dehydratací této amidaminové soli.

V destilátových palivech s širokým rozmezím teplot varu jsou obzvláště účinné směsi obsahující hmotnostně 10 až 90 %, s výhodou hmotnostně 50 až 80 % a především hmotnostně 60 až 80 % shora uvedené sloučeniny dusíku a přibližně hmotnostně 90 až 10 %, s výhodou hmotnostně 50 až 20 % a především hmotnostně 20 až 40 % polyoxyalkylenesteru, etheru, ether/esteru nebo jejich směsí.

Vynález se také týká palivového oleje obsahujícího přísadu pro snížení teploty tečení mazacího oleje. To je obzvláště užitečné při zlepšování charakteristik tečení destilátových paliv majících vyšší koncové teploty varu, zvláště destilátových olejů s koncovou teplotou varu nad 385 °C. Jakožto výhodné přísady pro snížení teploty tečení mazacích olejů se uvádějí alkyларomatické sloučeniny, připravované například Friedel-Craftsovou kondenzací halogenovaného vosku, s výhodou vosku s přímým řetězcem, s aromatickým uhlovodíkem, jako například s naftalanem. Typickými vhodnými halogenovanými vosky jsou vosky obsahující 15 až 60, například 16 až 50 atomů uhlíku a hmotnostně 5 až 25 %, s výhodou 10 až 18 % halogenových atomů, s výhodou chloru.

Jakožto jiné přísady ke snížení teploty tečení mazacího oleje se uvádějí dobře známé v oleji rozpustné estery a/nebo vyšší olefinové polymery, které mají číselnou střední molekulovou hmotnost přibližně 1 000 až 200 000 například 1 000 až 100 000 a s výhodou 1 000 až 50 000, zjištěnou například osmometricky na základě tlaku páry například přístrojem Mechrolab Vapor Pressure Osmometer, nebo gelovou permeační chromatografií. Tyto polymery zahrnují kopolymery s jinými nenasycenými monomery, například s olefiny jinými než ethylen. Typické polymery jsou popsány v britské zveřejněné přihlášce vynálezu číslo 2 023 645 A.

Relativní podíly polyoxyalkylenesterů, a/nebo etherů, a/nebo ester/etherů, přísad pro snižování teploty tečení mazacích olejů a jiných přísad, kterých se používá, závisí také na povaze paliva. Dává se však přednost použití hmotnostně 0 až 50 %, s výhodou hmotnostně 5 až 30 % přísady ke snížení teploty tečení mazacího oleje, vztaženo na celkové množství přísad v destilátovém palivu, přičemž palivo může také obsahovat hmotnostně 0 až 90 % jiných přísad zde popsaných typů.

Vynález tedy zahrnuje destilátové palivo oleje o teplotě varu v rozmezí 120 až 500 °C včetně destilátů s úzkým rozmezím teplot varu 200 °C ± 50 °C až 340 °C ± 20 °C se zlepšenými tokovými vlastnostmi za nízkých teplot, které obsahují hmotnostně 0,0001 až 0,5 %, například 0,001 až 0,5 % přísad ke zlepšení cha-

rakteristik tečení, zahrnujících hmotnostně 10 až 100 % polyoxyalkylenové látky, kterou je ester, ether/ester nebo jejich směs obsahující alespoň dvě lineární nasycené alkylové skupiny s 10 až 30 atomy uhlíku a zbytek polyoxyalkylenglykolu o molekulové hmotnosti 100 až 5 000, například 200 až 5 000, přičemž alkylenový podíl v tomto polyoxyalkylenu obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku

hmotnostně 0 až 90 % například 50 až 90 % kopolymeru ethylenu s jiným nenasyceným monomerem, například vinylacetátem,

hmotnostně 0 až 90 % například 50 až 90 % v oleji rozpustné polární dusíkaté sloučeniny s 30 až 300 atomy uhlíku, kterou je sůl aminu a/nebo amid a/nebo ester/amid karboxylové kyseliny s 1 až 4 karboxy skupinami nebo jejího anhydridu

hmotnostně 0 až 50 % například 5 až 30 % přísady pro snižování teploty tečení mazacího oleje.

Přísadou ke zlepšení charakteristik tečení může být samotná polyoxyalkylenová sloučenina nebo jakákoliv kombinace polyoxyalkylenové látky s jednou nebo s několika shora popsány složkami. Rovněž mohou být obsaženy jiné přísady.

Vynález je blíže objasněn následujícími praktickými příklady, které však jeho rozsah nijak neomezuji.

Při zkouškách popsanych v příkladech se používá paliva s těmito vlastnostmi (viz tabulka I):

Tabulka I

Palivový olej

Teplota zákalu, °C

Teplota ucpávání studeného filtru neupraveným palivovým olejem

Teplota objevení vosku, °C

Obsah aromatických látek /% hmotnostní/

Obsah vosku /% hmotnostní/ 5 °C pod teplotou objevení vosku

Destilace podle ASTM D86

počáteční teplota varu, °C

koncová teplota varu, °C

+ zjištěn fluorescenční indikátorovou analýzou

A	B	C	D	E	F	G	H	I
-9	-9	-4	-2	1	-4	0	-	-
-12	-12	-6	-5	-3	-5	-4	-	-
-10	-10	-7	-5	-2,5	-5,5	-4	-0,5	-1,5
18	31	40	28	30	31	23	38	29
2,2	1,5	2,2	4,0	0,9	1,0	1,6	0,9	0,9
220	180	221	202	182	180	156	161	167
341	332	348	343	385	368	355	381	387

Palivy jsou typické evropské palivové oleje a nafty. Paliva A, B, C a D jsou příklady palivových destilátových olejů s úzkým oborem teploty varu, zatímco paliva E, F, G, H a I jsou příklady destilátových palivových olejů s širokým oborem teploty varu a palivo G je podle své teploty varu mezi skupinou paliv s úzkým oborem teploty varu a paliv se širokým oborem teploty varu. Přitom se palivem s úzkým oborem teploty varu míní palivové oleje o teplotě varu 200 ± 50 až 340 ± 20 °C.

Při jednom způsobu se měří odezva palivového oleje na přísadu stanovením teploty ucpávání studeného filtru; měření se provádí způsobem podrobně popsáním v publikaci "Journal of the Institute of Petroleum" svazek 52, číslo 510, červen 1966, strana 173 až 185. Tato zkouška je určena pro srovnání se studeným tečením středního destilátového palivového oleje v automobilových dieslových motorech.

Vzorek 40 ml zkoušeného palivového oleje se ochlazuje v lázni, která se udržuje na teplotě přibližně -34 °C za nelineárního ochlazování rychlostí přibližně 1 °C/min. Periodicky /při každém jednostupňovém poklesu teploty od alespoň 2 °C nad teplotou zákalu oleje/ se ochlazený palivový olej zkouší se zřetelem na svoji schopnost protéci jemným sítem za předepsanou dobu za použití zkušebního zařízení, kterým je pipeta, na jejímž spodním konci je připojena obrácená nálevka, která je vsunuta pod povrch oleje, který se zkouší. Přes ústí nálevky je napnuto síto o průměru otvorů přibližně 45 mikrometrů a o vlastním průměru 12 mm. Periodické zkoušky se začínají při použití vakua na horním konci pipe-ty, čímž se olej tlačí sítem do pipety až ke značce udávající 20 ml oleje. Po každém úspěšném průchodu se olej bezprostředně vrátí do zkušebního vzorku. Zkouška se opakuje při každém poklesnutí teploty o jeden °C tak dlouho, až olej již nemůže naplnit pipetu v průběhu 60 sekund. Tato teplota se označuje jako teplota ucpávání studeného filtru. Rozdíl mezi teplotou ucpávání studeného filtru paliva prostého přísady a téhož paliva obsahujícího přísadu, se udává jako snížení teploty ucpávání studeného filtru způsobený zkoušenou přísadou. Účinnější přísada, zlepšující charakteristiky tečení, má větší hodnotu snížení teploty ucpávání studeného filtru při stejné koncentraci přísady.

Jiné stanovení účinnosti přísady ke zlepšení charakteristik tečení se provádí zkouškou použitelnosti destilátového palivového oleje; je to zkouška pomalého ochlazování určená k tomu, aby napodobila čerpání skladovaného topného oleje. Charakteristiky tečení za studena popsaných paliv obsahujících přísady se stanoví zkouškou použitelnosti destilátového palivového oleje takto: 300 ml palivového oleje se ochlazuje lineárně o 1 °C za hodinu na zkušební teplotu a teplota se pak udržuje na konstantní hodnotě. Po dvou hodinách při zkušební teplotě se odsaje přibližně 20 ml povrchové vrstvy, aby nebyla zkouška ovlivněna abnormálně velkými krystaly vosku, které mají sklon ke tvoření v průběhu ochlazování na rozhraní oleje a vzduchu. Vosk, usazený v baňce, se disperguje mírným mícháním a vloží se filtrační sestava pro zkoušku teploty ucpávání studeného filtru. Otevře se kohout k použití vakua 66,66 kPa a uzavře se, když filtrem projde 200 ml paliva do nádo-

by se stupnicí. "Vyhovění" znamená, že 200 ml palivového oleje projde v průběhu 10 sekund daným sítím, "nevyhovění" znamená, že rychlost průchodu filtrem je příliš malá, jelikož dochází k ucpávání filtru.

Pro zkoušku teploty ucpávání studeného filtru se používá souboru sítí o průměru ok 833 mikrometrů, 495 mikrometrů, 420 mikrometrů, 246 mikrometrů, 175 mikrometrů, 147 mikrometrů, 124 mikrometrů, 104 mikrometrů, 74 mikrometrů, 61 mikrometrů a 43 mikrometrů ke stanovení nejjemnějšího síta, kterým olej prochází. Čím menší jsou oka sítí, kterým olej prochází, tím menší jsou částice voskových krystalů v palivu a tím větší je účinnost přísady ke zlepšování charakteristik tečení. Výsledky zkoušek závisí vždy na použitém palivovém oleji.

V příkladech se přísady A1 ke zlepšení charakteristik tečení destilátových palivových olejů používá jakožto koncentráty v aromatickém ředidle, který obsahuje hmotnostně 50 % směsi dvou ethylenvinylacetátových kopolymerů s odlišnou solubilitou v oleji, takže jeden má funkci primárně jako brzdič růstu krystalů vosku a druhý má funkci nukleátoru, jak je popsáno v britském patentovém spise číslo 1 374 051 a v jemu odpovídajícím americkém patentovém spise číslo 3 961 916. Tyto dva polymery jsou zvláště ve hmotnostním poměru 75 % brzdiče růstu krystalů vosku a 25 % nukleátoru. Brzdičem růstu krystalů je ethylen a přibližně hmotnostně 38 % vinylacetátu a brzdič růstu má číselnou střední molekulovou hmotnost přibližně 1 800. Je označován ve shora uvedeném britském patentovém spise číslo 1 374 051 jakožto kopolymer B v příkladu 1 /sloupec 8, řádek 24 až 35/ a v odpovídajícím americkém patentovém spise číslo 3 961 916, sloupec 8, řádek 32. Nukleátor sestává z ethylenu a přibližně hmotnostně 16 % vinylacetátu a má číselnou střední molekulovou hmotnost přibližně 3 000. Ve shora uvedeném britském patentovém spise je označován jako kopolymer H viz tabulku I, sloupec 7 až 8 / a v odpovídajícím americkém patentovém spise sloupec 8, řádek 45. Přísadou A2 ke zlepšení charakteristik tečení destilátového palivového oleje je složka brzdicí růst krystalů vosku A1 použitá jako taková.

Polyethylenglykol /PEG/ estery a polypropylenglykol /PPG/ estery se připravují smíšením jednoho molárního podílu glykolu s jedním nebo se dvěma molárními podíly karboxylových kyselin pro monoestery a diestery. Para-toluensulfonová kyselina se přidává ve hmotnostním množství 0,5 %, vztaženo na reagující složky jakožto katalyzátor. Směs se zahřívá na teplotu 150 °C za míchání a pomalý proud dusíku oddestilovává reakční vodu. Když je reakce ukončena podle infračerveného spektra, proud se vylíje ve stavu taveniny a nechá se ochladit, čímž se získá voskovitá pevná látka. Produkty se identifikují elementární analýzou, gelovou permeační chromatografií, zmýdelňováním a spektroskopickým způsobem. Polyethylenglykoly a polypropylenglykoly se zpravidla uvádějí spolu s molekulovou hmotností, například polyethylenglykol PEG 600 je polyethylenglykol se střední molekulovou hmotností 600. Tato nomenklatura se udržuje i pro estery, takže PEG 600 dibehe-nát je ester, který je reakčním produktem dvou molárních podílů behenové kyseliny a jedním molem polyethylenglykolu PEG 600, tedy o molekulové hmotnosti 600. Může se také používat směsí polyethylenglykolů o různé molekulové hmotnosti, například směsný PEG

/200/400/600/ distearát je distearátový ester hmotnostní směsí 1 : 1 : 1 PEG 200, 400 a 600, tedy polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 200, 400 a 600. Rovněž se může použít směsí karboxylových kyselin; například PEG di/stearát/behenát je produkt reakce jednoho molu PEG /polyethylenglykolu/ s jedním molem jak stearové tak behenové kyseliny. V obou typech směsí se může použít dvou, tří nebo několika různých polyethylenglykolů, polypropylen-glykolů nebo kopolymerů ethylenglykolu a propylenglykolu a karboxylových kyselin.

Jakožto příkladů polárních, monomerních, dusík obsahujících inhibitorů růstu se používá následujících sloučenin, označovaných jakožto "B1", "B2", "B3" a "B4":

- B1 je reakční produkt jednoho molu ftalanhydridu se dvěma moly dihydrogenovaného aminu na bázi mastných kyselin hydrogenovaného loje za vzniku polo-aminové soli / polo-amidu.
- B2 je diamid ftalové kyseliny připravený odstraněním jednoho molu vody z molu B1.
- B3 je sůl sekundárního aminu na bázi mastných kyselin hydrogenovaného loje a monooktadecylftalátu.
- B4 je diamid vzniklý reakcí dvou molů sekundárního aminu na bázi hydrogenovaných kyselin loje s jedním molem maleinanhidridu a dehydratací získaného produktu.

Četné přísady jsou sice dostupné ve formě olejových roztoků účinné látky, v následujících příkladech se však uvedené údaje vztahují ke skutečnému množství přísady.

Příklad 1

Vlastnosti destilátových palivových olejů s úzkým rozmezím teploty varu, s nimiž se normálně obtížně pracuje, obsahujících polyoxyalkylenestery podle vynálezu, se srovnávají s vlastnostmi stejných olejů, které však obsahují ethylen-vinylacetátovou kopolymerní přísadu. Srovnávání se provádí za použití zkoušky ucpávání studeného filtru. Dosáhne se těchto výsledků:

Přísada ke zlepšení charakteristik tečení	Účinná složka ppm	Snížení teploty ucpávání studeného filtru +/- Palivo podle tabulky I			
		A	B	C	D
A1	100	-1	0	-	0
A1	500	-1	-1	-	0
A2	100	-1	0	0	-1
A2	500	-1	2	1	0
PEG 600 di-behenát	100	3	3	4	4
Směsný PEG /200/400/600/ di/stearát/behanát	100	4	4	5	2
Tween 65	500	1	1	-	0

/+/-/ Negativní hodnota znamená zvýšení teploty ucpávání studeného filtru

Tween 65 je polyethoxylovaný sorbitanstearat /nelineární/

Výsledky ukazují, že ve zkoušených palivových olejích se značného snížení teploty ucpávání studeného filtru může dosáhnout pouhým přidáním 100 ppm polyethylenglykolesteru, zatímco 500 ppm ethylenvinylacetátu je bez účinku.

Příklad 2

Vlastnosti paliv, použitých podle příkladu 1, obsahujících určité polyglykolestery podle vynálezu, se porovnávají použitím zkoušky použitelnosti destilátového palivového oleje, popsané na str. 17, při teplotě 5 a 7 °C pod teplotou objevení vosku /jak je uvedeno v tabulce I/ s určitými obchodně dostupnými přísadami ke zlepšení charakteristik tečení. Získány tyto výsledky:

	P a l i v o						
	A		B		C		D
ppm přísady ke zlepšení charakteristik tečení	100	500	100	500	100	500	500
Přísada	průměr otvorů síta, kterými palivo ještě prochází v mikrometrech						
žádná	495		u c p á v á		833		
A2	495	246	833	420	-	420	420
Keroflux H	495	246	833 ⁺	420	-	-	-
A1	833	246	420	833	-	-	246
Keroflux M	833 ⁺	495	833 ⁺	420	-	-	-
Tween 65	246	124	420	495	-	-	-
Polyethylenglykol /600/dibehenát	175	124	420	175	-	124	147
Směsný PEG /200/400/ 600/di/stearát/ behenát	104	74	246	74	147	104	147

⁺ znamená, že sítem s příslušnou velikostí otvorů palivo již neprochází

Keroflux H je ethylenvinylacetátový kopolymer

Keroflux M je ethylen-2-ethylhexylakrylátový kopolymer

Tween 65 je polyethoxylovaný sorbitantristearát /nelineární/

Výsledky dokládají přednost polyethylenglykolesterů jakožto přísad ke zlepšení charakteristik tečení ve srovnání s různými běžnými přísadami ke zlepšení charakteristik tečení na bázi běžných kopolymerů pro použitá paliva. Jsou také doloženy výhody polyethylenglykolesterů před nelineárním ethoxylovaným esterem Tween 65.

Příklad 3

Používá se zkoušky tečení /použitelnosti/ palivového oleje ke stanovení použitelnosti palivových olejů A podle tabulky I při teplotě -15 °C, obsahujících 100 ppm přísady na bázi různých po-

lyoxyethylendibehenátů, ve kterých mají polyoxyethylenové segmenty různou číselnou střední molekulovou hmotnost. Výsledky jsou následující:

Polyethylenglykol /molekulová hmotnost/	Průchod nejjemnějším sítím /mikrometry
žádná přísada	833
100	420
144	420
200	104
400	147
600	175
1000	495
1500	420
4000	420

Výsledky dokládají výhody polyethylenglykolů a molekulovou hmotností 200 až 600.

Příklad 4

Opakuje se způsob podle příkladu 3 za použití polyglykolesteru v množství 100 ppm a ve formě diesteru polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 600, který se esterifikuje dvěma moly karboxylové kyseliny různé délky. Výsledky jsou následující:

Polyethylenglykolester /počet atomů uhlíku/	Průchod nejjemnějším sítím průměr ok v mikrometrech
Laurát /12 atomů uhlíku/	833
Myristát /14 atomů uhlíku/	495
Palmitát /16 atomů uhlíku/	420
Stearát /18 atomů uhlíku/	420
Behenát /22 atomů uhlíku/	175
Stearát /behenát	147
Směsný PEG /200/400/600/ stearát/behenát	104

Směsný stearát/behenát se získá reakcí polyethylenglykolu se 2 moly ekvimolární směsi stearové a behenové kyseliny.

Příklad dokládá výhodu polyethylenglykolesterů karboxylových kyselin o vyšší molekulové hmotnosti a také skutečnost, že estery jednoho nebo směsných ethylenglykolů se směsemi karboxylových kyselin mohou být výhodné.

Příklad 5

Používá se zkoušky tečení pro srovnání zlepšení charakteristik tečení polyethylenglykolesterů, polypropylenglykolesterů a směsí polypropylenglykolesterů a polyethylenglykolesterů palivového oleje A podle tabulky I při teplotě -15°C .

Ester /molekulová hmotnost/	Ester ppm	Průchod nejjemnějším sítem průměr ok v mikrometrech
a/ Směsný PEG /200/400/600/ di/stearát/behenát/	100 500	104 74
b/ PPG /400/ di/stearát/behenát/	100 500	833 74
c/ PPG /1025/ di/stearát/behenát/	100 500	495 104
d/ PPG /2025/ di/stearát/behenát/	100 500	833 245
Esterová směs /hmotnostní poměr/	Směs ppm	Průchod nejjemnějším sítem průměr ok v mikrometrech
/a/ / /b/ = 1/4	500	61
/a/ / /c/ = 1/4	500	104
/a/ / /d/ = 1/4	500	104

Výsledky dokládají, že polypropylenglykoldistearát/behenáty jsou rovněž velmi účinnými přísadami ke zlepšování charakteristik tečení při vyšších koncentracích, nejsou však tak účinnými jako polyethylenglykolestery při nižších koncentracích. Účinnost polypropylenglykolesterů také dokládá závislost na molekulové hmotnosti polypropylenglykolu. Účinně se také může použít směsí polypropylenglykolesterů a polyethylenglykolesterů.

Příklad 6

Měří se snížení teploty ucpávání studeného filtru palivového oleje podle tabulky I, označeného jako palivových olej D obsahující polyethylenglykolestery při různé molekulové hmotnosti polyethylenglykolu a při použití různých karboxylových kyselin k esterifikaci.

Polyethylenglykolester	ppm účinné látky v palivovém oleji D	Snížení teploty ucpávání stude- ného filtru
PEG 600 dilaurát	100	0
PEG 600 dimyristát	100	0
PEG 600 dipalmitát	100	0
PEG 600 distearát	100	0
PEG 600 dibehenát	100	5
PEG 200 dibehenát	100	0
PEG 400 dibehenát	100	4
PEG 600 dibehenát	100	5
Polyethylenglykolester /PEG ester/	ppm účinné látky v palivovém oleji D	Snížení teploty ucpávání stude- ného filtru
PEG 1000 dibehenát	100	0
PEG 1500 dibehenát	100	0
Směsný PEG /200/400/600/ dibehenát	100	5
Směsný PEG /600/1000/ dibehenát	100	5

Výsledky dokládají, že PEG 400 a PEG 600 dibehenáty mají optimální molekulovou hmotnost a optimální karboxylovou kyselinu pro snížení teploty ucpávání studeného filtru v uvedeném palivu. Pro srovnání je snížení teploty ucpávání studeného filtru pro palivo D obsahující 100 ppm přísady a/ - 1.

Příklad 7

Účinnost směsných polyethylenglykolesterů s jinými přísadami pro destilátové palivové oleje s úzkým oborem teplot varu se stanoví zkouškou použitelnosti pro palivový olej B podle tabulky I při teplotě -15°C . Hmotnostní poměr je 4/1.

Přísada	Účinná látka ppm	Průchod nejjemnějším sítem průměr ok v mikrometrech
PEG 400 dibehenát	100	420
B1	500	246
B1/PEG 400 dibehenát v poměru 4/1	500	74
B1/Tween 65 v poměru 4/1	500	420
A2	500	420
A/směsný PEG di/stearát/- behenát v poměru 4/1	500	245

Výsledky dokládají výhody směsi PEG esteru s polárním monomerm B1 ve srovnání s použitím polárního monomeru B1 samotného i ve srovnání s použitím směsi B1 a Tweenu 65. Účinnost ethylenvinylacetátového kopolymeru A2 se rovněž zlepší použitím spolu s polyethylenglykolesterem.

Příklad 8

Účinnost polyethylenglykolesteru ve směsi s ethylenvinylacetátovým kopolymerem jakožto inhibitoru růstu krystalů vosku a jeho přísady ke snížení teploty varu palivového oleje E podle tabulky I je následující:

Ethylenvinyl- acetátový kopo- lymer /A2/ ppm	Typ	Polyethylenglykolester Účinná složka ppm	Snížení teploty ucpávání stude- ného filtru
100	-	0	0
200	-	0	2
80	PEG dibehenát	20	12
100	"	40	15
0	"	100	0
0	"	200	2
80	směsný PEG /600/ 1000/dibehenát	20	13
160	"	40	18
0	"	200	2
150	C ₂₈ až C ₃₀ směs- ný PEG ester ⁺	50	16

+ Připraven esterifikací jednoho molu směsného polyethylenglykolu /200/400/600/ se 2 moly nasycené karboxylové kyseliny odvozené od reakčního produktu alfa olefinů s 26 až 28 atomy uhlíku s acetanhydridem v přítomnosti di-terc.-butylperoxidu jakožto katalyzátoru.

Výsledky dokládají značnou účinnost takových směsí ve srovnání s jednotlivými složkami.

Příklad 9

Účinnost polyethylenglykolesterů ve směsi s polárními monomerními sloučeninami jakožto přísady ke snížení teploty ucpávání studeného filtru pro palivový olej F podle tabulky I je následující:

Přísada Druh	ppm	Polyethylenglykolester Druh	ppm	Snížení teploty ucpávání studeného filtru
A2 /pro srovnání	75	-	0	0
A2	75	PEG 600 dibehenát	25	10
A2	75	PEG 600 distearát	25	0
B1	75	-	0	0
B1	75	PEG 600 dibehenát	25	6
B2	75	-	0	4
B2	75	PEG 600 dibehenát	25	7
B3	75	-	0	2
B3	75	PEG 600 dibehenát	25	12

Výsledky dokládají, že je polyethylenglykoldibehenát /PEG dibehenát/ výhodnější než distearát při použití ve směsi s A2 a výhody použití složky, jako je PEG 600 dibehenát pro shora uvedený účel. Rovněž tedy polární monomerní sloučeniny mohou být účinné při snižování teploty ucpávání studeného filtru, jestliže se jich použije ve směsi s PEG 600 esterem.

Příklad 10

Zkouší se účinnost směsi polyethylenglykolesteru a A2 zkouškou stanovení použitelnosti palivových olejů při teplotě -12 °C.

Inhibitor růstu krystalů vosku ppm	Polyethylenglykolester Druh	ppm	Průchod nej- jemnějším sítem průměr ok mikrometry
Palivo E podle tabulky I			
A2 200	-	0	104
A2 170	PEG 600 dibehenát	30	61
A2 170	směsný PEG /400/600/1000/ distearát/di- behenát	30	61
Palivo G podle tabulky I			
A2 500	-	0	420
A2 400	směsný PEG /200/400/600/ distearát/di- behenát	100	104
B1 400	"	100	74

Výsledky dokládají větší účinnost směsí polyethylenglykol-esterů s ethylenvinylacetátovým kopolymerem nebo s inhibitory růstu krystalů na bázi polárních monomerních sloučenin ve srovnání s ekvivalentní koncentrací inhibitoru růstu krystalů vosku samotného.

Příklad 11

Uvádějí se výsledky zkoušek palivového oleje D podle tabulky I ze tří nádrží o obsahu 25 m³, které se provádějí vedle sebe. V průběhu třítýdenního skladování za podmínek přírodních nízkých teplot /za zahrnutí přirozeného cyklického střídání teplot/ se palivový olej při teplotě -13,5 °C čerpá z nádrže jako při prodeji palivového oleje a zaznamenává se nejjemnější síto, kterým palivo ještě prochází.

Přísada /při 0,1 % účinné látky/	Průchod nejjemnějším sítím průměr ok v mikrometrech
a/ A1	420
b/ Směsný PEG /200/400/600/ di/stearát/behenát/	246
c/ A2/směsný PEG ester jako podle bodu b/ poměr 3/1	175

Filtrační síta, zpravidla používaná při prodeji palivového oleje, mají průměr otvorů 246 mikrometrů a je tedy zřejmé, že zatímco palivový olej obsahující ethylenvinylacetátový kopolymer A1 má nedostatečné užitkové vlastnosti pro ucpávání filtru o průměru ok 246 mikrometrů, palivo obsahující polyethylenglykolester samotný a palivo obsahující směs ethylenvinylacetátového kopolymeru a ethylenglykolesteru vykazuje při čerpání dostatečné charakteristiky tečení.

Příklad 12

Tři sudy palivového oleje A podle tabulky I se ochlazují rychlostí 0,5 °C/h na teplotu -13 °C a po vyrovnání teploty se zkouší vždy vzorek 300 ml palivového oleje se zřetelem na charakteristiky tečení za studena. Sudy se pak pomalu ohřívají nad teplotu objevení vosku v palivovém oleji a pak se znovu ochlazují rychlostí 0,5 °C/h až na teplotu -13 °C. Palivový olej se pak ze sudů čerpá přes sadu filtračních sít ke stanovení nejjemnějšího síta, kterým studené, vosk obsahující palivo prochází.

Přísada	Účinná látko ppm	Průchod nejjemnějším sítím po prvním ochlazení po druhém ochlazení průměr ok v mikrometrech
A1	500	246 420
Směsný PEG /200/ 400/600/di/stea- rát/behenát/	500 100	124 124 175 175
Směsný PEG ester jak shora charak- terizován /PPG /1025/dibehenát	100/400	124 147

Výsledky potvrzují přednosti polyethylenglykolů a směsi polyethylenglykolesteru s polypropylenglykolesterem před ethylenvinylacetátových kopolymerem A1.

Příklad 13

Zkoušky použitelnosti palivového oleje při teplotě -10°C se použije k porovnání lineárních nasycených esterů s lineárními nenasyčenými estery například s esterem kyseliny olejové.

Palivový olej podle tabulky I	Prísada	ppm	Průchod nejjemnějším sítem průměr ok v mikrometrech
D	PEG /600/ dibehenát	500	147
D	PEG /600/ dioleát	500	833 /neprochází/
D	žádná		833 /neprochází

Příklad 14

Opakuje se zkouška použitelnosti palivového oleje v řadě tří destilátových palivových olejů s širokým oborem teplot varu a objasňuje se účinnost lineárních polyethylenglykolesterů, použitých samotných v takových palivových olejích.

Získané hodnoty se srovnávají s hodnotami získanými s ethylenvinylacetátovým kopolymerem A2 a s dioleátovým esterem k doložení významu lineárního nasyceného alkylesteru.

Palivový olej podle tabulky I	Prísada	ppm	Průchod nejjemnějším sítem průměr ok v mikrometrech
E	A2	200	74
E	PEG /600/ dibehenát	200	74
E	PEG /600/ dioleát	200	420
E	žádná	-	495
H	A2	300	147
H	PEG /600/ dibehenát	300	147
H	PEG /600/ dioleát	300	420
H	žádná	-	420
I	A2	250	124
I	PEG /600/ dibehenát	250	74
I	PEG /600/ dioleát	250	175
I	žádná	-	175

Příklad 15

Palivový olej s poměrně vysokou teplotou varu má tyto charakteristiky:

Teplota zákalu, °C	+ 4
Teplota objevení vosku, °C	- 0,7
Teplota ucpávání studeného filtru, °C /neupraveného/	- 5
Destilace podle ASTM D86	
Počáteční teplota varu, °C	185
Koncová teplota varu, °C	386

Po přidání přísady obsahující směs 1 hmotnostního dílu polyethylenglykol/600/dibehenátu /PEG/600/dibehenátu/ a 4 hmotnostních dílů přísady A2 se dosahuje těchto výsledků:

Množství přísady, ppm	Teplota ucpávání studeného filtru, °C
150	-14
200	-14
250	-14
300	-14
350	-16
450	-16
500	-16
550	- 7
650	- 7

Tento příklad dokládá, že hodnoty teplot ucpávání studeného filtru jsou skutečnými teplotami, při kterých palivový olej selhává při zkoušce ucpává studeného filtru.

Přidá se hmotnostně 10 %, vztaženo na celkovou hmotnost přísady, voskového naftalenu, připraveného Friedel Craftsovou kondenzací přibližně 100 hmotnostních dílů n-parafinového vosku o teplotě tání přibližně 50 až 55 °C, chlorovaného na přibližně hmotnostně 14,5 % chloru, vztaženo na hmotnost chlorovaného vosku a přibližně 12 dílů hmotnostních naftalenu /známého jako C/ a zkouší se teplota ucpávání studeného filtru palivovým olejem obsahujícím tuto směs:

Přísada	Teplota ucpávání studeného filtru, °C
550 ppm směsi + 55 ppm C	- 19
650 ppm směsi + 65 ppm C	- 20

Tyto hodnoty například dokládají, že se dosahuje dalšího zlepšení uvedeného palivového oleje včleněním přísady C.

Příklad 16

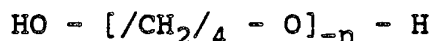
Použije se zkoušky pro stanovení použitelnosti palivového oleje pro palivo A při teplotě -15°C pro srovnání polyethylenglykol 600 distearátu a polyethylenglykol 600 diisostearátu při použití 200 ppm přísady. Dosaženo těchto výsledků:

Přísada	Účinná látka ppm	Průchod nejjemnějším sítem průměr ok v mikrometrech
PEG 600 distearát	200	420
PEG 600 diisostearát	200	833 /ucpává se/

Tím je tedy doložena přednost lineární alkylové skupiny.

Příklad 17

Připraví se polytetramethylenglykoly "Terakoly" obecného vzorce



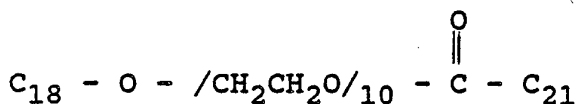
o molekulové hmotnosti 650, 1000 a 2000 a esterifikují se 2 moly behenové kyseliny. Tyto látky se pak zkoušely v palivu A zkouškou použitelnosti palivového oleje při teplotě -15°C s těmito výsledky:

Přísada	Účinná látka ppm	Průchod nejjemnějším sítlem průměr ok v mikrometrech
Teracol /650/dibehenát	200	833 /ucpává se/
Teracol /1000/dibehenát	200	495
Teracol /2000/dibehenát	200	420

Je zřejmé, že určité Terakolové deriváty jsou účinné, avšak ve srovnání s příkladem 3 vykazují menší účinnost než srovnatelné polyethylenglykolestery a polypropylenglykolestery.

Příklad 18

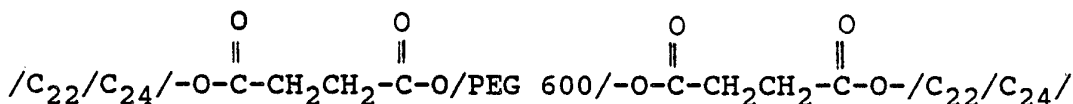
Lineární alkohol s 18 atomy uhlíku se ethoxyluje a vzniklý produkt se esterifikuje jedním molem behenové kyseliny, čímž se získá esterether vzorce



Při zkoušce použitelnosti palivového oleje a v koncentraci 200 ppm účinné látky tato přísada při teplotě -15°C umožňuje, že palivový olej A prochází sítlem o průměru otvorů 175 mikrometrů.

Příklad 19

Polyethylenglykol 600 se nechává reagovat se dvěma moly jantarové kyseliny a získaný produkt se nechává reagovat se dvěma moly směsného alkoholu s 22/24 atomy uhlíku a s přímým řetězcem, čímž se získá produkt vzorce



Tento produkt se zkouší v palivovém oleji J, který má teplotu zákalu $+4^\circ\text{C}$, teplotu objevení vosku 0°C , teplotu ucpávání studeného filtru -1°C , počáteční teplotu varu 195°C a koncovou teplotu varu 375°C . Při zkoušce použitelnosti při teplotě -6°C prochází palivový olej prostý přísady sítlem o průměru ok 420 mi-

krometrů, zatímco palivový olej obsahující 200 ppm přísady prochází sítím o průměru ok 175 mikrometrů.

Vnesení 200 ppm přísady do palivového oleje A vykazuje při zkoušce použitelnosti při teplotě -15°C průchod sítím o průměru ok 147 mikrometrů.

Příklad 20

Vliv polyethylenglykol /600/ dibehenátu se srovnává s vlivem polyethylenglykol /600/ dietukátu v palivovém oleji K, který má teplotu zákalu -2°C , teplotu objevení vosku -6°C , počáteční teplotu varu 200°C a koncovou teplotu varu 354°C . Neupravený palivový olej má teplotu ucpávání studeného filtru -7°C , která se nezmění přísadou polyethylenglykol /600/dierukátu, sníží se však o 4°C přísadou PEG /600/dibehenátu, což dokládá důležitost nasycenosti alkylové skupiny.

Příklad 21

Směs 4 dílů přísady ke zlepšení charakteristik tečení destilátového palivového oleje A2 a jednoho dílu různých polyethylenglykoldibehenátů se zkouší se zřetelem na teplotu ucpávání studeného filtru palivovým olejem F s těmito výsledky:

Přísada	Snížení teploty ucpávání studeného filtru	
	100 ppm přísady	200 ppm přísady

ethylenvinylacetát a polyethylen- glykolester v poměru 4 : 1	1	2
A2 PEG/200/dibehenát	1	2
A2 PEG/400/dibehenát	1	2
A2 PEG/600/dibehenát	13	16
A2 PEG/1000/dibehenát	14	17
A2 PEG/1500/dibehenát	14	17
A2 PEG/4000/dibehenát	3	3
A2 PEG/600/1000/1500/dibehenát	14	18
A2 samotná	1	2
PEG/600/dibehenát samotný	6	
+ P/EO/PO/8000dibehenát	0	0

+ P/EO/PO/8000 je poly/ethylenoxid/propylenoxid o molekulové hmotnosti 8000 a je kondenzován se 2 moly behenové kyseliny.

Příklad 22

Opakuje se způsob podle příkladu 21 za použití tetraokolových derivátů místo polyethylenglykoldibehenátů s těmito výsledky:

Přísada	Snížení teploty ucpávání studeného filtru, 100 ppm přísady	
Teracol 650 dibehenát 4 : 1	3	
+ A2 Teracol /650/ dibehenát	0	
+ Teracol /1000/ dibehenát	0	
+ A2 Teracol /1000/ dibehenát	3	
Teracol 2000 dibehenát	3	
+ A2 Teracol /2000/ dibehenát	0	

+ poměr ethylenvinylacetátu k terakoldibehenátu je 4 : 1

Z uvedených hodnot je zřejmé, že deriváty Teracolu jsou mnohem méně účinné než polyethylenglykolové deriváty.

Příklad 23

Zkoušejí se různé přísady při zkoušce použitelnosti palivového oleje při teplotě -10°C v palivovém oleji L, který má teplotu zákalu -4°C , teplotu objevení vosku -6°C , teplotu ucpávání studeného filtru -6°C , počáteční teplotu varu 216°C a koncovou teplotu varu 353°C . Výsledky jsou následující:

Přísada	Účinná látka	Zkouška použitelnosti průchod nejjemnějším sítím průměr ok v mikrometrech
	ppm	
Žádná	-	833 ucpává
PEG/600/dibehenát	100	104
PEG/600/monobehanát	100	420
Terakol/650/dibehenát	100	495
Terakol/1000/dibehenát	100	833
Terakol/2000/dibehenát	100	833
Poly/EO//PO 8000/dibehenát	500	833
/molekulová hmotnost 8000/	100	833

Příklad 24

Pokles teploty ucpávání studeného filtru palivovým olejem D obsahujícím různé přísady je následující:

Přísada	Účinná látka	Pokles teploty ucpávání studeného filtru $^{\circ}\text{C}$
	ppm	
PEG 200/400/600/dibehenát	250	4
$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2/8\text{OH}$	250	-1
$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$	500	-1
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/10-\text{H}$	250	-2
	500	-5
$\text{C}_{18}\text{H}_{27}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/10-\text{C}-\text{C}_{21}\text{H}_{43}$	250	1
$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$	500	3

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Přísadový koncentrát do palivového oleje pocházejícího z destilace ropy, vyznačující se tím, že je tvořen olejovým roztokem obsahujícím hmotnostně 3 až 75 % esteru, a/nebo etheru, a/nebo ester/etheru obecného vzorce I



kde

R a R^1 představují stejné nebo různé skupiny zvolené ze souboru zahrnujícího

n-alkyl

n-alkyl- $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$

n-alkyl- $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2)_n-$ a

n-alkyl- $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}-}$,

v nichž alkylové zbytky jsou lineární, nasycené a obsahují 10 až 30 atomů uhlíku, přičemž jeden ze symbolů R a R^1 představuje také vodík a

A představuje zbytek polyoxyalkylenglykolu o molekulové hmotnosti 100 až 5 000, v němž alkylenové skupiny obsahují 1 až 4 atomy uhlíku.

2. Přísadový koncentrát podle bodu 1, vyznačující se tím, že navíc obsahuje hmotnostně 60 až 80 %, vztaženo na celkový obsah přísad v koncentrátu, inhibitoru růstu krystalů parafinu, na bázi kopolymeru ethylenu a vinylacetátu nebo olejorozpustné polární sloučeniny dusíku obsahující 30 až 300 atomů uhlíku, kterou je sůl aminu a/nebo amid a/nebo esteramid odvozený od karboxylové kyseliny obsahující 1 až 4 karboxyskupiny nebo jejího anhydridu.
3. Přísadový koncentrát podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje ester nebo diester, tj. sloučeninu v níž R a R^1 představují stejné nebo různé n-alkylkarbonylskupiny s lineárními a nasycenými alkylovými zbytky obsahujícími 10 až 30 atomů uhlíku a A má význam uvedený v bodu 1.

Konec dokumentu
