

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243340 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438113**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.12 BUP 50/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.08.07 WUP 32/2023**

(51) MKP:

C10L 1/30 (2006.01)

C10L 1/2383 (2006.01)

C10L 10/02 (2006.01)

C10L 10/06 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

iQiTech Limited, Londyn, GB

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MACIEJ PACZUSKI, Płock, PL

RYSZARD PUŁAWSKI, Płock, PL

TADEUSZ KOŚCIEWICZ, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

Joanna Bocheńska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Dodatek uszlachetniający do oleju napędowego, zwłaszcza zawierającego estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych

PL 243340 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest dodatek uszlachetniający do oleju napędowego, zwłaszcza zawierającego estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych. Wynalazek dotyczy dodatku do paliw do silników o zapłonie samoczynnym – oleje napędowe pochodzenia naftowego oraz oleje napędowe komponowane z udziałem estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych.

Współczesne silniki o zapłonie samoczynnym, co do zasady, funkcjonują podobnie do wszystkich tego rodzaju silników spalania wewnętrznego. Porcja paliwa w pojedynczej lub w kilku dawkach wprowadzana jest pod wysokim ciśnieniem do komory spalania wypełnionej sprężonym, gorącym powietrzem. Paliwo wprowadzone przez dyszę wtryskiwacza ulega rozpyleniu i w takiej postaci penetruje powietrze w komorze spalania. Strumień rozpylonego oleju napędowego w kontakcie z gorącym powietrzem ulega odparowaniu, jego pary mieszają się z powietrzem i zaczynają ulegać reakcjom utleniania. Jeśli mieszanina jest pod odpowiednio wysokim ciśnieniem i temperaturą, po określonym czasie reakcji następuje samozapłon paliwa (J. B. Heywood *Internal combustion engines fundamentals*, McGraw-Hill Inc. 1988). W wyniku spalania następuje wydzielanie gazów oraz ciepła, co powoduje wzrost ciśnienia i dalsze parowanie pozostałej części wtryskiwanego paliwa. Każda następna część dawki oleju napędowego ulega tym samym przemianom, to znaczy rozpyleniu (atomizacji), odparowaniu, mieszaniu z powietrzem, utlenieniu i spalaniu, co powoduje dalszy wzrost ciśnienia w komorze spalania. Można więc podsumować, że spalanie paliwa w silniku o zapłonie samoczynnym jest wieloetapowym, złożonym procesem przemian fizycznych i chemicznych.

Efektywna praca silnika wysokoprężnego wymaga równoczesnego spełnienia wielu warunków, jak: odpowiednio zaprojektowana komora spalania, sprawny układ zasilania paliwem, odpowiednie sterowanie pracą silnika i wysokiej jakości paliwo – olej napędowy. Paliwo winno zapewnić osiągnięcie zaprojektowanej mocy jednostki napędowej, możliwie niską zawartość toksycznych składników w produktach spalania oraz długotrwałą, ekonomiczną eksploatację silnika (W.W. Pulkrabek *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine*, Prentice Hall, New Jersey).

Wysokiej jakości olej napędowy przeznaczony do zasilania współczesnych silników wysokoobrotowych musi spełniać cały szereg wymogów. Podstawowym parametrem jakości paliwa, decydującym o miękkiej pracy silnika jest liczba cetanowa, której wielkość wynika ze składu chemicznego oleju napędowego. Kolejnymi ważnymi cechami są: wysoka stabilność chemiczna w warunkach transportu i magazynowania paliwa oraz zdolność utrzymania w czystości układu zasilania i komory spalania. Dochodzą do tego dobre właściwości smarne, niezbędne dla ochrony przed zużyciem precyzyjnych pomp wysokiego ciśnienia oraz zróżnicowane, adekwatne do pory roku, właściwości niskotemperaturowe. Z punktu widzenia jakości strugi paliwa rozpylanego w komorze spalania ważna jest lepkość paliwa oraz napięcie powierzchniowe. Wymogi te spełniają mieszaniny rafinowanych frakcji naftowych, syntetycznych komponentów węglowodorowych, komponentów tlenowych oraz niezbędnych dodatków uszlachetniających.

Dążeniem chemików, technologów produktów naftowych i tribologów jest doskonalenie paliw dla uzyskiwania coraz lepszej pracy silników a także mniejszej emisji toksycznych składników w spalinach silnika. Praktyka wykazuje, że efektywne, pełne spalanie oleju napędowego determinuje małą zawartość toksyn, przede wszystkim produktów niepełnego spalania paliwa. W praktyce przemysłowej stosowane są zasadniczo dwie drogi podnoszenia jakości paliw silnikowych, w tym oleju napędowego.

Pierwszy kierunek to zmiana jakości głównych komponentów paliwa, i tak: następuje zmniejszenie zawartości siarki całkowitej poprzez pogłębienie procesów rafinacji frakcji oleju napędowego, pochodzących zarówno z destylacji surowca naftowego jak i z termicznych oraz katalitycznych procesów rozkładowych (visbreaking, kraking, koksovanie, hydrokraking gudronu), zmniejszenie zawartości węglowodorów aromatycznych poprzez głębokie uwodornienie (hydrotreating) frakcji oleju napędowego, hydrokraking surowców olejowych – destylatów próżniowych i deasfaltyzatorów z rozdziału ropy naftowej. Jako komponenty z surowców odnawialnych stosowane są estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych, uwodornione i przetworzone oleje roślinne oraz komponenty otrzymywane z surowców odpadowych a także komponenty uzyskiwane z procesów termolizy odpadowych tworzyw sztucznych. Jako komponenty olejów napędowych stosowane są również frakcje węglowodorowe uzyskiwane w wyniku syntezy Fischera-Tropscha z gazu syntezowego otrzymywanego ze zgazowania węgla, pozostałości naftowych oraz biomasy.

Uzupełnieniem zmian jakości i technologii komponentów oleju napędowego jest doskonalenie jakości oraz wprowadzanie nowych dodatków uszlachetniających. Według definicji prawnej dodatki są

to substancje wprowadzane do paliwa w stężeniu nie większym niż 0,2% m/m; substancje bądź mieszaniny dodawane w większej ilości są komponentami paliwa. Dodatki uszlachetniające do oleju napędowego służą do wzmocnienia pewnych właściwości fizykochemicznych i eksploatacyjnych paliwa bądź nadawania zupełnie nowych cech użytkowych. Do najważniejszych właściwości paliwa do silników o zapłonie samoczynnym, które decydują o procesie jego spalania należą: odpowiednio wysoka liczba cetanowa i właściwości detergencyjne. Precyzyjne dozowanie paliwa, pełne jego odparowanie i całkowite spalanie dają wysoką sprawność zamiany energii chemicznej paliwa na pracę a także brak lub minimalne stężenie toksycznych składników spalin, takich jak: tlenek węgla, niespalone węglowodory, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) a przede wszystkim – cząstki stałe. Te ostatnie tworzone są przez zanieczyszczenia mineralne a głównie przez cząstki sadzy. Szkodliwość cząstek stałych o rozmiarach do 10 µm (PM 10) a tym bardziej 2,5 µm (PM 2,5) wynika z możliwości przedostawania się do organizmów poprzez płuca i wprowadzanie do krwi kancerogennych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które adsorbują się na powierzchni cząstek. Wobec udowodnionego wpływu emisji cząstek stałych na zdrowie człowieka organa ochrony środowiska, służby zdrowia, władze administracyjne i organizacje społeczne domagają się głębokich zmian w kierunku ograniczenia szkodliwości silników Diesla lub nawet ich eliminacji z użytkowania.

W odpowiedzi na słuszne postulaty redukcji niekorzystnego wpływu silników o zapłonie samoczynnym na środowisko i zdrowie ludności następują zmiany w konstrukcji silników, sposobu podawania paliwa oraz oczyszczania spalin lub ich filtracji. Na ograniczenie emisji toksycznych składników spalin z silnika Diesla duży wpływ ma jakość paliwa. Dodatki detergencyjne oczyszczają z osadów i utrzymują w czystości układ zasilania paliwem silnika, co ma decydujący wpływ na objętość dawki paliwa kierowanego do spalania, na charakterystykę strugi wtryskiwanego paliwa – rozkład wielkości kropek a w konsekwencji na pełne odparowanie i kompletne spalanie paliwa w nadmiarze powietrza. Sposób spalania i narastania ciśnienia w cylindrze zależy głównie od składu chemicznego oleju napędowego, który określa jego liczbę cetanową. Naturalna, wynikająca ze składu chemicznego paliwa, liczba cetanowa może być podwyższona w pewnym zakresie poprzez wprowadzenie odpowiedniego dodatku, tzw. dodatku cetanowego. Nawet jednak stopniowe spalanie z odpowiednią zwłoką samozapłonu nie gwarantuje zupełnego spalania. Procesy spalania w komorze silnika wysokoprężnego zachodzą wieloetapowo, co zawsze skutkuje pewną emisją niespalonych składników. Są to niespalone węglowodory, w tym najtrudniejsze do spalania WWA oraz cząstki węgla – sadza. Analiza katalitycznego wpływu różnych związków chemicznych na spalanie składników oleju napędowego prowadzi do uzasadnienia stosowania różnego rodzaju dodatków, w tym związków metali o zmiennej wartościowości, jak: mangan, kobalt czy żelazo. I chociaż dodawanie tego typu substancji, które same nie ulegają bezpopiołowemu spalaniu może grozić zanieczyszczeniem układu dozowania paliwa a nade wszystko – komory spalania i dalej układu wydechowego to korzyści z ich stosowania znacznie przewyższają ewentualne ryzyka. Przykładowo, na filtrach cząstek stałych, gromadzących sadze wraz z WWA, po uzyskaniu odpowiednio wysokiej temperatury spalin, lub jej wymuszeniu poprzez podanie nadmiaru paliwa i przeniesieniu spalania poza komorę spalania, ma miejsce wypalanie węgla (sadzy) oraz WWA, co zmniejsza emisję tych toksyn z pojazdu. Celem obniżenia temperatury początku spalania osadów na filtrach do paliwa dodaje się odpowiednie substancje, w tym związki żelaza.

Funkcjonuje wiele różnorodnych rozwiązań, w tym opatentowanych. Na przykład patent europejski EP2129751A1(B1) opisuje wysoko skoncentrowany polimer zawierający żelazo, do rozpuszczania w paliwie, o dużej przydatności do regeneracji filtrów cząstek stałych, ang. *Fuel Borne Catalyst (FBC)*. Podobnie redukuje emisje wieloskładnikowy katalizator spalania (FBC) i utleniania oleju napędowego zawierający platynę znany z publikacji WO2006078762A1.

Celem poprawy procesów spalania oleju napędowego od szeregu lat badane są i stosowane dodatki, które mają katalizować poszczególne etapy procesu. Pierwsze opracowane i patentowane rozwiązania dotyczyły wprowadzania wraz z paliwem niewielkich ilości rozpuszczalnych w węglowodorach związków metali, jak: mangan, kobalt, ołów, cer, chrom. Patent CN101148618A opisuje dodatek do oleju napędowego zawierający związki ceru, manganu; inne rozwiązanie zaleca stosowanie dodatku platynowców w stężeniu do 1 ppm w paliwie silnika Diesla – publikacja WO9628524A1. Modulację szybkości spalania paliwa za pomocą nanocząstek tlenków, wodorotlenków, hydratów lub węglanów Al, Sb, Mg, Fe, Mo, Zn, Sn, B, Bi, Ca, Li, Na, K, Ba, Mn, Cu, Cd, Co, Ni, Cr, Ti, Ce i V ujawnia patent CN102224223A.

Od ponad dwudziestu lat w obszarze dodatków katalizujących proces spalania na powierzchni filtra cząstek stałych (dopalanie sadzy), ale również w objętości komory spalania, dominują związki żelaza w tym dicyklopentadienilo żelazo i jego pochodne. Jedno ze starszych rozwiązań, ujawnione w zgłoszeniu GB1175203A, opisuje koncentrat związków żelaza, takich jak: dicyklopentadienilo żelazo, fenolan i krezolan żelaza, zawierający łącznie około 100 g żelaza na litr dodatku, który rozcieńczany jest w paliwie. Patenty CN105503964 (B) oraz CN108912181A (B) opisują zastosowanie i przygotowanie dodatku katalizującego spalanie oleju napędowego i innych ciekłych paliw naftowych dzięki zawartości dicyklopentadienilo żelaza i jego pochodnych alkilowych, na przykład 4-oktylo- oraz 3-oktylo- dicyklopentadienilo żelazo. Zastosowanie roztworu dicyklopentadienilo żelaza w ksylenie i metanolu jako współrozpuszczalnika opisuje patent CN107987894A. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność dicyklopentadienilo żelaza w paliwach naftowych i rozpuszczalnikach węglowodorowych ostatnie patenty opisują szereg metod otrzymywania i wydzielania alkilowych pochodnych tego związku, które znacznie zwiększają rozpuszczalność (stężenie) żelaza w koncentratach dodatków. Przykładem może być zgłoszenie KR20150059407A opisujące metodę syntezy i sposób wydzielania mono alkilowych pochodnych dicyklopentadienilo żelaza.

Liczne rozwiązania opatentowane w ostatnich latach dotyczą stosowania dodatków katalizujących spalanie, ale zawierających alkohole, również jako komponenty oraz paliwa emulsyjne, najczęściej w formie mikroemulsji z różną zawartością wody. Jest to jednakże odrębny dział technologii obejmujący wytwarzanie i aplikacje paliw emulsyjnych.

Ze względu na niezwykle złożony mechanizm spalania oleju napędowego w silniku o zapłonie samoczynnym dostrzegane są stale niedostatki zarówno w pracy silników jak i pod względem emisji substancji szkodliwych dla zdrowia i środowiska. Powszechne wprowadzenie estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych FAME (ang. *Fatty Acid Methyl Esters*) jako komponentu paliwa dodatkowo komplikuje poszczególne etapy spalania oleju napędowego w silniku o zapłonie samoczynnym. FAME wykazują znacznie większą lepkość w porównaniu z olejem napędowym pochodzenia naftowego, co wpływa na wielkość kropeł strugi paliwa wtryskiwanego do komory spalania. Niższa stabilność termooksydacyjna FAME powoduje wcześniejsze pojawienie się w oleju napędowym produktów starzenia, w tym cząstek stałych. Tworzą one osady w układach zasilania paliwem silnika Diesla i przyczyniają się do niepełnego spalania a tym samym zwiększenia emisji toksyn. Tego rodzaju paliwa, w szczególności stosowane w nowoczesnych silnikach z wysokociśnieniowym wtryskiem oleju napędowego stwarzają dodatkowe problemy zarówno dla konstruktorów silników jak i dla producentów paliw silnikowych.

Nieoczekiwanie okazało się, że istnieją możliwości poprawy sprawności spalania a co za tym idzie – czystości spalin i redukcji zużycia paliwa poprzez zastosowanie kompleksowego dodatku katalizującego spalanie a stosowanego w minimalnej proporcji do oleju napędowego z udziałem biokomponentu (B7) jak również w stosunku do biodiesla, jako samoistnego paliwa silnika wysokoprężnego (B100).

Wielofunkcyjny dodatek według wynalazku składa się z dicyklopentadienilo żelaza i jego alkilowej pochodnej izooktylodicyklopentadienilo żelaza jako katalizatora spalania węglowodorów, sadzy i tlenku węgla, polimerowego surfaktanta jako detergentu o zdolności zmywania substancji żywicznych, asfaltenów i mydeł sodowych oraz cynkowych wyższych kwasów tłuszczowych z powierzchni metalowych oraz ich solubilizacji w paliwie oraz rozpuszczalnika. Detergent zastosowany w kompozycji dodatku, oznaczony jako DETERG, jest produktem syntezy poliiizobutyleny (PIB) o masie cząsteczkowej około 1000 g/mol z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych (FAME) oraz bezwodnikiem maleinowym (ang. *malein anhydride*, MA) w temperaturze 140°C, w niewielkim nadmiarze FAME i MA w stosunku do stechiometrii a następnie acylowaniu za pomocą uzyskanego półproduktu polietylenopoliaminy w stosunku zbliżonym do stechiometrycznego, w temperaturze 160–180°C. Produkt jest skuteczny w utrzymywaniu w czystości jak i oczyszczaniu elementów układu zasilania paliwem silnika wysokoprężnego ze związków żywicznych, asfaltenowych i mydeł wyższych kwasów tłuszczowych. Związki żelaza zawarte w składzie dodatku wykazują zdecydowanie większą skuteczność spalania sadzy i stałych substancji organicznych w obecności efektywnego detergentu, co nosi cechy efektu synergii. Jest to w szczególności widoczne w stosunku do FAME jako biodiesla, gdzie obserwuje się nawet czterokrotną redukcję emisji cząstek stałych. Dodatek zawiera w składzie detergent DETERG w ilości 15 do 35% wagowych, dicyklopentadienilo żelazo w ilości 20 do 30% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo żelazo w ilości 20 do 30% wagowych oraz rozpuszczalnik o charakterze aromatycznym, otrzymywany z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn o zakresie temperatury wrzenia 160–215°C i gęstości w temperaturze 15°C 0,873–0,892 g/cm³. Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się jedną z dwóch frakcji z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn – o zakresie temperatury

wrzenia 160–180°C i gęstości w temperaturze 15°C 0,873 g/cm³ lub o zakresie temperatury wrzenia 180–215°C i gęstości w temperaturze 15°C 0,892 g/cm³. Dodatek stosuje się do oleju napędowego typu B7 (7% objętościowych FAME w mieszaninie z olejem napędowym pochodzenia naftowego) lub B100 (100% FAME) w stężeniu od 2 do 1500 ppm m/m, korzystnie od 5 do 750 ppm m/m, najkorzystniej 10 do 250 ppm m/m.

Stwierdzono, że skład dodatku wykazuje efekt synergiczny w stosunku do właściwości poszczególnych składników, co dokumentują poniższe przykłady.

Przykład 1

Paliwo typu B7, spełniające normę PN-EN 590+A1:2017-06, poddano badaniom celem wyznaczenia charakterystyk pracy silnika Perkins 1104C-44T. W ramach testu zmierzono stężenia składników toksycznych spalin, na podstawie których otrzymano jednostkowe emisje toksycznych składników spalin zgodnie z normą ISO 8178. Silnik kwalifikował się do kategorii C1 normy ISO 8178 oraz podlegał badaniom zgodnym z 11-fazowym testem. Pomiar stężeń CO₂, CO, niespalonych węglowodorów (THC) oraz tlenków azotu NO_x w gazach spalinowych silnika wykonywano za pośrednictwem analizatora spalin CEBII firmy AVL. Do pomiaru cząstek stałych wykorzystano dymomierz 415 PM firmy AVL. Dla porównania poddano badaniom identyczne paliwo uzupełnione dodatkiem według wynalazku w proporcji 2 g dodatku na 10 kg paliwa (200 ppm m/m). Jako katalizator zastosowano mieszaninę złożoną z: dicyklopentadienilo żelaza 25% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo żelaza 25% wagowych, detergentu DETERG 30% wagowych i aromatycznego rozpuszczalnika, otrzymywanego z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 160–180°C i gęstości 0,873 g/cm³ w ilości 20% wagowych. Stężenie niespalonych węglowodorów (THC) w spalinach silnika ulega znacznej redukcji; przy 1400 obrotach na minutę, odpowiadających maksymalnemu momentowi obrotowemu silnika dodatek obniża o 40% stężenie THC. Obliczone emisje jednostkowe z paliwa uszlachetnionego dodatkiem według wynalazku ulegają zmniejszeniu w porównaniu do emisji podczas spalania paliwa B7: tlenku węgla o 11%, niespalonych węglowodorów o 17%, tlenków azotu o 3% i cząstek stałych o 7%.

Przykład 2

W sposób, jak w przykładzie 1, porównano spalanie paliwa B100 z paliwem B100 z dodatkiem według wynalazku, jak w przykładzie 1, w stężeniu 200 ppm m/m. Wszystkie wskaźniki pracy silnika wskazywały na korzystny wpływ dodatku według wynalazku na spalanie paliwa B100. Obliczone emisje jednostkowe wskazują na obniżenie emisji tlenku węgla o 25%, niespalonych węglowodorów o 40%, czterokrotną redukcję emisji cząstek stałych (75%) i niewielki wzrost emisji tlenków azotu – 8%.

Przykład porównawczy 3

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu rodzaju detergentu na spalanie oleju napędowego B7 z dodatkiem katalizatora w stężeniu 200 ppm m/m. Jako katalizator zastosowano mieszaninę złożoną z: dicyklopentadienilo żelaza 25% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo żelaza 25% wagowych, klasycznego detergentu PIBSI (ang. *poly isobutylene succinic imid*) w ilości 30% wagowych i aromatycznego rozpuszczalnika, otrzymywanego z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 160–180°C i gęstości 0,873 g/cm³ w ilości 20% wagowych. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla 4%, niespalonych węglowodorów o 6% a cząstek stałych o 2%.

Przykład 4

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu proporcji związków żelaza na spalanie oleju napędowego B7 z dodatkiem katalizatora w stężeniu 200 ppm m/m. Jako katalizator zastosowano mieszaninę złożoną z: dicyklopentadienilo żelaza w ilości 30% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo żelaza w ilości 20% wagowych, detergentu DETERG w ilości 30% wagowych i aromatycznego rozpuszczalnika, otrzymywanego z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 160–180°C i gęstości 0,873 g/cm³ w ilości 20% wagowych. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla 7%, niespalonych węglowodorów o 10% a cząstek stałych o 4%.

Przykład porównawczy 5

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu rodzaju detergentu na spalanie oleju napędowego B100 z dodatkiem katalizatora w stężeniu 200 ppm m/m. Jako katalizator zastosowano mieszaninę złożoną z: dicyklopentadienilo żelaza w ilości 25% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo żelaza w ilości 25% wagowych, klasycznego detergentu PIBSI (ang. *poly isobutylene succinic imid*) w ilości 30% wagowych i aromatycznego rozpuszczalnika, otrzymywanego z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 160–180°C i gęstości 0,873 g/cm³

w ilości 20% wagowych. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla o 7%, niespalonych węglowodorów o 16% a cząstek stałych o 6%.

Przykład 6

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu proporcji związków żelaza na spalanie oleju napędowego B100 z dodatkiem katalizatora w stężeniu 200 ppm m/m. Jako katalizator zastosowano mieszaninę złożoną z: 20 dicyklopentadienilo żelaza w ilości 30% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo żelaza w ilości 20% wagowych, detergentu DETERG 30% i aromatycznego rozpuszczalnika, otrzymywanego z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 160–180°C i gęstości 0,873 g/cm³ wagowych. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla 9%, niespalonych węglowodorów o 22% a cząstek stałych o 12%.

Przykład 7

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu katalizatora, jak w przykładzie 1, w stężeniu 2 ppm m/m na spalanie oleju napędowego B7. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla o 2%, niespalonych węglowodorów o 2% a cząstek stałych o 1%.

Przykład 8

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu katalizatora, jak w przykładzie 1, w stężeniu 1500 ppm m/m na spalanie oleju napędowego B7.

Zaobserwowano redukcję tlenku węgla 12%, niespalonych węglowodorów o 18% a cząstek stałych o 8%.

Przykład 9

W sposób, jak w przykładzie 1, porównano spalanie paliwa B100 z paliwem B100 z dodatkiem, jak w przykładzie 1, w stężeniu 2 ppm m/m. Obliczone emisje jednostkowe wskazują na obniżenie emisji tlenku węgla o 2%, niespalonych węglowodorów o 2%, redukcję emisji cząstek stałych o 2%.

Przykład 10

W sposób, jak w przykładzie 1, porównano spalanie paliwa B100 z paliwem B100 z dodatkiem, jak w przykładzie 1, w stężeniu 1500 ppm m/m. Obliczone emisje jednostkowe wskazują na obniżenie emisji tlenku węgla o 26%, niespalonych węglowodorów o 42%, redukcję emisji cząstek stałych o 77%.

Przykład porównawczy 11

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu rodzaju katalizatora na spalanie oleju napędowego B7 z dodatkiem katalizatora w stężeniu 200 ppm m/m. Jako katalizator zastosowano produkt handlowy zawierający związki żelaza w mieszaninie alkoholi alifatycznych C₃ do C₅, w ilości 50% wagowych, detergent DETERG w ilości 30% wagowych i aromatyczny rozpuszczalnik, otrzymywany z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 160–180°C i gęstości 0,873 g/cm³ w ilości 20% wagowych. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla 2%, niespalonych węglowodorów o 2% oraz cząstek stałych o 2%.

Przykład porównawczy 12

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu rodzaju katalizatora na spalanie oleju napędowego B100 z dodatkiem katalizatora w stężeniu 200 ppm m/m. Jako katalizator zastosowano produkt handlowy zawierający związki żelaza w mieszaninie alkoholi alifatycznych C₃ do C₅ w ilości 50% wagowych, detergent DETERG w ilości 30% wagowych i aromatyczny rozpuszczalnik, otrzymywany z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 160–180°C i gęstości 0,873 g/cm³ w ilości 20% wagowych. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla 2%, niespalonych węglowodorów o 3% oraz cząstek stałych o 2%.

Przykład porównawczy 13

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu rodzaju rozpuszczalnika na spalanie oleju napędowego B7 z dodatkiem katalizatora w stężeniu 200 ppm m/m. Jako katalizator zastosowano mieszaninę złożoną z: dicyklopentadienilo żelaza 25% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo żelaza 25% wagowych, detergentu DETERG 30% wagowych i aromatycznego rozpuszczalnika, otrzymywanego z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 180–215°C i gęstości 0,892 g/cm³ w ilości 20% wagowych. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla o 11%, niespalonych węglowodorów o 17% oraz cząstek stałych o 7%.

Przykład porównawczy 14

W sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono badanie wpływu rodzaju rozpuszczalnika na spalanie oleju napędowego B100 z dodatkiem katalizatora w stężeniu 200 ppm m/m. Jako katalizator zastosowano mieszaninę złożoną z: dicyklopentadienilo żelaza 25% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo

żelaza 25% wagowych, detergentu DETERG 30% wagowych i aromatycznego rozpuszczalnika, otrzymanego z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 180–215°C i gęstości 0,892 g/cm³ w ilości 20% wagowych. Zaobserwowano redukcję tlenku węgla o 25%, niespalonych węglowodorów o 40% oraz cząstek stałych o 75%.

Dodatek według wynalazku redukuje stopień zakoksovania końcówek wtryskiwaczy w teście zgodnym z procedurą CEC PF-023 na silniku XUD9 i badaniem przepustowości rozpylaczy zgodnie z normą ISO 4010. Średnie procentowe wartości różnicy natężenia przepływu powietrza przez dysze wtryskiwaczy po testach paliwa B100 wskazują, że dodatek według wynalazku spowodował o ponad 2% mniejszą redukcję przy wzniosie igły o 0,1 mm. Oznacza to poprawę skuteczności dodatku, co wpływa na bardziej równomierny wypływ paliwa z otworków końcówek wtryskiwaczy. Tradycyjnie stosowane detergenty w oleju napędowym, typu polibutylenowych imidów kwasu bursztynowego (PIBSI), pozostawiają pewne ilości osadów koksovych w rozpylaczach wtryskiwaczy paliwa. Skutkiem utrudnienia wypływu ciekłego paliwa następuje deformacja strugi, w której znajdują się cząstki osadów węglowych, odrywanych od powierzchni końcówek wtryskiwaczy. Każda poprawa właściwości paliwa zmniejsza ilość wysokowęglonych, skondensowanych cząstek sadzy w strudze paliwa wtryskiwanego do komory spalania, pełniejsze odparowanie, lepszą homogenizację mieszanki i pełniejsze spalanie. Wymienione wyżej czynniki fizykochemiczne powodują większy stopień przemiany węglowodorów i węgla do ditlenku węgla, co zmniejsza zużycie paliwa na uzyskanie tej samej mocy silnika i oznacza wzrost jego ogólnej sprawności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Dodatek uszlachetniający do oleju napędowego, zwłaszcza zawierającego estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych, zawierający związek żelaza, detergent oraz rozpuszczalnik organiczny, **znamienny tym**, że składa się dicyklopentadienilo żelaza w ilości 20 do 30% wagowych, izooktylodicyklopentadienilo żelaza w ilości 20 do 30% wagowych, rozpuszczalnika o charakterze aromatycznym, otrzymanego z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn o zakresie temperatury wrzenia 160–215°C i gęstości w temperaturze 15°C 0,873–0,892 g/cm³ oraz detergentu będącego produktem syntezy poliiizobutyleno o masie cząsteczkowej około 1000 g/mol z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych (FAME) oraz bezwodnikiem maleinowym (MA) w temperaturze 140°C, w niewielkim nadmiarze FAME i MA w stosunku do stechiometrii a następnie acylowaniu za pomocą uzyskanego półproduktu polietylenopoliaminy w stosunku zbliżonym do stechiometrycznego, w temperaturze 160–180°C.
2. Dodatek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodawany jest do oleju napędowego w stężeniu od 2 do 1500 ppm m/m
3. Dodatek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że dodawany jest do oleju napędowego w ilości od 5 do 750 ppm m/m.
4. Dodatek według zastrz. 3, **znamienny tym**, że dodawany jest do oleju napędowego w ilości od 10 do 250 ppm m/m.
5. Dodatek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalnikiem organicznym jest rozpuszczalnik o charakterze aromatycznym, otrzymywany z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 160–180°C i gęstości w temperaturze 15°C 0,873 g/cm³.
6. Dodatek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalnikiem organicznym jest rozpuszczalnik o charakterze aromatycznym, otrzymywany z rozdestylowania produktu reformingu katalitycznego benzyn, o zakresie temperatury wrzenia 180–215°C i gęstości w temperaturze 15°C 0,892 g/cm³.