

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

202267 B

(51) Int. Cl.⁵

C 10 L 1/18

C 10 L 1/22

(22) Bejelentés napja: 1982.03.31. (21) 987/82

(30) Bejelentés elsőbbsége:
(81 10081) 1981.03.31. GB

(40) Közzététel napja: 1984.03.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1991.02.28.

(72) Feltalálók:

TACK D. Robert, Abingdon,
BRAZIER T. R. John, Oxford,
LEWTAS Kenneth, Wantage,
(GB)

(73) Szabadalmaz:

Exxon Research and
Engineering Company,
Florham Park, New Jersey,
(US)

(54) JAVÍTOTT FOLYÁSI TULAJDONSÁGÚ, ADALÉKOLT FÜTŐOLAJPÁRLAT

(57) KIVONAT

A találmány tárgya javított folyási tulajdonságú, 120-500 °C, különösen 160-400 °C közötti forráspont tartományú adalékolt fűtőolajpárlat, ahol az adalék 0,01-0,05 t%, melyre jellemző, hogy

- I) az adalékanyag össztömegére vonatkoztatva 15-100 t% mennyiségben $R_1-O-A-R_2$ (I) általános képletű poli(oxi-alkilén)-glikol-származékot - a képletben R_1 és R_2 jelentése
- a) azonos és lehet 10-30 szénatomos egyenes láncú alkanoilcsoport, vagy
- CO-(CH₂)_k-COO-R₃-csoport - ahol k jelentése 1,2,3 vagy 4 és R_3 jelentése 18-26 szénatomos egyenes szénláncú alkilcsoport vagy
- b) különböző és lehet
- i) R_1 , R_2 egyidejűleg egyenes láncú 10-30 szénatomos alkanoilcsoport, vagy
- ii) R_1 jelentése egyenes szénláncú, 10-30 szénatomos alkanoilcsoport és R_2 16-20 szénatomos egyenes láncú alkilcsoport,

A jelentése 100-4000, előnyösen 200-2000 móltömegű poli(oxi-alkilén)-glikolból származó -(RO)_n- általános képletű csoport - ahol R jelentése 2-4 szénatomos alkilcsoport és n értéke a móltömeggel megadott -

és adott esetben

II) az összadalékra vonatkoztatva 25-85 t% mennyiségben egy vagy több, átlagosan 1800-3000 móltömegű etilén-vinil-acetát kopolimert,

vagy

III) az összadalékra vonatkoztatva 25-75 tömeg% mennyiségben dikarbonsav vagy anhidridje vagy 14-24 szénatomos, egyenes láncú alkilfélszter és alkilrészként 14-24 szénatomos, egyenes láncú alkilcsoportokat tartalmazó dialkil-amin reakciójával keletkezett diamidot, félamid/félamin-sót vagy félszter/félamin-sót

tartalmaz.

A leírás terjedelme: 17 oldal, ábra nélkül

HU 202267 B

A találmány tárgya folyékonyságjavító adalékot tartalmazó fűtőolaj-készítmény.

Ismeretesekek adalékanyag-rendszerek a fűtőolajpárlatok kezelésére, ezek az adalék-rendszerek javítják a viaszos, zavaros üzemanyagok folyási tulajdonságait csöveken és szűrőkön keresztül hideg időben. Néhány ilyen adalékanyagot ismertető irodalmi hivatkozást az alábbiakban sorolunk fel.

A 900 202 és 1 263 152 sz. nagy-britanniai szabadalmi leírások kis molekulatömegű etilénkopolimerrek és telítetlen észterek, különösen vinil-acetát alkalmazására vonatkoznak, míg az 1 374 051 sz. nagy-britanniai szabadalmi leírás olyan adalékanyag-rendszer adagolását ismerteti, amely egyaránt emeli a paraffin kristályosodásának kezdő hőmérsékletét és határt szab a paraffinkristályok méretének. A 848 777., 993 744. és 1 068 000. sz. nagy-britanniai szabadalmi leírások, valamint a 3 679 380. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás kis molekulatömegű kopolimerrek alkalmazását ismerteti, amelyek etilént és más olefineket tartalmaznak, és fűtőolajpárlatok dermedéspontját csökkentik. A 3 374 073., 3 499 741., 3 507 636., 3 524 732., 3 608 231. és 3 681 302. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások számos egyéb speciális típusú polimert ismertetnek, amelyek fűtőolajpárlatokhoz adalékként alkalmazhatók.

Javasolták adalékanyag-kombinációk alkalmazását is a fűtőolajpárlatok folyási tulajdonságainak javítására és dermedéspontjuk megváltoztatására. így például a 3 661 541. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan adalékanyag kombinációt ismerteti, amely egy etilén - telítetlen észterkopolimerből és a 993 744. sz. nagy-britanniai szabadalmi leírásban ismertetett kis molekulatömegű etilén-propilén kopolimerből áll.

A 3 658 493. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olajok középpárlatainak dermedéspontjának csökkentésére olyan készítményt javasol, amely különböző nitrogéntartalmú sókból és savamidokból, mint például mono- vagy dikarbonsavakból, fenolokból vagy szulfonsavakból áll etilén homo- vagy kopolimerjeivel összekeverve.

A 3 982 909. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás nitrogéntartalmú vegyületeket, így például amidokat, diamidokat és dikarbonsavak monoésztereinek vagy monoamidjainak ammónium-sóit ismerteti, amelyek egymagukban vagy petróleumból származó mikrokristályos paraffinnal és/vagy egy dermedéspont-csökkentővel, előnyösen egy etilénvázas polimer dermedéspont-csökkentővel, együtt paraffinkristály-módosítók és javítják a fűtőolaj középpárlatok, beleértve a dízelolajat is, hidegfolyási tulajdonságait.

A 3 444 082. és a 3 946 093. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások különböző amidok és alkenil-borostyánkősav-anhidridek aminsóinak alkalmazását javasol-

ják etilénkopolimer dermedéspont csökkentéssel együtt, fűtőolajpárlatok adalékaiként.

A 3 762 888. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan folyékonyságjavító adalékot ismertet fűtőolaj középpárlatokhoz, amelyek egy polimer komponenset, így például egy etilénkopolimert, és egy második szerves komponenst, amely egy egyenes láncú polimetilén részt, például egy polioltak zsírsavval képzett észterét, egy alkoxilezett poliétert, egy alkanolésztert vagy más hasonló, egyenes szénláncú polimetilén részt tartalmaz. Ennek a szabadalmi leírásnak találmányunk szempontjából legfontosabb része az, amelyben ismerteti, hogy a második komponens az első polimer komponens nélkül a folyékonyságot igen kismértékben vagy egyáltalán nem javítja.

A találmányunk szerinti készítmény azon a felismerésen alapul, hogy bizonyos poli(oxi-alkilén)-észterek, -éterek, -éter-észterek és ezek elegyei önmagukban is hatásosan javítják desztillált tüzelőanyagok folyékonyságát, és használhatók egyetlen adalékként is adott forráspont-tartományú fűtőolajpárlatokhoz, amelyek esetében a szokásos folyékonyságjavító adalékok gyakran hatástalanok. Az említett szűk forrástartományú fűtőolajpárlatok alkalmazása egyre inkább növekszik, mint-hogy a finomítóknak egyre több párlatot kell előállítaniuk a kerozin forráspont tartományába eső csoportból, ennek következtében a középpárlatok eredeti forráspontja megnő, ezért a végső forráspont csökkentése szükséges, hogy betarthassuk a zavarosodási pontra vonatkozó előírásokat. Ezeknek a szűk forrástartományú párlatoknak ezért viszonylag magas kezdeti forráspontjuk van, és viszonylag alacsony végső forrásponttal rendelkeznek.

Míg az irodalomból ismeretes adalékok általában megfelelőek olyan fűtőolajpárlatokhoz, amelyek 120-500 °C közötti, különösen 160-400 °C közötti hőmérsékleten forrnak, a kiváló paraffinkristályok növekedésének szabályozása céljából további javítás szükséges. Problémákba ütközik azonban az olajpárlatok folyékonyságának és szűrhetőségének javítása, amennyiben ezeknek az olajoknak viszonylag szűk forrástartományuk van. Azt találtuk, hogy bizonyos polialkilén-észterek, -éterek, -észter-éterek vagy ezek elegyei különösen megfelelőek a szűk forrástartományú fűtőolajpárlatok adalékolására, folyékonysági tulajdonságaik javítására. A „szűk forrástartományú párlat” kifejezés alatt olyan üzemanyagpárlatokat értünk, amelyek 200±50 °C-tól 340±20 °C hőmérsékletig forrnak; azok az üzemanyagok, amelyeknek forrástartományuk kívül esik ezen a zónán, a továbbiakban mint széles forrástartományú párlatok kerülnek említésre.

A találmány értelmében tehát fűtőolajpárlatokat, különösen szűk forrástartományú 120-500 °C, előnyösen 160-400 °C-on forró

fűtőolajpárlatokat állítunk elő, melyek 0,01-0,05 t% folyékonyságjavító adalékot tartalmaznak, amely

I) az adalékanyag össztömegére vonatkoztatva 15-100 t% mennyiségben $R_1-O-A-R_2$ (I) általános képletű poli(oxi-alkilén)-glikol-származékot

- a képletben R_1 és R_2 jelentése

a) azonos és lehet 10-30 szénatomos egyenes láncú alkanoilcsoport, vagy $-CO-(CH_2)_k-COO-R_3$ -csoport - ahol k jelentése 1,2,3 vagy 4 és R_3 jelentése 18-26 szénatomos egyenes szénláncú alkilcsoport vagy

b) különböző és lehet

i) R_1 , R_2 egyidejűleg egyenes láncú 10-30 szénatomos alkanoilcsoport, vagy

ii) R_1 jelentése egyenes láncú 10-30 szénatomos alkanoilcsoport és R_2 16-20 szénatomos egyenes láncú alkilcsoport,

A jelentése 100-4000, előnyösen 200-2000 móltömegű poli(oxi-alkilén)-glikolból származó $-(RO)_n$ általános képletű csoport - ahol R jelentése 2-4 szénatomos alkilén-csoport és n értéke a móltömeggel megadott -

és adott esetben

II) az összalékra vonatkoztatva 25-85 t% mennyiségben egy vagy több, átlagosan 1800-3000 móltömegű etilén-vinil-acetát kopolimer, vagy

III) az összalékra vonatkoztatva 25-75 tömeg% mennyiségben dikarbonsav vagy anhidridje vagy 14-24 szénatomos, egyenes láncú alkilfélszter és alkil-részként 14-24 szénatomos, egyenes láncú alkilcsoportokat tartalmazó dialkil-amin reakciójával keletkezett diamidot, félamid/félamin-sót vagy félszter/félamin-sót

tartalmaz.

Az (I) általános képletű vegyületeket alkalmazhatjuk önmagukban, vagy a fentiekben ismertetett II vagy III komponensekkel együtt.

Az (I) általános képletű vegyületek előnyös példáiként a következő vegyületeket említhetjük:

1. 100-4000 móltömegű polietilén-glikol és erre számított két mól 12-22 szénatomos telített karbonsav észterei,

2. Poli(etilén-oxid/propilén-oxid) és erre számított 2 mól 12-22 szénatomos telített karbonsav észterei,

3. Az ún. teracolak $\{HO-[(CH_2)_4-O]_n-H\}$ és két mól 12-22 szénatomos telített karbonsav észter-étere,

4. $RO-(CH_2CH_2O)R'$ általános képletű vegyületek, ahol R jelentése egyenes szénláncú alkilcsoport, R' jelentése 12-22 szénatomos telített karbonsavból származó acilcsoport,

5. Polietilén-glikol és 2 mól borostyánkő-sav észterének 2 mól mennyiségű, egyenes szénláncú, telített, kevert 22-24 szénatomos alkohollal való reagáltatása során kapott termék.

Az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körét képező előnyös 1. vegyületekre példaként az alábbi vegyületeket említhetjük: 100-4000 móltömegű polietilén-glikol és laurinsav, mirisztinsav, palmitinsav, sztearinsav, behénsav észtere ill. vegyes észtere. (1-16. kiviteli példák).

Az előnyös 2. vegyületekre példaként poli[(etilén-oxid)-(propilén-oxid)] és behénsav diészterét említhetjük (21. és 23. kiviteli példa).

Az előnyös 3. vegyületekre példaként a 650, 1000 és 2000 móltömegű teracolak és két mól behénsav észterét említhetjük (17. és 22. kiviteli példa).

Az előnyös 4. vegyületekre példaként az $C_{18}H_{37}-O-(CH_2CH_2O)_{10}-C(O)-C_{21}H_{43}$, $C_{21}H_{43}-C(O)-(OCH_2CH_2)_6OH$, $C_{18}H_{37}-O-(CH_2CH_2O)_{10}-H$ képletű észter-étereket említhetjük (18. és 24. kiviteli példa).

Az előnyös 5. vegyületekre példaként a $(C_{22}H_{45}-C_{24}H_{49})-O-C(O)-CH_2-CH_2-C(O)-O-[PEG, (600)] C(O)-CH_2CH_2C(O)O(C_{22}H_{45}-C_{24}H_{49})$ képletű vegyületeket (19. példa) említhetjük.

A találmány szerinti fűtőolajpárlatban adalékként alkalmazott (I) általános képletű vegyületek előállításához megfelelő glikolok általában a lényegében egyenes szénláncú polietilén-glikolok (PEG) és polipropilén-glikolok (PPG), melyek molekulatömege 100-4000, előnyösen 200-2000, mely utóbbi tartomány különösen hasznos a szűk forráspont-tartományú párlatok folyási tulajdonságainak javítására.

A találmány szerinti (I) általános képletű adalékanyagok előnyös képviselői az észter típusú vegyületek, amelyeket 10-30 szénatomos zsírsavakból állítunk elő glikolokkal való reagáltatással; a szűk forrástartományú párlatokhoz előnyösen alkalmazhatók 18-24 szénatomos zsírsavakkal, különösen előnyösen behénsavval vagy sztearinsav és behénsav elegyével képzett észterek formájában. A fenti észtereket polietoxilezett zsírsavak vagy polietoxilezett alkoholok észterezésével állíthatjuk elő.

A szűk forrástartományú párlatokhoz a diészterek mellett alkalmazhatunk poli(oxi-alkilén)-diésztereket, -éter-észtereket vagy ezek elegyét, mimellett kisebb mennyiségben monoéterek és monoészterek is jelen lehetnek, amelyek gyakrak képződnek is az előállítás eljárás során; az adalékanyag szempontjából azonban fontos az, hogy a dialkil-vegyület legyen jelen legnagyobb mennyiségben. Különösen előnyösek a sztearinsav vagy a behénsav diészterei polietilén-glikollal, polipropilén-glikollal vagy polietilén- és polipropilén-glikol elegyével.

Az (I) általános képletű vegyületek önmagukban is hatékony folyékonyságjavító szerek (a 3 762 888 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás kitanításától eltérően), de a II vagy III adalékanyagokkal együtt is hatékonyan alkalmazhatók.

A poli(oxi-alkilén)-észterek vagy éter-észterek alkalmazhatók egyetlen adalékként, vagy más adalékokkal kombinálva. Olyan, szűk forrástartományú párlatoknál, amelyek általában nem javíthatók a szokásos adalékanyagokkal, a találmány szerinti poli(oxi-alkilén)-észterek vagy -észter-éterek gyakran egyetlen adalékként is hatásosak. A széles forrástartományú fűtőlajpárlatokban azonban a találmány szerinti észter- vagy észter-éter-származékokat előnyösen más folyékonyságjavító adalékokkal együtt alkalmazzuk.

A készítményben előnyösen alkalmazható II komponensként etilén és vinil-acetát kopolimerjét említhetjük.

A találmány szerinti készítmény az (I) általános képletű vegyületeken kívül nitrogén-vegyületeket is tartalmazhat. Ezek leírása például a 4 211 534 számú amerikai egyesült államokbeli leírásban található.

Általában előnyösek az olajban oldható, 12-40 szénatomos, szekunder aminok származékai.

Előnyösen alkalmazható amin a szekunder, hidrogénezett faggyúamin, amelynek általános képlete $\text{HNR}'_1\text{R}'_2$, amelyekben R'_1 és R'_2 jelentése hidrogénezett faggyúzsírból származó alkilcsoport, és az alkilcsoportok kb. 4%-a 14, kb. 31%-a 16, kb. 59%-a 18 szénatomos.

Előnyös, ha a nitrogéntartalmú vegyület legalább egy, 14-24 szénatomos egyenes szénláncot tartalmaz.

Különösen előnyös amin-vegyület az olyan amid-amin só, amelyet egy mól ftálsav-anhidrid és 2 mól dihidrogénezett faggyúamin reakciójával állíthatunk elő. Egy másik különösen előnyös amin-vegyületet ennek az aminnak a dehidratációjával állíthatunk elő.

A találmány szerinti készítmények hatékonyságát az alábbi példákkal szemléltetjük anélkül, hogy a találmányt a példákra korlátoznánk. A példákban a rövidítések az alábbi összetételű folyékonyságjavító adalékokat jelölik:

A1: Aromás oldószerben 50 tömeg% koncentrációjú kétfajta (1. és 2.) etilén/vinil-acetát kopolimer,

1. kopolimer: etilénből és 38 tömeg% vinil-acetátból áll, átlagos móltömege gőznyomásos ozmometriával meghatározva 1800 (lásd az 1 374 051 sz. nagy-britanniai szabadalmi leírás szerinti B kopolimer).

2. kopolimer: etilénből és 16 tömeg% vinil-acetátból áll, átlagos móltömege gőznyomásos ozmometriával meghatározva 3000 (az 1 374 051 sz. nagy-britanniai szabadalmi leírás szerinti H kopolimer).

A kétfajta kopolimer egymáshoz viszonyított tömegaránya 1. kopolimer : 2. kopolimer = 3 : 1.

A2: Az A1 adalékban alkalmazott 1. kopolimer önmagában.

Keroflux H: etilén/vinil-acetát kopolimer; (BASF)

Poláros, monomer nitrogéntartalmú növekedésgátlóként a következő komponenseket használtuk, amelyeket B1, B2, B3 és B4 jelleggel jelöltünk:

B1: Egy mól ftálsav-anhidrid és 2 mól dihidrogénezett faggyúamin reakciójával keletkezett termék, amely félamid/félamin-só (0061/894 számú európai szabadalmi bejelentés)

B2: A B1 termékből egy mól víz eltávolításával előállított ftálsav-diamid.

B3: A monooktadecil-ftalát dihidrogénezett faggyúamin sója.

B4: Két mól dihidrogénezett faggyúamin és egy mól maleinsav-anhidrid reagáltatásával kapott félamin/félamid-só (3 982 909 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás)

Bár az adalékok közül jó néhány olajos oldat formájában érhető el, a továbbiakban a hatóanyag megjelölés alatt az adalék valójában jelenlevő mennyiségét értjük.

1. Táblázat

Üzemanyag	A	B	C	D	E	F	G	H	I
zavarosodási pont (°C)	-9	-9	-4	-2	1	-4	0	-	-
viasz megjelenési pont (WAP) (°C)	-10	-10	-7	-5	-2.5	-5.5	-4	-0.5	1.5
CFPP (°C) (kezeletlen)	-12	-12	-6	-5	-3	-5	-4	-	-
aromás anyag (tömeg%) (fluoreszcenciás indikátor analízis)	18	31	40	28	30	31	23	38	29
viasztartalom (tömeg%)									
5 °C-kal a WAP alatt	2.2	1.5	2.2	4.0	0.9	1.0	1.6	0.9	0.9
ASTM D86 Desztilláció									
kezdő forráspont °C	220	180	221	202	182	180	156	161	167
végso forráspont °C	341	332	348	343	385	368	355	381	387

Az üzemanyagok tipikus európai fűtő- és dízelanyagok az A, B, C és D betűkkel jelölt üzemanyagok a szűk forrástartományú párlatok közé tartoznak, míg az E, F, H és I betűkkel jelöltek a széles forrástartományú párlatok közé tartoznak; a G jelű üzemanyag képezi a határt a szűk és a széles forrástartományú üzemanyagok között.

Az egyik módszer az adalékanyagok hatásának mérésére az olajra az ún. hideg szűrőtömődési pont vizsgálata (Cold Filter Plugging Point Test - CFPP), amelyet a Journal of the Institute of Petroleum c. folyóirat 52. kötetében (510. szám, 1966. június, 173-185. oldal) részletesen leírt módszerrel hajtjuk végre. Ez a vizsgálat automata dízelmotorokban a középpárlatok hideg-folyékonysági tulajdonságait mutatja meg.

Az eljárás szerint a vizsgálandó olaj 40 ml-es mintáját -34 °C hőmérséklet alatt tartott fürdőben hűtjük úgy, hogy kb. 1 °C/perces sebességű nem-lineáris hűtés következzen be. Időnként a zavarossági pont felett legalább 2 °C-tól kezdve minden egyes °C hőmérséklet-esésnél megvizsgáljuk, hogy a lehűtött olaj át tud-e folyni egy finom szitán egy előírt időintervallum alatt. Vizsgálati eszközként a vizsgálandó olaj felszíne alatt elhelyezkedő megfordított tölcsérhez kapcsolódó pipettát alkalmazunk.

A tölcsér szájánál egy 12 mm átmérőjű, 0,04 mm lyukbőségű szitát helyezünk el. A periodikusan végrehajtott vizsgálatok mindegyike úgy kezdődik, hogy a pipetta felső végét vákuum alá helyezzük, így 20 ml olajat szívunk a szitán keresztül a pipettába. Az olaj minden egyes sikeres felszívása után azonnal visszaengedjük azt a CFPP csőbe. A hőmérsékletet 1-1 °C-kal csökkentve a vizsgálatot megismételjük addig, amíg az olaj pipettába való felszívásához több, mint 60 mp szükséges. Ezt a hőmérsékletet tekintjük a CFPP hőmérsékletnek. A különbség az adalékoktól mentes és az adalékolt olaj CFPP ér-

tékei között az, hogy az adalék a CFPP érték csökkenését idézi elő. A hatásosabb folyékonyságjavító adalék nagyobb CFPP csökkenést idéz elő azonos koncentrációban.

Egy másik módszer a folyékonyságjavító adalék hatékonyságának meghatározására az ún. DOT-teszt (flow improver distillate operability test), amely során a tárolt fűtőolajat lassan hűtjük, és közben mérjük a szivattyúzatóságát. A leírt adalékokat tartalmazó olajok hidegfolyási tulajdonságait a DOT-teszttel a következőképpen határoztuk meg. 300 ml üzemanyagot lineárisan lehűtöttünk 1 °C/óra sebességgel a vizsgálati hőmérsékletre és a hőmérsékletet ezek után ezen az értéken tartottuk. Miután két órát tartottuk a vizsgálandó anyagot a vizsgálati hőmérsékleten, a felületről kb. 20 ml-t leszívtunk, hogy elkerüljük az olaj és a levegő határfelületén képződő abnormálisan nagy paraffinkristályok képződését, amelyek a vizsgálatot befolyásolnák. Az edényben leülepedett paraffint enyhe keveréssel diszpergáltuk, majd egy CFPP szűrőt helyeztünk az edénybe. A csapot megnyitottuk, hogy 0,665 bar vákuum keletkezzen, és elzártuk akkor, amikor 200 ml üzemanyag átmegy a szűrőn a gyűjtőedénybe. A kísérletet pozitívként értékeltük, ha a 200 ml üzemanyag 10 másodpercen belül átmegy egy megadott lyukbőségű szitán, és sikertelenként értékeltük akkor, hogyha az áramlási sebesség túl lassú volt, ami azt jelezte, hogy a szűrő eltömődött.

0,84, 0,55, 0,42, 0,25, 0,18, 0,149, 0,134, 0,111, 0,074, 0,047 és 0,04 mm lyukbőségű szűrőszitákat alkalmaztunk a CFPP szűrő felszerelésekben, hogy meghatározzuk, melyik az a legkisebb lyukbőségű szita, amelyen az üzemanyag átmegy. Minél kisebb lyukbőségű az a szita, amelyen a desztillátum átmegy, annál kisebbek a paraffinkristályok, tehát annál nagyobb a folyékonyság javító adalék hatékonysága. Meg kell jegyezni, hogy két olaj nem ad pontosan azonos vizsgálati ered-

ményt azonos kezelési körülmények között ugyanarra a folyékonyságjavító adalékra, és ezért adalékanyagok hatékonysága az üzemanyag minőségétől függ.

Az (I) általános képletű (PEG) észtereket és a polipropilén-glikol (PPG) észtereket úgy állítottuk elő, hogy a glikol egy mólnyi mennyiségét két mól mennyiségű karbonsavval kevertük össze. A reakcióelegyhez 0,5 tömeg% mennyiségben p-toluol-szulfonsavat adunk mint katalizátort. Az elegyet 150 °C hőmérsékletre hevítettük keverés közben és lassan nitrogéngázt engedtünk át rajta, hogy a reakció közben keletkező vizet kidesztilláljuk. A reakció befejeződése után - amelyet infravörös spektrum alapján állapítottunk meg - a terméket olvadt állapotban kiöntöttük és hagytuk megszilárdulni, így viaszos szilárd anyagot kapunk. A terméket az elemánszisz, a gélpermeációs kromatográfia, az elszáppanosítás és a spektroszkópiás technikák segítségével nyert adatok jellemzik.

A PEG és a PPG származékokat általában molekulatömegükkel együtt jelöljük, például a PEG (600), 600 átlagos móltömegű polietilén-glikolt jelent. Ezt a nomenklaturát itt is átvesszük, az észterek vonatkozásában, így a

PEG (600)-dibehenát azt a terméket jelenti, amelyet két mól behénsav és egy mól PEG (600) reagáltatásával kapunk. Különböző molekulatömegű PEG-ek elegyeit is használhatjuk, így a PEG /200/400/600/-disztearát a megfelelő 200, 400 és 600 molekulatömegű PEG-ek 1:1:1 tömegarányú elegyének disztearát észterét jelenti. Karbonsav elegyeket is alkalmazhatunk, így a PEG-di(sztearát/behenát), az a termék, amelyet 1 mól PEG és 1 mól sztearinsav és 1 mól behénsav reagáltatásával nyerünk. Mindkét típusú elegyben használhatunk 2, 3 vagy több különböző PEG-t, vagy PE/PP-G kopolimereket és karbonsavakat.

1. példa

A CFPP tesztet hajtottuk végre, olyan az 1. táblázatban felsorolt jellemzőjű, tartományú desztillátumokon, amelyeket általában nehezen lehet adalékolni. A kísérlet során adalékanyagként az (I) általános képletű vegyületeket ill. összehasonlításképpen etilén/vinil-acetát (EVA) A₁ és A₂ kopolimer adalékot adtunk. Az eredmények a következő táblázatban találhatók.

Folyékonyság javító	Hatóanyag koncentráció (ppm)	CFPP csökkenés*			
		1. táblázat szerinti üzemanyag			
		A	B	C	D
a) A ₁	100	-1	0	-	0
b) A ₁	500	-1	-1	-	0
c) A ₂	100	-1	0	C	-1
d) A ₂	500	-1	2	1	0
e) PEG (600)-dibehenát	100	3	3	4	4
f) PEG (200/400/600)-di-(sztearát/behenát)	100	4	4	5	2
g) Tween 65	500	1	1	-	0

* negatív érték a CFPP növekedését jelenti

A Tween 65 polietoxilezett szorbitán-trisztearát (nem lineáris). Gyártja az ICI.

Az eredmények azt mutatták, hogy a vizsgált üzemanyagoknál jelentős CFPP csökkenést lehet elérni már 100 ppm (I) általános képletű vegyület hatására is, míg 500 ppm A₁ vagy A₂ adalékanyag hatásalannak bizonyult.

2. példa

Az 1. példában alkalmazott üzemanyagok viselkedését vizsgáltuk a DOT-tesztben adalékanyagok hozzáadásával. Adalékanyagként a találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket és hozzáférhető folyékonyság javító adalékokat alkalmaztunk. A DOT-tesztet 5-7 °C-kal az üzemanyag viasz megjelenési pontja alatt hajtottuk végre (az 1. táblázatban megadott értékek figyelembevételével). A táblázatban az üzemanyagoknál megadott mennyiségek azt a legkisebb lyukbőségű (mm) szitát jelölik, amelyen az üzemanyag még átmegy.

A folyékonyságjavító az üzemanyagban	Üzemanyag						
	A		B		C		D
	100 ppm	500 ppm	100 ppm	500 ppm	100 ppm	500 ppm	500 ppm
Folyékonyságjavító nincs	0.59		0.84	0.84		0.84	
A2	0.59	0.25	0.84	0.42	-	0.42	0.42
Keroflux H	0.59	0.25	0.84	0.42	-	-	-
A1	0.84	0.25	0.42	0.84	-	-	0.25
Tween 65 (ICI)	0.25	0.134	0.42	0.59	0.149	-	-
polietilén-glikol- (600)-dibehenát	0.18	0.134	0.42	0.18	-	0.134	0.149
PEG (200/400/600)- -di(sztearát/behenát)	0.111	0.074	0.25	0.074	0.149	0.111	0.149

Az eredmények mutatják a PEG-észter folyékonyságjavító hatását összehasonlítva a hagyományos kopolimer folyékonyságjavító adalékokaival. A táblázat mutatja a PEG-észterek jobb hatását a nem-lineáris etoxilezett észterhez, a Tween 65-höz képest is.

3. példa

A DOT-tesztet végrehajtottuk az 1. táblázat A üzemanyagán - 15 °C-on, adalékanyagként mindegyik esetben 100 ppm különböző poli(oxi-etilén)-dibehenát-származék adalékanyagot alkalmazva. A táblázatban a PEG-dibehenát kopolimerben lévő PEG móltömegét tüntettük fel.

polietilén-glikol molekulatömege	a legkisebb lyukbőségű szita, amelyen az üzemanyag még áthalad (mm)
-	0.84
100	0.42
144	0.42
200	0.111
400	0.149
600	0.18
1000	0.59
1500	0.42
4000	0.42

A táblázat mutatja, hogy azok a PEG-észterek, amelyekben a PEG molekulatömege 200-600, az előnyösek.

4. példa

A 3. példa szerinti kísérletet ismételtük meg, de 100 ppm olyan (I) általános képletű vegyületet használtunk, amely 600-as molekulatömegű polietilén-glikol különböző lánc-hosszúságú karbonsavak 2 mólnyi mennyiségével képzett diésztere.

Az eredmények a következő táblázatban láthatók:

polietilén-glikol-észter (szénatomszám)	a legkisebb lyuk- bőségű szita, ame- lyen az üzem- anyag még átmegy (mm)
PEG(600)-dilaúrat (C ₁₂)	0.84
PEG(600)-dimirisztát (C ₁₄)	0.59
PEG(600)-dipalmitát (C ₁₆)	0.42
PEG(600)-disztearát (C ₁₈)	0.42
PEG(600)-dibehenát (C ₂₂)	0.18
PEG(600)-[disztearát/be- henát] (C ₁₈ /C ₂₂)	0.149
PEG(200/400/600)-(di- sztearát/behenát)	0.111

A vegyes sztearát/behenát észtert úgy kaptuk, hogy a polietilén-glikolt 2 mól ekvivaláris mennyiségben sztearinsavat és behensavat tartalmazó eleggyel reagáltattuk.

A példa azt mutatja, hogy a nagyobb molekulatömegű karbonsavak PEG-észterei előnyösebbek, és azt is, hogy a PEG vagy a különböző molekulatömegű PEG-ek elegyének karbonsav elegyekkel képzett észterei is előnyösek lehetnek.

5. példa

A DOT-tesztet elvégeztük az 1. táblázat A üzemanyagán, -15 °C hőmérsékleten, hogy összehasonlítsuk a polietilénlikol-észterek (PEG) folyékonyságjavító tulajdonságait a polipropilénlikol-észterekével (PPG), valamint a PPG és PEG észterek elegyével. Az eredmények az alábbi táblázatban láthatók:

észter (molekulatömeg)	az észter mennyisége (ppm)	a legkisebb lyukbőségű szita, amelyen az üzemanyag átmegy (mm)
(a) PEG(200)/400/600)-di-(sztearát/behenát)	100	0.111
	500	0.074
(b) PPG (400)-di-(sztearát/behenát)	100	0.84
	500	0.074
(c) PPG (1.025)-di-(sztearát/behenát)	100	0.59
	500	0.111
(d) PPG (2.025)-di-(sztearát/behenát)	100	0.84
	500	0.25

észterelegy (tömegarány)	hatóanyag mennyisége (ppm)	a legkisebb lyukbőségű szita, amelyen az üzemanyag még átmegy (mm)
(a)/(b)=1/4	500	0.047
(a)/(c)=1/4	500	0.111
(a)/(d)=1/4	500	0.111

Az eredmények azt mutatják, hogy a PPG-di(sztearát/behenát)-ok szintén igen hatékony folyékonyságjavító adalékok nagyobb koncentrációknál, de nem olyan hatékonyak, mint a PEG-észterek alacsonyabb koncentrációban. A PPG-észterek hatékonysága függeni látszik a PPG molekulatömegétől is. A PPG és a PEG-észterek elegye szintén hatékonynak látszik.

6. példa

Az 1. táblázat szerinti D üzemanyag CFPP csökkenését mértük, különböző molekulatömegű PEG-t tartalmazó PEG-észterekkel, amelyeket különböző karbonsavakkal észterezve állítottunk elő.

Az eredmények az alábbi táblázatban láthatók:

10

PEG-észter	a hatóanyag mennyisége a D üzemanyagban (ppm)	CFPP csökkenés
15 PEG(600)-di-laurát (C12)	100	0
20 PEG(600)-di-mirisztát (C14)	100	0
25 PEG(600)-dipalmitát (C16)	100	0
PEG(600)-di-sztearát C18	100	0
30 PEG(600)-di-behenát (C22)	100	5
PEG(200)-di-behenát (C22)	100	0
PEG(400)-di-behenát (C22)	100	4
35 PEG(600)-dibehenát (C22)	100	5
PEG(1000)-di-behenát (C22)	100	0
40 PEG(1500)-di-behenát (C22)	100	0
PEG(200/400/600)-dibehenát (C22)	100	5
PEG(600/1000)-dibehenát (C22)	100	5
45 A1	100	-1

Az eredmények azt mutatják, hogy a PEG-(400)- és a PEG-(600)-dibehenátok azok a vegyületek, amelyek optimálisak a PEG molekulatömege és a karbonsavak összetétele szempontjából, a CFPP csökkenésére ebben az üzemanyagban. Az összehasonlítás kedvéért a 100 ppm A1 adalékot tartalmazó D üzemanyag CFPP csökkenését -1-nek vettük (az 1. példa szerinti kísérlet alapján).

7. példa

PEG-észterek és más adalékok keverékeinek hatását vizsgáltuk a szűk forrástartományú desztillátumok tulajdonságaira, DOT-teszt segítségével, az 1. táblázat szerinti B üzemanyagon, -15 °C hőmérsékleten. (4:1) jelentése a megfelelő tömegarány.

Az eredmények az alábbi táblázatban láthatók:

adalékanyag	hatóanyag koncentráció (ppm)	a legkisebb szitanyílás-átmérő, amelyen az ü.anyag még átmegy (mm)
PEG(400)-dibehenát	100	0.42
B1	500	0.25
B1/PEG(400)-dibehenát (4:1)	500	0.074
B1/Tween 65 (4:1)	500	0.42
A2	500	0.42
A2 kevert PEG(400)-di(sztearát/behenát) (4:1)	500	0.25

Az eredmények azt mutatják, hogy a PEG-észter kombinációja a B1 poláros monomerrel jobb, mint akár az észter egymagában, akár a B1 kombinációja Tween 65-tel. Az EVA kopolimer (A2) hatását szintén javítja a PEG-észter.

8. példa

A PEG-észterek CFPP csökkentő hatását vizsgáltuk kombinációkban az etilén/vinil-acetát A2 kopolimerrel az 1. táblázat szerinti széles forrástartományú E üzemanyagon. Az eredmények az alábbi táblázatban láthatók:

EVA (A2) polimer (ppm)	PEG-észter típus	PEG-észter hatóanyag ppm	CFPP csökkenés (°C)
100	-	0	0
200	-	0	2
80	PEG-dibehenát	20	12
100	PEG-dibehenát	40	15
0	PEG-dibehenát	100	0
0	PEG-dibehenát	200	2
80	vegyes PEG (600/1000)-dibehenát	20	13
160	vegyes PEG (600/1000)-dibehenát	40	18
0	vegyes PEG (600/1000)-dibehenát	200	2
150	C ₂₈ -C ₃₀ vegyes PEG észter	50	16

Előállítás: 1 mól vegyes PEG (200/400/600)-t észterezünk 2 mól telített karbonsavval, amelyet 26-28 szénatomos olefinek és ecetsavanhidrid reakciójával állítunk elő di-t-butil-peroxid katalizátor jelenlétében. Ezek az eredmények a kombinációk hatásosságát mutatják a komponensek önálló hatásához képest.

9. példa

A PEG-észterek CFPP csökkentő hatását vizsgáltuk kombinációban poláros monomerrel az 1. táblázat szerinti F üzemanyagon. Az eredmények az alábbi táblázatban találhatók:

Adalékanyag hatóanyag- koncentráció (ppm)	PEG-észter hatóanyag- koncentráció (ppm)	CFPP csökke- nés	
A2 (össze- hasonlító)	75 -	0	0
A2	75 PEG(600)- -dibehenát	25	10
A2	75 PEG(600)-	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

Az eredmények tehát azt mutatják, hogy a PEG-dibehenát az A2-vel kombinálva előnyösebb, mint a disztearát, és a találmány szerinti megoldásban előnyös PEG(600)dibehenátot alkalmazni. Poláros monomer vegyületek is lehetnek tehát hatásos CFPP csökkentők, a PEG 600-észterrel kombinálva.

A és B üzemanyaggal az alábbi eredményeket kapjuk.

Üzem- anyag	Adalék ppm	PEG	200/400/ /600 di- behenát ppm	CFPP csök- kenés	
A	A2	75	PEG	0	-0.5
	(összehasonlító)				
A	A2	75	PEG	25	-1
A	B5	75	PEG	0	0
A	B5	75	PEG	25	2
B	A2	75	PEG	0	-1
	(összehasonlító)				
B	A2	75	PEG	25	-2
B	B4	75	PEG	0	0
B	B4	75	PEG	25	1.5

Az üzemanyag desztilláció (°C)		B üzemanyag	
D 86	IBP	200	188
	20%	276	256
	50%	294	284
	90%	334	322
	FBP	352	343
CP(°C)		-4	-7
CFPP(°C)		-5.5	-8

10. példa

Ebben a vizsgálatban a PEG-észter A2-vel való kombinációjának hatásosságát vizsgáljuk DOT-tesztrel -12 °C-on.

PEG-észter

a hatóanyag növekedést gátló koncentrációja (ppm)	a hatóanyag koncentrációja (ppm)	a legkisebb szitanyílás- átmérő amelyen az üzema- még át- megy (mm)
---	-------------------------------------	---

az 1. táblázat E üzemanyagát alkalmazva

A2	200	-	0	0.111
A2	170	PEG(600)- -dibehenát	30	0.047
A2	170	PEG(400/600/ /1000)-di- [sztearát- -behenát]	30	0.71

az 1. táblázat G üzemanyagát alkalmazva

A2	500	-	0	0.42
A2	400	PEG(200/400/ 600)-di- (sztearát/ /behenát)	100	0.111
B1	400	PEG(200/ /400/600)- di[sztea- rát/behe- nát]	100	0.074

55 Az eredmények azt mutatják, hogy az (I) általános képletű vegyület az A2 vagy B1 adalékanyaggal kombinálva hatásosabb, mint ugyanabban a koncentrációban az A2 adalékanyag.

11. példa

Ezt a kísérletet három 25 m³-es tartállyal végeztük, amelyek az 1. táblázat szerinti D üzemanyagot tartalmazzák. Három hét tárolás után, amelyet természetes hőmérsékleti körülmények között hajtottunk végre (beleértve a természetes hőmérsékleti ciklusokat), az üzemanyagot -13,5 °C-on kiszivattyúztuk a tankokból, és feljegyeztük azt a szitaméretet, amelyen az üzemanyag még keresztülfolyt.

Adalékanyag (0,1t% hatóanyag-tartalomnál)	A legkisebb szitanyílás-átmérő, amelyen az üzemanyag még átmegy (mm.)
(a) A1	0.42
(b) PEG(200/400/600)-di(sztearát/behenát)	0.25
(c) A1 PEG(200/400/600)-di(sztearát/behenát) (3/1 arány)	0.18

Az olyan üzemanyag elosztó berendezések, amilyenekkel a kísérletet végeztük, általában 0,25 mm-es szűrőbetétet tartalmaznak, így tehát látható, hogy míg az A1-et tartalmazó üzemanyag blokkolta a 0,25 mm-es szűrőt, a csak PEG-észteret tartalmazó üzemanyag, illetve az A1 és PEG-észter kombinációját tartalmazó üzemanyag megfelelően átszivattyúzható volt ezen a szűrőn.

12. példa

Három hordó 1. táblázat szerinti A üzemanyagot 0,5 °C/óra sebességgel -13 °C-ra hűtöttük, majd hidegen állni hagytuk és 300 ml-es mintának a hideg-folyékonyságát a DOT-teszthez hasonlóan megvizsgáltuk. A hordókat ezután lassan az üzemanyag WAP értéke fölé melegítettük, majd újra lehűtöttük 0,5 °C/óra sebességgel -13 °C-ra. Az üzemanyagot ezután kiszivattyúztuk a hordóból különböző méretű betéteket tartalmazó szűrőkön, hogy meghatározzuk azt a legkisebb szitanyílás-átmérőt, amelyen a viaszos üzemanyag még keresztül tud menni.

Adalékanyag	hatóanyag koncentráció (ppm)	A legkisebb szitanyílás-átmérő, amelyen az üzemanyag még átmegy (mm)	
5		első hűtés	második hűtés
10			
A1	500	0.25	0.42
PEG (200/400/600)-di(sztearát/behenát)	100	0.18	0.18
15	500	0.134	0.134
PEG (200/400/600)-di(sztearát/behenát)	100/400	0.134	0.149
és			
20	PPG (1025)-di-behenát keveréke		

25 Ismét megállapítható: a PEG-észter ill. a PEG-észter és PPG-észter keverék előnye, az ismert etilén/vinil-acetát A1 kopolimerhez képest.

13. példa

DOT-tesztet végeztünk -10 °C hőmérsékleten, hogy összehasonlítsuk az egyenes láncú telített észtereket az egyenes láncú telítetlen észterekkel, pl. az olajsav észterrel.

1. táblázat szerinti üzemanyag	adalékanyag	ppm	a legkisebb szitanyílás-átmérő, amelyen az üzema. még átmegy (mm)
45			
D	PEG(600)-dibehenát	500	0.149
D	PEG(600)-dioleát	500	0.84
50	D	nincs	0
			0.84

14. példa

60 A DOT-tesztet megismételtük 3 széles forrástartományú desztillált üzemanyaggal és vizsgáltuk a lineáris PEG-észterek hatékonyságát az ilyen üzemanyagok tulajdonságaira. Az összehasonlító vizsgálatokat az A2 jelű etilén-vinil-acetát kopolimerrel, illetve dioleát-észterrel végeztük, hogy kimutassuk a lineáris telített alkilészter előnyeit.

1. táblázat adalékanyag ppm a legkisebb szerinti szitanyilás-
üzemanyag átm., amelyen az üzemanyag még átmegy (mm)

E	A2	200	0.074
E	PEG (600)- -dibehenát	200	0.074
E	PEG (600)- -dioleát	200	0.42
E	nincs	-	0.59
H	A2	300	0.149
H	PEG (600)- -dibehenát	300	0.149
H	PEG (600)- -dioleát	300	0.42
H	nincs	-	0.42
I	A2	250	0.134
I	PEG (600)- -dibehenát	250	0.074
I	PEG (600)- -dioleát	250	0.18
I	nincs	-	0.18

15. példa

Viszonylag magas forráspontú üzemanyagot, amelynek jellemzői a következők:
zavarosodási pont +4 °C
viasz megjelenési pont -0.7 °C
CFPP (kezeletlen) -5 °C;
ASTM D86 desztillációs adatok:
kezdő forráspont 185 °C
végző forráspont 386 °C
különböző mennyiségű adalékanyag eleggyel kezeltünk, amely 1 tömegrész PEG (600)-dibehenátot és 4 tömegrész A2 jelű adalékanyagot tartalmazott. A következő eredményeket kaptuk:

Adalékanyag aránya (ppm)	CFPP °C
150	-14
200	-14
250	-14
300	-14
350	-16
450	-16
500	-16
550	-7
650	-7

A példában a CFPP értékek azt a hőmérsékletet jelentik, amelynél az üzemanyag már nem felel meg a CFPP teszt követelményeinek.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Az adalékanyag teljes tömegére számítva 10 tömeg% mennyiségben egy paraffin-naftalint (C) adagolunk, amelyet Friedel-Crafts kondenzációval állítottunk elő a következőképpen: 100 tömegrész n-paraffin viaszt, amelynek olvadáspontja 52-54 °C, klórozunk oly módon, hogy a klórozott viasz a teljes tömegére számítva 14,5 tömeg% klórt tartalmazott, majd ezt kondenzáltuk 12 tömegrész naftalinnal. A fenti elegyet tartalmazó üzemanyag CFPP értékét az alábbiakban adjuk meg.

Adalékanyagok Kezelési arány	CFPP °C
550 ppm PEG(600)-dibehenát+ A2 1:4 tömegarányú keveréke +55 ppm C	-19
650 ppm PEG(600)-dibehenát+ A2 1:4 tömegarányú keveréke +65 ppm C	-20

Például ezek az adatok is mutatják azt a további javulást, amelyet az üzemanyag tulajdonságaiban a C adagolásával érhetünk el.

16. példa

DOT-tesztet hajtunk végre az 1. táblázat szerinti A üzemanyaggal -15 °C hőmérsékleten, hogy összehasonlítsuk a PEG(600)-disztearát és a PEG(600)-diizosztearát hatását 200 ppm mennyiségben az adalékanyaghoz adagolva. Az eredmények a következők:

Adalékanyag	ppm (hatóanyag)	a legkisebb szitanyilás-átmérő, amelyen az üzema. még átmegy (mm)
PEG(600)-disztearát	200	0.42
PEG(600)-diizosztearát	200	0.84

Az eredmények az egyenes szénláncú alkilcsoport előnyös hatását mutatják.

17. példa

Poli(tetrametilenglikol)-okat, úgynevezett „Teracolokat”, (DuPont) amelyek általános képlete $\text{HO}-[(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_n-\text{H}$ állítunk elő 650-es, 1000-es és 2000-es molekulatömeggel, és 2 mól mennyiségű behénsavval észterezzük.

Azután megvizsgáljuk ezeknek az anyagoknak a hatását az 1. táblázat szerinti A üzemanyag tulajdonságaira DOT-tesztben, -15 °C hőmérsékleten.

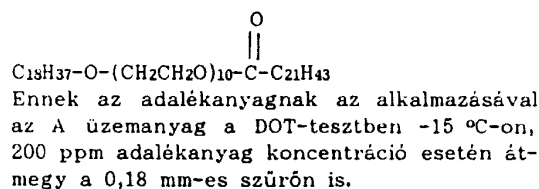
Az eredmények a következők:

Adalékanyag	ppm (hatóanyag)	A legkisebb szítanyílás-átmérő, amelyen az üzemanyag még átmegy (mm)
Teracol (650)-dibehenát	200	blokkolja a 0.84-est
Teracol (1000)-dibehenát	200	blokkolja a 0.59-est
Teracol (2000)-dibehenát	200	blokkolja a 0.42-est

Az adatok azt mutatják, hogy a Teracol-származékok hatásosak, de a 3. példa eredményeivel összehasonlítva kevésbé aktívnak bizonyulnak, mint a PEG- és PPG-észterek.

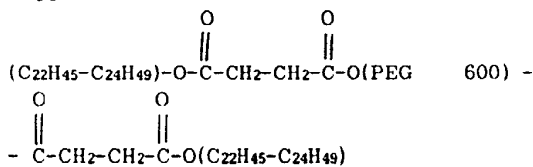
18. példa

18-as szénatomszámú egyenes szénláncú alkoholt etoxilezünk, és a kapott terméket észterezzük 1 mól behénsavval, így egy észter-éter-származékot kapunk, amelynek szerkezete az alábbi:



19. példa

PEG(600)-at 2 mól-nyi mennyiségű borostyánkőssavval reagáltatunk, majd a terméket 2 mól mennyiségű kevert, egyenes szénláncú, telített, 22-24 szénatomos alkohollal reagáltatjuk és az alábbi képletű terméket kapjuk:



Ezt az anyagot megvizsgáltuk az 1. táblázat szerinti I anyaghoz adva, amely üzemanyagnak a zavarosodási pontja +4 °C. A viaszosodási pont 0 °C, a CFPP érték -1 °C, a kezdő forráspont 195 °C és a végső forrás-

pont 375 °C. A terméket DOT-tesztben vizsgáljuk -6 °C-on, és azt tapasztaljuk, hogy az adalékanyag nélküli üzemanyag 0,42 mm-es szítán megy át, míg a 200 ppm adalékanyagot tartalmazó 0,18 mm-es szűrőn megy át.

Az adalékanyag 200 ppm-nyi mennyiségét az A jelű üzemanyaghoz adva a -15 °C-on végrehajtott DOT-tesztben 0,149 mm-es szítaméreten is áthatol az üzemanyag.

20. példa

PEG(600)-dibehenát hatását összehasonlítjuk PEG(600)-dierukát hatásával a K jelű üzemanyagra, amelynek zavarosodási pontja -2 °C, viaszosodási pontja -6 °C, kezdeti forráspontja 200 °C és végső forráspontja 354 °C. A kezeletlen üzemanyag CFPP értéke -7 °C, és ez változatlan marad a PEG(600)-dierukát hozzáadása után is, de 4 °C-kal csökken a PEG(600)-dibehenát hozzáadására, mutatva a telített alkilcsoport jelenlétének fontosságát.

21. példa

Négy rész

A2-t és 1 rész különböző PEG-dibehenátokat vizsgálunk a CFPP-tesztben, az E jelű üzemanyagon. A következő eredményeket kaptuk:

	Adalékanyag	CFPP 100 ppm adalék- anyag	Csökkenés 200 ppm adalékanyag
40	A2 egymagában A2 PEG észter 4 : 1 A2 : PEG (200)- -dibehenát	1	2
45	A2 : PEG (400)- -dibehenát A2 : PEG (600)- -dibehenát	1	2
	A2 : PEG (1000)- -dibehenát	13	16
50	A2 : PEG (1500)- -dibehenát A2 : PEG (4000)- -dibehenát	14	17
55	A2 : PEG (600/1000/ /1500)-dibehenát PEG (600)- -dibehenát egymagában	14	17
60	*P (EO/PO) (8000)- -dibehenát	3	3
		6	18
65		0	0

*8000-es molekulatömegű poli[(etilén-oxid)-(propilén-oxid)] 2 mól-nyi mennyiségű behénsavval kondenzálva.

22. példa

21. példa szerinti kísérletet ismételjük meg Teracol-származékok alkalmazásával a PEG-dibehenátok helyett. A következő eredményeket kapjuk:

Adalékanyag	CFPP csökkenés 100 ppm adalék- anyag	
Teracol (650)-dibehenát 4:1	3	
*A2 Teracol (650)-dibehenát	0	15
Teracol (1000)-dibehenát	0	
*A2 Teracol (1000)-dibehenát	3	
Teracol (2000)-dibehenát	3	
*A2 Teracol (2000)-dibehenát	0	
*Az EVA és a Teracol-dibehenát aránya 4:1.		20

A Teracol-származékok kevésbé hatásosnak bizonyultak, mint a PEG-származékok.

23. példa

Különböző adalékanyagok hatását vizsgáltuk a DOT-tesztben -10 °C-on az L üzemanyagban, amelynek zavarosodási pontja -4 °C, viaszosodási pontja -6 °C, és kezeletlen állapotban a CFPP értéke -6 °C, míg kezdeti forráspontja 216 °C és végső forráspontja 353 °C. Az eredmények az alábbiak:

Adalékanyag	ppm (ható- anyag)	DOT-teszt a legkisebb szítaméret, amelyen az üzemanyag még átmegy (mm)	
adalékanyag nélkül	-	0.84	
PEG(600)-dibehenát	100	0.111	
PEG(600)-monobehe- nát	100	0.42	50
Teracol(650)-dibe- henát	100	0.59	
Teracol(1000)-di- behenát	100	0.84	55
Teracol(2000)-di- behenát	100	0.84	
Poli[(etilén-oxid)- -(propilén-oxid)] (8000-es molekula- tömeggel)-dibehenát	500	0.84	60

24. példa

A különböző adalékanyagokat tartalmazó B üzemanyag CFPP csökkenését az alábbiakban találtuk:

Adalékanyag	ppm	CFPP (ható- anyag) (°C)
PEG[200/400/600]- -dibehenát	250	4
$C_{21}H_{43}C-(OH_2CCH_2)_6OH$	250	-1
$\begin{array}{c} \\ O \end{array}$	500	-1
$C_{16}H_{37}-O-(CH_2CH_2O)_{10}-H$	250	-2
	500	-5
$C_{16}H_{37}-O-(CH_2CH_2O)_{10}-$ $-C-C_{21}H_{43}$	250	1
$\begin{array}{c} \\ O \end{array}$	500	3

25 PEG ÉSZTEREK ¹H NMR ANALÍZISE
¹H NMR spectrum:

1. PEG (200/400/600)-dibehenát
0.9 ppm [t, 6H, COOCH₂CH₂(CH₂)_nCH₃] dibehenát metilcsoportja
- 1.2 ppm [m, 72H, COOCH₂CH₂(CH₂)_nCH₃] dibehenát metilencsoportjai
- 1.6 ppm [t, 4H, COOCH₂CH₂(CH₂)_nCH₃] β-metilén-csoportja
- 2.3 ppm [t, 4H, COOCH₂CH₂(CH₂)_nCH₃] α-metilén-csoportja
- 3.6 ppm (m, 32H, O-CH₂CH₂-O) PEG metilének
- 4.2 ppm (t, 4H, O-CH₂CH₂-O-CO) Karboxilcsoport melletti PEG metilencsoport

A kémiai eltolódást a TMS-hez viszonyítva ismert módon adjuk meg. A t és m az NMR jelre vonatkozik, amely tripletté (t) és multipletté (m) hasad. A multiplett sok egymásra rakódó rétegből állhat. A H' k száma megfelel a protonok számának, melynek a jel megfelel.

2. PEG(400)-dibehenát

- 0.9 ppm [t, 6H, COOCH₂CH₂(CH₂)_nCH₃] dibehenát Me-csoportja
 - 1.2 ppm [m, 72H, COOCH₂CH₂(CH₂)_nCH₃] dibehenát metilencsoportjai
 - 1.6 ppm [t, 4H, COOCH₂CH₂(CH₂)_nCH₃] β-metilén-csoportja
 - 2.3 ppm [t, 4H, COOCH₂CH₂(CH₂)_nCH₃] α-metilén-csoportja
 - 3.6 ppm (m, 32H, O-CH₂CH₂-O) PEG metilének
 - 4.2 ppm (t, 4H, O-CH₂CH₂-O-CO) PEG metilén, karboxilcsoport melletti
- azaz a spektrum a fentiek megfelelő.

3. PEG(100)-dibehenát		2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] α-metilén-csoportja	
0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilcsoportja		3.6 ppm (m, 78H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilének	
1.2 ppm [m, 72H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilén-csoportjai		4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) PEG metilén a karboxilcsoport mellett	5
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] β-metilén-csoportja		8. PEG (1500)-dibehenát	
2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] α-metilén-csoportja	10	0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilcsoportja	
3.6 ppm (m, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilének		1.2 ppm [m, 72H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilén-csoportjai	
4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) PEG metilén, karboxilcsoport mellett		1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát β-metilén-csoportja	
4. PEG (200)-dibehenát		2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] α-metilén-csoportja	15
0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát Me-csoportja		3.6 ppm (m, 132H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilének	
1.2 ppm [m, 72H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilén-csoportjai		4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) PEG metilén a karboxilcsoport mellett	
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] β-metilén-csoportja	20	9. PEG(600)-dilaurát	
2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] α-metilén-csoportja		0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dilaurát metilcsoportja	
3.6 ppm (m, 14H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilének	25	1.2 ppm [m, 32H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dilaurát metilén-csoportjai	
4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) PEG metilén a karboxilcsoport mellett		1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dilaurát β-metilén-csoportja	
5. PEG (144)-dibehenát		2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] α-metilén-csoportja	30
0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát ME-csoportja		3.6 ppm (m, 48H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilének	
1.2 ppm [m, 72H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilén-csoportjai		4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) PEG metilén a karboxilcsoport mellett	
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] β-metilén-csoportja	35	9. PEG(600)-dimirisztát	
2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] α-metilén-csoportja		0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dimirisztát metilcsoportja	
3.6 ppm (m, 8H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilének		1.2 ppm [m, 40H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dimirisztát metilén-csoportjai	
4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) PEG metilén a karboxilcsoport mellett	40	1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dimirisztát	
6. PEG(600)-dibehenát		2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] β-metilén-csoportja, α-metilén-csoport	
0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát Me-csoportja	45	3.6 ppm (m, 48H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilének	
1.2 ppm [m, 72H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilén-csoportjai		4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) karboxilcsoport mellett PEG metilén-csoport	
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát β-metilén-csoportja	50	10. PEG(600)-dipalmitát	
2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] α-metilén-csoportja PEG metilének		0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dipalmitát metilcsoportja	
3.6 ppm (m, 48H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilén a		1.2 ppm [m, 48H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dipalmitát metilén-csoportjai	
4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) karboxilcsoport mellett	55	1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dipalmitát β-metilén-csoportja	
7. PEG (1000)-dibehenát		2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] α-metilén-csoportja	
0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilcsoportja		3.6 ppm (m, 48H, O-CH ₂ CH ₂ -O) PEG metilének	
1.2 ppm [m, 72H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát metilén-csoportjai	60	4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO) PEG metilén a karboxilcsoport mellett	
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] dibehenát β-metilén-csoportja		11. PEG(600)-disztearát	
	65	0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃] disztearát metilcsoportja	

1.2 ppm [m, 56H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	di-	
sztearát metilén-csoportjai		
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	diszte-	
arát β-metilén-csoportja		
2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	α-meti-	5
lén-csoportja		
3.6 ppm (m, 48H, O-CH ₂ CH ₂ -O)	PEG metilének	
4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO)	PEG metilén-	
csoport a karboxilcsoport mellett		
12. PEG(600)-di(sztearát/behenát)		10
0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	Észte-	
rek metilcsoportja		
1.2 ppm [m, 64H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	ész-	15
terek metilén-csoportjai		
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	észte-	
rek β-metilén-csoportja		
2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	α-meti-	20
lén-csoportja		
3.6 ppm (m, 48H, O-CH ₂ CH ₂ -O)	PEG metilének	
4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO)	PEG metilén	
karboxilcsoport mellett		
13. PEG(200/400/600)-di(sztearát/behenát)		25
0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	észte-	
rek metilcsoportja		
1.2 ppm [m, 64H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	ész-	
terek metilén-csoportjai		
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	észte-	30
rek β-metilén-csoportja		
2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	α-meti-	
lén-csoportja		
3.6 ppm (m, 32H, O-CH ₂ CH ₂ -O)	PEG metilének	
4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO)	PEG metilén	35
karboxilcsoport mellett		
14. PEG (600/1000)-dibehenát		
0.9 ppm [t, 6H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	észte-	40
rek metilcsoportja		
1.2 ppm [m, 72H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	ész-	
terek metilén-csoportja		
1.6 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	észte-	45
rek β-metilén-csoportja		
2.3 ppm [t, 4H, COOCH ₂ CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃]	α-meti-	
lén-csoportja		
3.6 ppm (m, 68H, O-CH ₂ CH ₂ -O)	PEG metilének	
4.2 ppm (t, 4H, O-CH ₂ CH ₂ -O-CO)	PEG metilén	50
karboxilcsoport mellett		

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Javított folyási tulajdonságú, 120-500 °C, különösen 160-400 °C közötti forrásponttartományú adalékolt fűtőolajpárlat, ahol az adalék 0,01-0,05 t%, azzal jellemezve, hogy

I) az adalékanyag össztömegére vonatkoztatva 15-100 t% mennyiségben R₁-O-A-R₂ (I) általános képletű poli(oxi-alkilén)-glikol-származékot - a képletben R₁ és R₂ jelentése

a) azonos és lehet 10-30 szénatomos egyenes láncú alkanoilcsoport, vagy

-CO-(CH₂)_k-COO-R₃-csoport - ahol k jelentése 1,2,3 vagy 4 és R₃ jelentése 18-26 szénatomos egyenes szénláncú alkilcsoport vagy

b) különböző és lehet

i) R₁, R₂ egyidejűleg egyenes láncú 10-30 szénatomos alkanoilcsoport, vagy

ii) R₁ jelentése egyenes láncú 10-30 szénatomos alkanoilcsoport és R₂ 16-20 szénatomos egyenes láncú alkilcsoport,

A jelentése 100-4000, előnyösen 200-2000 móltömegű poli(oxi-alkilén)-glikolból származó -(RO)_n- általános képletű csoport - ahol R jelentése 2-4 szénatomos alkilcsoport és n értéke a móltömeggel megadott -

és adott esetben

II) az összadalékra vonatkoztatva 25-85 t% mennyiségben egy vagy több, átlagosan 1800-3000 móltömegű etilén-vinil-acetát kopolimert,

vagy

III) az összadalékra vonatkoztatva 25-75 tömeg% mennyiségben dikarbonsav vagy anhidridje vagy 14-24 szénatomos, egyenes láncú alkilféleszttere és alkilrészként 14-24 szénatomos, egyenes láncú alkilcsoportokat tartalmazó dialkil-amin reakciójával keletkezett diamidot, félamid/félamin-sót vagy félesztter/félamin-sót

tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1982. 03. 31.)

2. Javított folyási tulajdonságú, 120-500 °C, különösen 160-400 °C közötti forrásponttartományú adalékolt fűtőolajpárlat, ahol az adalék 0,01-0,05 t%, azzal jellemezve, hogy

I) az adalékanyag össztömegére vonatkoztatva 15-100 t% mennyiségben R₁-O-A-R₂ (I) általános képletű poli(oxi-alkilén)-glikol-származékot - a képletben R₁ és R₂ jelentése

a) azonos és lehet 10-30 szénatomos egyenes láncú alkanoilcsoport, vagy

-CO-(CH₂)_k-COO-R₃-csoport -
 ahol k jelentése 1,2,3 vagy 4 és
 R₃ jelentése 18-26 szénatomos
 egyenes szénláncú alkilcsoport
 vagy
 b) különböző és lehet
 i) R₁, R₂ egyidejűleg egyenes lán-
 cú 10-30 szénatomos alkanoilcso-
 port,
 A jelentése 100-4000, előnyösen 200-
 2000 móltömegű poli(oxi-alkilén)-gli-
 kolból származó -(RO)_n- általános
 képletű csoport - ahol R jelentése
 2-4 szénatomos alkilcsoport és n
 értéke a móltömeggel megadott -
 és adott esetben
 II) az összadalékra vonatkoztatva 25-
 -85 t% mennyiségben egy vagy több,
 átlagosan 1800-3000 móltömegű etil-
 én-vinilacetát kopolimert,
 vagy
 III) az összadalékra vonatkoztatva 25-75
 tömeg% mennyiségben dikarbonsav
 vagy anhidridje vagy 14-24 szénato-
 mos, egyenes láncú alkilfélesztére és
 alkilrészként 14-24 szénatomos,
 egyenes láncú alkilcsoportokat tar-
 talmazó dialkil-amin reakciójával ke-
 letkezett diamidot, félamid/félamin-
 -sót vagy félesztér/félamin-sót
 tartalmaz.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)
 3. A 2. igénypont szerinti készítmény,
 azzal jellemezve, hogy a fűtőolajpárlat for-
 rásponja 180-350 °C, és a kezdeti forrás-
 pont és a végső forráspont közötti külön-
 bség legfeljebb 150 °C.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)
 4. A 2. igénypont szerinti készítmény,
 azzal jellemezve, hogy R₁, R₂, R₃ 18-24 szén-
 atomos.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)

5. A 2. igénypont szerinti készítmény
 azzal jellemezve, hogy az A molekularész át-
 lag móltömege 200-800, ha R jelentése etilén-
 csoport.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)
 5 6. A 2. igénypont szerinti készítmény,
 azzal jellemezve, hogy az A molekularész át-
 lag móltömege 200-600.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)
 10 7. A 2. igénypont szerinti készítmény,
 azzal jellemezve, hogy poli(oxi-etilén)-glikol-
 -dibehenátot tartalmaz.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)
 15 8. A 2. igénypont szerinti készítmény,
 azzal jellemezve, hogy poli(oxi-etilén)-glikol-
 -disztearátot tartalmaz.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)
 20 9. A 2. igénypont szerinti készítmény,
 azzal jellemezve, hogy poli(oxi-etilén)-behe-
 nát-sztearátot tartalmaz.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)
 10. A 2. igénypont szerinti készítmény,
 azzal jellemezve, hogy az adalék az I) adalék
 mellett II) adalékként - 1800 átlagmóltömegű,
 25 38 tömeg% vinil-acetátból és etilénből álló
 etilén-vinil-acetát kopolimert
 vagy
 -1800 átlagmóltömegű, 38 tömeg% vinil-acetát-
 ból és etilénből álló és 3000 átlagmóltömegű,
 30 16 tömeg% vinil-acetátból és etilénből álló
 etilén-vinil-acetát kopolimerek 3:1 tömegará-
 nyú elegyét.
 tartalmazza.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)
 35 11. A 2. igénypont szerinti készítmény
 azzal jellemezve, hogy az adalék az I) adalék
 mellett III) adalékként egy mól ftálsavanhid-
 rid és két mól dihidrogénezett faggyúamin
 reakciójával keletkezett félamid/félamin-sót
 40 tartalmaz.
 (Elsőbbsége: 1981. 03. 31.)

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
 A kiadásért felel: dr. Szvoboda Gabriella osztályvezető
 R 4980 - KJK

91.3910.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató