

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 543 356 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.02.1997 Patentblatt 1997/07

(51) Int Cl.⁶: **C10L 1/18**, C10L 1/02,
C10M 101/04, C10M 169/04

(21) Anmeldenummer: **92119657.2**

(22) Anmeldetag: **19.11.1992**

(54) Verfahren zur Herstellung von Kompositionen mit verbessertem Tieftemperaturverhalten

Process for making compositions with improved low temperature behaviour

Procédé de fabrication des compositions avec un compostement amélioré à basse température

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **22.11.1991 DE 4138429**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.05.1993 Patentblatt 1993/21

(73) Patentinhaber: **Röhm GmbH**
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• **Böhmke, Uwe**
W-6100 Darmstadt (DE)

• **Pennewiss, Horst, Dr.**
W-6100 Darmstadt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
AT-B- 387 399 DE-A- 4 040 317
FR-A- 846 829 FR-A- 976 997
FR-A- 2 492 402 GB-A- 1 354 749
US-A- 2 610 915

• **REVUE DE L'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
Bd. 40, Nr. 4, August 1985, PARIS FR Seiten 509
- 528 GATEAU ET AL. 'UTILISATION DES HUILES
VEGETALES ET DE LEUR PRODUITS DE
TRANSESTERIFICATION COMME
CARBURANTS DIESEL.'

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

EP 0 543 356 B1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kompositionen mit verbessertem Tieftemperaturverhalten zum Einsatz als Kraftstoffe oder Schmiermittel auf Basis von längerkettigen Fettsäurealkylestern, insbesondere Rübölmethylester. Gemäß dem Verfahren kann durch Zusatz von Additiven auf Basis von Polyalkyl(meth)acrylaten (PAMA) sowohl der Cold Filter Plugging Point (CFPP) als auch der Pour Point (PP) von z.B. Rübölmethylester bzw. diesen enthaltenden Kraftstoffgemischen bzw. Schmiermitteln verbessert werden.

Stand der Technik

Das Interesse der Technik gilt seit geraumer Zeit einerseits alternativen d.h. nicht auf fossilen Vorkommen basierenden Energiequellen, andererseits sogenannten "nachwachsenden Rohstoffen". Dazu gehören insbesondere vegetabilische Öle, d.h. Fettsäureester, in der Regel Triglyceride, die im allgemeinen als biologisch abbaubar und umweltverträglich einzustufen sind. Als Prototyp für derartige Öle kann das Rapsöl/Rüböl gelten. Die Anwendungsempfehlungen für Rüböl als Schmiermittel gehen bis in die zwanziger Jahre zurück (vgl. D. Holde, Chemiker-Zeitung 1922 (1), S. 4). Zahlreiche Schutzrechte befassen sich mit der Verwendung von Rapsöl oder modifiziertem Rapsöl in Schmiermitteln und Treibstoffen. (Vgl. Int. Appl. WO 88 05 808; DE-A 29 30 220, DE-A 30 23 372; FR-A 2 492 402; DE-A 3 404 243). Herkömmliches Rapsöl/Rüböl in seiner durchschnittlichen Zusammensetzung weist als Fettsäurekomponenten ca. 51 Gew.-% Erucasäure, 22 Gew.-% Linolsäure, 18 Gew.-% Ölsäure, 2 Gew.-% Palmitinsäure und jeweils unter 1 Gew.-% an Myristyl-, Stearyl und Palmitolsäure auf. Neuere Züchtungen haben dagegen nur noch einen geringen Gehalt an Erucasäure. Die Technik ist teilweise dazu übergegangen, die natürlich vorkommenden Triglyceride in Fettsäureester einwertiger Alkohole vorzugsweise in Methylester überzuführen und diese in Treibstoffen zu verwenden (vgl. DE-A 31 50 989, AT-B 387 399, M. Mittelbach et al. in Energy Agric. 4 (3) 207 - 215 (1985), Chem. Abstr. 104, 115 224j; Energy Agric. 2, 369 - 84 (1983), Chem. Abstr. 100, 106 496 q). Erfahrungen liegen insbesondere bei der Verwendung als Extender von Diesel-Treibstoffen oder synthetischen Estern vor. [JP-A 57.207.695, vgl. Chem. Abstr. 99, 107 980 r; US-A 4 364 743; Klopstein et al. J. Am. Oil Chem. Soc. 60, 1596 (1983)]. Empfohlen wird u.a. die lösungsvermittelnde Wirkung der Fettsäure-Ester einwertiger Alkohole zwischen Methanol und Gasölen (DE-A 31 49 170, FR-A 2 497 222). Daneben wird der Einsatz von Fettsäuremethylestern als Bestandteil von Schmierölgemischen empfohlen (GB-A 1 177 568; PL-A 127 986, vgl. Chem. Abstr. 107, 118 152g).

Aufgabe und Lösung

Als Hindernis bei der Verwendung von Fettsäureestern einwertiger Alkohole als Dieseldieselfkraftstoffersatz alleine oder im Gemisch mit Diesel-Kraftstoff oder synthetischen Estern hat sich das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen erwiesen. So weist zum Beispiel der Rübölmethylester im Durchschnitt einen "Cold Filter Plugging Point" (CFPP, bestimmt nach DIN 51 428) von -15 Grad C auf. Damit wird - ähnlich wie beim Dieseldieselfkraftstoff selbst - die Fließfähigkeit und damit die Kraftstoff-Förderung bei niedrigen Temperaturen erheblich beeinträchtigt.

Es bestand somit die Aufgabe, Additive zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens, insbesondere des Cold Filter Plugging Points von Fettsäureestern einwertiger Alkohole, speziell des Rübölmethylesters zur Verfügung zu stellen. Anzustreben war z.B. im Falle des Rübölmethylesters die Herabsetzung des CFPP von -15 Grad C auf -22 Grad C. Dabei sollte die Additivierung im Bereich < 0,1 Gew.-% erfolgen. Ferner sollten die Additive einer anderen Klasse als der der Triglyceride angehören.

Die Technik verwendet seit längerer Zeit zur Herabsetzung des Pour Point von Schmierölen und anderen Mineralölprodukten polymere Verbindungen, sogenannte "Pour Point Depressants", die als gemeinsames Strukturmerkmal eine Vielzahl von Alkylseitenketten mit in der Regel 8 - 40, insbesondere 10 - 28 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Einen besonderen Rang nehmen dabei Poly(meth)acrylsäureester von langkettigen Alkoholen (PAMA-Additive) ein. (Vgl. H.F. Mark et al. in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Ed. Vol. 11, 26 - 30, J. Wiley; US-A 2 091 627; US-A 2 100 993; US-A 2 114 233; US-A 4 867 894) Einschlägige Versuche ergaben allerdings, daß der Zusatz an sich bekannter Cold-Filter-Plugging-Verbesserer auf Basis von Polyalkyl(meth)acrylaten alleine die angestrebte Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens nicht bewirkt.

Es wurde nun gefunden, daß sich überraschenderweise die angestrebte Verbesserung des Cold Filter Plugging Point / Pour Point bei Fettsäureestern einwertiger Alkohole, insbesondere Rübölmethylester dennoch erreichen läßt durch eine Kombination zweckmäßiger Maßnahmen. Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Kompositionen ausgehend von Estern der aus natürlichen Vorkommen erhaltenen langkettigen Fettsäuren mit einwertigen C1 bis C6-Alkoholen (FAE) - vorzugsweise Estern von Fettsäuren im C12- bis C26-Bereich - mit verbessertem Tieftemperaturverhalten zum Einsatz als Kraftstoffe und Schmiermittel, wobei man

a) an sich bekannte, zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens von Mineralölen verwendete Additive PPD in Mengen von 0,0001 bis 10 Gew.-% bezogen auf die langkettigen Fettsäureester FAE zusetzt und

b) auf eine Temperatur unterhalb des Cold Filter Plugging Point der nicht-additvierten langkettigen Fettsäureester FAE abkühlt und

c) die entstehenden Niederschläge (FAN) abtrennt.

Die langkettigen Fettsäureester FAE

Der zweckmäßige Anwendungsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich aus dem Tieftemperaturverhalten, insbesondere den Werten des CFPP der langkettigen Fettsäureester aus natürlichen Vorkommen. Diese lagen ursprünglich vorwiegend als Triglyceride von Gemischen von C10 (und niedriger) bis ca. C26-Fettsäuren, und zwar gesättigten und ungesättigten Fettsäuren vor. Je nach Zusammensetzung bzw. Provenienz werden sie als flüssige pflanzliche Öle, feste pflanzliche Fette bzw. als tierische Öle oder tierische Fette gewonnen. Übersichten über die Vorkommen und Zusammensetzungen finden sich in der Literatur (vgl. Ullmann's Encyclopädie der Techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 11, S. 458 - 459, Verlag Chemie; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 9, S. 795 - 831, S. 804 - 805ff, J. Wiley 1980). Besonderes Interesse gilt den Estern aus flüssigen, pflanzlichen Ölen stammender Fettsäuren mit einwertigen C1-C6-Alkoholen, insbesondere den Methylestern (in der Regel in den Mengenverhältnissen des natürlichen Vorkommens der Säuren). Im allgemeinen enthalten diese keine nennenswerten C10-Fettsäure-Anteile, C12-Anteile meist nur in Spuren und auch relativ wenig C14-Anteile, so daß die Hauptanteile im Bereich der gesättigten/ungesättigten C16-C24-Fettsäuren zu suchen sind mit Schwerpunkt bei den ungesättigten C18-C20-Fettsäuren. Man kann gewöhnlich davon ausgehen, daß die langkettigen Fettsäureester FA-E zu mindestens 95 Gew.-% aus C12-C26-Fettsäuren gebildet werden. Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Fettsäure-Alkylester aus den natürlich vorkommenden Estern, speziell den Triglyceriden geschieht nach an sich bekannten Verfahren. So kann die Umwandlung der natürlich vorkommenden Fettsäureester insbesondere der Triglyceride beispielsweise durch Umesterung erfolgen.

Man kann dabei so vorgehen, daß man die Triglyceride unter Rühren mit dem 0,5 bis 2-fachen Überschuß des einwertigen Alkohols, beispielsweise Methanol bei ca. 1 Atmosphäre und ca 50 - 100 Grad C und in Gegenwart eines vorzugsweise alkalischen Katalysators wie Alkalihydroxid und/oder Alkalialkoxid in Mengen von 0,05 bis 0,2 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Triglycerid umsetzt. Die Aufarbeitung geschieht gewöhnlich durch Abziehen des überschüssigen Alkohols, Waschen des Rückstands ein- oder mehrmals mit Wasser oder verdünnter Säure und Trocknen des Esters nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase (vgl. auch AT-A 387 399).

Besonderes Interesse im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommt dem Rüböl-Methylester zu. Die folgenden beispielhaft belegten Erläuterungen befassen sich daher vorzugsweise mit diesem Ester, sie können aber problemlos auf andere Fettsäureester des beanspruchten Typs übertragen werden. Die Rüböl-Methylester sind kommerziell erhältlich (Quelle: z.B. Fa. CASTROL, Österreich; Fa. HENKEL, Düsseldorf). Ein käuflich erhältlicher Rüböl-Methylester (Raps-Methylester "RME") kann z.B. folgende Zusammensetzung aufweisen: ca. 65 Gew.-% Ölsäureester, ca. 19 Gew.-% Linolsäureester, ca. 2 Gew.-% Stearinsäureester, ca. 4 Gew.-% Palmitinester, ca. 4 Gew.-% < C14-Ester, ca. 6 Gew.-% > C20-Ester. Ein solcher Ester wird im folgenden als FEA-1 bezeichnet.

Die Additive PPD

Als das Tieftemperaturverhalten verbessernde Additive ("Pour Point Depressants") kommen allgemein die einschlägig verwendeten Polymeren infrage, insbesondere solche, die durch eine Vielzahl von langkettigen Alkylresten im Molekül charakterisiert sind oder Polyalkylenstruktur aufweisen (vgl. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 20, S. 548/549 Verlag Chemie 19; H.F. Mark et al. in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering loc.cit. pg. 26 - 27)

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Additive PPD sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

α) Polyalkyl(meth)acrylaten (PAMA s. unten)

β) Polymere auf Basis von langkettigen Maleinsäure-, Fumarsäure, Itaconsäureestern (vgl. US-A 4 963 279)

γ) Polyalkylenverbindungen ausgehend von α-Olefinen mit z.B. 6 - 24 C-Atomen, Isobutylen, Ethylen/Propylen, Ethylen/Butadien (vgl. US-A 4 132 663, US-A 2 895 915)

δ) Carbonsäure-Vinylester, Homo- und Copolymeren, insbesondere EVA (vgl. US-A 3 309 181) und Ethylen/Vinylacetat/Diisobutylen-Copolymere (US-A 2 721 877; US-A 2 876 213; US-A 3 250 715; US-A 4 127 138)

ε) Ethylen/Fumarat und Ethylen/Maleinat-Copolymere, Ethylen/Acrylat- und Ethylen/Methacrylat-Copolymere

ζ) 1,2-Epoxyalkancopolymere auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid (US-A 3 382 055)

- η) Alkylierte Polystyrole und Maleinsäure-Styrol-Copolymere (GB-B 848 777)
- θ) Veresterungsprodukte mit Polyvinylalkohol (vgl. M.Ratsch, M. Gebauer, Erdöl u. Kohle Bd. 42(6) 238 - 241)
- ι) Alkylierte Naphthaline (US-A 1 815 022)

Die genannten Polymeren α) -θ) können definitionsgemäß als Homo- bzw. Copolymerisate vorliegen. Sie besitzen in der Regel die bei den üblichen Additivierungen als zweckmäßig erkannten Molgewichte, im allgemeinen im Bereich 800 - 2 000 000 Dalton. Ferner können sie in Form von Pfropf (co)polymerisaten, Blockpolymerisaten, aber auch als Polymermischungen zur Anwendung kommen. Zu beachten sind auch Mischungen mit geeigneten Alkoholen, Estern und/oder Carbonsäuren.

Im allgemeinen liegt der Gehalt an den Additiven PPD im Bereich 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich 0,1 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die zu additivierenden Ester. Die erfindungsgemäß hergestellten Rüböl-Methylester-Kompositionen zeichnen sich durch ein wesentlich verbessertes Tieftemperatur-Verhalten aus. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt z.B. die Herabsetzung des CFPP von -15 Grad C auf -22 Grad C bei maximal $\leq 0,1$ Gew.-% Additivzugabe zum Rüböl-Methylester.

Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyalkyl(meth)acrylate.

Die PAMA-Additive, die als Verbesserer des Tieftemperaturverhaltens zur Anwendung kommen, entsprechen denen, die im Stand der Technik angewendet werden.

Insbesondere handelt es sich um Polymere mit Molekulargewichten M_w im Bereich 800 - 1 000 000 Dalton, insbesondere im Bereich 800 - 400 000 Dalton (Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, vgl. H.F. Mark et al. in "Encyclopedia of Polymer Science 2nd Ed. Vol. 10, pg. 1 - 19, J. Wiley 1987). Geeignete PAMA-Polymere sind beispielsweise in der US-A 4 867 894 beschreiben.

Die Alkylreste der Estereinheiten liegen im Bereich C1 - C28, wobei, wenn die Anteile an niederen Alkylestern im C1-C2-Alkylbereich liegen, mindestens 75 Gew.-% vorzugsweise ≥ 85 Gew.-% der Monomeren Alkylreste oberhalb C6 darstellen, während, wenn die Anteile an niederen Alkylestern im C3-C6-Bereich liegen, der Anteil an langkettigen Alkylestern ab C6 bis ≤ 40 Gew.-% betragen kann. Vorzugsweise handelt es sich um C12-C18-Alkylester der (Meth)acrylsäure.

Die zur Herstellung der PAMA-Additive einzusetzenden Monomeren sind bekannt. Die Polymerisation erfolgt in der Regel radikalisch.

Vorteilhafterweise wird die radikalische Polymerisation in einem kompatiblen Lösungsmittel, wie z.B. in Mineralöl vorgenommen. Man verwendet übliche Polymerisationsinitiatoren wie z.B. Perverbindungen, insbesondere Perester wie z.B. tert. Butylperpivalat, tert. Butylperoctoat, tert. Butylperbenzoat u.ä. in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Monomeren (vgl. Th. Völker, H. Rauch-Puntigam, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967).

Ebenfalls in an sich bekannter Weise können den Ansätzen Molekulargewichtsregler, insbesondere Schwefelregler spezielle Mercaptane wie z.B. Dodecylmercaptan in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Monomeren, zugesetzt werden.

Zweckmäßigerweise arbeitet man unter einem Schutzgas wie z.B. CO_2 .

Man geht zweckmäßig so vor, daß man die Monomeren in einem geeigneten, mit Rührer ausgestatteten Polymerisationsgefäß im Lösungsmittel löst, gegebenenfalls zusammen mit Regler und Initiator und zunächst entgast, beispielsweise mittels CO_2 -Schnee, und anschließend erwärmt. Als Anhalt können z.B. 80 ± 10 Grad C gelten. Der Initiator kann fallweise auch der erwärmten Mischung zugesetzt werden.

Gegebenenfalls wird weiteres Monomeres und Initiator sowie Regler zudosiert. Die Temperatur steigt in der Regel weiter an, beispielsweise auf 140 ± 10 Grad C.

Gegebenenfalls können durch Wärmezufuhr und/oder weitere Initiatorzugabe für die Nachpolymerisation geeignete Bedingungen hergestellt werden. Die Gesamtpolymerisationsdauer liegt im allgemeinen unter 12 Stunden.

Die Zusatzmengen bei der Additivierung der Rüböl-Methylester liegen bei 10 bis 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 0,05 Gew.-%.

Durchführung des Verfahrens

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht im Schritt c) die Entfernung von ungesättigten und gesättigten Fettsäuremethylestern der C12-C30-Säuren vor. Diese Fettsäuremethylester tendieren bei tiefen Temperaturen zur Abscheidung. Die Abtrennung erfolgt zweckmäßig im Temperaturbereich 0 bis -50 Grad C, insbesondere bei -20 bis -30 Grad C durch mechanische Trennverfahren wie Filtrieren, Zentrifugieren, Dekantieren u.ä. Das dadurch erhaltene Filtrat besitzt einen Cold Filter Plugging Point von -23 bis -41 Grad C u.a. in Abhängigkeit von der Ölprovenienz und der Konzentration der Additive.

Die Abtrennung der C12-C30-Fettsäuremethylester kann auch durch fraktionierte Destillation erfolgen. Aus wirtschaftlichen Gründen ist jedoch die fraktionierte Kristallisation gemäß der oben dargestellten Vorgehensweise vorzu-

ziehen. Die (vorzugsweise durch Filtrieren) abgetrennten Rückstände setzen sich aus ungesättigten und gesättigten C12-C26-Fettsäuremethylestern zusammen. Diese Rückstände können mit Vorteil anderweitig wiederverwendet werden. Die Einarbeitung der Additive PPD geschieht vorzugsweise durch Einmischen, zweckmäßig unter Rühren in den Rübölmethylester vor Abtrennung der Fettsäuremethylester gemäß c).

Die Gebrauchsformen der erfindungsgemäß hergestellten Kompositionen können außer den genannten Komponenten noch andere einschlägig verwendete Polymere sowie niedermolekulare Verbindungen wie Alkohole, langkettige Iso-Alkohole, Fettsäureester (Ester von langkettigen Iso-Alkoholen) u.ä. enthalten.

Vorteilhafte Wirkungen

Die als paradigmatisch zu betrachtenden, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Rüböl-Methylester-Kompositionen kommen den Anforderungen der Technik bezüglich des "Cold Filter Plugging Point" bzw. des "Pour Point" nahe. Sie sind umweltfreundliche schwefelfreie Zusatzkraftstoffe mit höherem Wirkungsgrad als Dieselmotorkraftstoff (vgl. z.B. BE-A 889 140). Als besonders vorteilhaft kann gelten, daß dabei auf ein Rußfilter verzichtet werden kann. Sie eignen sich aber auch als Schmierstoffe bzw. Zusätze zu Schmierstoffkomponenten, wobei die Einstellung der erforderlichen Viskosität im Erfahrungsbereich des Fachmanns liegt. Die Anwendung in der Tribologie schließt sich dabei an den erreichten Stand der Technik an (siehe "Stand der Technik").

Das am Rüböl-Methylester beispielhaft belegte Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls für andere Ester natürlich vorkommender Fettsäuren mit einbasischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen anwendbar. Auch diese lassen sich so aufbereiten, daß sie z.B. als Kraftstoffsatz oder als Schmiermittel Verwendung finden können. Die durch Abtrennung gewonnenen Produkte FAN eignen sich - ggfls. nach entsprechender Zubereitung zur Herstellung von Nährmitteln und/oder zur Substitution der in der Ernährung erwünschten ungesättigten Fettsäuren.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Der CFPP wird nach DIN 51 428 bestimmt, der "Pour Point" in einer HERZOG PP-Apparatur MC 850. M_w U steht dabei für die Uneinheitlichkeit $U : \frac{M_w}{M_n} - 1$ (Vgl. Vieweg-Esser, Kunststoff-Handbuch, Band IX, S. 24, Carl Hanser 1975).

Die Porengröße der Filter wird nach ISO 4793 angegeben. Als Porengrößen werden Filter P40 bzw. P100 bevorzugt. Die Viskosität η wird nach DIN 51 398/ASTM D 2183 bestimmt.

BEISPIELE

Zur Anwendung kommt jeweils der vorstehend charakterisierte Rüböl-Methylester FAE-1 (siehe "die langkettigen Fettsäureester FAE"). Die erreichte Verbesserung des CFPP ist aus FIG. 1 ersichtliche.

Beispiel 1

In 100 g Rübölmethylester werden 0,1 % C12-C15-Polymethacrylat mit einem \bar{M}_w von 9 100 und einer $U = 0,73$ gelöst (z.B. Produkt VISCOPLEX® 0-050 der Röhm GmbH), die Lösung auf -25 Grad C abgekühlt und über eine auf Filtrationstemperatur vorgekühlte Glasfilternutsche P40 (Porengröße 16 - 40 μm) die auskristallisierten Fettsäuremethylester im Wasserstrahlvakuum abfiltriert. Das erhaltene Filtrat besitzt einen CFPP von -21 Grad C und einem PP von -36 Grad C. Die Ausbeute beträgt 89 %.

Beispiel 2

In 100 g Rübölmethylester werden 0,1 % C12-C15-Polymethacrylat mit einem \bar{M}_w von 9 100 und einer $U = 0,73$ gelöst, die Lösung auf -30 Grad C abgekühlt und über eine auf Filtrationstemperatur vorgekühlte Glasfilternutsche G3 die auskristallisierten Fettsäuremethylester im Wasserstrahlvakuum abfiltriert. Das erhaltene Filtrat besitzt einen CFPP von -41 Grad C und einen Pour Point von -36 Grad C. Die Ausbeute beträgt 83 %.

Beispiel 3

In 100 g Rübölmethylester werden 0,04 % C12-C18-Polymethacrylat (z.B. Produkt VISCOPLEX® 9-300 der Röhm GmbH) mit einem M_w von 364 000 und einer $U = 1,82$ gelöst, die Lösung auf -30 Grad C abgekühlt und über eine auf Filtrationstemperatur vorgekühlte Glasfilternutsche G3 die auskristallisierten Fettsäuremethylester im Wasserstrahlvakuum abfiltriert. Das erhaltene Filtrat besitzt einen CFPP von -31 Grad C und einen Pour Point von -33 Grad C. Die Ausbeute beträgt 86 %.

Beispiel 4

In 100 g Rübölmethylester werden 0,068 % eines Copolymerisates aus C12-C18-Methacrylat und Methacrylsäuremethylester = 90/10 Gew.-% mit einem Mw von 300 000 und einer U = 0,97 (z.B. Produkt VISCOPLEX® 1-810 der Röhm GmbH) gelöst, die Lösung auf -25 Grad C abgekühlt und die auskristallisierten Fettsäuremethylester über eine Glasfilternutsche G3 abfiltriert. Das erhaltene Filtrat besitzt einen CFPP von -24 Grad C und einen Pour Point von -36 Grad C. Die Ausbeute beträgt 87,5 %.

Beispiel 5

In 100 g Rübölmethylester werden 0,05 % eines C12-C15-Polymethacrylates mit einem Mw von 9 100 und einer U = 0,73 gelöst, die Lösung auf -30 Grad C abgekühlt und die auskristallisierten Fettsäuremethylester über eine Glasfilternutsche G3 abfiltriert. Das erhaltene Filtrat besitzt einen CFPP von -25 Grad C und einen Pour Point von -39 Grad C. Die Ausbeute beträgt 87 %.

Beispiel 6

In 100 g Rübölmethylester werden 0,5 % eines C12-C15-Polymethacrylates mit einem Mw von 9 100 und einer U = 0,73 gelöst, die Lösung auf -20 Grad C abgekühlt und die auskristallisierten Fettsäuremethylester über eine auf Filtrationstemperatur vorgekühlte Glasfilternutsche G3 abfiltriert. Das erhaltene Filtrat besitzt einen CFPP von -23 Grad C und einen Pour Point von -39 Grad C. Die Ausbeute beträgt 94 %.

Beispiel 7

In 100 g Rübölmethylester werden 0,4 % eines Copolymerisats aus C10-C18-Fumarat und Styrol (= 83/17 Gew.-%) Mw ca. 20 000 gelöst und auf -25 Grad C abgekühlt, die auskristallisierten Fettsäuremethylester über eine auf Filtrationstemperatur vorgekühlte Glasfilternutsche G3 abfiltriert. Das erhaltene Filtrat besitzt einen CFPP von -22 Grad C und einen Pour Point von -39 Grad C. Die Ausbeute beträgt 91 %.

Beispiel 8

(Vergleichsversuch)

Ein Rübölmethylester ohne Additiv, das einen PP von -15 Grad C besitzt, wurde bei -10 Grad C filtriert. Das erhaltene Filtrat besaß einen CFPP von -8 Grad C. Die Ausbeute beträgt 92 %. Durch Zusatz von 0,5 % C12-C15-Polymethacrylat verbesserte sich der CFPP auf -19 Grad C.

Bei Durchführung des Verfahrens im technischen Maßstab wird die Abtrennung mittels Kühl-Zentrifuge bevorzugt.

Beispiel 9

(Herstellung der Additive PPD (PAMA-Additiv gemäß Beispiel 3))

In einem 1 l Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgende Mischung vorgelegt:

200,00 g	Mineralöl (n 100 Grad C = 3,9 mm ² /s)
17,11 g	Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholspektrums mit 23 % verzweigten Alkoholen.
5,11 g	Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholspektrums
0,63 g	tert. Butylperoctoat

Man löst die Komponenten unter Stickstoff und dosiert bei 85 Grad C noch folgendes Gemisch über einen Zeitraum von 210 Minuten zu:

213,89 g	Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholspektrums mit 23 % verzweigten Alkoholen
63,89 g	Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholspektrums
0,56 g	tert. Butylperoctoat

2 Stunden nach Beendigung des Zulaufs werden nochmals 0,6 g tert. Butylperoctoat zugegeben. Die Polymerisationsdauer beträgt 8 Stunden. Anschließend wird die Lösung mit 250 g Mineralöl ($n_{100} = 3,9 \text{ mm}^2/\text{s}$) auf 40 Gew.-% verdünnt. Man erhält eine klare Lösung. Das Molekulargewicht (GPC) beträgt 364 000, $U = 1,82$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kompositionen mit verbessertem Tieftemperaturverhalten zum Einsatz als Kraftstoffe oder Schmiermittel, ausgehend von den Estern der aus natürlichen Vorkommen erhaltenen langkettigen Fettsäuren mit einwertigen C1-C6-Alkoholen (FAE)
 - a) an sich bekannte, zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens von Mineralölen verwendete Additive PPD ("Pour Point Depressant") in Mengen von 0,0001 bis 10 Gew.-% bezogen auf die langkettigen Fettsäureester FAE zusetzt und
 - b) auf eine Temperatur unterhalb des Cold Filter Plugging Point (bestimmt nach DIN 51 458) der nicht-additivierten, langkettigen Fettsäureester FAE abkühlt und
 - c) die entstehenden Niederschläge (FAN) abtrennt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Fettsäuren, die in den Estern vorhanden sind, aus flüssigen, pflanzlichen Ölen erhalten wurden.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Fettsäureester (FAE) zu mindestens 95 Gew.-% aus C12-C26 Fettsäuren gebildet werden.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Fettsäureester (FEA) Methylester darstellen.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Fettsäureester (FEA) den Rüböl-Methylester darstellen.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Cold Filter Plugging Point des Rüböl-Methylesters von -15 Grad C auf -22 Grad C abgesenkt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive PPD Polymere Verbindungen mit einer Vielzahl von Alkylseitenketten mit 8 - 40 Kohlenstoffatomen darstellen.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive PPD Polyalkyl(meth)acrylsäureester (PAMA) darstellen.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkyl(meth)acrylsäureester aus monomeren Estern von C1-C28 Alkoholen aufgebaut sind, wobei mindestens 40 Gew.-% der Monomeren Alkylreste oberhalb C8 besitzen.
10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte b) und c) im Temperaturbereich von -20 bis -30 Grad C durchgeführt werden.

Claims

1. A process for preparing compositions, based on the esters of naturally occurring long-chain fatty acids with monovalent C1-C6-alcohols (FAE), with improved low-temperature behaviour to be used as fuels or lubricants, characterised in that
 - a) known PPD ("Pour Point Depressant") additives used for improving the low-temperature behaviour of min-

eral oils are added in amounts of 0.0001 to 10 wt.% based on the long-chain fatty acid esters FAE and

b) cooled down to a temperature below the cold filter plugging point (determined according to DIN 51 458) of the long-chain fatty acid esters (FAE) without additives, and

c) the resultant precipitates (FAN) are separated.

2. A process according to claim 1, characterised in that the long-chain fatty acids present in the esters are obtained from fluid vegetable oils.

3. A process according to claims 1 and 2, characterised in that the long-chain fatty acid esters (FAE) are formed, in an amount of at least 95 wt.%, from C12-C26 fatty acids.

4. A process according to claims 1 to 3, characterised in that the long-chain fatty acid esters (FEA) are methyl esters.

5. A process according to claim 4, characterised in that the long-chain fatty acid esters (FEA) are rape oil methyl esters.

6. A process according to claims 1 to 5, characterised in that the cold filter plugging point of the rape oil methyl esters is reduced from -15°C to -22°C.

7. A process according to claim 1, characterised in that the PPD additives are polymer compounds with a great number of alkyl side chains having 8 to 20 carbon atoms.

8. A process according to claim 7, characterised in that the PPD additives are polyalkyl(meth)acrylic acid esters (PAMA).

9. A process according to claim 8, characterised in that the polyalkyl(meth)acrylic acid esters are synthesised from monomeric esters of C1-C28 alcohols wherein at least 40 wt.% of the monomers contain alkyl groups above C8.

10. A process according to claims 1 to 9, characterised in that the process steps b) and c) are carried out within the temperature range of -20 to -30°C.

Revendications

1. Procédé de préparation de compositions ayant un comportement à basse température amélioré en vue de leur utilisation comme carburants ou lubrifiants, à partir des esters des acides gras à longue chaîne tirés de substances naturelles avec des monoalcools en C₁-C₆ (FAE), caractérisé en ce que

a) on ajoute des additifs PPD ("Pour Point Depressant" = additif abaissant le point d'écoulement) en soi connus, utilisés pour améliorer le comportement à basse température d'huiles minérales, dans des proportions de 0,0001 à 10% en poids par rapport aux esters d'acides gras à longue chaîne FAE,

b) on refroidit à une température inférieure au Cold Filter Plugging Point (= point de bouchage de filtre au froid, déterminé suivant la norme DIN 51 458) des esters d'acides gras à longue chaîne FAE non additionnés d'additif et

c) on sépare le précipité (FAN) formé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les acides gras à longue chaîne qui sont présents dans les esters ont été obtenus à partir d'huiles végétales liquides.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les esters d'acides gras à longue chaîne (FAE) sont formés d'acide:- gras en C₁₂-C₂₆ pour au moins 95% en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les esters d'acides gras à longue chaîne (FAE) sont des esters méthyliques.

EP 0 543 356 B1

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les esters d'acides gras à longue chaîne (FAE) sont des esters méthyliques d'huile de colza.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le Cold Filter Plugging Point de l'ester méthylique d'huile de colza est abaissé de -15°C à -22°C.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les additifs PPD sont des composés polymères comportant un grand nombre de chaînes alkyle latérales à 8-40 atomes de carbone.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les additifs PPD sont des polyesters alkyliques d'acide (méth)acrylique (PAMA).
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les polyesters alkyliques d'acide (méth)acrylique sont composés d'esters monomères d'alcools en C₁-G₂₈, 40% en poids au moins des monomères comportant des restes alkyle au-dessus de C₈.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les étapes opératoires b) et c) sont exécutées dans la gamme de température de -20 à -30°C.

