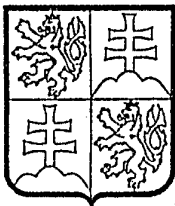


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 275 637

(21) Číslo přihlášky : 2251-82

(22) Přihlášeno : 30 03 82

(30) Prioritní data : 31 03 81 - GB - (81 10082)

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 10 L 1/22
C 10 L 1/18
C 10 L 1/14

(40) Zveřejněno : 11 04 91

(47) Uděleno : 20 12 91

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(73) Majitel patentu : EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY,
FLORHAM PARK, NEW JERSEY (US)

(72) Původce vynálezu : TACK ROBERT DRYDEN,
DAVIES BRIAN WILLIAM, ABINGDON,
LEWTAS KENNETH, WANTAGE (GB)

(54) Název vynálezu : Středně vroucí palivový olej

(57) Anotace :

Středně vroucí palivový olej, vzniklý destilací ropy, s teplotou varu od 120 až 500, obsahující parafin, se zlepšenými tokovými vlastnostmi při nízkých teplotách, obsahující hmotnostně 0,005 až 0,5 %, s výhodou 0,005 až 0,25 % směsné přísady pro zlepšení tokových vlastností a filtrovatelnosti, která obsahuje 25 až 95 % hmotnostních inhibitorů růstu krystalů parafinového vosku, kterým je olejorozpuslná sloučenina dusíku obsahující 30 až 300 atomů uhlíku a mající alespoň dva přímé alkylové řetězce se 14 až 24 atomy uhlíku, tvořená reakčním produktem sekundárního aminu odvozeného od mastných kyselin hydrogenovaného loje a aromatické nebo cykloalifatické polykarboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu a 75 až 5 % hmotnostních kopolymeru ethylen-vinylacetát, který obsahuje 10 až 40 % hmotnostních vinylacetátu a má číselnou střední molekulovou hmotnost 1 000 až 30 000 a stupeň rozvětvení v rozmezí od 1 do 20 postranních alkylových řetězců zakončených methylskupinou nepocházejících z vinylacetátu na 100 methylenskupin, podle stanovení 1H NMR spektroskopii.

Vynález se týká aditivovaného středně vroucího palivového oleje (teplota varu 120 až 500 °C) pocházejícího z ropy, který obsahuje parafin a vykazuje zlepšené tokové vlastnosti a filtrovatelnost v důsledku přimísení určité kombinace inhibitoru růstu parafinových krystalů a speciálního ethylenvinylacetátového kopolymeru.

Z dosavadního stavu techniky jsou známy různé přísady pro zlepšení tokových vlastností středně vroucích ropných palivových olejů. Kombinace přísad, které na jedné straně způsobují nukleaci parafinu (parafinového vosku) a/nebo stimulují růst krystalů parafinu a na druhé straně růst krystalů parafinu i brzdí, jsou dobře známy a jsou například popsány v americkém patentovém spisu č. 3 961 916. V tomto patentu je popsána směs přísad obsahující kopolymer ethylenu s alkylestery ethylenicky nenasycené monokarboxylové nebo dikarboxylové kyseliny nebo s vinyl esterem nasycené mastné kyseliny s 1 až 17 atomy uhlíku.

Přísadové systémy obsahující dusík ve formě amidu nebo solí amidů, jakých se také používá podle vynálezu, jsou popsány v americkém patentovém spisu č. 4 211 534. V tomto patentu se popisuje třísložková směsná přísada pro zlepšení tokových vlastností, obsahující polymer nebo kopolymer ethylenu, druhý polymer olejorozpuštěného esteru a/nebo olefinu se 3 a více atomy uhlíku a jako třetí složku sloučeninu obsahující dusík. Tento třísložkový systém má být výhodnější než směsi obsahující kterékoliv dvě z těchto tří složek přísady pro zlepšení tokových vlastností palivových olejů za studena.

Americký patentový spis č. 3 982 909 popisuje přísadový systém obsahující amidy, diamidy a amoniové soli samotné nebo ve směsi s určitými uhlovodíky, jako jsou mikrokrytalické parafiny nebo vaseliny a/nebo s polymerní přísadou s polyethylenovým hlavním řetězcem sloužící pro snížení teploty, tuhnutí. Tento přísadový systém se hodí pro zlepšování tokových vlastností středně vroucích ropných palivových olejů.

Deriváty kyseliny jantarové obsahující dusík, rozpustné v olejích jsou popsány v americkém patentovém spise č. 4 147 520. V tomto patentu se popisuje použití těchto látek ve směsi s ethylenvinylacetátovým kopolymerem, jakožto s nukleátorem parafinu.

Vynález je založen na objevu, že dvousložkový přísadový systém obsahující hlavně určitý derivát aminu ve směsi s určitým ethylenvinylacetátovým kopolymerem, je vysoce účinný i v poměrně malém množství pro zlepšování tokových vlastností a filtrovatelnosti středně vroucích ropných palivových olejů pod jejich teplotu zákalu.

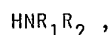
Předmětem vynálezu je středně vroucí palivový olej, vzniklý destilací ropy, s teplotou varu od 120 až 500, obsahující parafin, se zlepšenými tokovými vlastnostmi při nízkých teplotách, vyznačující se tím, že obsahuje hmotnostně 0,005 až 0,5 %, s výhodou 0,005 až 0,25 % směsné přísady pro zlepšení tokových vlastností a filtrovatelnosti, která obsahuje 25 až 95 % hmotnostních inhibitorů růstu krystalů parafinového vosku, kterým je olejorozpuštěná sloučenina dusíku obsahující 30 až 300 atomů uhlíku a mající alespoň dva přímé alkylové řetězce se 14 až 24 atomy uhlíku, tvořená reakčním produktem sekundárního aminu odvozeného od mastných kyselin hydrogenovaného oleje a aromatické nebo cykloalifatické polycarboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu a 75 až 5 % hmotnostních kopolymeru ethylenvinylacetát, který obsahuje 10 až 40 % hmotnostních vinylacetátu a má číselnou střední molekulovou hmotnost 1 000 až 30 000 a stupeň rozvětvení v rozmezí od 1 do 20 postranních alkylových řetězců zakončených methylskupinou nepocházejících z vinylacetátu na 100 methylen-skupin, podle stanovení ¹H NMR spektroskopii.

Přísadový systém, popsáný shora, je vhodný pro široký obor ropných destilačních frakcí o teplotě varu 120 až 500 °C (ASTM D1160) a zejména se hodí pro palivové oleje o teplotě varu 150 až 400 °C. Je obzvláště vhodný pro palivové oleje s poměrně vysokou koncovou teplotou varu, například nad 360 °C.

Takových paliv se v poslední době stále více používá, přičemž tato paliva obvykle obsahují n-parafiny s delším řetězcem a mívají vyšší teploty zákalu. Obecně se tokové vlastnosti těchto paliv obtížněji upravují běžnými přísadami. Nejběžnějšími ropnými palivovými oleji jsou petrolej, trysková paliva, motorová nafta a topné oleje.

Inhibitory růstu krystalů parafinu obsahující dusík, používané podle vynálezu, jsou dusíkaté sloučeniny s celkovým počtem atomů uhlíku 30 až 300, s výhodou s celkovým počtem atomů uhlíku 50 až 150, přičemž to jsou olejorozpustné soli a amidy odvozené do shora definovaných sekundárních aminů, připravované zpravidla reakcí alespoň jednoho molárního dílu aromatické nebo cykloalifatické polykarboxylové kyseliny, například kyseliny s 2 až 4 karboxylovými skupinami, s výhodou dikarboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu.

Sekundární aminy odvozené od hydrogenovaných mastných kyselin lze charakterizovat obecným vzorcem



kde

R_1 a R_2 znamenají alkylskupiny, pocházející z mastných kyselin loje, a obsahují 4 % C_{14} alkylskupin, 31 % C_{16} alkylskupin a 59 % C_{18} alkylskupin.

Jako příklady vhodných aromatických a cykloalifatických polykarboxylových kyselin (a jejich anhydridů) je možno uvést cyklohexandikarboxylovou kyselinu, cyklohexendikarboxylovou kyselinu, naftalendikarboxylovou kyselinu a podobné kyseliny. Obecně mají tyto kyseliny 5 až 13 atomů uhlíku v cyklickém zbytku; výhodnými kyselinami podle vynálezu jsou benzendikarboxylové kyseliny, jako je například kyselina ftalová, kyselina tetraftalová a kyselina isoftalová. Obzvláště výhodnými jsou kyselina isoftalová a její anhydrid.

S výhodou obsahuje dusíkatá sloučenina alespoň 3 alkylové řetězce, přičemž každý obsahuje 14 až 24 atomů uhlíku, přičemž nejvýhodněji alespoň dvě z těchto řetězců jsou normální. V molekule má být také obsažena alespoň jedna skupina amoniové soli, aminu nebo amidová vazba. Obzvláště výhodnou dusíkatou sloučeninou je sůl aminu obsahující též amidoskupinu, připravená reakcí jednoho molárního dílu ftalenhydridu se dvěma molárními díly diaminu odvozeného od mastných kyselin hydrogenovaného loje. Jinou výhodnou dusíkatou sloučeninou je diamid vytvořený dehydratací této sloučeniny amid-sůl aminu.

Pro získání účinného dvousložkového systému přísad podle vynálezu je důležitý jak typ použité dusíkaté sloučeniny, tak typ kopolymeru ethylen-vinylacetát. Přísadový koncentrát podle vynálezu účinněji zlepšuje tokové vlastnosti středně vroucích olejů než třísložkové systémy podle amerického patentového spisu č. 4 211 534, kterých se používá pro úpravu v poměru vysokých koncentracích. Zjistilo se, že pro mnohé palivové oleje není nutné používat třetí složky, kteréžto použití je spojeno se zvýšenými náklady.

Dusíkaté sloučeniny použité podle vynálezu jsou, jak se předpokládá, vysoce účinnými inhibitory růstu krystalů parafinu. Když palivový olej chladne, vykristalují zpravidla normální alkany obsahující přibližně 14 až 32 atomů uhlíku, přičemž alkany s delším řetězcem vykristalují nejdříve. Ve vykristalovaných n-alkanech jsou obvykle nejvíce zastoupeny alkany obsahující přibližně 20 až 22 atomů uhlíku. Dusíkaté sloučeniny jsou vysoce účinné při regulaci růstu hlavního podílu parafinu, ale jsou o trochu méně účinné při regulaci počátečních stupňů srážení parafinu.

Přestože jsou optimální vlastnosti polymeru závislé na konkrétně použitém palivu, je možno konstatovat, že ethylenvinylacetátový kopolymer má obsahovat hmotnostně 10 až 40 % a s výhodou 10 až 35 % a především 10 až 20 % vinylacetátu; má mít číselnou střední molekulovou hmotnost, stanovenou na základě osmometrického měření v parní fázi, 1 000 až 30 000, s výhodou 1 500 až 7 000 a především 2 500 až 5 500 a stupeň rozvětvení 1 až 20, s výhodou 2 až 12. Stupněm rozvětvení se přitom rozumí počet methylových skupin, jiných než z vinylacetátu, v molekule polymeru na 100 methylenových skupin podle protonové nukleární magnetické rezonanční spektroskopie, jako například za použití Perkin-Elmer R-34 spektrometru a hmotnostně 20% roztoku polymeru v ortodichlorbenzenu při teplotě 100 °C a při 220 MHz za použití kontinuální vlny.

Stupeň rozvětvení polymeru může kolísat v uvedených hranicích; zjistilo se však, že nejdůležitější charakteristikou kopolymeru je jeho obsah vinylacetátu. Zjistilo se, že použití ethylenvinylacetátových kopolymerů s odlišnou rozpustností, popřípadě kopolymerů s odlišnou strukturou a zejména s obsahem vinylacetátových skupin vně nárokovaného rozmezí může způsobovat, že přísada má nepříznivý vliv na tokové vlastnosti a filtrovatelnost.

Zjistilo se také, že vzájemný poměr sloučeniny obsahující dusík a ethylenvinylacetátového kopolymeru je důležitý pro dosažení zlepšení tokových vlastností a filtrovatelnosti. Zjistilo se, že se zřetelem na celkovou hmotnost kombinace přísad do paliva, má hmotnostně alespoň 25 % a s výhodou alespoň 50 % připadat na sloučeninu obsahující dusík. S výhodou má být hmotnostní obsah dusíkaté sloučeniny v kombinaci přísad 25 až 95 %, s výhodou 50 až 95 %, výhodněji 60 až 90 % a především 60 až 80 %, přičemž zbytek tvoří ethylenvinylacetátový kopolymer.

V následujících příkladech jsou ilustrovány vlastnosti palivových olejů podle vynálezu. Příklady rozsah vynálezu v žádném směru neomezují. Díly jsou míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Zkouší se vliv přísadového systému na chování palivových olejů při zkoušce DOT (Flow Improved Distillate Operability Test), což je zkouška pomalého ochlazování napodobující stav, k němuž dochází při čerpání skladovaného palivového oleje. Tokové vlastnosti za studena dále uvedených aditivovaných palivových olejů se při této zkoušce určují takto: 300 ml palivového oleje se ochlazuje lineárně o 1 °C/h 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 parafinu, které se vytvářejí v průběhu chlazení na rozhraní oleje a vzduchu. Parafin, usazený v baňce, se disperguje jemným mícháním a vloží se kombinovaný filtr pro zkoušku teploty ucpávání studeného filtru (Cold Filter Plugging Point Test - CFPPT - viz dále). Připojí se vakuum 3 kPa a filtrem se nechá projít 200 ml palivového oleje do nádoby se stupnicí. "Vyhovuje" znamená, že 200 ml palivového oleje projde v průběhu 10 sekund daným sítím a "nevyhovuje" znamená, že rychlost průchodu filtrem je příliš malá, protože dochází k ucpání filtru.

Pro zkoušku ucpávání studeného filtru se používá zařízení obsahující filtr se sítím o průměru ok 0,850, 0,600, 0,425, 0,250, 0,180, 0,150, 0,125, 0,111, 0,075, 0,058, a 0,043 mm (20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250 a 350 mesh). Čím menší jsou krystaly parafinů a tedy čím nižší je průměr ok síta, kterým palivo obsahující parafin prochází, tím větší je účinnost přísady ke zlepšení tokových vlastností.

Je třeba uvést, že dvě paliva nikdy neposkytnou přesně stejné výsledky zkoušky při stejné úrovni aditivace pomocí stejné přísady pro zlepšování tokových vlastností a že tedy skutečná úroveň aditivace se bude poněkud lišit v závislosti na použitých palivech.

Pod dusíkatou sloučeninou A se rozumí vždy sloučenina obsahující jak amidové, tak dialkylamoniové skupiny, tvořené reakčním produktem 1 molárního dílu ftalanhydridu se 2 molárními díly sekundárního aminu odvozeného od mastných kyselin hydrogenovaného oleje, jehož n-alkylskupiny obsahují 4 % C₁₄, 31 % C₁₆ a 59 % C₁₈ skupin.

"EVA polymerem 1" se vždy míní ethylenvinylacetátový kopolymer o číselné střední molekulové hmotnosti 3 400, přičemž tato číselná střední molekulová hmotnost je stanovena osmometricky v parní fázi. Kopolymer obsahuje hmotnostně 17,0 % vinylacetátu a má stupeň rozvětvení 8,0, to znamená, že obsahuje 8 postranních alkylových řetězců zakončených methylskupinou nepocházejících z vinylacetátu na 100 methylenkupin.

Používané palivové oleje mají tyto charakteristiky:

Destilace podle ASTM D 86 teplota varu (°C)					Teplota zákalu °C	Teplota, při níž se objeví parafin °C
palivo	začátek	20 %	90 %	konec		
1	182	220	354	385	+ 1	- 2,5
2	180	226	341	368	- 3,5	- 5,5
3	188	238	344	375	- 1	- 4,5

Příklad 1

Zkouškou DOT se zkouší palivový olej aditivovaný přísadovým koncentrátem obsahujícím hmotnostně 75 % dusíkaté sloučeniny A a 25 % EVA polymeru 1. Při teplotě -12 °C byly získány tyto výsledky:

Koncentrace v palivovém oleji ppm	Průchod nejmenším sítím průměr ok v mm (mesh)
100	0,180 (80)
150	0,043 (350)
200	0,043 (350)

Příklad 2

Opakuje se zkouška podle příkladu 1, použije se však palivového oleje 2:

Koncentrace v palivovém oleji ppm	Průchod nejmenším sítím průměr ok v mm (mesh)
50	0,425 (40)
150	0,075 (200)
200	0,058 (250)

Příklad 3 (srovnávací)

Pro účely srovnání se zkouška podle příkladu 1 provádí s běžnou přísadou pro zlepšení tokových vlastností podle amerického patentového spisu č. 4 211 534. Tato přísada obsahuje 75 % zpomalovače růstu krystalů a 25 % nukleátoru, přičemž obě tyto složky jsou na bázi ethylenvinylacetátového polymeru označovaného jako polymer 15.

Koncentrace v palivovém oleji ppm	Průchod nejmenším sítím průměr ok v mm (mesh)	
	palivo 1	palivo 2
100	0,425 (40)	0,600 (30)
150	0,150 (100)	0,425 (40)
200	0,125 (120)	0,180 (80)

Příklad 4

a) Opakuje se zkouška podle příkladu 2 s palivovým olejem za použití přísadového koncentrátu obsahujícího 100 dílů dusíkaté sloučeniny A a 25 dílů EVA polymeru 1. Do palivového oleje se přidává 125 ppm této přísady a palivový olej vyhoví při zkoušce průchodu sítím o nejmenší velikosti ok 74 mikrometrů (200 mesh).

b) Opakuje se zkouška podle odstavce a), navíc se však ke koncentrátu podle odstavce a) přidá 25 dílů ethylvinylacetátového kopolymeru se střední číselnou molekulovou hmotností 2 000 a obsahem vinylacetátu 36 %, takže je přísadový koncentrát pro zlepšení tokových vlastností palivového oleje třísložkový. Olej vyhoví při zkoušce průchodu sítím o nejmenším průměru ok 124 mikrometrů (120 mesh), dosáhne se tedy méně příznivých výsledků než s přísadovým koncentrátem podle vynálezu.

Příklad 5

Opakuje se zkouška DOT podle příkladu 1 s palivovým olejem 3. Zkoušky se provádějí při teplotě -12°C za přidání 100 ppm přísady sestávající ze 75 ppm dusíkaté sloučeniny A podle příkladu 1 a 25 ppm různých vinylacetátových kopolymerů (EVA) uvedených dále. Výsledky jsou v tabulce I. Tento příklad dokládá význam použití zvláštní skupiny ethylvinylacetátových kopolymerů podle vynálezu.

T a b u l k a I

Polymer	Obsah vinylacetátu (% hmot.)	Číselná střední molekulová hmotnost	Rozvětvení ^x	Olej vyhovuje zkoušce průchodu sítím s nejmenším průměrem ok v μm (mesh)
2	13,5	2 750	9,1	180 (80)
3	15,8	5 500	7,6	150 (100)
4	17,0	3 400	8,0	111 (150)
5	27,6	6 250	5,6	150 (100)
6	29,4	3 050	9,1	250 (60)
7	33,0	5 000	10,0	250 (60)
8	36,0	2 000	4,0	250 (60)

^x Rozvětvením se miní počet methylových skupin s vyloučením vinylacetátových methylových skupin podle měření ¹H nukleární magnetickou rezonanční spektroskopii. Všechna spektra byla měřena na Perkin-Elmer R-34 spektrometru za použití hmotnostně 20% roztoku polymeru v ortodichlorbenzenu při teplotě 100 °C při 200 MHz.

Příklad 6

Účinnost směsné přísady obsahující 3 hmotnostní díly dusíkaté sloučeniny A a 1 hmotnostní díl EVA polymeru 1 se porovnává při různých koncentracích přísady s

I	polymerem 15	-B
II	EVA polymerem 1	-C
III	EVA polymerem 8 podle tabulky I	-D

Výsledky zkoušky DOR při teplotě -12 °C pro palivo 1 jsou uvedeny v grafu na obr. 1; směsné přísadě podle vynálezu odpovídá křivka A, polymeru 15 odpovídá křivka B, EVA polymeru 1 křivka C a EVA polymeru 8 křivka D. Na ose x je uváděno ppm účinné látky, na ose y vyhovující průchod nejjemnějším sítím charakterizovaným hodnotou mesh, přičemž odpovídající velikosti otvorů jsou uvedeny u popisu zkoušky DOT.

Příklad 7 a 8

Pro srovnání se zkouška podle příkladu 6 opakuje pro palivo 2 a pro palivo 3 a výsledky jsou zaznamenány na obr. 2 a 3. Význam jednotlivých křivek a hodnoty vynášené na ose x a y jsou stejné jako na obr. 1.

Příklad 9

Připraví se směsi různých podílů dusíkaté sloučeniny A a EVA polymeru 1 a zkoušejí se v palivu 1 (zkouškou DOT), při teplotě -12 °C, přičemž se směsných přísad do paliva používá v množství 200 a 125 ppm. Výsledky jsou porovnány s podobnou směsnou přísadou, obsahující však EVA polymer 8 podle tabulky 8. Výsledky jsou na obr. 4, přičemž horní křivky jsou pro množství přísady 200 ppm a spodní křivky pro množství přísady 125 ppm. Křivka E vždy odpovídá složení přísady podle vynálezu, křivka F složení přísady obsahující EVA polymer 8 podle tabulky I místo EVA polymeru 1. Na ose x je obsah příslušného kopolymeru EVA a dusíkaté sloučeniny A ve směsné přísadě a na ose y vyhovující průchod nejjemnějším sítím charakterizovaným hodnotou mesh.

Příklad 10 a 11

Opakuje se zkouška podle příkladu 9 místo paliva 1 se však použije paliva 2 a 3 a výsledky jsou zaznamenány na obr. 5 a 6.

V následujících příkladech 12 až 16 se měří odezva oleje na přísady pomocí zkoušky teploty ucpávání studeného filtru (zkouška CFPPT), která se provádí způsobem podrobně popsáným v časopisu Journal of the Institute of Petroleum, svazek 52, číslo 510, červen 1966, str. 173 až 185. Tato zkouška má napodobit tok za studena motorové nafty (středně vroucího ropného destilátu) při čerpání.

Zkouška se provádí tímto způsobem:

Vzorek 40 ml zkoušeného 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 teplotu zákalu oleje, se zkouší schopnost ochlazeného oleje protéci jemným sítím za předepsanou dobu za použití zkušebního zařízení, kterým je pipeta, na jejíž spodní konec je připojena obrácená nálevka, která je vsunuta pod povrch oleje, který se zkouší. Přes ústí nálevky je napnuto síto 350 mesh (velikost ok přibližně 43 mikrometry) o ploše definované průměrem 12 mm. Při zkoušce se vždy k hornímu konci pipety připojí zdroj vakua, přičemž se nasaje přes síto do pipety až ke značce udávající 20 ml oleje. Po každém úspěšném průchodu se olej bezprostředně vrátí do

nádoby, v níž se zkouška provádí. Zkouška se opakuje při každém poklesnutí teploty o 1 °C tak dlouho, až olej již nemůže naplnit pipetu v průběhu 60 sekund. Tato teplota se označuje jako teplota CFPP - teplota ucpávání studeného filtru. Rozdíl mezi teplotou ucpávání studeného filtru u paliva prostého přísady a téhož paliva obsahujícího přísadu, se udává jakožto snížení CFPP - snížení teploty ucpávání studeného filtru způsobené zkoušenou přísadou. Účinnější přísady, zlepšující tokové vlastnosti za studena, má větší hodnotu snížení CFPP při stejné koncentraci přísady.

Příklad 12

Měří se teplota ucpávání studeného filtru (CFPP) různých paliv obsahujících následující přísady a zaznamenává se do grafu na obr. 7.

Přísada	Křivka v grafu na obr. 7
I) dusíkatá sloučenina A	G
II) EVA polymer 8 podle tabulky I	H
III) EVA polymer 1	I
IV) Polymer 15	J
V) 3 díly dusíkaté sloučeniny A 1 díl EVA polymeru 1	K

Na obr. 7 je na ose x vynesena koncentrace přísady v ppm účinné látky a na ose y je uvedeno snížení teploty ucpávání studeného filtru ve °C (Δ CFPP).

Příklad 13 a 14

Opakuje se zkouška podle příkladu 12, avšak místo paliva 1 se použije paliva 2 a 3. Výsledky jsou uvedeny na obr. 8 a 9, kde na obou osách jsou vynášeny stejné hodnoty jako na obr. 7.

Příklad 15

Měří se teplota ucpávání studeného filtru pro palivo 1 obsahující 50 ppm a 100 ppm směsi různých podílů dusíkaté sloučeniny A a EVA polymeru 1; výsledky jsou vyneseny v obr. 10. Na ose x znamenají horní čísla procenta EVA kopolymeru 1 a spodní čísla procenta dusíkaté sloučeniny A. Na ose y jsou hodnoty snížení teploty ucpávání studeného filtru ve °C (Δ CFPP).

Příklad 16

Opakuje se zkouška podle příkladu 15 avšak místo paliva 1 se použije paliva 2 a 3, přičemž výsledky jsou zaznamenány na obr. 11 a 12, kde na osách x a y jsou stejné hodnoty jako na obr. 10.

Příklad 17

Hodnotí se směsné přísady podle vynálezu v palivech 4 a 5, která mají tyto charakteristiky:

	palivo 4	palivo 5
ASTM teplota zákalu, °C	-15	-10
teplota tečení, °C	-21,5	-24
teplota objevení parafinu, °C	-17,5	-15

a:	palivo 4	palivo 5
Destilace (teplota varu °C)		
počáteční teplota varu	179	158
10 %	215	203
20 %	230	225
50 %	263	269
90 %	314	320
koncová teplota varu	345 (98,2 %)	347
zbytek %	1	1,1

Účinnost přísad se hodnotí zkouškou vyvinutou pro vlastnosti motorové nafty za nízké teploty, při které se vzorek paliva uvádí na zkušební teplotu ochlazením o 1,1 °C za hodinu a zkouší se jeho filtrovatelnost při odpovídající teplotě stanovením, zdali palivo prochází sítí 350 mesh (velikost ok přibližně 43 mikrometrů) za vakua 20 kPa v průběhu 60 sekund. Pokud se tak stane, považuje se palivo za vyhovující.

T a b u l k a I I

polymer	molekulová hmotnost stanovená somometricky v parní fázi	vinylacetát (%)	methylové rozvětvení
9	5 600	36,2	8,5
10	5 000	17,0	7,5
11	3 050	29,4	9,1
12	2 775	17,1	8,2
13	2 000	36,0	4,0
14	1 950	29,1	4,6

Směsi dusíkatých sloučenin A s různým množstvím ethylenvinylacetátových kopolymerů 9 až 14 se zkoušejí v palivech 4 a 5, přičemž se na obr. 13 a 14 zaznamenává potřebné množství přísady, aby bylo palivo klasifikováno jako vyhovující. Nižší množství přísady dokládá lepší účinnost přísady.

Čísla křivek podpovídají číslu ethylenvinylacetátového kopolymeru podle tabulky II. Na ose x jsou v horní řadě uváděna procenta dusíkaté sloučeniny A a ve spodní řadě jsou uváděna procenta EVA kopolymeru. Na ose y jsou uváděna množství přísady v ppm.

Příklad 18

V tomto příkladu se používá paliva 7, které má tyto charakteristiky:

teplota zákalu, °C -2

teplota objevení parafinu, °C -6

destilace podle ASTM, (teplota varu, °C)

počáteční teplota varu	164
20 %	212
50 %	262
90 %	333
koncová teplota varu	370
obsah aromatických látek, % obj.	28

Dvě nádrže o obsahu 3 m³ paliva 7 se ochladí za podmínek okolí na teplotu -14 °C a po vyrovnaní teploty se zkouší na 300 ml vzorku paliva tokové vlastnosti za studena zkouškou DOT. Nádrže se pak pomalu zahřívají na teplotu vyšší než je teplota objevení parafinu v palivu a pak se opět ochlazuje rychlostí 0,5 °C/h na teplotu -14 °C. Palivo se pak čerpá z nádrží sadou filtračních sít ke stanovení nejjemnějšího síta, kterým palivo s parafinem prochází.

Palivo v jedné nádrži obsahuje 135 ppm polymeru 15 a projde pouze sítím 30 mesh (velikost otvorů 600 mikrometrů), zatímco palivo ve druhé nádrži, obsahující 135 ppm směsi 4 dílů dusíkaté sloučeniny A a 1 díl EVA polymeru 1 projde sítím 100 mesh (velikost ok 150 mikrometrů).

Příklad 19

V tomto příkladu se uvádějí výsledky zkoušek za použití čtyř nádrží o obsahu 25 m³, naplněných palivem 7, které se zkoušejí vedle sebe. V průběhu třídního skladování za přírodních nízkých teplot (včetně přírodního cyklického střídání teplot) se palivo čerpá při teplotě -14 °C z nádrží jako při prodeji paliva a zaznamenává se nejjemnější síto, kterým palivo prochází. Výsledky jsou následující:

množství přísady ppm	Přísada	průchod nejjemnějším sítím	
		mesh	průměr oka (μm)
70	polymer 15	30	495
70	4 díly dusíkaté sloučeniny A 1 díl EVA polymeru 1	40	420
135	polymer 15	30	495
135	4 díly dusíkaté sloučeniny A 1 díl EVA polymeru 1	100	147

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Středně vroucí palivový olej, vzniklý destilací ropy, s teplotou varu od 120 až 500, obsahující parafin, se zlepšenými tokovými vlastnostmi při nízkých teplotách, vyznačující se tím, že obsahuje hmotnostně 0,005 až 0,5 %, s výhodou 0,005 až 0,25 % směsné přísady pro zlepšení tokových vlastností a filtrovatelnosti, která obsahuje 25 až 95 % hmotnostních inhibitorů růstu krystalů parafinového vosku, kterým je olejorozpustná sloučenina dusíku obsahující 30 až 300 atomů uhlíku a mající alespoň dva přímé alkylové řetězce se 14 až 24 atomy uhlíku, tvořená reakčním produktem sekundárního aminu odvozeného od mastných kyselin hydrogenovaného loje a aromatické nebo cykloalifatické

polykarboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu a 75 až 5 % hmotnostních kopolymeru ethylen-vinylacetát, který obsahuje 10 až 40 % hmotnostních vinylacetátu a má číselnou střední molekulovou hmotnost 1 000 až 30 000 a stupeň rozvětvení v rozmezí od 1 do 20 postranních alkylových řetězců zakončených methylskupinou nepocházejících z vinylacetátu na 100 methylenskupin, podle stanovení ¹H NMR spektroskopii.

2. Středně vroucí palivový olej podle bodu 1, vyznačující se tím, že přísada obsahuje 50 až 90 % hmotnostních inhibitorů růstu krystalů parafinu a 50 až 10 % hmotnostních ethylenvinylacetátového kopolymeru.
3. Středně vroucí palivový olej podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že v oleji rozpustná dusíkatá sloučenina obsahuje 50 až 150 atomů uhlíku.
4. Středně vroucí palivový olej podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že v oleji rozpustná dusíkatá sloučenina obsahuje alespoň tři alkylové řetězce obsahující 14 až 24 atomů uhlíku.
5. Středně vroucí palivový olej podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že aromatickou polykarboxylovou kyselinou je kyselina ftalová nebo její anhydrid.
6. Středně vroucí palivový olej podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že v olejorozpustnou dusíkatou sloučeninou je produkt obsahující jak skupiny amidů, tak skupiny solí aminů, připravitelný reakcí jednoho molárního dílu ftalanhydridu a dvou molárních dílů sekundárního aminu odvozeného od mastných kyselin hydrogenovaného loje.
7. Středně vroucí palivový olej podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že přísada obsahuje hmotnostně 60 až 80 % olejorozpustné dusíkaté sloučeniny.
8. Středně vroucí palivový olej podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že ethylenvinylacetátový kopolymer má stupeň rozvětvení 2 až 12.
9. Středně vroucí palivový olej podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje hmotnostně 0,005 až 0,5 % směsné přísady pro zlepšení tokových vlastností a filtrovatelnosti, která obsahuje, vztaženo na celkovou hmotnost směsné přísady, 50 až 90 % olejorozpustné sloučeniny dusíku obsahující 30 až 300 atomů uhlíku a mající alespoň dva přímé alkylové řetězce se 14 až 24 atomy uhlíku, tvořené reakčním produktem sekundárního aminu odvozeného od mastných kyselin hydrogenovaného loje a aromatické nebo cykloalifatické mono a di-karboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu a 10 až 50 % hmotnostních kopolymeru ethylen-vinylacetát, který obsahuje 10 až 35 % hmotnostních vinylacetátu, má číselnou střední molekulovou hmotnost 1 000 až 30 000 a stupeň rozvětvení v rozmezí od 2 do 10 postranních alkylových řetězců zakončených methylskupinou, nepocházejících z vinylacetátu, na 100 methylenskupin.