

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 142061

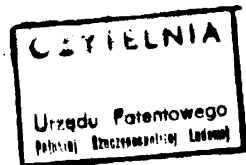
**Patent dodatkowy
do patentu —**

Zgłoszono: 85 02 21 (P. 252063)

Pierwszeństwo: 84 02 21 dla zastrz. 2-4
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 85 11 19

Opis patentowy opublikowano: 88 05 31



Int. Cl.⁴ C10L 1/18

Twórca wynalazku —

Uprawniony z patentu: Exxon Research and Engineering Company, Florham
Park (Stany Zjednoczone Ameryki)

KOMPOZYCJA PALIWOWA

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja paliwowa zawierająca paliwo olejowe otrzymane drogą destylacji ropy naftowej oraz dodatek modyfikujący właściwości paliwa.

Cechą charakterystyczną olejów mineralnych zawierających воск parafinowy jest zmniejszenie się ich płynności wraz ze spadkiem temperatury oleju. Tę utratę płynności powoduje воск krystalizujący w postaci płatkowatych kryształów, które w końcu tworzą gąbczastą masę zamykającą w swym wnętrzu olej.

Od dawna znane są różne dodatki, które po zmieszaniu z zawierającymi воск olejami mineralnymi działają tylko modyfikatory kryształów wosku. Dodatki te modyfikują wielkość i kształt kryształów wosku oraz zmniejszają siły adhezji między kryształami oraz między woskiem i olejem, co umożliwia zachowanie przez olej płynności w obniżonej temperaturze.

W literaturze opisano różne środki obniżające temperaturę krzepnięcia (zwane depresatorami temperatury krzepnięcia), a kilka z nich stosuje się na skalę przemysłową. Przykładowo, z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 048 479 znane jest zastosowanie kopolimerów etylenu i estrów winylowych o 3-5 atomach węgla, np. octanu winylu, jako depresatorów temperatury krzepnięcia paliw, a zwłaszcza olejów opałowych oraz paliw do silników wysokoprężnych i paliw odrzutowych. Znane są również depresatory typu polimerów węglowodorowych wytworzonych z etylenu i wyższych α -olefin, np. propylenu. Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 961 916 znane jest zastosowanie mieszaniny polimerów, z których jeden jest środkiem zarodnikującym kryształy wosku, a drugi środkiem hamującym wzrost kryształów, co umożliwia regulację rozmiarów kryształów wosku.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1 263 152 zasugerowano możliwość regulacji rozmiarów kryształów wosku przez zastosowanie kopolimeru zawierającego obniżoną liczbę łańcuchów bocznych. Proponowano również, np. w brytyjskim opisie patentowym nr 1 469 016, by w przypadku uzyskiwanych drogą destylacji paliw o wysokiej końcowej temperaturze wrzenia polepszać

ich płynność w niskiej temperaturze przez stosowanie kopolimerów etylenu i octanu winylu w kompozycji z kopolimerami fumaranów dwu-n-alkilowych i octanu winylu, używanymi uprzednio jako depresatory temperatury krzepnięcia olejów smarowych. Zgodnie z brytyjskim opisem patentowym nr 1 469 016 polimerami takimi mogą być polimery estrów C_6-C_{18} -alkilowych nienasyconych kwasów C_4-C_8 -dwukarboksylowych, zwłaszcza fumaranu laurylowego i fumaranu laurylowo-heksadecylowego.

Na ogół stosuje się mieszane estry średnio o około 12 atomach węgla (Polimer A). Podkreślić należy fakt, iż przedstawiono nieskuteczność tych dodatków w przypadku "konwencjonalnych" paliw o niskiej końcowej temperaturze wrzenia (Paliwa III i IV).

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 252 771 opisano zastosowanie polimerów $C_{16}-C_{18}$ - α -olefin otrzymywanych przez polimeryzację mieszanin α -olefin występujących w przeważającej ilości w normalnych $C_{16}-C_{18}$ - α -olefinach, z użyciem trójchlorku glinu i halogenku alkilu jako katalizatorów. Polimery te służą jako depresatory temperatury krzepnięcia i temperatury zmętnienia w otrzymywanych drogą destylacji paliwach o szerokim zakresie temperatury wrzenia.

W miarę wzbogacania się asortymentu paliw otrzymywanych drogą destylacji zaczęły się pojawiać typy paliw, w przypadku których dla uzyskania niezbędnego spadku ich temperatury krzepnięcia i regulacji rozmiarów kryształów wosku, a zatem dla nadania im decydującej o ich przydatności przemysłowej zdolności przepływania przez filtry w niskiej temperaturze, nie można już stosować istniejących dodatków, względnie trzeba je stosować w nieopłacalnie dużych ilościach. Jedną z grup paliw sprawiających takie trudności są paliwa o stosunkowo wąskim zakresie temperatury wrzenia i/lub przypadającym na niskie wartości temperatury wrzenia. Paliwa charakteryzuje się często poprzez ich początkową temperaturę wrzenia, końcową temperaturę wrzenia i pośrednie temperatury wrzenia, w których oddestylowaniu uległy pewne części początkowej ilości paliwa, wyrażone w procentach objętościowych. Szczególnie trudne do obróbki są paliwa, w przypadku których zakres między temperaturą wrzenia, w której oddestylowaniu uległo 20% objętościowych początkowej ilości paliwa (temperaturę tę określa się w skrócie jako "temperaturę destylacji 20%"), a temperaturą wrzenia, w której oddestylowaniu uległo 90% objętościowych początkowej ilości paliwa ("temperaturą destylacji 90%") wynosi $70-100^{\circ}\text{C}$ i/lub w przypadku których zakres temperatury między temperaturą destylacji 90% i końcową temperaturą wrzenia wynosi $10-25^{\circ}\text{C}$ i/lub w przypadku których końcowa temperatura wrzenia wynosi $340-370^{\circ}\text{C}$. Na te paliwa dodatki czasem praktycznie nie działają lub też trzeba te dodatki stosować w bardzo dużych ilościach. Wszystkie dane dotyczące destylacji przytaczane w niniejszym opisie zgodne są z amerykańską normą ASTM D86.

W rezultacie wzrostu kosztu ropy naftowej rafinerie starają się zwiększyć produkcję paliw otrzymywanych drogą destylacji i zoptymalizować ten proces przy zastosowaniu tak zwanego ostrego frakcjonowania, co z kolei prowadzi do uzyskiwania paliw trudnych w obróbce przy użyciu znanych dodatków lub wymagających stosowania nieopłacalnie dużych ilości tych dodatków. W przypadku typowych paliw z procesu ostrego frakcjonowania zakres między temperaturą destylacji 90% i końcową temperaturą wrzenia wynosi także $10-25^{\circ}\text{C}$, przy zakresie między temperaturą destylacji 20% i 90% wynoszącym zazwyczaj poniżej 100°C , na ogół $50-100^{\circ}\text{C}$. Końcowa temperatura wrzenia obu typów paliw wynosi powyżej 340°C , mieszcząc się na ogół w zakresie $340-370^{\circ}\text{C}$, a zwłaszcza $340-365^{\circ}\text{C}$.

Kopolimery etylenu i octanu winylu, które znalazły szerokie zastosowanie jako środki polepszające płynność powszechnie dostępnych w poprzednich latach paliw destylacyjnych, nie okazały się skuteczne w przypadku opisanych powyżej paliw o wąskim zakresie temperatury wrzenia i/lub paliw z ostrego frakcjonowania. Nieskuteczne okazały się także kompozycje opisane w brytyjskim opisie patentowym nr 1 469 016.

Obecnie stwierdzono jednak, że polimery i kopolimery zawierające ściśle określone grupy alkilowe, takie jak kopolimery określonego dwu-n-alkilofumaranu i octanu winylu, są skuteczne zarówno jako środki obniżające temperaturę krzepnięcia opisanych powyżej trudnych w obróbce paliw, jak i środki regulujące rozmiary kryształów wosku, co umożliwia filtrowanie paliw o niskiej końcowej temperaturze wrzenia, w przypadku których dodatki ujawnione w brytyjskim opisie patentowym nr 1 469 016 okazały się nieskuteczne.

Stwierdzono, że średnia liczba atomów węgla w grupach alkilowych polimeru lub kopolimeru musi wynosić 12-14, przy czym nie więcej niż 10% wagowych grup alkilowych może zawierać więcej niż 14 atomów węgla i korzystnie nie więcej niż 20% wagowych grup alkilowych może zawierać mniej niż 12 atomów węgla. Polimery te są szczególnie skuteczne, gdy stosuje się je z innymi środkami polepszającymi niskotemperaturowe charakterystyki paliw, lecz jako takie nieskutecznymi w przypadku paliw omawianego typu.

Cechą kompozycji paliwowej według wynalazku jest to, że zawiera paliwo wrzące w zakresie temperatury wrzenia 120-500°C, w przypadku którego różnica między temperaturą destylacji 20% i temperaturą destylacji 90% wynosi poniżej 100°C i/lub różnica między temperaturą destylacji 90% i końcową temperaturą wrzenia wynosi 10-25°C i/lub końcowa temperatura wrzenia wynosi 340-370°C oraz 0,0001-0,5% wagowych polimeru lub kopolimeru zawierającego co najmniej 25% wagowych grup n-alkilowych o średniej liczbie atomów węgla w grupie n-alkilowej wynoszącej 12-14, przy czym nie więcej niż 10% wagowych grup alkilowych zawiera ponad 14 atomów węgla.

Dodatki korzystnie stosuje się w ilości 0,0001-0,5% wagowych w przeliczeniu na masę paliwa olejowego otrzymanego drogą destylacji ropy naftowej.

Korzystnym polimerem jest kopolimer zawierający co najmniej 15% wagowych, korzystnie co najmniej 50% wagowych, a zwłaszcza 75-90% wagowych estru dwu-n-alkilowego kwasu dwukarboksylowego, zawierającego grupy alkilowe o średnio 12-14 atomach węgla oraz 10-50% wagowych innego nienasyconego estru, takiego jak ester winylowy i/lub akrylan alkilu, metakrylan lub α -olefina. Szczególnie korzystne są kopolimery wytworzone z użytych w ilościach równomolowych fumaranu dwu-n-alkilu i octanu winylu.

Polimery lub kopolimery stosowane zgodnie z wynalazkiem mają korzystnie liczbowo średnią masę cząsteczkową wynoszącą 1000-100000, a zwłaszcza 1000-30000. Wartości liczbowo średniej masy cząsteczkowej określa się np. metodą osmometryczną.

Estry kwasów karboksylowych i dwukarboksylowych użyteczne w wytwarzaniu korzystnych polimerów można przedstawić ogólnym wzorem $R_2R_4C=C(R_1)-C(=O)-OR^3$, w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru lub grupy C_1-C_4 -alkilowe, np. metylowe, R_3 oznacza prostołańcuchową grupę alkilową o średnio 12-14 atomach węgla, a R_4 oznacza grupę o wzorze $COOR_3$, atom wodoru lub grupę C_1-C_4 -alkilową, korzystnie grupę o wzorze $COOR_3$. Związki te można wytworzyć estryfikując określony kwas jedno- lub dwukarboksylowy za pomocą odpowiedniego alkoholu lub mieszaniny alkoholi. Innymi nienasyconymi estrami, które można poddawać kopolimeryzacji są akrylany i metakrylany $C_{12}-C_{14}$ -alkilowe.

Stanowiące monomery estry lub dwuestry kwasów dwukarboksylowych można kopolimeryzować z różnymi ilościami innych nienasyconych estrów lub olefin, np. z 5-70% molowymi. Do takich innych estrów należą krótkołańcuchowe estry alkilowe o wzorze $HR''C=CR'''$, w którym R' oznacza atom wodoru lub grupę C_1-C_4 -alkilową, R'' oznacza grupę o wzorze $-COOR''''$ lub $-OOCR''''$, w którym R'''' oznacza prostoliniową lub rozgałęzioną grupę C_1-C_5 -alkilową, a R''' oznacza R'' lub atom wodoru. Przykładami takich krótkołańcuchowych estrów są metakrylany, akrylany, fumarany i maleiniany, przy czym korzystne są estry winylowe takie jak octan winylu i propionian winylu. Przykładami omawianych estrów są metakrylan metylu, octan izopropenylu, oraz akrylan butylu lub izobutylu.

Korzystnie kopolimery zawierają 40-60% wagowych fumaranu dwualkilowego o średniej liczbie atomów węgla w grupie alkilowej wynoszącej 12-14 oraz 60-40% molowych octanu winylu.

Gdy stosuje się polimery lub kopolimery estrów, to wygodnie można je wytwarzać na drodze polimeryzacji monomerów estrowych w roztworze w rozpuszczalniku węglowodorowym, takim jak heptan, benzen, cykloheksan lub olej wazelinowy, w temperaturze wynoszącej zazwyczaj 20-150°C, przy czym zwykle stosuje się promotor reakcji, taki jak katalizatory typu nadtlenków lub azozwiązków, np. nadtlenek benzoilu lub azobisisobutyronitryl. Polimeryzację prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, takiego jak azot lub dwutlenek węgla, w celu wyparcia tlenu.

Dodatki użyteczne zgodnie z wynalazkiem są szczególnie skuteczne gdy stosuje się je wspólnie z innymi dodatkami znanymi jako środki polepszające charakterystykę płynności w niskiej temperaturze paliw destylacyjnych w ogóle, jakkolwiek można je stosować bez tych innych dodatków, gdyż one same wykazują działanie polepszające pod różnymi względami płynność paliwa w niskiej temperaturze.

Dodatki użyteczne zgodnie z wynalazkiem są szczególnie skuteczne gdy stosuje się je wspólnie z estrami, esterami i eteroestrami polioksyalkilenowymi lub ich mieszaninami, zwłaszcza zawierającymi co najmniej jedną, a korzystnie co najmniej dwie prostołańcuchowe nasycone grupy $C_{10}-C_{30}$ -alkilowe oraz ugrupowanie glikolu polioksyalkilenowego o masie cząsteczkowej 100-5000, korzystnie 200-5000, przy czym grupa alkilenowa w tym ugrupowaniu glikolu polioksyalkilenowego winna korzystnie zawierać 1-4 atomów węgla. Tego typu związki stanowią przedmiot opublikowanego zgłoszenia na patent europejski nr 0061895.

Korzystnymi estrami, eterami i eteroestrami użytecznymi zgodnie z wynalazkiem są związki o wzorze $R-O-(A)-O-R^1$, w którym R i R^1 są jednakowe lub różne i korzystnie oznaczają grupę n-alkilową, n-alkil-C(=O), n-alkil-O-C(=O)-(CH₂)_n- lub n-alkil-O-C(=O)-(CH₂)_n-C(=O)-, gdzie grupą alkilową jest prostołańcuchowa i nasycona grupa alkilowa o 10-30 atomach węgla, a A oznacza ugrupowanie polioksyalkilenowe glikolu o 1-4 atomach węgla, takie jak grupa polioksymetylenowa, polioksyetylenowa lub polioksytrójmetylenowa, przy czym grupy te są zasadniczo liniowe. Dopuszczalna jest pewna liczba łańcuchów bocznych utworzonych przez niższe grupy alkilowe (jak w glikolu polioksypropylenowym) lecz korzystne jest, by glikol był zasadniczo prostoliniowy.

Odpowiednimi glikolami są ogólnie zasadniczo liniowe glikole polietylenowe (PEG) i glikole polipropylenowe (PPG) o masie cząsteczkowej około 100-5000, korzystnie około 200-2000. Korzystne są estry, przy czym kwasami nadającymi się do wytwarzania dodatków estrowych na drodze reakcji z glikolami są kwasy tłuszczowe o 10-30 atomach węgla, korzystnie o 18-24 atomach węgla, a zwłaszcza kwas behenowy. Estry można również wytwarzać estryfikując polietoksyloowane kwasy tłuszczowe lub polietoksyloowane alkohole.

W przypadku paliw destylacyjnych o wąskim zakresie temperatur wrzenia korzystnymi dodatkami są dwuestry, dwueter i eteroestry polioksyalkilenowe oraz ich mieszaniny, a korzystnie dwuestry. Dopuszcza się obecność niewielkiej ilości jednoeterów i jednoestrów, które często tworzą się w procesie syntezy, jednak dla właściwego działania dodatku ważne jest, by główną jego część stanowił związek dwualkilowy. W szczególności korzystne są dwuestry kwasu stearynowego lub behenowego i glikolu polietylenowego, glikolu polipropylenowego lub mieszanin glikolu polietylenowego i glikolu polipropylenowego.

Dodatki użyteczne zgodnie z wynalazkiem można również stosować wspólnie z polepszającymi płynność środkami typu kopolimerów etylen i nienasyconych estrów. Nienasyconymi monomerami, które można kopolimeryzować z etylenem są między innymi nienasycone jedno- i dwuestry o ogólnym wzorze $R_5R_6C=CHR_7$, w którym R_6 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_5 oznacza grupę o wzorze $-OOCR_8$, w którym R_8 oznacza atom wodoru lub prostołańcuchową lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1-28, częściej 1-17, a korzystnie 1-8 atomach węgla, względnie R_5 oznacza grupę o wzorze $-COOR_8$, w którym R_8 ma wyżej podane znaczenie z wyjątkiem atomu wodoru, a R_7 oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze $-COOR_8$, w którym R_8 ma wyżej podane znaczenie. Do monomerów, w których R_5 i R_7 oznaczają atomy wodoru, a R_5 oznacza grupę o wzorze $-OOCR_8$ należą estry alkoholu winylowego i kwasu jednokarboksylowego o 1-29, częściej 1-18, a korzystnie 2-5 atomach węgla. Przykładami estrów winy-

lowych, które można kopolimeryzować z etylenem są octan winylu, propionian winylu oraz maślan i izomaślan winylu, przy czym korzystny jest octan winylu. Korzystnie kopolimery zawierają 20-40, a jeszcze korzystniej 25-35% wagowych estru winylowego. Można również stosować mieszaniny dwóch kopolimerów, takie jak opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 961 916.

Korzystne jest by liczbowo średnia masa cząsteczkowa kopolimerów, mierzona metodą osmometryczną, wynosiła 1000-6000, a zwłaszcza 1000-3000.

Dodatki użyteczne zgodnie z wynalazkiem można stosować w paliwach destylacyjnych w kompozycji z polarnymi związkami, jonowymi lub niejonowymi, wykazującymi działanie hamujące wzrost kryształów wosku w paliwach. Stwierdzono, że szczególnie skuteczne jest stosowanie polarnych związków zawierających azot wraz z estrami, eterami lub eteroestrami glikoli i takie trójskładnikowe kompozycje objęte są zakresem wynalazku. Polarnymi związkami są korzystnie sole amin i/lub amidy wytworzone w reakcji co najmniej 1 mola aminy z podstawnikiem węglowodorowym z 1 molem kwasu węglowodorokarboksylowego o 1-4 kwasowych grupach karboksylowych lub ich bezwodnikach. Można także stosować amidoestry, które na ogół zawierają ogółem 30-300, korzystnie 50-150 atomów węgla. Takie zawierające azot związki opisano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 211 534. Odpowiednimi aminami są zazwyczaj zawierające 12-40 atomów węgla aminy pierwszo-, drugo-, trzecio- lub czwartorzędowe lub ich mieszaniny, jakkolwiek można również stosować aminy o krótszych łańcuchach, pod warunkiem, że wytworzony zawierający azot związek będzie rozpuszczalny w oleju, a zatem aminy te zawierają na ogół około 30-300 atomów węgla. Zawierający atom związek korzystnie zawiera co najmniej jedno prostołańcuchowe ugrupowanie alkilowe o 8-40, korzystnie 14-24 atomach węgla.

Do odpowiednich amin należą aminy pierwszo-, drugo-, trzecio- lub czwartorzędowe, przy czym korzystne są aminy drugorzędowe. Tylko aminy trzeciorzędowe i czwartorzędowe mogą tworzyć sole amin. Przykładowymi aminami są tetradecyloamina, kokoamina, uwodorniona amina tłuszczowa, itp. Przykładami amin drugorzędowych są dwuoktadecyloamina, metylo-behenyloamina, itp. Odpowiednie są także mieszaniny amin i wiele amin naturalnych ma właśnie postać mieszanin. Korzystną aminą jest drugorzędowa uwodorniona amina tłuszczowa o wzorze HNR_1R_2 , w którym R_1 i R_2 oznaczają grupy alkilowe pochodzące z uwodornionego łożu, złożonego w przybliżeniu z 4% związków C_{14} , 31% związków C_{16} i 59% związków C_{18} .

Przykładami kwasów karboksylowych (i ich bezwodników) odpowiednich do wytwarzania zawierających azot związków są kwas cykloheksanodwukarboksylowy, kwas cykloheksanodwukarboksylowy, kwas cyklopentanodwukarboksylowy, kwas dwu- α -naftylooctowy, kwas naftalenodwukarboksylowy, itp. Na ogół kwasy te zawierają około 5-13 atomów węgla w ugrupowaniu pierścieniowym. Korzystnymi kwasami są kwasy benzenodwukarboksylowe, takie jak kwas o-ftalowy, p-ftalowy i m-ftalowy. Szczególnie korzystne są kwas o-ftalowy i jego bezwodnik. Szczególnie korzystnym związkiem aminowym jest sól amido-aminy wytworzona w reakcji 1 mola bezwodnika ftalowego z 2 molami dwuowodornionej aminy tłuszczowej. Innym korzystnym związkiem jest dwuamid wytworzony przez odwodnienie tej soli amido-aminy.

Względne proporcje dodatków stosowanych w mieszaninach są takie, że na 0,5 do 20 części wagowych, korzystnie na 1,5-9 części wagowych polimeru zawierającego grupy n-alkilowe o średnio 12-14 atomach węgla, stosuje się 1 część innych dodatków, takich jak estry, etery lub eteroestry polialkilenowe.

Kompozycję dodatków można dostarczać w postaci koncentratów, które dodaje się do całej masy paliwa destylacyjnego. Koncentraty takie mogą w razie potrzeby zawierać inne dodatki. Korzystnie zawierają one 3-75, korzystniej 3-60, a najkorzystniej 10-50% wagowych dodatków, korzystnie w postaci roztworu w oleju. Koncentraty takie objęte są zakresem wynalazku.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, w których skuteczność dodatków jako depresatorów temperatury krzepnięcia paliw i środków polepszających zdolność paliw do przepływania przez filtry porównano ze skutecznością działania podobnych dodatków, stosując w tym celu niżej opisane testy.

Zgodnie z jedną z metod działania dodatków na paliwo olejowe mierzono przy użyciu testu określającego temperaturę zatykania zimnego filtra (test oznaczony skrótem CFPP), który realizuje się stosując tok postępowania opisany w "Journal of the Institute of Petroleum", Vol. 52, No. 510, czerwiec 1966, str. 173-185. Test ten opracowano do badania przepływu w niskiej temperaturze średniego destylatu w samochodowych silnikach wysokoprężnych.

Próbkę badanego oleju o objętości 40 ml ochładza się w łaźni utrzymywanej w temperaturze -34°C , uzyskując chłodzenie nieliniowe z prędkością około $1^{\circ}\text{C}/\text{minutę}$. Okresowo (przy każdorazowym spadku temperatury o 1°C począwszy co najmniej od temperatury o 2°C wyższej od temperatury zmętnienia) bada się zdolność ochładzanego oleju do przepływania przez gęste sito w z góry określonym okresie czasu. W tym celu stosuje się urządzenie złożone z pipety i przymocowanego do jej dolnego końca odwróconego lejka, umieszczonego poniżej powierzchni badanego oleju. Na podstawę lejka naciągnięte jest sito 350 mesh o średnicy 12 mm. Okresowe badania rozpoczyna się od poddania górnego końca pipety działaniu zmniejszonego ciśnienia, w rezultacie czego olej wciągany jest poprzez sito do wnętrza pipety, do znaku wskazującego objętość 20 ml oleju. Po każdej udanej próbie olej natychmiast wylewa się do rurki CEPP. Badanie powtarza się przy każdym obniżeniu się temperatury oleju o 1°C do momentu, gdy olej przestanie dochodzić do znaku 20 ml w ciągu 60 sekund. Temperaturę, w której to następuje nazywa się temperaturę CFPP. Różnicę między temperaturą CFPP paliwa wolnego od dodatków i temperaturą CFPP paliwa zawierającego dodatek nazywa się spadkiem temperatury CFPP pod wpływem dodatku. Przy tym samym stężeniu dodatku dodatek będący środkiem o lepszym działaniu poprawiającym charakterystykę płynności daje większy spadek temperatury CFPP.

Inna metoda określania skuteczności poprawiania płynności paliwa to test o nazwie "the flow improver distillate operability test" (test DOT), będący testem realizowanym z użyciem powolnego chłodzenia, opracowanym dla badania możliwości przepompowywania zmagazynowanego oleju opałowego. Dla potrzeb wynalazku charakterystykę płynności paliw w niskiej temperaturze badano przy użyciu testu DOT w następujący sposób. 300 ml paliwa chłodzi się liniowo z prędkością $1^{\circ}\text{C}/\text{godzinę}$, do osiągnięcia temperatury testowej, po czym temperaturę testową utrzymuje się. Po upływie 2 godzin utrzymywania temperatury testowej około 20 ml wierzchniej warstwy paliwa usuwa się w postaci nienaturalnie dużych kryształów wosku, mających tendencję do tworzenia powierzchni międzyfazowej olej/powietrze w trakcie chłodzenia. Wosk, który osiada w kolbie dysperguje się poprzez łagodne mieszanie, po czym w badanym układzie zanurza się urządzenie filtrujące CFPP. Korek urządzenia otwiera się, by do górnej części pipety przyłożyć ciśnienie 66,7 mPa, a zamyka się je, gdy przez filtr przepłynie do opatrzonego podziałką odbieralnika 200 ml paliwa. Gdy przez sito o danym numerze przepłynie 200 ml paliwa w ciągu 10 sekund, rejestruje się "przepływ", zaś gdy prędkość przepływu jest zbyt niska, co świadczy o zatykaniu się filtra, rejestruje się "brak przepływu". Dla ustalenia najgęstszego sita (sita o najwyższym numerze) przez które przepłynie paliwo wyposaża się urządzenia CFPP w sita filtracyjne 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250 i 300. Im wyższy jest numer sita przez które przepłynie paliwo, tym mniejsze są kryształki wosku, a więc tym większa jest skuteczność środka poprawiającego płynność. Należy wziąć uwagę, że dwa paliwa poddawane tej samej procedurze testowej przy użyciu tego samego dodatku dają zawsze inne wyniki testu.

Temperaturę krzepnięcia ustala się dwiema metodami, albo metodą według amerykańskiej normy ASTM D 97, albo metodą wizualną. Zgodnie z metodą wizualną 100 ml próbkę paliwa umieszcza się w zawierającej badany dodatek wąskoszyjnej kolbie o pojemności 150 ml i chłodzi z prędkością $1^{\circ}\text{C}/\text{godzinę}$ począwszy od temperatury o 5°C wyższej od temperatury, w której zaczyna się pojawiać воск. Po każdorazowym spadku temperatury o 3°C bada się zdolność wypływania paliwa z kolby po jej przechyleniu lub odwróceniu. Próbka płynna (próbka P) porusza się łatwo po przechyleniu kolby, zaś próbka półpłynna (próbka PP) wypływa dopiero wtedy gdy kolba jest prawie odwrócona. Próbka stała (próbka S) nie porusza się nawet po całkowitym odwróceniu kolby.

W przykładach badano paliwa opisane w tabeli 1.

T a b e l a 1

Paliwo	Temperatura pojawienia się wosku ($^{\circ}\text{C}$)	Dane z destylacji według normy ASTM D 86			
		początkowa temperatura wrzenia ($^{\circ}\text{C}$)	temperatura destylacji 20% ($^{\circ}\text{C}$)	temperatura destylacji 90% ($^{\circ}\text{C}$)	końcowa temperatura wrzenia ($^{\circ}\text{C}$)
A	-5	202	270	328	342
B	-2	202	254	340	365
C	-2,5	274	286	330	348
D	-4	155	215	335	358
E	-1,5	196	236	344	365

Przykład I. Zbadano działanie następujących dodatków: dodatek 1; glikol polietylenowy o średniej masie cząsteczkowej 400 zestryfikowany 2 molami kwasu behenowego. Dodatek 2; kopolimer mieszanego fumaranu $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -alkilowego, otrzymanego przez reakcję mieszaniny (50:50 wagowo) normalnych alkoholi C_{12} i C_{14} z kwasem fumarowym, oraz octanu winylu wytworzony drogą kopolimeryzacji w roztworze komonomerów użytych w proporcji 1 mol na 1 mol, z użyciem azobisisobutyronitrylu jako katalizatora, w temperaturze 60°C . Otrzymane wyniki podano w tabeli 2.

T a b e l a 2

Paliwo	Dodatek	Ilość dodatku (ppm)	Temperatura CFPP ($^{\circ}\text{C}$)	Spadek temperatury CFPP ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura krzepnięcia według normy ASTM D97 ($^{\circ}\text{C}$)
1	2	3	4	5	6
A	brak		-5		-9
A	1	500	-8	3	-6
A	2	500	-3	-2	-15
A	2/1	300/200	-9	4	-18
A	2/1	600/400	-11	6	-18
B	brak		-4		-6
B	1	120			-6
B	1	300	-8	4	
B	2	180			-15
B	2	300	-2	-2	

ciąg dalszy tabeli na str. 8

ciąg dalszy tabeli

1	2	3	4	5	6
B	2/1	180/120	-11	7	-18
B	2/1	300/200	-13	9	-21
C	brak		-4		-6
C	1	500	-8	4	-3
C	1	1000	-7	3	
C	2	1000	-2	-2	
C	2/1	300/200	-6	2	-12
C	2/1	600/400	-10	6	-15

Przykład II. Działanie dodatków użytecznych zgodnie z wynalazkiem porównano w teście DOT z działaniem dodatku 3, będącego olejowym roztworem zawierającym 63% wagowe kompozycji polimerów składającej się z 13 części wagowych kopolimeru etylenu i octanu winylu o liczbowo średniej masie cząsteczkowej 2500 i zawartości merów octanu winylu wynoszącej 36% wagowych oraz 1 części wagowej kopolimeru etylenu i octanu winylu o liczbowo średniej masie cząsteczkowej 3500 i zawartości merów octanu winylu wynoszącej około 13% wagowych. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

Paliwo	Ilość dodatku (w ppm), przy której w teście DOT rejestruje się "przepływ" przez sito 120 mesh w temperaturze -10°C	
	dodatek 3	mieszanina 3 części dodatku 1 i 2 części dodatku 2
A	> 3000	700
B	800	250
C	1500	700
D	1250	500
E	> 1500	300

Przykład III. Różne kopolimery fumaranów i octanu winylu poddawano badaniu w mieszaninach z dodatkiem 1 (w proporcji 3 części kopolimeru na 1 część dodatku), dla określenia wpływu, jaki wywiera długość łańcucha w fumaranie. W przypadku paliwa A stosowano 500 ppm mieszaniny dodatków przy określaniu temperatury CFPP. Dla określenia spadku temperatury CFPP pod wpływem dodatku stosowano w przypadku paliw A, B i C odpowiednio 1000 ppm, 300 ppm i 1000 ppm mieszaniny dodatków. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

T a b e l a 4

Paliwo	Alkohole, z których wytworzono fumaran	Średnia liczba atomów węgla w fumaranie	Postać próbki w -10°C w próbie wizualnej oceny temperatury krzepnięcia	Temperatura CFPP (°C)	Spadek temperatury krzepnięcia pod wpływem dodatku (°C)
1	2	3	4	5	6
A	C-8	8	S	2	3
A	C-9	9	-	2	-
A	C-10	10	S	3	3

ciąg dalszy tabeli na str. 9

ciąg dalszy tabeli

1	2	3	4	5	6
A	C-10/C-12	11	S	3	4
A	C-11	11	-	3	3
A	C-12	12	S	3	4
A	C-12/C-14	13	P	5	7
A	C-14	14	P	-2	-2
B	C-8	8	S	-	3
B	C-9	9	-	-	5
B	C-10	10	S	-	4
B	C-10/C-12	11	S	-	5
B	C-11	11	-	-	5
B	C-12	12	S	-	3
B	C-12/C-14	13	P	-	7
B	C-14	14	P	-	0
C	C-10	10	-	-	3
C	C-10/C-12	11	-	-	3
C	C-11	11	-	-	3
C	C-12	12	-	-	3
C	C-12/C-14	13	-	-	6
C	C-14	14	-	-	0
C	C-18	18	-	-	3

Przykład IV. Różne kopolimery fumaranów i octanu winylu, otrzymane z różnych alkoholi, lecz zawierające średnio 12-13,5 atomów węgla w grupach alkilowych, badano w takich samych mieszaninach jak w poprzednim przykładzie, poddając je testom CFPP i testowi oceny temperatury krzepnięcia. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5. Wszystkie alkohole z wyjątkiem alkoholu okso-C-13 były alkoholami normalnymi. Stosunki alkoholi wyrażono wagowo.

Przykład V. W przykładzie tym badano paliwa B i C oraz paliwo F o następujących danych z destylacji według normy ASTM-D-86:

początkowa temperatura wrzenia	182°C
temperatura destylacji 20%	254°C
temperatura destylacji 50%	285°C
temperatura destylacji 90%	324°C
końcowa temperatura wrzenia	343°C

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6. Gdy dodatek nie miał działania obniżającego temperaturę krzepnięcia nie mierzono wartości temperatury CFPP, gdyż bez obniżenia temperatury krzepnięcia paliwa nie można go było stosować.

T a b e l a 5

Alkohol, z którego wytworzono fumaran	Średnia liczba atomów węgla w alkoholu	Paliwo A		Paliwo B		Paliwo C	
		spadek tempera- tury CFPP (°C)	postać prób- ki w -10°C w próbie wi- zualnej oce- ny tury krzep- nięcia	spadek tempera- tury CFPP (°C)	postać prób- ki w -10°C w próbie wi- zualnej oce- ny tury krzep- nięcia	spadek tempera- tury CFPP (°C)	postać próbki w -10°C w próbie wizualnej oceny tem- peratury krzepnię- cia
		500 ppm	1000 ppm	500 ppm	1000 ppm	1000 ppm	
C-12/C-14 = 1/1	13,0	5	7	7	9	6	P
C-12/C-14 = 3/1	12,5	2	4	6	6	3	-
C-12/C-14 = 1/3	13,5	0	1	2	5	0	-
C-10/C-16 = 1/1	13,0	-2	-1	2	1	1	-
C-13 "okso (z tetrapropylenu)	13,0	3	-	5	5	3	-
C-12/C-14/C-16 = 2/1/1	13,5	1	-	1	-	0	-
C-12/C-14/C-16 = 8/3/1	12,7	4	7	7	9	7	P
C-8/C-10/C-12/C-14/C-16/C-18 = 9/11/36/30/10/4	12,2	4	6	4	7	2	P
C-8/C-10/C-12/C-14/C-16/C-18 = 3/8/33/37/12/8	13,0	0	1	2	2	1	-
C-12/C-14/C-16/C-18 = 45/38/12/5	13,4	0	0	2	2	1	-
C-8 do C-18 = 13/10/41/15/9/13	12,5	2	3	4	6	1	-

T a b e l a 6

Alkohol, z którego wy- tworzono fumaran	Spadek temperatury CFPP pod wpływem dodatku (°C)				
	Paliwo B		Paliwo C	Paliwo F	
	400 ppm ko- polimeru fumaranu i octanu wi- nylu i 100 ppm do- datku 1	400 ppm ko- polimeru fumaranu i octanu wi- nylu i 100 ppm do- datku 1 i 100 ppm do- datku 3	800 ppm ko- polimeru fumaranu i octanu wi- nylu i 200 ppm do- datku 1	800 ppm ko- polimeru fumaranu i octanu wi- nylu i 200 ppm do- datku 1	800 ppm ko- polimeru fumaranu i octanu wi- nylu i 200 ppm do- datku 1 i 100 ppm do- datku 3
C ₄	-	-	-	-	-
C ₆	-	2	-	-	-
C ₈	-	2	-	-	-
C ₉	brak spadku ^x	2	brak spadku ^x	-	-
C ₁₀	-	2	-	-	-
C ₁₁	-	2	-	-	-
C ₁₂	-	2	-	-	-
C ₁₃	7	8	3	9	4
C ₁₄	0	2	0	1	1
C ₁₆	wzrost o 2°C	wzrost o 2°C	0	2	1
C ₁₈	brak spadku ^x	-	brak spadku ^x	-	-
C ₂₂	-	-	-	-	-
C ₁₂ /C ₁₄ 3/1	brak wpływu	2	brak spadku ^x	-	1
C ₁₂ /C ₁₄ 1/1	8	9	4	10	8
C ₁₂ /C ₁₄ 1/3	4	5	1	4	4
C ₁₈ /C ₁₆ 1/1	wzrost o 1°C	wzrost o 1°C	0	0	1
C ₁₀ /C ₁₂ 1/1	brak wpływu	2	brak spadku ^x	-	2

x Nie zaobserwowano spadku temperatury krzepnięcia w -10°C po 1 godzinie chłodzenia.

Przykład VI. Dodatki badano także w mieszaninach z dodatkiem 4, półamidem wytworzonym w reakcji 2 moli uwodornionej aminy tłuszczowej z bezwodnikiem ftalowym. Spadek temperatury CFPP pod wpływem dodatku w przypadku paliwa B przedstawiono w tabeli 7.

T a b e l a 7

Dodatek	Spadek temperatury CFPP pod wpływem dodatku (°C)
dodatek 4 (250 ppm), dodatek 3 (100 ppm) i kopolimer fumaranu C ₁₂ /C ₁₄ i octanu winylu (250 ppm)	6
dodatek 4 (300 ppm), dodatek 1 (100 ppm) i kopolimer fumaranu C ₁₂ /C ₁₄ i octanu winylu (100 ppm)	6
dodatek 4 (250 ppm) i kopolimer fumaranu C ₁₂ /C ₁₄ i octanu winylu (250 ppm)	0

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Kompozycja paliwowa zawierająca paliwo olejowe otrzymane drogą destylacji ropy naftowej oraz dodatek modyfikujący właściwości paliwa, z n a m i e n n a t y m, że zawiera paliwo wrzące w zakresie temperatury wrzenia $120-500^{\circ}\text{C}$, w przypadku którego różnica między temperaturą destylacji 20% i temperaturą destylacji 90% wynosi poniżej 100°C i/lub różnica między temperaturą destylacji 90% i końcową temperaturą wrzenia wynosi $10-25^{\circ}\text{C}$ i/lub końcowa temperatura wrzenia wynosi $340-370^{\circ}\text{C}$ oraz $0,0001-0,5\%$ wagowych polimeru lub kopolimeru zawierającego co najmniej 25% wagowych grup n-alkilowych o średniej liczbie atomów węgla w grupie n-alkilowej wynoszącej 12-14, przy czym nie więcej niż 10% wagowych grup alkilowych zawiera ponad 14 atomów węgla.

2. Kompozycja paliwowa według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera kopolimer estru dwu-n-alkilowego kwasu dwukarboksylowego o średnio 12-14 atomach węgla w grupach alkilowych oraz estru winylowego, akrylanu alkilu lub metakrylanu alkilu, przy czym zawartość estru winylowego, akrylanu alkilu lub metakrylanu alkilu wynosi $10-50\%$ wagowych.

3. Kompozycja paliwowa według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n a t y m, że jako dodatkowy dodatek zawiera ester, eter lub eteroester polioksyalkilenowy lub ich mieszaninę, zawierające co najmniej dwie prostoliniowe nasycone grupy alkilowe o 10-30 atomach węgla oraz ugrupowanie glikolu polioksyalkilenowego o masie cząsteczkowej 100-5000, korzystnie 200-5000, przy czym grupa alkilenowa w tym ugrupowaniu glikolu polioksyetylenowego zawiera 1-4 atomów węgla.

4. Kompozycja paliwowa według zastrz. 3, z n a m i e n n a t y m, że zawiera $0,5-20$ części wagowych kopolimeru estru na 1 część wagową estru, eteru lub eteroestru polioksyalkilenowego.