(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 055 355**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **23.01.85**

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/22**

(21) Anmeldenummer: **81108840.0**

(22) Anmeldetag: **24.10.81**

(54) **Erdöldestillate mit verbessertem Kälteverhalten.**

(30) Priorität: **31.12.80 DE 3049553**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.07.82 Patentblatt 82/27**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **23.01.85 Patentblatt 85/4**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 042 683
FR - A - 1 123 818
FR - A - 1 219 236
US - A - 2 852 467
US - A - 3 166 387
US - A - 3 681 038
US - A - 3 877 888

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr., Hans-Purrmann-Strasse 7C, D-6710 Frankenthal (DE)**
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr., Otto-Dill-Strasse 23, D-6700 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Strickler, Rainer, Dr., Schroederstrasse 14, D-6900 Heidelberg (DE)**

EP 0 055 355 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Erdöldestillate weisen üblicherweise große Schwankungen in ihrer Zusammensetzung auf. Gasöle zum Beispiel, die in einem Siedebereich zwischen 130 und 420° C anfallen, können 75—85% an gesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten, wovon wiederum 20—35% als n-Alkane (Paraffine) vorliegen können. Die Paraffine bestimmen im wesentlichen die Kälteeigenschaften eines Gasöls.

Bei Abkühlung insbesondere von Gasöl und Dieselkraftstoff auf tiefe Temperaturen kristallisieren Paraffine aus.

Beim Umschlag, Transport und der Lagerung von solchen Erdöldestillaten bilden deshalb die unterhalb des Trübungspunktes ausfallenden Paraffine, die sich in Lagertanks, Transportfahrzeugen und Rohrleitungen absetzen, ein großes Problem: Auslaufvorrichtungen am Tankboden können verstopft werden und es bilden sich im Lagertank Zonen mit stark unterschiedlicher Produktzusammensetzung.

Dies kann z. B. dazu führen, daß sich im Tankinnern »Fraktionen« bilden, die unterschiedlich zusammengesetzt sind und sich in ihren physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften unterscheiden. Bei der Abfüllung solcher Fraktionen kann es schon bei höheren Außentemperaturen zu empfindlichen Störungen in Rohrleitungen, Vorfiltern, Brennaggregaten oder Kraftstoff-Filtern bzw. Kraftstoffdosierungseinrichtungen kommen.

Die Temperatur, bei der diese Erscheinung zuerst beobachtet wird, ist der Cloud Point. Die Temperatur, bei der die Probe gerade noch fließt, nennt man Pour Point und die, bei der sie erstarrt, den Stockpunkt.

Zur Beurteilung des Kälteverhaltens eines Öls wird außerdem die Filtrierbarkeit herangezogen. Die Filtrierbarkeit unter genormten Abkühlbedingungen wird im sogenannten CFPP-Test (»Cold Filter Plugging Point«, DIN) gemessen. Form und Größe der ausgefallenen Paraffinkristalle haben wesentlichen Einfluß auf die Filtrierbarkeit eines Mitteldestillats.

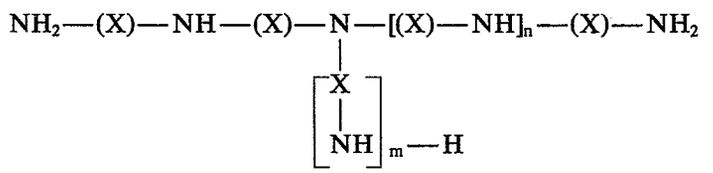
Es ist bekannt, daß die Kälteeigenschaften von Gasölen beeinflußt werden können. Vor allem soll durch Additive eine bessere Filtrier- und Pumpbarkeit erreicht werden. Solche Additive wirken als Kristallkeimbildner und Wachstumsregulatoren für Paraffinkristalle. Sie halten die Paraffinkristalle klein und senken somit den CFPP und Pourpoint.

Fließ- und Stockpunktverbesserer halten Paraffine zwar in ihrer Kristallgröße klein, verhindern jedoch nicht das Absetzen.

Das französische (Zusatz-)Patent 95 355 beschreibt, daß eine Zugabe von ca. 0,01 ppm verschiedener Fettamin-Acetate den Anteil der in der Kälte ausfallenden Paraffine von ca. 6% auf 3 bis 5% reduziert. Aus der DE-A-2 042 683 ist es bekannt, Amide aus Fettsäuren und Polyaminen Mitteldestillaten als Mittel zur Regulierung der Größe von Paraffinkristallen zuzusetzen.

Aufgabe der Erfindung ist es, Produkte anzugeben, die in der Lage sind, die in der Kälte aus Erdöldestillaten ausfallenden Paraffinkristalle gleichmäßig verteilt zu halten bzw. deren Sedimentation zu verhindern. Es kommt danach nicht so sehr darauf an, die obenerwähnten Kennzahlen zu verbessern, sondern eine homogene Kristalldispersion zu bilden.

Es wurde gefunden, daß öllösliche Säureamide von Oligo- und Polyaminen mit Fettsäuregemischen, die als Hauptkomponenten Ölsäure und Palmitinsäure enthalten in der Lage sind, Paraffinkristalle in Erdöldestillaten zu dispergieren und deren Absinken zu verhindern: wenn man Oligo- oder Polyamine, die z. B. der Formel



entsprechen (wobei X einen Ethylen-, Propylen- oder Isopropylen-Rest bedeutet und m wie auch n zwischen 0 und 500, vorzugsweise zwischen 2 und 50 liegen) mit dem genannten Fettsäuregemisch umsetzt, so enthält man mindestens partiell umgesetzte Säureamide, die öllöslich sind und im Sinne der Erfindung verwendbar sind.

Die Kondensation kann ohne Hilfsmittel, aber auch in Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol oder Xylol, die eine azeotrope Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers ermöglichen, vorgenommen werden. Die Kondensation verläuft i. a. zwischen 80 und 220° C, bevorzugt zwischen 120 und 190° C. Dabei kann pro reaktionsfähigem Äquivalent bis zu 1 Mol Carbonsäure umgesetzt werden: gewöhnlich beträgt das Umwandlungsverhältnis der reaktionsfähigen Aminogruppen 0,2 bis 1.

Die Herstellung von Säureamiden gelingt, wie an sich bekannt, ebenso auch mit Hilfe von Carbonsäurederivaten wie Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurechloriden. Der Reaktionsverlauf kann einfach durch Bestimmung der Aminzahl und der Säurezahl, aber auch über die Menge des abdestillierenden Wassers verfolgt werden. Dabei braucht die Reaktion nicht bis zur vollständigen Umsetzung getrieben zu werden. Dies ist z. B. vorteilhaft, um bei höhermolekularen Polyaminen die thermische Zersetzung zu vermeiden.

Geeignete Polyamine, die acyliert werden können, sind zum Beispiel Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin und Polyethylenimine eines mittleren Polymerisationsgrades von z. B. 10, 35, 50 oder 100 sowie Polyamine, die durch Umsetzung von Oligoaminen mit Acrylnitril und anschließende Hydrierung, d. h. Kettenverlängerung, gewonnen wurden, wie z. B. N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin.

Als Fettsäuregemische, die als Hauptkomponenten Ölsäure und Palmitinsäure enthalten, eignen sich technisch übliche Fettsäuregemische, die Palmitinsäure und Ölsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei jedoch die natürlichen Fettsäuregemische, wie z. B. Talgfettsäure, Kokosölfettsäure, Tranfettsäure, Kokospalmkernölfettsäure, Sojaölfettsäure, Rübölfettsäure, Erdnußölfettsäure, Palmölfettsäure usw.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Säureamide in der Regel technische Gemische darstellen. Sie können daher am besten durch das Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben werden.

Die beschriebenen Polyaminamide können in Mengen zwischen 0,005 und 0,5 Gew.-%, besonders zwischen 0,02 und 0,2 Gew.-% bei Erdöldestillaten die Sedimentation von Paraffinkristallen bei Temperaturen unterhalb des Trübungspunktes weitgehend verhindern. Die Wirksamkeit und Dosierung der erfindungsgemäßen Produkte als Dispergiermittel wird außerdem beeinflußt von u. a.

- Art und Menge der im Erdöldestillat enthaltenen Paraffine
- Siedelage des Erdöldestillates
- der Provenienz des zugrunde liegenden Rohöls bzw. der Rohölgemische
- Art und Menge der dem Erdöldestillat sonst noch zugesetzten Additive, insbesondere Additive zur Verbesserung der Kälteeigenschaften des Erdöldestillates
- der Lagertemperatur bzw. Außentemperatur
- der Abkühlungsgeschwindigkeit
- der Form eines Lager- bzw. Transportbehälters für das Erdöldestillat
- der Oberflächenbeschaffenheit der Lager- bzw. Transportbehälter.

Die erfindungsgemäßen Produkte können dem Erdöldestillat als alleiniges Additiv zugesetzt werden. Bevorzugt wird aber der Zusatz zusammen mit handelsüblichen Fließverbesserern. Es sind dies meist Polymere bzw. Copolymere auf Basis Ethylen und ungesättigten Verbindungen bzw. chlorierte Polyethylenwachse. Als Beispiel seien die bekannten handelsüblichen Fließverbesserer auf Basis Ethylen/Vinylacetat bzw. Ethylen/Alkylacrylat genannt. Die erfindungsgemäßen Paraffindispergatoren können in reiner Form, aber auch als Lösung in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Dimethylformamid, höheren Alkoholen, Ethylacetat, Butylacetat, Benzol, bevorzugt aber in Toluol, Xylol oder anderen Kohlenwasserstoffen dosiert werden.

Auf diese Weise wird ein Absetzen von Paraffinen in Erdöldestillaten bei tiefen Temperaturen weitgehend verhindert, eine Verstopfung von Leitungen und Rohren vermieden, und die Homogenität der Erdöldestillate in den Lagertanks bleibt erhalten.

Beispiele

Allgemeine Vorschrift A 1— A 67

1 Moläquivalent Carbonsäure (bei Säuregemischen berechnet auf mittleres Molekulargewicht in bezug auf Säurezahl) werden bei 80° C in einem geschlossenen Rührgefäß mit Rührer, Thermometer und Destillationsbrücke vorgelegt. Dann fügt man 1 bis 5 Moläquivalente des Polyamins zu und kondensiert 5 bis 50 Stunden bei 150 bis 180° C unter Abdestillieren des Reaktionswassers. Schließlich wird bei 120° C noch einige Stunden Wasserstrahlvakuum angelegt. Die Kennzahlen, Ausbeuten usw. enthält die Tabelle 1: Aus Amin- und Säureäquivalenten des entstandenen Amids kann ein als Kennzahl geeigneter Kondensationsgrad ermittelt werden.

Tabelle 1

A	Fettsäure	Menge (g)/(mol)	Polyamin	Menge (g)/(mol)	Tempe-ratur °C	Zeit h	Aus-waage g	Destillat (g) (rechn. Ausbeute)	Amin mVal/g	Säure mVal/g
1	Talgfettsäure	455.4 (1.65)	Diethylentriamin	56.65 (0.55)	150	7	484.2	26.7 (29.7)	0.62	0.72
2	desgl.	110.4 (0.4)	Tetraethylenpentamin	15.12 (0.08)	160	7	118.1	6.5 (7.2)	0.85	0.6
3	desgl.	455.4 (1.65)	Dipropylentriamin	72.05 (0.55)	150	6	501.3	25.8 (29.7)	0.47	0.52
4	desgl.	441.6 (1.6)	Tripropylentetramin	75.2 (0.4)	160	14	490.5	25.8 (28.8)	0.35	0.37
5	desgl.	220.8 (0.8)	Tetrapropylenpentamin	39.2 (0.16)	160	25	245.2	14.0 (14.8)	0.50	0.58
6	desgl.	690.0 (2.5)	Dipropylentriamin	327.5 (2.5)	150	5	946.9	62.6 (45)	5.13	0.29
7	desgl.	69 (0.25)	Polyethylenimin MG 430.50 proz. in Wasser	71.0 (0.082)	160	7	101.0	38 (40)	3.5	0.15
8	desgl.	165.6 (0.6)	desgl.	77.4 (0.09)	160	7	191.8	48.2 (49.5)	1.56	0.8
9	desgl.	165.6 (0.6)	desgl.	103.2 (0.12)	160	7	203.5	61.4 (62.4)	2.0	0.45
10	desgl.	414.0 (1.5)	desgl.	129 (0.15)	160	29	457.2	85.6 (91.5)	0.65	1.25
11	desgl.	103.5 (0.67)	desgl.	43 (0.054)	160	10	106.1	30	0.6	2.0
12	desgl.	110.4 (0.4)	Polyethylenimin MG 860; 50 proz.	34.4 (0.02)	160	7	123.2	21 (24.4)	1.1	1.5
13	desgl.	193.2 (0.7)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	60.2 (0.02)	160	7	211.0	36.9 (42.7)	1.12	1.11
14	desgl.	165.6 (0.6)	desgl.	103.2 (0.034)	160	7	208.0	59.9 (62.4)	2.46	0.19
15	desgl.	248.4 (0.9)	Polyethylenimin MG 2150; 50 proz.	77.4 (0.018)	160	7	276.0	49.4 (54.8)	0.93	1.18
16	desgl.	82.8 (0.3)	desgl.	51.6 (0.012)	160	7	102.1	32.1 (31.2)	2.13	0.5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

A	Fettsäure	Menge (g)/(mol)	Polyamin	Menge (g)/(mol)	Tempe-ratur °C	Zeit h	Aus-waage g	Destillat (g) (rechn. Ausbeute)	Amin mVal/g	Säure mVal/g
17	Palmölfettsäure	205.5 (0.75)	Diethylentriamin	20.75 (0.25)	160	6	203.6	19.2 (13.5)	0.53	0.57
18	desgl.	216 (0.8)	Triethylentetramin	29.2 (0.2)	160	8	231.5	13.5 (14.4)	0.59	0.64
19	desgl.	229.5 (0.85)	Tetraethylenpentamin	32.13 (0.17)	165	8	247.5	12.6 (15.3)	0.70	0.79
20	desgl.	243.0 (0.9)	Dipropylentriamin	39.3 (0.3)	165	8	268.4	12.4 (16.2)	0.56	0.61
21	desgl.	216.0 (0.8)	Tripropylentetramin	37.6 (0.2)	165	7	238.0	15 (14.4)	0.78	0.79
22	desgl.	216.0 (0.8)	Tetrapropylenpentamin	39.2 (0.16)	165	8	248.2	6.8 (14.4)	0.87	0.86
23	desgl.	67.5 (0.25)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	21.5 (0.025)	160	6	74.3	14 (15.25)	0.9	1.2
24	desgl.	67.5 (0.25)	desgl.	43 (0.05)	160	6	84.5	25.0 (26.0)	2.06	0.54
25	desgl.	54.0 (2.0)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	172 (0.057)	160	6	588.3	115.2 (122.0)	1.03	1.08
26	desgl.	43 (0.5)	desgl.	67.5 (0.0235)	160	6	84.2	25.7 (26.0)	2.6	0.34
27	desgl.	229.5 (0.85)	Polyethylenimin MG 2150; 50 proz.	73.1 (0.017)	160	6	253.0	45.0 (57.85)	0.93	1.19
28	Tranfettsäure	178.1 (0.6)	Diethylentriamin	20.6 (0.2)	160	6	185.6	16.5 (10.8)	0.51	0.59
29	desgl.	237.5 (0.8)	Triethylentetramin	29.2 (0.2)	165	8	242.7	10.4 (14.4)	0.70	0.74
30	desgl.	222.6 (0.75)	Tetraethylenpentamin	28.35 (0.15)	165	8	237.3	11.7 (13.5)	0.67	0.75
31	desgl.	222.6 (0.75)	Dipropylentriamin	32.75 (0.25)	165	8	241.7	12.8 (13.5)	0.49	0.65
32	desgl.	213.7 (0.72)	Tripropylentetramin	33.84 (0.18)	165	8	235.2	9.8 (13.00)	0.58	0.8
33	desgl.	222.6 (0.75)	Tetrapropylenpentamin	36.75 (0.15)	165	8	245.1	13.4 (13.5)	0.8	0.92

Tabelle 1 (Fortsetzung)

A	Fettsäure	Menge (g)/(mol)	Polyamin	Menge (g)/(mol)	Tempe-ratur °C	Zeit h	Aus-waage g	Destillat (g) (rechn. Ausbeute)	Amin mVal/g	Säure mVal/g
34	Tranfettsäure	59.0 (0.2)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	17.2 (0.02)	160	6	63.0	12.0 (12.2)	0.93	1.19
35	desgl.	59.0 (0.2)	desgl.	34.4 (0.04)	160	6	69.0	20.1 (20.8)	1.78	0.48
36	desgl.	73.75 (0.25)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	21.5 (0.007)	160	6	80.6	14.0 (15.25)	1.1	1.2
37	desgl.	59 (0.2)	desgl.	34.4 (0.011)	160	6	70.5	19.5 (20.8)	2.25	0.45
38	desgl.	73.75 (0.25)	Polyethylenimin MG 2150; 50 proz.	21.5 (0.005)	160	6	80.0	15.0 (15.25)	1.1	1.2
39	Spermölfettsäure	207.75 (0.75)	Diethylentriamin	20.75 (0.25)	160	6	210.3	13.7 (13.5)	0.56	0.55
40	desgl.	221.6 (0.8)	Triethylentetramin	29.2 (0.2)	165	8	230.5	10.6 (12.8)	0.50	0.75
41	desgl.	221.6 (0.8)	Tetraethylenpentamin	30.24 (0.16)	165	8	237.0	12.7 (12.8)	0.69	0.74
42	desgl.	207.75 (0.75)	Dipropylentriamin	32.75 (0.25)	165	8	222.7	13.9 (12.0)	0.50	0.55
43	desgl.	221.6 (0.8)	Tripropylentetramin	37.6 (0.2)	165	9	245.0	12 (12.8)	0.6	0.78
44	desgl.	207.75 (0.75)	Tetrapropylenpentamin	36.75 (0.15)	165	8	231.6	11.3 (12.0)	0.68	0.85
45	desgl.	69.25 (0.25)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	21.5 (0.025)	160	6	74.0	16.0 (15.25)	0.95	1.3
46	desgl.	69.25 (0.25)	desgl.	43 (0.05)	160	6	85.4	25.3 (26.0)	2.3	0.6
47	desgl.	69.25 (0.25)	Polyethylenimin Mg 1500; 50 proz.	21.5 (0.007)	160	6	74.7	15.9 (15.25)	1.357	1.0
48	desgl.	69.25 (0.25)	desgl.	43.0 (0.014)	160	6	84.1	27.8 (26.0)	2.55	0.34
49	desgl.	69.25 (0.25)	Polyethylenimin MG 2150; 50 proz.	21.5 (0.005)	160	6	74.4	15.0 (15.25)	1.28	1.40

Tabelle 1 (Fortsetzung)

A	Fettsäure	Menge (g)/(mol)	Polyamin	Menge (g)/(mol)	Tempe-ratur °C	Zeit h	Aus-waage g	Destillat (g) (rechn. Ausbeute)	Amin mVal/g	Säure mVal/g
50	Kokosölfettsäure	42.2 (0.2)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	17.2 (0.02)	165	7	45.2	14.0 (12.2)	1.6	1.6
51	Kokosölfettsäure	42.2 (0.2)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	34.4 (0.04)	165	7	55.2	20.2 (20.8)	2.5	0.65
52	desgl.	42.2 (0.2)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	34.4 (0.011)	160	6	54.2	20.6 (20.8)	3.1	0.50
53	Kokospalmkernölfettsäure	53.75 (0.25)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	21.5 (0.025)	160	6	55.0	19.8 (15.25)	1.4	1.15
54	desgl.	53.75 (0.25)	desgl.	43 (0.05)	160	6	63	29.0 (26.0)	2.9	0.3
55	desgl.	43.0 (0.2)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	34.4 (0.011)	160	6	56.0	21.0 (20.8)	3.5	0.35
56	Erdnußölfettsäure	57.0 (0.2)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	17.2 (0.02)	160	6	63.0	11.5 (12.2)	0.9	1.3
57	desgl.	57.0 (0.2)	desgl.	34.4 (0.04)	160	6	67.5	18.5 (20.8)	1.95	0.45
58	desgl.	57.0 (0.2)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	34.4 (0.011)	160	6	68.0	20.5 (20.8)	2.4	0.40
59	Sojaölfettsäure	57.0 (0.2)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	17.2 (0.02)	160	6	61.1	11.9 (12.2)	0.94	1.32
60	desgl.	57.0 (0.2)	desgl.	34.4 (0.04)	160	6	69.0	21.0 (20.8)	2.1	0.38
61	desgl.	57.0 (0.2)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	34.4 (0.011)	160	6	71.2	19.5 (20.8)	2.5	0.4
62	Rübölfettsäure	62.4 (0.2)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	17.2 (0.02)	160	6	67.0	12.2 (12.2)	0.85	1.3
63	desgl.	62.4 (0.2)	desgl.	34.4 (0.04)	160	6	73.0	21.3 (20.8)	1.9	0.5

Tabelle I (Fortsetzung)

A	Fettsäure	Menge (g)/(mol)	Polyamin	Menge (g)/(mol)	Temperatur °C	Zeit h	Auswaage g	Destillat (g) (rechn. Ausbeute)	Amin mVal/g	Säure mVal/g
64	Rübölfettsäure	62.4 (0.2)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	34.4 (0.011)	160	6	73.0	21.5 (20.8)	2.4	0.3
65	Laurinsäure	600 (3)	Dipropylentriamin	393 (3)	150	5	905.1	82.2 (54.0)	6.4	0.3
66	desgl.	120 (0.6)	Polyethylenimin MG 430; 50 proz.	51.6 (0.06)	170	11	135.4	35.1 (36.6)	1.05	1.4
67	Palmitinsäure + Ölsäure	38.4 (0.15) 42.3 (0.15)	Polyethylenimin MG 1500; 50 proz.	25.8 (0.009)	160	6	89.0	16.1 (18.3)	1.21	1.21

Die paraffindispergierende Wirkung der beschriebenen Amide kann ermittelt und bewertet werden

- durch visuelle Beurteilung der ausgefallenen Paraffine in einem in der Kälte gelagerten Mitteldestillat;
- durch Erstellung eines Eigenschaftsprofils für ein gelagertes Öl, in dem man an verschiedenen, jedoch definierten Stellen eines Lagergefäßes aus dem Öl Proben entnimmt und diese Proben durch ihre physikalischen Eigenschaften (CFPP-Wert, Cloud Point, Pour Point) und ihre chemische Zusammensetzung (im wesentlichen Gehalt an n-Paraffinen) charakterisiert.

Visuelle Beurteilung der paraffindispergierenden Wirkung:

Beispiel

Das Produkt aus Synthesebeispiel A 25 wurde als Paraffindispergator eingesetzt.

Von einer 70gew.-%igen Lösung des Produktes A-25 in Xylol wurden 0,1 Gewichts-% einem Erdöldestillat zugesetzt. Als Erdöldestillat wurde ein handelsübliches Heizöl, extra leicht, aus einer westdeutschen Raffinerie verwendet. Das Heizöl mit einer Siedelage von 182° C bis 359° C war aus einer Rohölmischung mit 85% Dubai-Rohöl (Rest unbekannt) erhalten worden und hatte folgende physikalischen Daten:

Cloudpoint	— 7° C
CFPP	— 9° C
Pourpoint	— 15° C

Nach Zugabe eines handelsüblichen Fließverbesserers auf Basis Ethylen/Vinylacetat wurden gemessen:

CFPP:	— 17° C
Pourpoint	— 27° C

Nach Zugabe des erfindungsgemäßen Mittels wurde 1 Liter des Heizöls bei — 15° C in einem Meßzylinder 72 Stunden gelagert.

Bei der zum Vergleich allein mit dem Fließverbesserer versetzten Probe betrug danach der Bodensatz an Paraffinkristallen 17% des gesamten Flüssigkeitsvolumens.

Bei der erfindungsgemäß mit dem Produkt A 25 zusätzlich versehenen Probe wurden lediglich 3% des Flüssigkeitsvolumens als Bodensatz gefunden. Die überstehende Phase zeigte eine gleichmäßig trübe Verteilung der ausgefallenen Paraffinkristalle im Heizöl.

Beurteilung der paraffindispergierenden Wirkung durch Erstellung eines Eigenschaftsprofils:

I. Prüfapparatur mit seitlicher Probenahme

Als Prüfapparatur dienten die in der Fig. 1, links gezeigten 3-Liter-Meßzylinder.

In den Meßzylindern wurden handelsübliche Heizöle, extra leicht, westdeutsche Raffinerieware geprüft. Dazu wurden jeweils 3 Liter Heizöl mit handelsüblichen Fließverbesserern bzw. zusätzlich mit den zu prüfenden erfindungsgemäßen Paraffindispergatoren versetzt und bei Temperaturen oberhalb des Pourpoint in einem Kälteschrank gelagert.

Vor Versuchsbeginn wurden in der rohen Heizölprobe die folgenden Daten ermittelt: Trübungspunkt (nach DIN 51 597), CFPP (nach DIN 51 428 bzw. EN 116) sowie Pourpoint (nach DIN 51 597). Nach Zugabe des Fließverbesserers einerseits sowie des Paraffindispergators andererseits wurden die gleichen Daten erneut bestimmt, um den Einfluß des Paraffindispergators auf die übrigen Kenngrößen zur Charakterisierung der Kälteeigenschaften eines Heizöls zu ermitteln.

Während der Versuchszeit von 24 bis 72 Stunden bzw. beim jeweiligen Versuchsende wurden an 5 in verschiedenen Höhen angebrachten seitlichen Hähnen Proben von je ca. 50 bis 80 ml genommen.

In diesen Proben wurden nach Auftauen bzw. Erwärmen auf Raumtemperatur bzw. Homogenisierung durch Schütteln die Kenngrößen zur Charakterisierung der Kälteeigenschaften eines Heizöls bestimmt: Trübungspunkt, Pourpoint und CFPP-Wert (nach DIN). Zusätzlich wurde gaschromatographisch der Gehalt an n-Paraffinen ermittelt. Mit Hilfe dieser Daten ist es möglich, fraktionsweise, d. h. für jeden seitlichen Probenahmehahn die relevanten Kenndaten zu ermitteln und über das gesamte Probevolumen von 3 Litern ein »Eigenschaftsprofil« aufzustellen.

Um differenzierte Aussagen zu ermöglichen, wurden zusätzlich der jeweilige Gehalt an n-Paraffinen für die C-Zahlen C_8 bis C_{26} insgesamt bzw. für den für die Kälteeigenschaften kritischen Bereich C_{19} bis C_{27} summiert.

Vergleichsversuch I (nicht erfindungsgemäß)

Es wurde ein unverbessertes Heizöl extra leicht — mit folgenden Kennzahlen verwendet:

Cloudpoint	± 0° C
CFPP	— 2° C
Pourpoint	— 15° C

Dem Heizöl wurden zur Verbesserung des Kältefließverhaltens 250 Gew.-ppm eines handelsüblichen Fließverbesserers zugesetzt. Der Fließverbesserer enthält als Wirksubstanz z. B. ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer.

Nach Zugabe des Fließverbesserers hatte das Heizöl folgende Kennzahlen:

Cloudpoint	± 0° C
CFPP	— 12° C
Pourpoint	— 21° C

Von diesem Heizöl wurden 3 Liter in der unter I. beschriebenen Apparatur 72 Stunden bei — 15° C in einem Kälteschrank gelagert.

Nach 72 Stunden hatten sich die Paraffinkristalle im unteren Teil des Prüfzylinders abgesetzt, wie es in der Fig. 1a gezeigt ist.

Nach 72 Stunden wurden an einigen seitlichen Probehähnen Proben entnommen, und zwar (von unten beginnend) am

Hahn Nr. 1	Probe 1
Hahn Nr. 3	Probe 2
Hahn Nr. 4	Probe 3
Hahn Nr. 6	Probe 4
Hahn Nr. 7	Probe 5
Hahn Nr. 9	Probe 6

Wie aus der Fig. 1a zu erkennen ist, stellt dies eine sinnvolle Verteilung der Probenahmestellen über das gesamte Flüssigkeitsvolumen dar.

Diese Verteilung der Probenahmestellen wurde bei allen Versuchen konstant gehalten.

Die Auswertung des Versuches zeigt die folgende Fig. 2. Als Abszisse aufgetragen sind die 6 Probefraktionen und als Ordinate der Gehalt an n-Paraffinen (oberer Teil) bzw. die Temperaturen für die kritischen Kenngrößen CFPP, Cloudpoint, Pourpoint.

Es ist zu erkennen, daß aufgrund der Paraffinverteilung in der Prüfapparatur Fraktion 1 und 2 mit ca. 11,5% den höchsten Anteil an n-Paraffinen enthalten. Entsprechend hoch liegt in den Fraktionen 1 und 2 Cloudpoint mit 10 und CFPP mit 3 bzw. 2° C.

Fraktion 3, im oberen Teil der Fig. 2 bereits außerhalb der Paraffinabscheidung, hat einen deutlich geringeren Gehalt an n-Paraffinen (5,2%) als Fraktion 1 und 2 und entsprechend gute Kältekennwerte, nämlich Cloudpoint und CFPP (— 14° C). Gleiches Verhalten gilt für Fraktion 4, 5 und 6.

Das Ansteigen des Pourpoint von — 27° C (Fraktion 1) auf — 18° C (Fraktion 6) ist erklärlich. Der dem Heizöl zugesetzte Fließverbesserer wirkt gleichzeitig auch absenkend auf den Pourpoint. Da der Fließverbesserer jedoch Mischkristalle mit dem Paraffin bildet und somit gemeinsam mit den Paraffinen ausfällt und sich absetzt, tritt in den oberen »paraffinärmeren« Bereichen im Prüfzylinder auch eine Verarmung an wirksamem Fließverbesserer bzw. Pourpoint-Verbesserer ein. Dies wird deutlich durch das Ansteigen des CFPP in Fraktion 6 auf — 12° C bzw. des Pourpoint auf — 18° C.

Beispiel 1

Es wurde verfahren wie im Vergleichsversuch beschrieben, jedoch werden dem Öl zusätzlich 0,05 Gewichts-% der Verbindung A 9 zugesetzt. Danach wies das Heizöl

einen Cloud point von	± 0° C
einen CFPP von	— 12° C und
einen Pour point von	— 18° C auf.

Nach 72 Stunden Standzeit bei — 15° C wurde der Versuch ausgewertet: Die Paraffinsuspension erwies sich als gleichmäßig trübe, ohne Bodensatz.

Man sieht außerdem in Fig. 3 deutlich an den gleichmäßigen Kennwerten für die 6 Probenahmestellen, daß im Prüfzylinder eine praktisch vollständige Dispergierung der Paraffinkristalle erfolgt ist:

Der Cloudpoint fällt von — 1° C (Fraktion 1) auf — 4° C (Fraktion 6), der CFPP ist mit — 12° C praktisch

über alle 6 Fraktionen konstant, ebenso der Pourpoint mit — 18° C. Der Gehalt an n-Paraffinen C_{19} bis C_{27} liegt zwischen 6,8% (Fraktion 1) und 5,4% (Fraktion 6).

Die Beispiele 2 und 3 beruhen auf analogen Versuchen mit einem Heizöl, das zusätzlich zu den vorerwähnten Fließverbesserer jeweils 0,05 Gewichts-% der Verbindung A 14 enthielt; die Lagertemperatur lag in Beispiel 2 bei — 15° C und in Beispiel 3 bei — 10° C. Die gefundenen Kennzahlen sind zusammen mit dem Vergleichsversuch Beispiel 1 und einer weiteren Serie von Versuchen in der Tabelle 2 am Ende der Beschreibung aufgeführt.

II. Prüfapparatur mit Probenahme über Kapillarrohre

Als Prüfapparatur dienten die in Fig. 1b gezeigten 3-Liter-Meßzylinder. Über den Normschliffstopfen wurden 6 eingeschmolzene, in unterschiedlicher Höhe — und zwar jeweils an der Stelle, wo sich die Probehähne der Einrichtung nach Fig. 19 befinden — endende 3 mm weite Kapillarrohre in das Heizöl eingetaucht. Die Kapillaren waren am oberen Ende umgebogen und mit einem übergestülpten Schlauch über einen Quetschhahn verschlossen. Die Probenahme erfolgte über 50-ml-Pipetten an den Schlauchanschlüssen der Kapillaren.

Die Prüfung erfolgte im Prinzip wie unter I beschrieben.

Vergleichsversuch II

Es wurde ein Heizöl — extra leicht — mit folgenden Kennzahlen verwendet:

Cloud point	— 1° C
CFPP	— 3° C
Pour point	— 15° C

Dem Heizöl wurden zur Verbesserung seines Kälteverhaltens 0,025 Gewichts-% eines handelsüblichen Fließverbesserers zugesetzt. Nach Zugabe des Fließverbesserers hatte das Öl folgende Kennzahlen:

Cloud point	— 1° C
CFPP	— 14° C
Pour point	— 24° C

Von diesem Heizöl wurden 3 Liter nach Fig. 1b während 72 Stunden in der Prüfapparatur bei — 15° C in einem Kälteschrank gelagert.

Das Eigenschaftsprofil ist in Fig. 6 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß aufgrund der Paraffinverteilung in der Prüfapparatur Fraktion 1, 2 und 3 mit 11,2 bzw. 10,3 sowie 9,4% den höchsten Gehalt an n-Paraffinen aufweisen. Entsprechend hoch liegt der Cloudpoint bei 10 bzw. 7° C und der CFPP bei 4, — 1 bzw. 0° C. Die Fraktionen 4 bis 6 wurden oberhalb der Paraffinabscheidung gezogen und zeigen deutlich bessere, d. h. niedrigere Kennzahlen für das Kälteverhalten. Die Abhängigkeit des Pourpoint von der Entnahmestelle ist ähnlich wie bei Methode gemäß Fig. 1a. Im abgeschiedenen Paraffinsediment (Fraktion 1 bis 3) ist durch den mitausgefallenen Fließverbesserer der Pourpoint mit — 27 bis — 30° C am tiefsten. In den »paraffinärmeren« Fraktionen 4 bis 6, die weniger Fließverbesserer enthalten, wird ein höherer Pourpoint von — 24 bis — 21° C gemessen.

Beispiele 4 bis 6

Es wurde verfahren wie im Vergleichsversuch II angegeben. Das beschriebene Heizöl samt Fließverbesserer wurde mit 0,05% der Verbindung A 25 (Beispiel 4), A 27 (Beispiel 5; Lagertemperatur — 15° C), A 27 (Beispiel 6; Lagertemperatur — 10° C) versetzt.

Beispiel 7

Es wurde verfahren wie vorstehend beschrieben, jedoch wurde dem Heizöl zunächst kein eigentlicher Fließverbesserer, sondern 0,025 Gewichts-% eines handelsüblichen Pourpoint-Verbesserers zugesetzt: Von handelsüblichen Fließverbesserern für Mitteldestillate, z. B. Copolymeren aus Ethylen und Vinylacetat, unterscheiden sich Pourpoint-Verbesserer in der Regel durch einen höheren Anteil an Vinylacetat.

Nach der Zugabe des Pourpoint-Verbesserers hatte das Öl die folgenden Kennzahlen:

Cloudpoint	— 1°C
CFPP	— 15°C
Pourpoint	— 30°C

Diesem Öl wurden dann 0,025% eines handelsüblichen Fließverbesserers des erfindungsgemäßen Paraffindispergators A 27 zugesetzt. Danach hatte das Öl folgende Kennzeichen:

Cloudpoint	— 1°C
CFPP	— 15°C
Pourpoint	— 27°C

Das Öl wurde 72 Stunden bei — 15°C gelagert und wies danach äußerlich eine gleichmäßige Trübung auf.

Tabelle 2

Meßzahlen für die Paraffinausscheidung in °C*)

Beispiel	Fig.	Gesamt-Mischung C.P.	CFPP	P.P.	Fraktion (C.P./CFPP/P.P.) 1	2	3	4	5	6
Vergl. V. I	2	±0	−12	−21	+10/+ 3/−27	+10/+2/−27	−14/−14/−21	−15/−14/−21	−16/−14/−21	−15/−12/−18
1	3	±0	−12	−18	− 1/−12/−18	− 1/−12/−18	− 1/−13/−18	− 2/−12/−18	− 2/−12/−18	− 4/−12/−18
2	4	−1	−12	−18	− 1/−13/−18	− 1/−13/−18	− 1/−13/−18	− 1/−13/−18	− 1/−13/−18	− 1/−13/−18
3	5	−1	−12	−18	± 0/−14/−23	− 1/−13/−18	− 1/−13/−18	− 1/−13/−18	− 2/−13/−18	− 2/−13/−18
Vergl. V. II	6	−1	−14	−24	±10/+ 4/−30	+10/− 1/−30	+ 7/± 0/27	−18/−17/−24	−17/−17/−21	−17/−17/−21
4	7	−1	−13	−21	+ 3/− 7/−18	± 0/13/−18	− 2/−13/−18	− 3/−14/−18	− 3/−13/−18	− 5/−15/−18
5	8	−1	−13	−18	± 0/−13/−18	− 1/−13/−18	− 4/−15/−18	− 3/−15/−18	− 3/−14/−18	− 6/−16/−21
6	9	−1	−13	−18	± 0/−13/−21	± 0/13/−18	− 2/−15/−18	− 4/−15/−18	− 4/−16/−18	− 6/−17/−18
7	10	−1	−15	−27	± 0/−12/−27	− 1/−14/−27	− 1/−15/−27	− 1/−15/−27	− 4/−19/−24	− 8/−19/−24

*) C.P. = cloud point;
CFPP = cold filter plugging point;
P.P. = pour point.

0 055 355

Patentansprüche

1. Erdöldestillat mit verbessertem Kälteverhalten, bestehend aus Kohlenwasserstoffen eines Siedebereichs von 130 bis 420°C, dadurch gekennzeichnet, daß es, gegebenenfalls zusätzlich zu üblichen Mitteln zur Verbesserung des Fließverhaltens und/oder des Stockpunktes, ein öllösliches Säureamid enthält, das aus einem Polyamin und einem Fettsäuregemisch, das als Hauptkomponente Ölsäure und Palmitinsäure enthält, hergestellt ist.

2. Erdöldestillat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wirksame Menge von 2 Gewichtsprozent oder weniger des Säureamids enthält.

Claims

1. A petroleum distillate exhibiting improved lowtemperature properties and consisting of hydrocarbons boiling in the range from 130 to 420°C, which contains an oil-soluble acid amide alone or in combination with conventional agents for improving the flow behaviour and/or the pour point, which acid amide is prepared from a polyamine and a fatty acid mixture containing oleic acid and palmitic acid as main components.

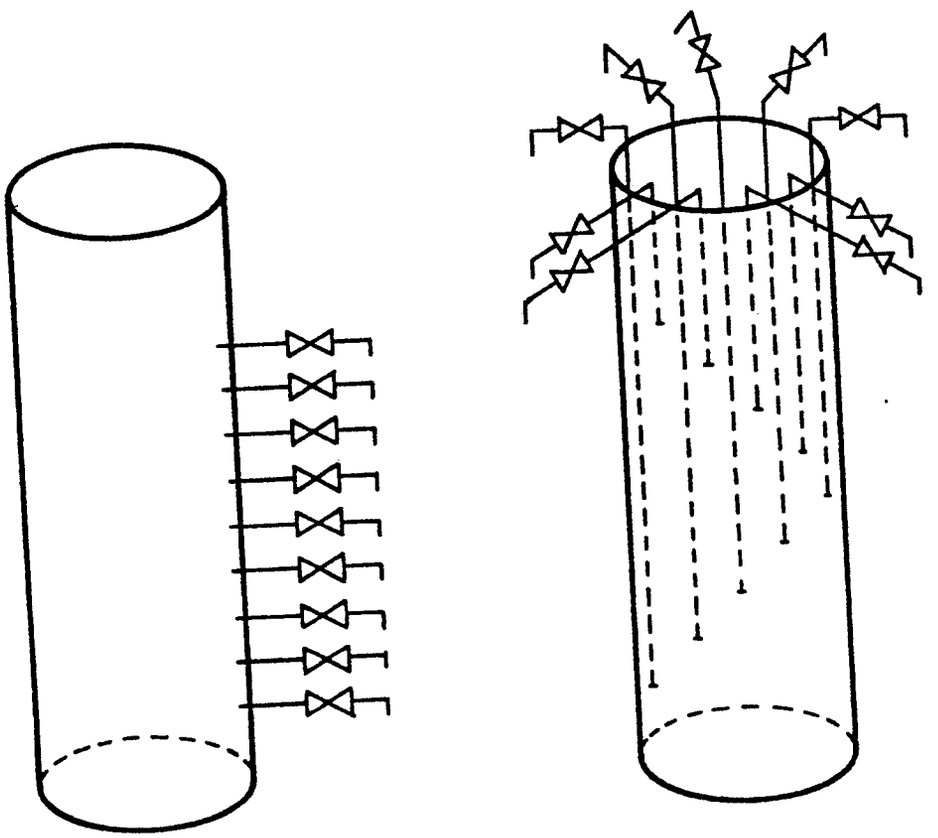
2. A petroleum distillate as claimed in claim 1, which contains an effective amount of 2% by weight or less of the acid amide.

Revendications

1. Produit de distillation du pétrole ayant un comportement amélioré au froid, se composant d'hydrocarbures ayant un niveau de point d'ébullition de 130 à 420°C, caractérisé en ce qu'il contient, le cas échéant en plus d'agents usuels destinés à améliorer les caractéristiques d'écoulement et/ou le point d'écoulement, un amide d'acide oléosoluble qui a été préparé à partir d'une polyamine et d'un mélange d'acides gras contenant de l'acide oléique et de l'acide palmitique comme constituants principaux.

2. Produit de distillation du pétrole selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient une quantité active de 2% en poids ou moins de l'amide d'acide.

FIG.1



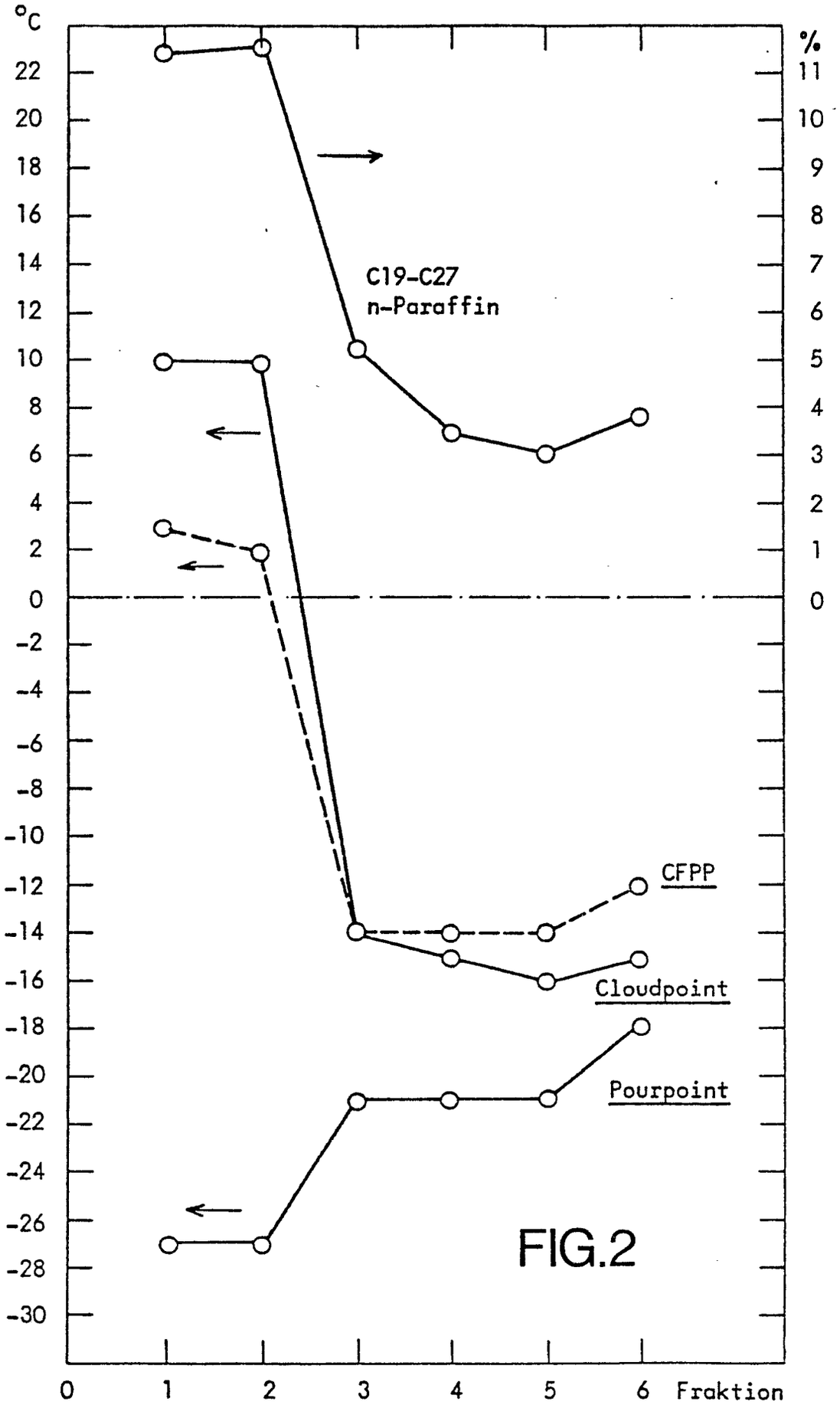

°C
%
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C19-C27
n-Paraffin
CFPP
Cloudpoint
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6
Fraktion

FIG.2

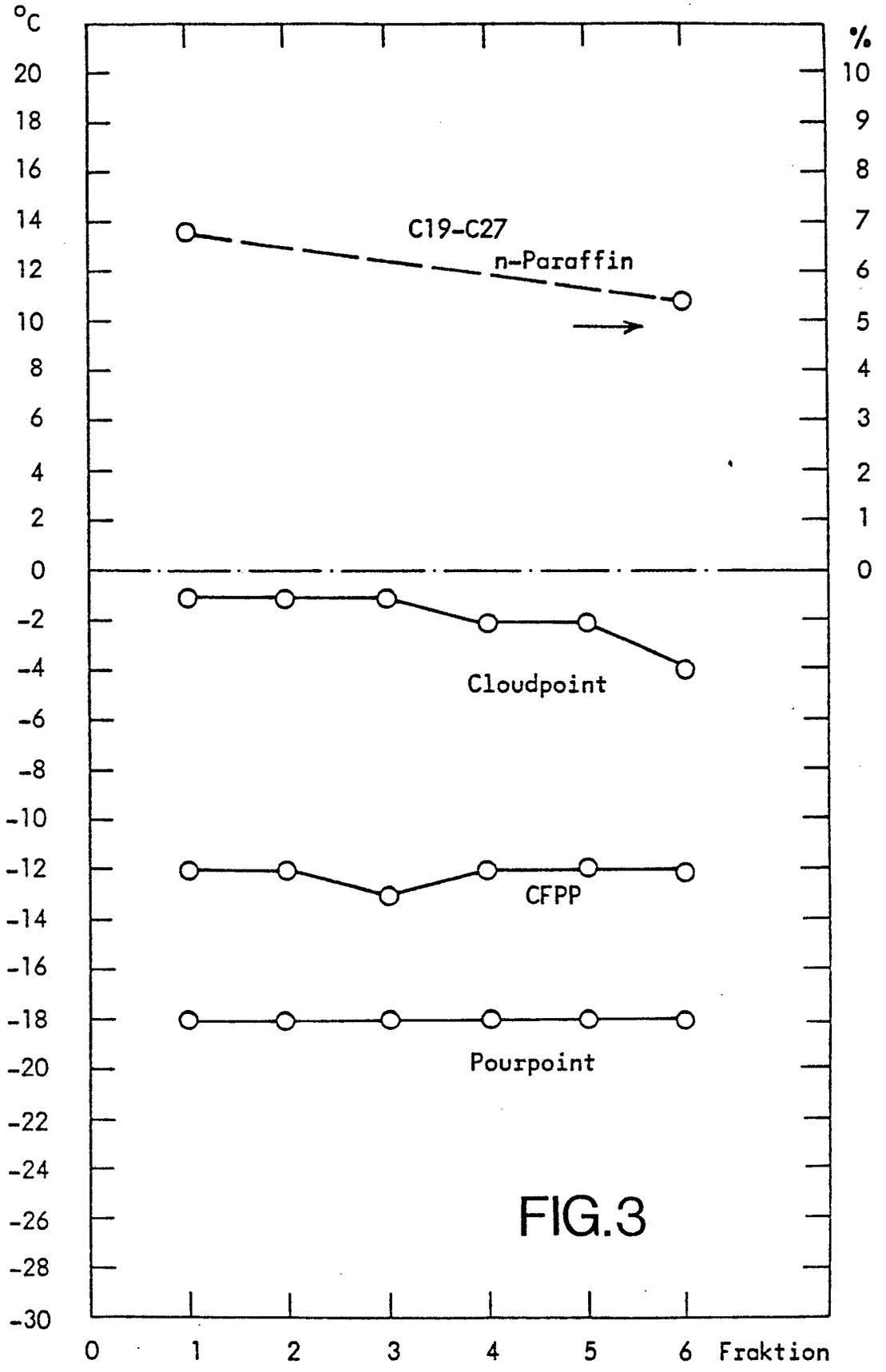

°C
%
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C19-C27
n-Paraffin
Cloudpoint
CFPP
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6
Fraktion

FIG.3

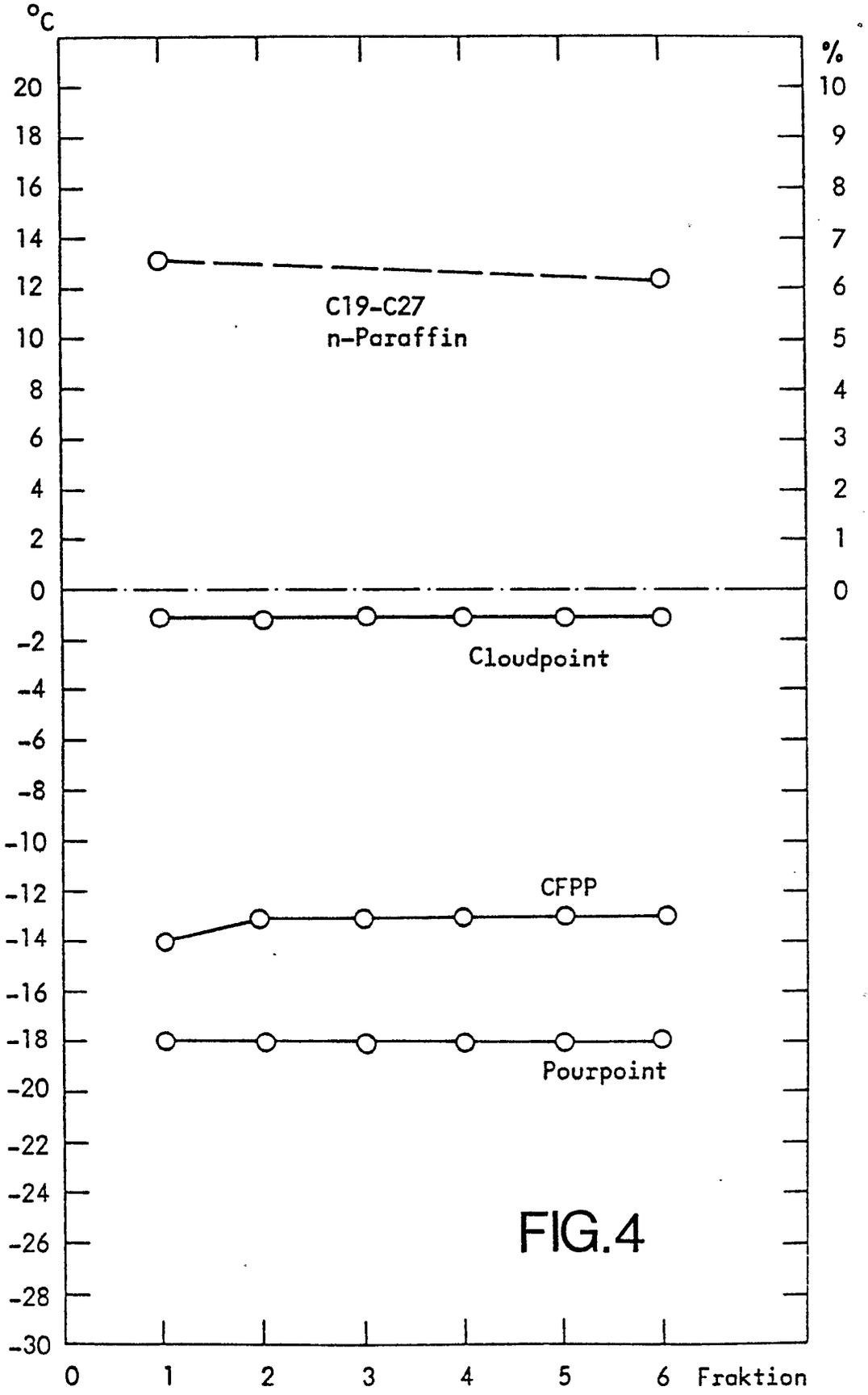

°C
%
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C19-C27
n-Paraffin
Cloudpoint
CFPP
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6
Fraktion

FIG.4

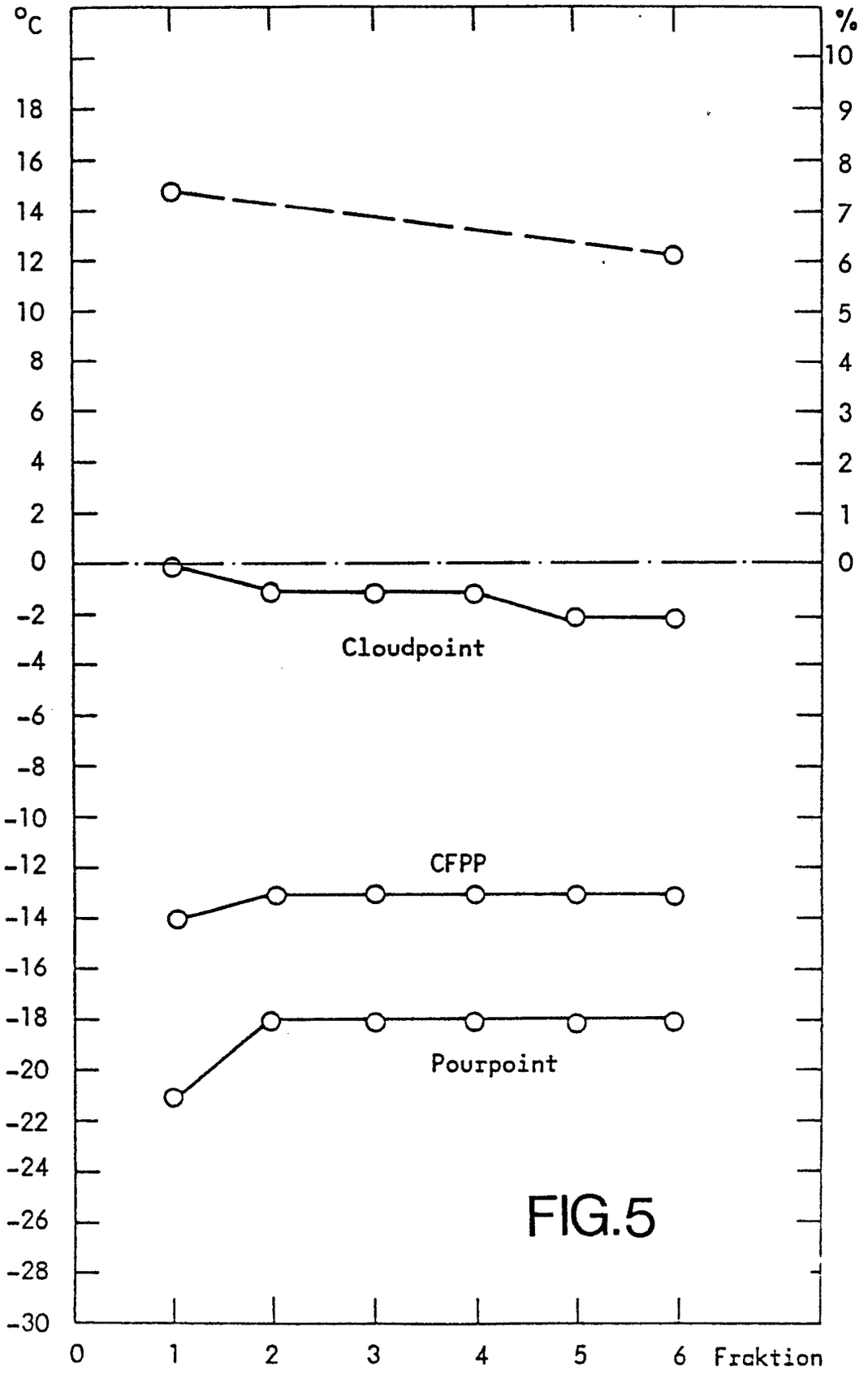

°C
%
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Cloudpoint
CFPP
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6
Fraktion

FIG.5

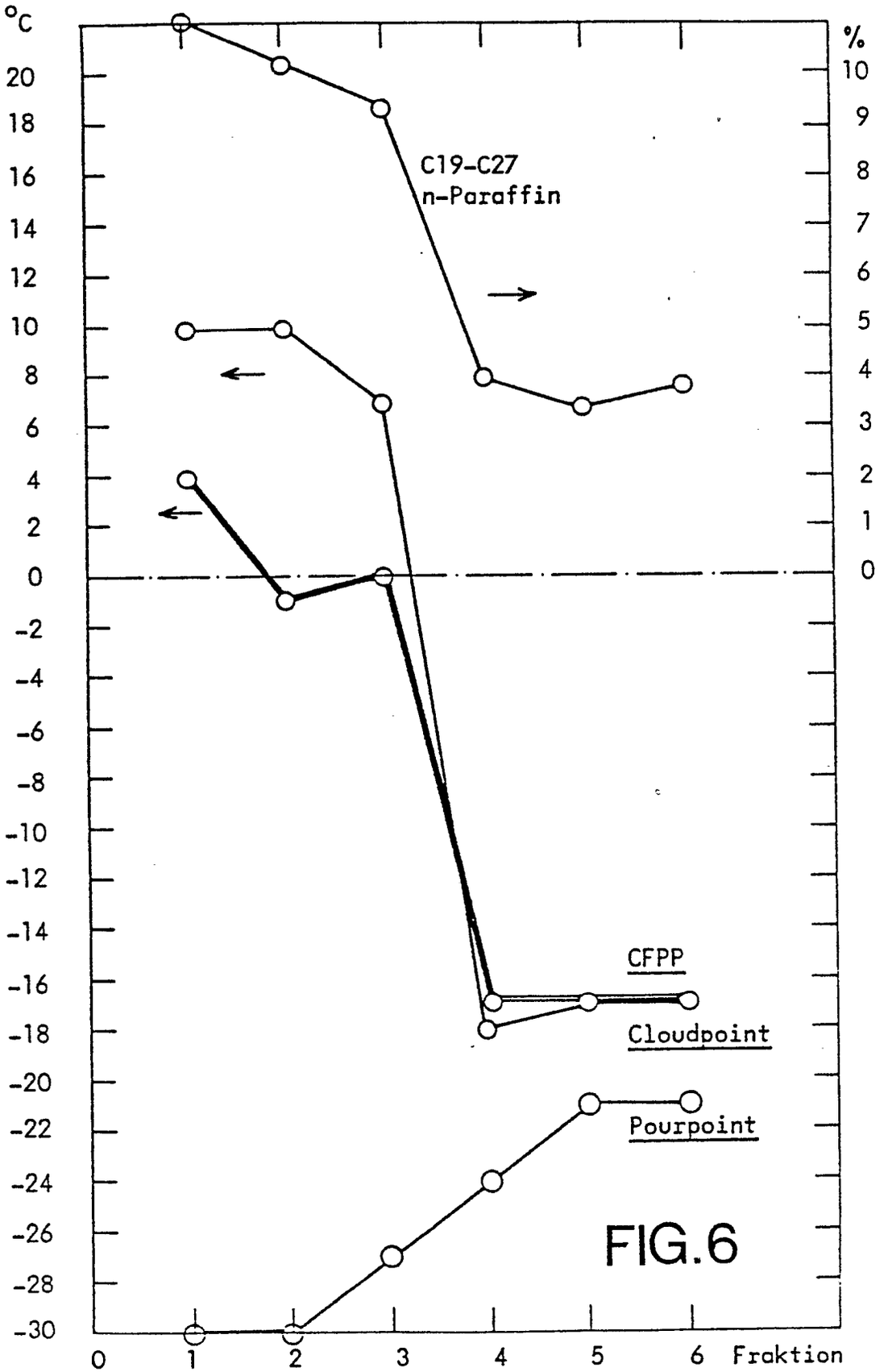

°C
%
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C19-C27
n-Paraffin
CFPP
Cloudpoint
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6
Fraktion

FIG.6

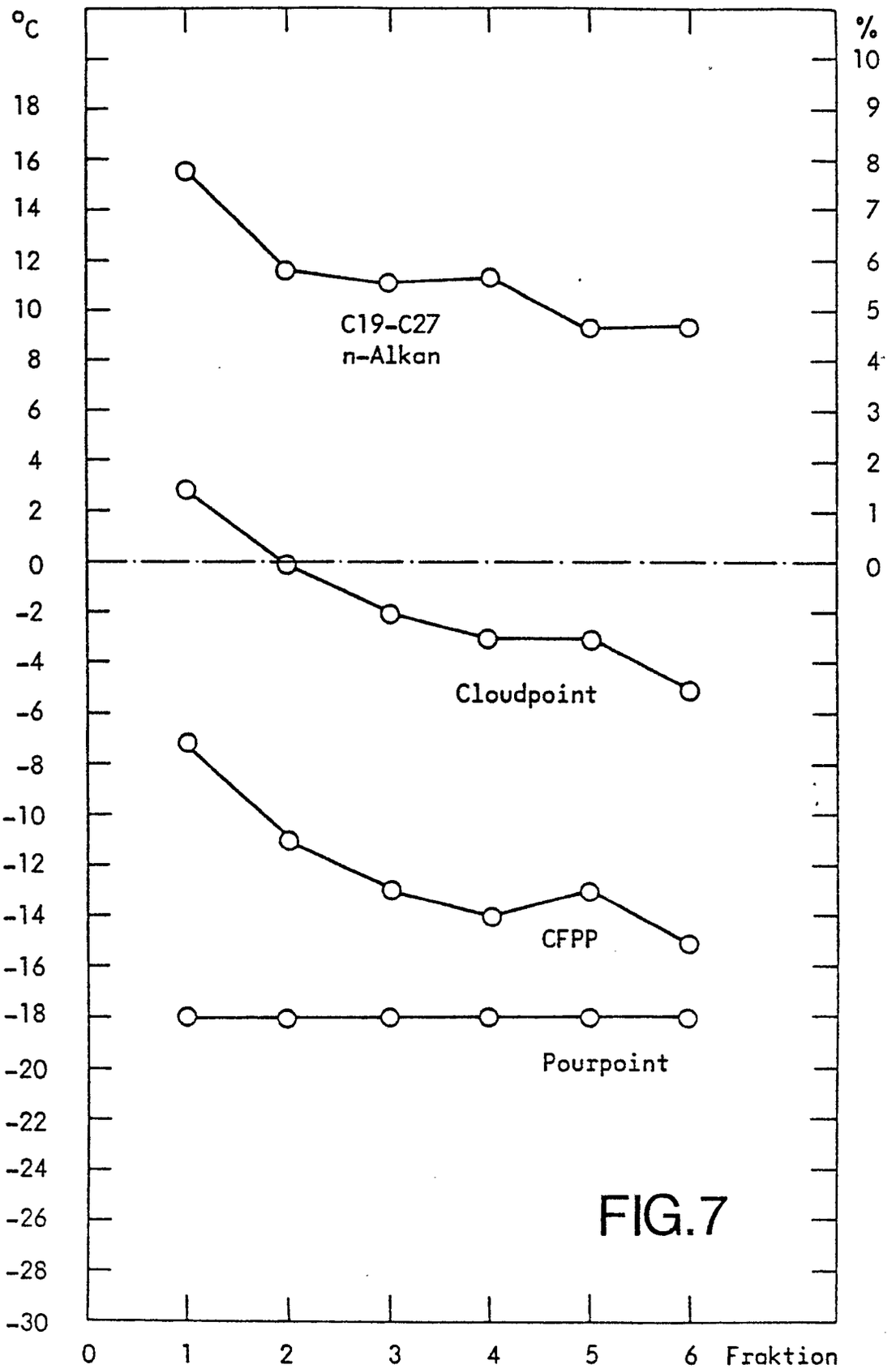

°C
%
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C19-C27
n-Alkan
Cloudpoint
CFPP
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6
Fraktion

FIG.7

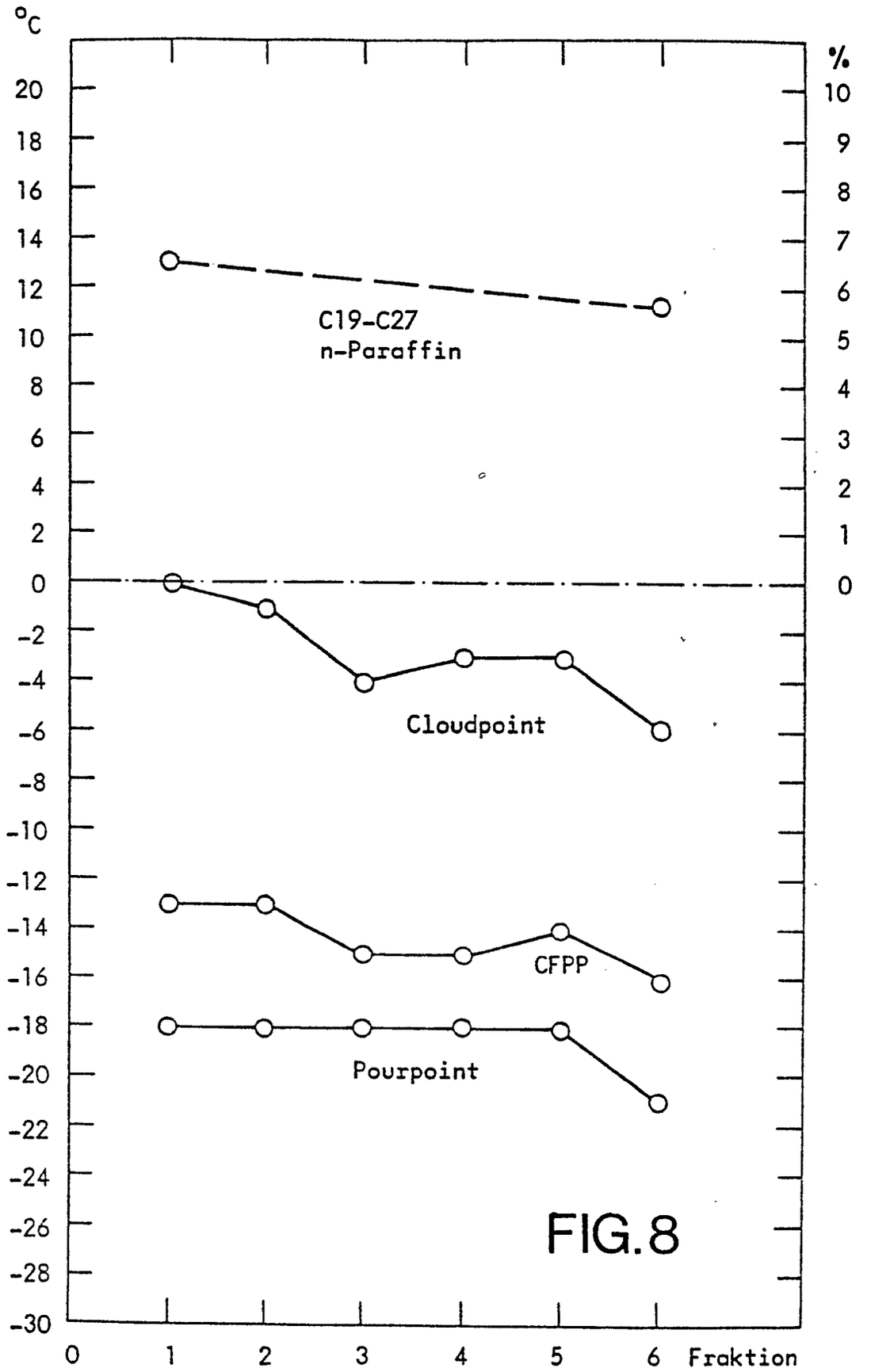

°C
%
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C19-C27
n-Paraffin
Cloudpoint
CFPP
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6
Fraktion

FIG.8

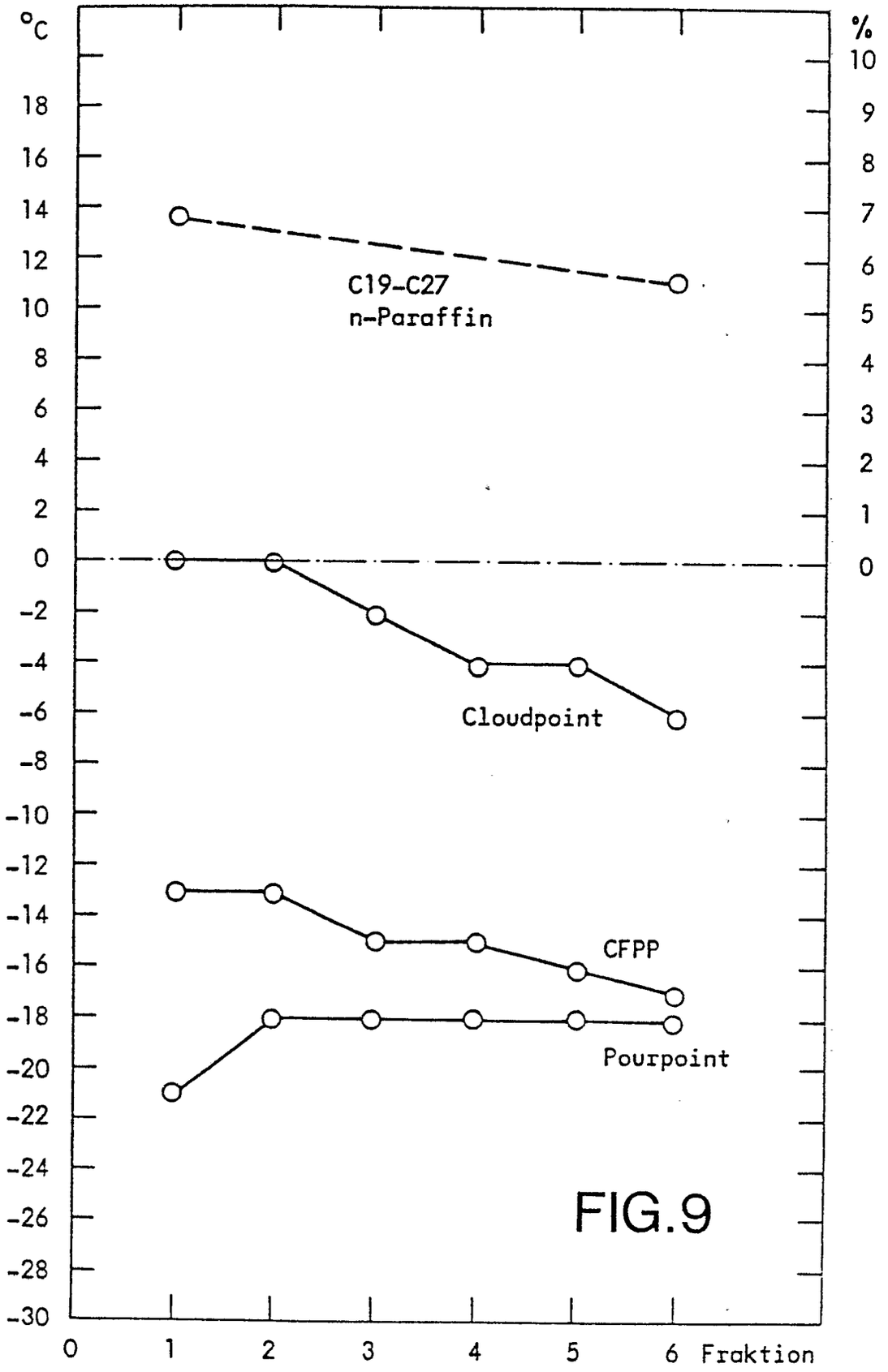

°C
%
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C19-C27
n-Paraffin
Cloudpoint
CFPP
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6
Fraktion

FIG.9

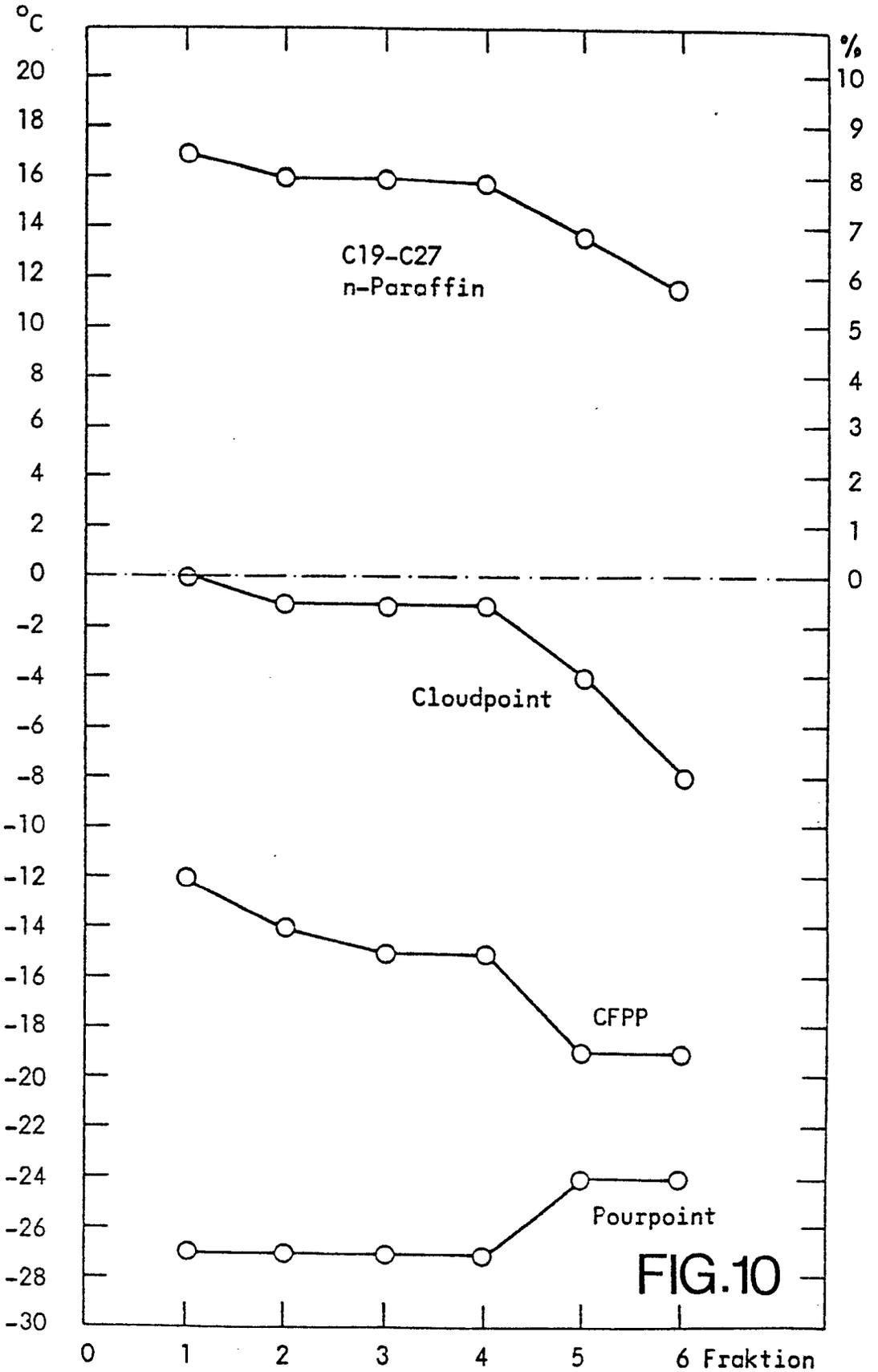

°C
%
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
C19-C27
n-Paraffin
Cloudpoint
CFPP
Pourpoint
0
1
2
3
4
5
6 Fraktion

FIG.10