

PATENTSCHRIFT 149 866

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Int. Cl.³

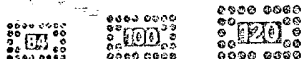
(11) 149 866 (45) 05.08.81 3(51) C 10 L 1/18
C 10 L 1/14
(21) WP C 10 L / 203 191 (22) 12.01.78

-
- (71) siehe (72)
(72) Limmer, Heinz, Dipl.-Chem.; Bormann, Konrad, Dr. Dipl.-Chem.;
Gerstmeyer, Anneliese, Dipl.-Chem.; Stirnal, Günter,
Dipl.-Ing.; Täubert, Hiltrud, Dr.; Gebauer, Manfred,
Dipl.-Chem.; Nette, Gudrun; Oswald, Joachim, DD.
(73) siehe (72)
(74) Evelyn Lachmann, VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, Abt.
Schutzrechte und Lizenzen, Direktionsbereich Forschung und
Entwicklung, 1330 Schwedt
-

- (54) Dieselkraftstoff mit verbessertem Fließverhalten bei tiefen
Temperaturen
-

(57) Die bei der Erhöhung der Dieselkraftstoffausbeute durch Erhöhung des Siedeendes auftretende Verschlechterung des Kälteverhaltens und die verminderte Ansprechbarkeit auf polymere Additivs wird gelöst, indem als Grundkomponente 60 bis 90 Ma.-% eines Dieselkraftstoffs beliebiger Provenienz eingesetzt wird, der mit 0,001 bis 0,5 Ma.-% eines polymeren Additivs, insbesondere einem Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren mit einer mittleren Molekularmasse von 1000 bis 5000 und einem Vinylazetatgehalt von 5 bis 60 Ma.-% und mit 10 bis 39,5 Ma.-% eines aus der Entparaffinierung mittels Molsiebes aus verschiedenen Dieselkraftstoff-Schnitten erhaltenen Dieselkraftstoff versetzt wird. Als Grundkomponente können Dieselkraftstoff-Schnitte verschiedener Siedelage eingesetzt werden. Der entparaffinierte Dieselkraftstoff kann zu 30 bis 50 Ma.-% mit Petroleum versetzt sein. Die Zugabe des polymeren Additivs kann entweder direkt zu der Grundkomponente oder in der Zusatzkomponente gelöst erfolgen.

8 Seiten



Titel der Erfindung

Dieselmkraftstoff mit verbessertem Fließverhalten bei tiefen Temperaturen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verbesserung des Fließverhaltens von Dieselmkraftstoffen, die in Abhängigkeit von ihrer Provenienz besonders schwierig durch Additivs beeinflussbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß das Kälteverhalten von Mitteldestillaten durch die in ihnen enthaltenen Paraffine eingeschränkt wird, und daß der Gebrauchswert durch Additivierung erhöht werden kann (H. Gondermann und H.H. Giere, (Chemische Zeitung) Chemiker Zeitung 97 (1973) 9 S. 462-469).

Geeignete Additivs werden Stockpunkterniedriger, in einigen Fällen auch Fließverbesserer genannt.

Derartige Verbindungen sind z.B.:

Chlorierte Polyäthylene, Äthylen-Propylen-Mischpolymere, Kopolymere aus Äthylen mit Akryl- und Vinylestern,

flüssige Kondensationsprodukte aus mehrfach ungesättigten Monoestern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Polyolefine, Polyestergergemische, Polymethakrylate, Säureamide, alkylierte Naphthene, Terpolymere aus Äthylen, Vinylestern und Dritt Komponenten, die allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Sie erniedrigen sowohl den Stockpunkt als auch den Cold-Filter-Plugging Point (T. Coley et.al. J. Inst. Petroleum 52 (1966), 6, S. 173-189), in seltenen Fällen geringfügig den BPA-Punkt.

Aus der großen Vielfalt der als Stockpunkterniedriger bzw. Fließverbesserer vorgeschlagenen Verbindungen haben nur wenige technische Bedeutung erlangt. Das sind neben Alkyl-naphthalinen und Polymethakrylaten insbesondere Kopolymere des Äthylens mit Vinylestern und niedrigerer Molekularmasse (USP 3048479).

Es ist jedoch auch bekannt, daß die Additivs meist nur in ausgewählten Produkten wirksam sind und bei Änderung der Siedelage bzw. Provenienz teilweise Aktivitätsverluste zeigen (DWP 115 916). Das Wirksamkeitsoptimum der Additive hängt vom Festparaffingehalt und der Zusammensetzung der Mineralölprodukte ab.

Der Einfluß der Additivs ist bei Dieseldkraftstoffen, die in herkömmlicher Weise unter Verwendung von Roh-Dieseldkraftstoffen mit einem Siedeende von ca. 633 K erhalten werden, wesentlich größer, als bei Dieseldkraftstoffen, die unter Verwendung von Roh-Dieseldkraftstoffen mit einem Siedeende von ca. 653 K erhalten werden. Die Erhöhung der Siedelage verbessert die Dichte und Viskosität des Dieseldkraftstoffes, was den Forderungen der Verbraucher entgegenkommt.

Andererseits kann eine Verschlechterung des Kälteverhaltens nicht toleriert werden, da unzureichendes Kälteverhalten einen störungsfreien Motorbetrieb während der kalten Jahreszeit nicht mehr garantiert. Da die Wirksamkeit der Additivs für unterschiedliche Dieselkraftstoffe häufig sehr verschieden ist, kann keine theoretische Voraussage der Wirksamkeit eines gegebenen Additivs auf einen bestimmten Dieselkraftstoff gegeben werden.

Untersuchungen mit einem handelsüblichen Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren (PCA 5920 der Paramins Co) an Roh-Dieselmkraftstoffen unterschiedlicher Provenienz bestätigen diese Erkenntnis.

	Roh-DK Romaschkino	Roh-DK Roumaila	Roh-DK Iran heavy
Dichte (20°C) g/ml	0,848	0,825	0,829
Viskosität (20°C)cSt	6,29	5,51	4,88
SB °C	226	235	235
SE °C	382	378	352
BPA-Punkt °C	+ 1	- 4	- 8
Stockpunkt °C	- 7	- 11	- 18
CFPP °C	0	- 8	- 13

+ 0,01 % PCA 5920	- 4	- 9	- 15
+ 0,025 % PCA 5920	- 5	- 9	- 16
+ 0,05 % PCA 5920	- 6	- 10	- 16
n-Paraffine, gaschromatographisch %	16,7	21,1	18,7

Ziel der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Dieselkraftstoffen verschiedener Siedelage mit verbessertem Kälteverhalten, unabhängig von der Provenienz des Dieselkraftstoffes.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, zur Erhöhung der Dieselkraftstoffausbeute durch Erhöhung des Siedeendes eine Möglichkeit der Verbesserung des Kälteverhaltens zu schaffen, die unabhängig von der Provenienz des Erdöls wirksam wird. Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man Dieselkraftstoffe im Siedebereich von 453 bis 673 K mit verbessertem Fließvermögen bei tiefen Temperaturen erhält, indem man als Grundkomponente 60 bis 90 Masse-% eines Dieselkraftstoffes beliebiger Provenienz mit 0,001 bis 0,5 Masse-% eines polymeren Zusatzstoffes, insbesondere mit einem Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren

mit einer mittleren Molekularmasse von 1000 bis 5000 und einem Vinylazetat-Gehalt von 5 bis 60 Masse-% versetzt und erfindungsgemäß in Abhängigkeit von der Provenienz der Grundkomponente und damit in Abhängigkeit von der Ansprechbarkeit des polymeren Zusatzstoffes auf die Grundkomponente mit 10 bis 39,5 Masse-% eines aus der Entparaaffinierung mittels Molsieben von Dieselkraftstoffschnitten der Siedebereiche von 453 bis 513 K und/oder 513 bis 593 K gewonnenen Dieselkraftstoff versetzt.

Die aus den Dieselkraftstoffschnitten mittels Molsieben entparaaffinierte Zusatzkomponente ist weitgehend frei von n-Paraffinen und enthält nur Iso-Paraffine, Naphthene und Aromaten. Diese Zusatzkomponente ist besonders kältebeständig und unterstützt dadurch die Wirkung des polymeren Additivs und wirkt außerdem günstig auf den BPA-Punkt der Gesamtmischung, der von dem Additiv nur geringfügig beeinflusst wird.

Als Grundkomponente können dabei verschiedene Dieselkraftstoffe verschiedener Siedebereiche und unterschiedlicher Provenienz eingesetzt werden.

Die Zusatzkomponente kann zu 30 bis 50 Masse-% mit Petroleum verschnitten werden.

Die Zugabe des polymeren Additivs kann sowohl direkt in der Grundkomponente oder in der Zusatzkomponente gelöst erfolgen.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung konnte das Tieftemperaturverhalten der als schwierig zu beeinflussenden oder auf Additivs kaum ansprechbaren Dieselkraftstoffe in befriedigendem Maße beeinflusst werden.

Ausführungsbeispiel

Ein aus Erdöl der Provenienz Romaschkino erzeugter Roh-Dieselmkraftstoff (DK A) (Dichte bei 20°C : 0,848 g/cm³) hat einen Cold Filter Plugging Point (CFPP) von 273 K, der durch den Zusatz von 0,03 % Additiv I auf 267 K und durch den Zusatz von 0,03 % Additiv II auf 266 K erniedrigt wird. Der n-Paraffingehalt des genannten Kraftstoffes beträgt 16,7 %.

Ein aus Erdöl der Provenienz Roumaila erzeugter Roh-Dieselmkraftstoff (DK B) (Dichte bei 20°C : 0,825 g/cm³) hat einen CFPP von 265 K; hier bewirken 0,03 % Additiv I und 0,05 % Additiv II eine Erniedrigung des CFPP auf 263 K. Der n-Paraffingehalt des DK B beträgt 21,1 %.

Es wurden Mischungen aus DK A und DK B hergestellt und in einigen Fällen mit einer durch Molsiebentparaffinierung erhaltenen weitgehend n-paraffinfreien DK-Fraktion (DK C) verschnitten. Von jeder Mischung wurde der CFPP in Gegenwart und Abwesenheit der Additives I und II (Copolymerisate aus Äthylen und Vinylacetat) bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt:

Dieselmkraftstoff			CFPP				
Vol-% DK A	Vol-% DK B	Vol-% DK C	ohne	0,03%	0,03%		
						Additiv I	Additiv II
			K	K	ΔK	K	ΔK
100	0	0	273	267	6	266	7
0	100	0	265	263	2	263	2
50	50	0	269	265	4	266	3
60	40	0	271	264	7	264	7
40	50	10	269	260	9	259	10
50	40	10	271	259	12	258	13
40	40	20	267	258	9	259	8

Erfindungsanspruch

1. Dieselmkraftstoff im Siedebereich von 453 bis 673 mit verbessertem Fließverhalten bei tiefen Temperaturen, der als Grundkomponente 60 bis 90 Masse-% eines Dieselmkraftstoffes beliebiger Provenienz mit 0,001 bis 0,5 Masse-% eines polymeren Zusatzstoffes, insbesondere einem Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren mit einer mittleren Molekularmasse von 1000 bis 5000 und einem Vinylazetatgehalt von 5 bis 60 Masse-% enthält, gekennzeichnet dadurch, daß der Dieselmkraftstoff in Abhängigkeit von der Provenienz der Grundkomponente und damit in Abhängigkeit von der Ansprechbarkeit des polymeren Zusatzstoffes auf die Grundkomponente mit 10 bis 39,5 Masse-% eines aus der Entparaffinierung mittels Molsieben von Dieselmkraftstoffschnitten der Siedebereiche von 453 bis 513 K und/oder 513 bis 593 K gewonnenen Dieselmkraftstoff, der mit 30 bis 50 Masse-% Petroleum verschnitten werden kann, versetzt wird.
2. Dieselmkraftstoff nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe des polymeren Additivs sowohl direkt zu der Grundkomponente als auch gemeinsam mit der Zusatzkomponente erfolgt.