

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **82111819.7**

51 Int. Cl.³: **C 10 L 1/18**

22 Anmeldetag: **20.12.82**

30 Priorität: **20.01.82 DE 3201541**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.83 Patentblatt 83/30

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Gropper, Hans, Dr.**
Sternstrasse 155
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Brandstetter, Franz, Dr.**
Ritterbueschel 45
D-6730 Neustadt(DE)

72 Erfinder: **Schwartz, Erich, Dr.**
Mohnstrasse 37
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Buettner, Egon**
Wolframstrasse 16
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Ziegler, Walter, Dr.**
Starenweg 15
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

54 **Erdölmitteldestillate mit verbesserten Flieseigenschaften.**

57 Erdöldestillat im Siedebereich von 120 bis 400°C mit einem Gehalt von 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent eines Ethylen-Vinylpropionatcopolymerisats mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000 und einem Vinylpropionatgehalt von 5 bis 29 Gew.% bezogen auf das Copolymere.

Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fließeigenschaften

Die Erfindung betrifft Mitteldestillate, insbesondere leichtes Heizöl und Dieselöl, mit einem Gehalt eines Fließverbesserers, der aus einem Copolymerisat des Ethylens mit Vinylpropionat besteht.

Sogenannte Mitteldestillate, wie Gasöle, Dieselöle oder Heizöle, wie sie durch Destillation aus Erdölen gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche Gehalte an Paraffinen. Bei tiefen Temperaturen kommt es zur Ausscheidung von Paraffinwachs in Form plättchenförmiger Kristalle, die teilweise auch noch Öl eingeschlossen enthalten. Hierdurch wird die Fließfähigkeit der Erdöldestillat-Brenn- bzw. Treibstoffe erheblich beeinträchtigt. Dies führt z.B. im Fall von Dieselkraftstoff zur Verstopfung von Filtern und damit zur Unterbrechung bzw. nicht gleichmäßigen Zufuhr des Kraftstoffs zu den Verbrennungsaggregaten wie Motoren oder Düsentriebwerken. Ebenso können Störungen bei Heizölen im Winter auftreten, wenn derartige Ausscheidungen, bedingt durch tiefe Temperaturen, auftreten. Aber auch das Fördern von Mitteldestillaten durch Rohrleitungen über größere Entfernungen kann im Winter durch das Ausfallen von Paraffinkristallen beeinträchtigt werden.

Es ist seit langem bekannt, verschiedene Zusätze als Modifikatoren für das Kristallwachstum den Erdöldestillat-Brenn- und Treibstoffen, insbesondere den Mitteldestillaten, zuzusetzen.

Derartige Zusätze verändern Größe und Form der Wachskristalle, so daß das Öl auch bei tiefen Temperaturen fließfähig bleibt. Solche Zusätze sind unter der Bezeichnung

Hp/P

"Stockpunktverbesserer" bzw. Fließverbesserer" oder "Fließpunktverbesserer" bekannt.

5 Insbesondere sind gemäß der deutschen Patentschrift 1 147 799 Ethylen-Vinylacetat-Copolymere bekannt, die ein Molekulargewicht von 1000 bis 3000 und einen Vinylacetatgehalt von 1 bis 40 Gew.% aufweisen.

10 Gemäß der deutschen Auslegeschrift 19 14 756 sollen besonders solche Copolymerisate der genannten Art wirksam sein, die durch Lösungsmittelpolymerisation unterhalb 130°C hergestellt worden sind.

15 Des weiteren ist aus der DE-OS 21 02 469 bekannt, Copolymerisate von Ethylen mit 30 bis 75 Gew.% Vinylestern oder Acrylsäure- und Methacrylsäureestern, die sich von Alkoholen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten, als Zusatz zu Erdölfraktionen zu verwenden.

20 Alle bisher bekannten Zusätze führen in einer Reihe von Erdölfraktionen nur zu einer unbefriedigenden Verbesserung der Fließfähigkeit.

25 Es bestand daher die Aufgabe einen Zusatz zu Erdölfraktionen zu finden, der zu einer Verbesserung der Fließfähigkeit in Erdölfraktionen führt, bei der bisher bekannte Zusätze einen nur ungenügenden Effekt erbrachten.

30 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einer Destillatölzubereitung, bestehend aus einem Erdöldestillat im Siedebereich von 120 bis 400°C und 0,005 bis 0,5 Gew.% eines Ethylen-Vinylpropionatcopolymerisats mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000 und einem Comonomerengehalt von 5 bis 29 Gew.%, vorzugsweise 12 bis 28,5 Gew.%,
35 Vinylpropionat.

Die Herstellung der Ethylen-Vinylpropionat-Copolymeren erfolgt in an sich bekannter Weise nach jedem Verfahren zur radikalischen Polymerisation von Ethylen.

5 Die Herstellungsmethode der Copolymerisate durch Lösungsmittelpolymerisation ist in den genannten deutschen Patentschriften eingehend beschrieben, so daß bezüglich der Polymerisationsmethode nur auf diese Vorliteratur Bezug genommen wird.

10 Vorteilhaft stellt man jedoch die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate durch Hochdruckpolymerisation ohne Lösungsmittelzusätze her, bei Temperaturen zwischen 100 und 350°C und Drücken zwischen 500 bis 3000 bar unter
15 Verwendung von Sauerstoff oder üblichen Initiatoren, wie Di-t.-butylperoxid, t-Butylperpivalat oder t-Butylperisonanant. Als Regler verwendet man übliche Verbindungen wie Aldehyde, Ketone, Mercaptane und Alkene und Alkane mit 3 oder mehr C-Atomen. Beispiele hierfür sind Propionaldehyd,
20 Aceton, Propylen, Buten, Isobutan und Pentan.

Derartige Polymerisationsverfahren sind beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 19. Band, S. 169-178 beschrieben. Die Anordnungen für die
25 Polymerisationszone lassen sich zweckmäßig in Rohrreaktoren und/oder Autoklavenreaktoren einteilen. Unter Rohrreaktoren versteht man rohrförmige Polymerisationsgefäße, deren Längenausdehnung das 10 000- bis 40 000-fache des Rohrdurchmessers beträgt. In Autoklavenreaktoren, deren
30 Innenraum meist im Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des kreisförmigen Querschnitts von 1 : 1 bis 20 : 1 hat, wird das Reaktionsgut mit Hilfe von Rührern bewegt.

Die folgenden Angaben beziehen sich sämtlich auf die Herstellung in einem kontinuierlich betriebenen Rührautoklaven mit einem Innenvolumen von 1 l.

5 In den folgenden Beispielen ist die Herstellung der Ethylen-Vinylpropionat-Copolymerisate und die Wirkung als Mitteldestillatzusatz im einzelnen beschrieben.

Herstellung der Ethylen-Vinylpropionat-Copolymerisate

10

Beispiel 1

15

Eine Mischung von 12,6 kg/h Ethylen, 5,5 kg/h Vinylpropionat und 0,31 kg/h Propionaldehyd werden kontinuierlich durch einen auf einem Druck von 1500 bar gehaltenen 1 l-Rührautoklaven geleitet. Durch die kontinuierliche Zugabe von 2,2 g/h tert.-Butylperisononanat in einem Paraffinkohlenwasserstoffgemisch (Kp. 63-80°C) wird eine Temperatur im Autoklaven von 250°C aufrechterhalten. Nach Entspannung des Reaktionsgemisches fallen 4,9 kg Ethylen-Vinylpropionat-Wachs mit einem Vinylpropionat-Gehalt von 28,4 Gew.% und einer Schmelzviskosität (bei 120°C) von 250 mm²/s an. Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel $\bar{M}_n$) beträgt 1730 (Mechrolab-Dampfphasenosmometer Model 301 A, Lösungsmittel Toluol).

25

30

35

0084148

Tabelle I

Beispiel Nr.	Druck (bar)	T _{max} (°C)	Ethylen- durch- satz (kg/h)	Vinyl- propio- nat (kg/h)	Initiator Art Menge (g/h)	Regler Art Menge (kg/h)	Ausstoß (kg/h)	Vinyl- propio- nat-Gehalt (Gew.%)	Schmelz- visko- sität 120°C (mm ² /s)	Molekular- gewicht $\bar{M}_n$
2	1500	252	12,5	2,8	TBIN 1,7	PA 0,38	3,5	16,5	260	1240
3	1500	250	12,3	4,6	TBIN 2,0	PA 0,34	4,0	25,6	250	1790
4	1500	250	13,1	6,3	TBIN 5,1	PA 0,27	5,2	30,6	245	1980
5	1500	250	8,7	5,1	TBIN 5,3	PA 0,10	4,7	32,7	250	1890

Vergleichsbeispiele

T_{max} = maximale Polymerisationstemperatur
 TBIN = tert.-Butylperisononanat
 PA = Propionaldehyd

Herstellung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat

Vergleichsbeispiel 6

- 5 Eine Mischung von 12,2 kg/h Ethylen, 5,6 kg/h Vinylacetat und 0,55 kg/h Propionaldehyd werden kontinuierlich durch einen auf einem Druck von 1500 bar gehaltenen 1 l-Rührautoklaven geleitet. Durch die kontinuierliche Zugabe von 5,5 g/h tert.-Butylperisononanat in einem Paraffinkohlenwasserstoffgemisch (Kp. 175-210) wird eine Temperatur im Autoklaven von 250°C aufrechterhalten. Nach Entspannung des Reaktionsgemisches fallen 5,3 kg Ethylen-Vinylacetat-Wachs mit einem Vinylacetatgehalt von 28,3 Gew.% und einer Schmelzviskosität (bei 120°C) von 250 mm²/s an. Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel $\bar{M}_n$) beträgt 1760 (Mechrolab-Dampfphasenosmometer Modell 301 A, Lösungsmittel Toluol).

Anwendung

- 20 Die folgende Tabelle II gibt die Wirksamkeit der in den Herstellungsbeispielen 1 bis 6 beschriebenen Copolymeren bezüglich ihres CFPP-Wertes wieder. Beispiele 4 und 5 sind zum Vergleich mit Produkten höherer Vinylpropionatanteile, Beispiel 6 ist zum Vergleich mit Ethylen-Vinylacetatcopolymeren aufgeführt.

30

35

0084148

Tabelle II

Wachs-Nr.	Vinylpro- pionat (%)	Mitteldestillat CP (°C) CFPP (°C)	A	B	C	D	Blindwert
		Dosier. (ppm)	75	400	100	75	
				CFPP (°C)			
1	28,4		-9	-12	-7	-12	
2	16,5		-7	-6	-6	-9	
3	25,6		-8	-9	-7	-12	
4	30,6		-7	-8	-5	-7	
5	32,7		-6	-5	-4	-6	
6	28,3 (Vinylacetat)		-7	-5	-6	-12	

Mitteldestillat (Herkunft)	Dichte bei 30°C (g/cm ³)	Viskosität bei 20°C (mm ² /s)	Siedeanalyse SA 20 Vol.-%	ASTM D 86
				50 % 90 % SE
A Süddeutsche Raff.	0,8352		142	208 264 346 Zers.
B Norddeutsche Raff.	0,8504	5,19	172	214 264 360 380
C Südwestdeutsche Raff.	0,8458		192	235 271 370 Zers.
D Südwestdeutsche Raff.	0,8268	4,01	168	208 262 355 378

SA = Siedebeginn

SE = Siedende

Zers. = Zersetzung

Patentansprüche

1. Erdöldestillat im Siedebereich von 120 bis 400°C,
gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,005 bis
5 0,5 Gewichtsprozent eines Ethylen-Vinylpropionatco-
polymerisats mit einem Molekulargewicht von 1000 bis
3000 und einem Vinylpropionatgehalt von 5 bis
29 Gew.%, bezogen auf das Copolymere.
- 10 2. Erdöldestillat gemäß Anspruch 1 gekennzeichnet durch
einen Gehalt eines Ethylen-Copolymeren mit einem
Vinylpropionatgehalt von 12 bis 28,5 Gewichtsprozent
bezogen auf das Copolymere.

15

20

25

30

35