

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **227870**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **400643**

(51) Int.Cl.

C10L 1/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **04.09.2012**

(54)

Benzyna lotnicza o obniżonej zawartości ołowiu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.03.2014 BUP 06/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2018 WUP 01/18

(73) Uprawniony z patentu:

**WARTER FUELS SPÓŁKA AKCYJNA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JANUSZ ANDRZEJ PILARCZYK, Płock, PL
STANISŁAW BARTUŚ, Płock, PL
WOJCIECH RYCHLIK, Warszawa, PL
TADEUSZ GŁOS, Płock, PL
MARIAN ŚWITALSKI, Płock, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Jolanta Dziubińska

PL 227870 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest benzyna lotnicza obniżonej zawartości ołowiu wynoszącej poniżej 0,2 g Pb/litr, o liczbie oktanowej motorowej nie niższej niż 99,5 przeznaczona do zasilania silników tłokowych z zapłonem iskrowym.

Spośród szeregu wymagań, które muszą spełniać benzyny lotnicze do silników tłokowych z zapłonem iskrowym, najistotniejszymi parametrami są liczba oktanowa motorowa, prężność par według Reida w zakresie 38–49 kPa oraz zawartość ołowiu (w postaci czteroetylku ołowiu – TEL), która nie może być wyższa niż 0,56 g Pb/litr benzyny. Benzyna lotnicza AVGAS 100LL powinna charakteryzować się odpowiednio wysoką wartością opałową, powyżej 43,5 MJ/kg oraz odpowiednim zakresem temperatur wrzenia według normy ASTM D 86.

Znana jest z opisu patentu US 6767372 benzyna AVGAS 100LL o dwukrotnie obniżonej zawartości TEL w stosunku do typowej benzyny AVGAS 100LL (zawierającej 1,8 ml TEL/galon), wynoszącej 0,9 ml/galon (0,16 g Pb/litr benzyny) o składzie: 50% v/v typowej AVGAS 100LL, 42,5% izooktanu oraz 7,5% v/v toluenu. Liczba oktanowa motorowa takiej mieszanki wyniosła 102,6. Benzyna ta zawiera 10% v/v frakcji C5 parafinowej, 32,5% v/v lekkiego alkilatu, 15% v/v toluenu i 42,5% v/v izooktanu. Jako alkilat stosuje się produkt procesu alkilacji izoparafin i olefin prowadzony w obecności kwasu fluorowodorowego lub siarkowego jako katalizatora.

W opisie patentowym US 2006/0052650 przedstawione są benzyny lotnicze o obniżonej zawartości ołowiu w stosunku do typowej benzyny AVGAS 100LL zawierającej 0,56 g TEL/litr. W wymienionym opisie patentowym zaprezentowano 3 przykłady benzyn lotniczych.

W pierwszym przykładzie surowcami do benzyn lotniczych są typowe komponenty rafineryjne: frakcja izoparafinowa C5 (symbol B1), frakcja izoparafinowa C6-C9 (symbol B2) oraz frakcja aromatyczna C6-C9 (symbol B3). Frakcja izoparafinowa C5 zawiera, co najmniej 90% m/m izoparafin C4-C5 z przewagą izoparafin C5 i pochodzi z procesów destylacji frakcji naftowych lub izomeryzacji parafin. Frakcja izoparafinowa C6-C9 zawiera, co najmniej 90% m/m izoparafin C6-C9 z przewagą izoparafin C8 i pochodzi z procesów alkilowania izobutanu lekkimi olefinami. Frakcja aromatyczna C6-C9 zawiera, co najmniej 50% m/m toluenu i pochodzi z procesu reformowania benzyn. W przykładzie tym zaprezentowano 8 kompozycji benzyn AVGAS 100LL różniących się zawartością przedstawionych powyżej komponentów oraz zawartością ołowiu w zakresie od 0,54 do 0,23 g Pb/Litr. Mieszaniną o najniższej zawartości ołowiu spełniającą wymagania dla benzyny AVGAS 100LL była kompozycja (o symbolu C4) zawierająca 0,27 g Pb/Litr o składzie: 17,3% v/v frakcji izoparafinowej C5, 57,5% v/v frakcji izoparafinowej C6-C9 oraz 25,2% v/v frakcji aromatycznej C6-C9. LOM tej mieszanki wyniosła 101,4, RVP – 43,6 kPa, wartość opałowa – 43,6 MJ/kg.

W drugim przykładzie opisu patentowego US 2006/0052650 bazą surowcową dla benzyn lotniczych są te same surowce, co w przykładzie pierwszym, lecz poddane procesom destylacyjnego zatężenia. Surowiec B1 zawiera 100% m/m izoparafin C5, surowiec B2 – 99,97% m/m izoparafin C8, natomiast surowiec C3 99,95% m/m aromatów C7 (toluenu). W przykładzie drugim zaprezentowano 8 kompozycji benzyn AVGAS 100LL różniących się zawartością przedstawionych powyżej komponentów oraz zawartością ołowiu w zakresie od 0,54 do 0,14 g Pb/Litr. Mieszaniną o najniższej zawartości ołowiu spełniającą wymagania dla benzyny AVGAS 100LL była kompozycja (o symbolu C12) zawierająca 0,14 g Pb/Litr o składzie: 19,3% v/v frakcji izoparafinowej C5, 54,8% v/v frakcji izoparafinowej C8 oraz 25,2% v/v frakcji aromatycznej C7. LOM tej mieszanki wyniosła 101,4, RVP – 39,6 kPa, wartość opałowa – 43,5 MJ/kg.

W trzecim przykładzie opisu patentowego US 2006/0052650 bazę surowcową dla benzyn lotniczych stanowiły zarówno komponenty rafineryjne (jak w przykładzie pierwszym) jak i komponenty po procesach destylacyjnego zatężenia (jak w przykładzie drugim). W przykładzie tym przedstawiono różne warianty składów benzyn lotniczych o niskich zawartościach ołowiu, ale dla niższych wartości opałowych od wartości nominalnej (43,5 MJ/kg). Rozważa się przypadki kompozycji benzyn lotniczych dla wartości opałowych od 39,1 do 43,5 MJ/kg. Jednak w tych przypadkach uzyskuje się benzyny o niższych wartościach opałowych.

W opisie patentowym US 6451075 przedstawiono dwa przykłady benzyn lotniczych o obniżonej zawartości TEL w stosunku do typowej benzyny AVGAS 100LL (zawierającej 0,53 ml TEL/Litr). W pierwszym przykładzie przedstawiono benzynę lotniczą zawierającą 0,13 ml TEL/Litr o składzie: 67% v/v izooktanu, 18% v/v ksylenu, 12% v/v izooktanu oraz 3,0% v/v izobutanu. Liczba oktanowa motorowa takiej mieszanki wyniosła 100,9, prężność par 48,3 kPa, a wartość opałowa 43,551 MJ/kg.

W drugim przykładzie przedstawiono benzynę lotniczą zawierającą 0,05 ml TEL/Litr o składzie: 60% v/v izooktanu, 15% v/v ksylenu, 14% v/v MTBE (eteru metylo-tert-butyłowego) 8% v/v izooktanu oraz 3,0% v/v izobutanu. Liczba oktanowa motorowa takiej mieszanki wyniosła 101,8, prężność par 48,6 kPa, a wartość opałowa 43,581 MJ/kg. Jak wynika z przedstawionych powyżej opisów, benzyny lotnicze o obniżonej zawartości ołowiu mogą charakteryzować się szerokim zakresem zmienności składów i skomponowanie ich jest możliwe z różnorodnych komponentów rafineryjnych, głównie z frakcji izoparafinowych, aromatycznych, a także eterów. We wszystkich cytowanych opisach patentowych, w celu uzyskania wymaganej oktanowości benzyn lotniczych (LOM > 99,5) stosuje się czysty izooktan w mieszaninach z produktami alkilowania izobutanu olefinami (alkilat, lekki alkilat), izobutaniem oraz węglowodorami aromatycznymi (głównie toluenem, ksylenami). W opisie patentowym US 2006/0052650 w celu uzyskania wymaganej oktanowości benzyny lotniczej, stosuje się powyżej 25% v/v frakcji węglowodorów aromatycznych C6-C9 lub toluen. Pod względem użytkowym węglowodory aromatyczne zawarte w paliwach są dobrym komponentem benzyn do zasilania silników tłokowych z zapłonem iskrowym ze względu na wysoką liczbę oktanową i wartość opałową, ale w procesie spalania powodują powstawanie z nich kancerogennych produktów (m.in. benzeny) i duże ilości tlenku i dwutlenku węgla, co ma negatywny wpływ na poziom emisji do atmosfery. Na przykład w reakcji spalania całkowitego jednego mola toluenu powstaje siedem moli dwutlenku węgla, a w reakcji półspalania jednego mola toluenu powstaje siedem moli tlenku węgla.

W związku z ogólnościowymi tendencjami zmierzającymi do ograniczania związków ołowiu w benzynach lotniczych podjęto prace mające na celu ograniczenie w benzynach tych szkodliwych dla środowiska i zdrowia związków chemicznych, przy jednoczesnym zachowaniu innych parametrów jakościowych.

Benzyna lotnicza o obniżonej zawartości ołowiu według wynalazku zawiera ołów w ilości 0,15–0,20 g Pb/litr oraz destylat alkilatu o zawartości trójmetylopentanów (2,3,3 TMP, 2,3,4 TMP i 2,2,4 TMP – izooktanu) 70–80% m/m, w tym głównie izooktanu 46–55% m/m, w ilości 60–70% v/v, który jest frakcją z produktu alkilowania izobutanu olefinami C3-C4, frakcję izoparafinową C5 zawierającą powyżej 90% m/m izopentanu w ilości 11–19% v/v, toluen o stężeniu powyżej 99% m/m, w ilości 0–20% v/v, frakcję węglowodorów aromatycznych C7-C8 w ilości 1–20% v/v oraz izomeryzatu będącego produktem procesu izomeryzacji węglowodorów C5-C6 w ilości 0–10% v/v, przy czym benzyna zawiera co najmniej jeden typowy dodatek w postaci substancji antyutleniającej, barwiącej, antyelektrostatycznej stosowanych zgodnie z wymaganiami ilościowo-jakościowymi.

Benzyna według wynalazku może zawierać 62–68% v/v alkilatu, natomiast frakcję węglowodorów aromatycznych C7-C8 może stanowić toluen, mieszanina toluenu z izomerami ksylenu i etylobenzenu, czy też izomery ksylenu i etylobenzenu.

Benzyna według wynalazku może zawierać izomeryzaty w ilości 3–8% v/v.

Benzyna według wynalazku może zawierać 64–68% v/v alkilatu destylowanego, 14–17% v/v frakcji izopentanowej oraz 17–19% v/v frakcji aromatycznych C7-C8.

Benzyna według wynalazku może zawierać izomeryzaty uzyskiwany w procesie izomeryzacji parafin C5-C6 w ilości 1–10% v/v o końcowej temperaturze wrzenia wynoszącej 110°C.

Benzyna według wynalazku zawiera znane dodatki antyutleniające, barwiące, antyelektrostatyczne stosowane w dowolnych układach.

Alkilat w benzynie według wynalazku jest frakcją alkilatu wydzieloną destylacyjnie z produktu alkilowania izobutanu olefinami C3-C4. Frakcja izoparafinowa jest frakcją C5 zawierającą powyżej 90% v/v izopentanu. Frakcja aromatyczna C7-C8 jest mieszaniną toluenu z izomerami ksylenu i etylobenzenu lub toluenem o stężeniu powyżej 99 % v/v. Nieoczekiwanie okazało się, że benzyna lotnicza według wynalazku skomponowana wyłącznie z komponentów izoparafinowych w ilości do 82% v/v i aromatycznych C7-C8 w ilości do 20% v/v i z dodatkiem ołowiu w ilości do 0,2 g Pb/ Litr posiada wszystkie cechy benzyny lotniczej AVGAS 100 LL, stosowanej do silników lotniczych z zapłonem iskrowym, o obniżonej zawartości ołowiu w stosunku do typowej benzyny AVGAS 100 LL, zawierającej poniżej 0.20g Pb/litr oraz zawierająca poniżej 20% v/v węglowodorów aromatycznych, (typowa benzyna lotnicza AVGAS 100 LL zawiera 0.45–0.56 g Pb/litr). Benzyna według wynalazku zawiera czteroetyłek ołowiu (TEL) w ilości umożliwiającej uzyskanie w benzynie lotniczej zawartości ołowiu poniżej 0,2 g/litr, co stanowi prawie jedną trzecią maksymalnej zawartości ołowiu przewidzianej w normach dla benzyny lotniczej AVGAS 100LL.

Liczba oktanowa motorowa (LOM) benzyny jest nie niższa niż 99,5 jednostki, prężność par według Reida mieści się w zakresie określonych w wymaganiach normowych, wartość opałowa jest wyż-

sza niż wartość opałowa ustalona w wymaganiach normowych na poziomie 43,5 MJ/kg, suma temperatur oddestylowania 10% v/v i 50% v/v odpowiada wymaganiom jakościowym.

Benzyna lotnicza o składzie ilościowo jakościowym według wynalazku dzięki obniżonej zawartości węglowodorów aromatycznych poniżej 20% oraz znacznie obniżonej zawartości ołowiu poniżej 0,20 g Pb/litr cechuje się bardzo dobrymi właściwościami ekologicznymi wpływającymi na ochronę środowiska.

Przykład benzyn według wynalazku przedstawiono poniżej.

Przykład 1

Do komponowania benzyn według wynalazku zastosowano następujące składniki:

- alkilat wydzielony destylacyjnie z produktu alkilowania izobutanu olefinami C3-C4 w obecności kwasu fluorowodorowego jako katalizatora, zawierający 79,8% m/m trójmetylopentánów, w tym 46% m/m izooktanu, posiadającego liczbę oktanową motorową 94,0, liczbę oktanową badawczą 95,9, o wartości opałowej dolnej 44,38 MJ/kg, gęstości w 15°C – 701,5 kg/m³ i prężności par według Reida 27,3 kPa.
- frakcję izoparafinową C5 zawierającą powyżej 90% m/m izopentanu, posiadającego liczbę oktanową motorową 89,6, liczbę oktanową badawczą 91,9, o wartości opałowej dolnej 44,91 MJ/kg, gęstości w 15°C – 626 kg/m³.
- toluen o stężeniu powyżej 99% m/m, o wartości opałowej dolnej 40,52 MJ/kg, gęstości w 15°C – 873 kg/m³,
- frakcja aromatyczna C7–C8, będąca mieszaniną toluenu z izomerami ksylenu i etylobenzenu o wartości opałowej dolnej 40,64 MJ/kg, gęstości w 15°C – 870 kg/m³,
- izomeryzat o gęstości w 15°C – 658 kg/m³, prężności par wg Reida – 87,1 kPa, posiadającego liczbę oktanową motorową 85,2, liczbę oktanową badawczą 86,6.

Z powyższych składników skomponowano cztery benzyny o składach przedstawionych w tabeli 1. Do każdej benzyny dodano czteroetylek ołowiu w ilości umożliwiającej uzyskanie zawartości ołowiu w mieszaninie benzynowej wynoszącej 0,2 g Pb/litr.

Tabela 1

Lp.	Skład benzyny (%v/v)	Benzyna 1	Benzyna 2	Benzyna 3	Benzyna 4
1	Alkilat destylowany	66	68	64	64
2	Frakcja izoparafinowa C5	14	14	16	12
3	Toluen	20	18	20	0
4	Frakcja aromatyczna C7-C8	0	0	0	20
5	Izomeryzat	0	0	0	4

Własności otrzymanych benzyn lotniczych w porównaniu z wymaganiami przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Lp.	Własność benzyny	Benzyna 1	Benzyna 2	Benzyna 3	Benzyna 4	Wymagania
1	Liczba oktanowa motorowa (LOM)	100,8	99,8	100,2	99,7	Min. 99,5
2	Suma temp. oddestylowania 10 v/v + 50% v/v (°C)	174	172	171	161	Min. 135
3	Prężność par wg Reida (kPa)	43,2	44,1	47,5	44,3	38-49
4	Wartość opałowa dolna (MJ/kg)	43,67	43,75	43,66	43,68	Min. 43,5
5	Gęstość w 15°C (kg/m ³)	724	722	723	723	-

Przykład 2 – porównawczy

Do komponowania benzyn zastosowano następujące składniki o innych właściwościach fizykochemicznych:

- alkilat wydzielony destylacyjnie z produktu alkilowania izobutanu olefinami C3-C4 w obecności kwasu fluorowodorowego jako katalizatora, zawierający 62.4% m/m trójmetylopentanów, w tym 40.7% m/m izooktanu, posiadającego liczbę oktanową motorową 92,6, liczbę oktanową badawczą 93,4, o wartości opałowej dolnej 44,37 MJ/kg, gęstości w 15°C – 702,6 kg/m³ i prężności par według Reida 26,5 kPa.
- frakcję izoparafinową C5 zawierającą powyżej 90% m/m izopentanu, posiadającego liczbę oktanową motorową 89,6, liczbę oktanową badawczą 91,9, o wartości opałowej dolnej 44,91 MJ/kg, gęstości w 15°C – 626 kg/m³.
- toluen o stężeniu powyżej 99% m/m, o wartości opałowej dolnej 40,52 MJ/kg, gęstości w 15°C – 873 kg/m³,
- frakcja aromatyczna C7-C8, będąca mieszaniną toluenu z izomerami ksylenu i etylobenzenu o wartości opałowej dolnej 40,64 MJ/kg, gęstości w 15°C – 870 kg/m³,
- izomeryzat o gęstości w 15°C – 658 kg/m³, prężności par wg Reida – 87,1 kPa, posiadającego liczbę oktanową motorową 85,2, liczbę oktanową badawczą 86,6.

Z powyższych składników skomponowano cztery benzyny o składach przedstawionych w tabeli 3. Do każdej benzyny dodano czteroetyłek ołowiu w ilości umożliwiającej uzyskanie zawartości ołowiu w mieszaninie benzynowej wynoszącej 0,2 g Pb/litr.

Tabela 3

Lp.	Skład benzyny (%v/v)	Benzyna 5	Benzyna 6	Benzyna 7	Benzyna 8
1	Alkilat destylowany	66	68	64	64
2	Frakcja izoparafinowa C5	14	14	16	12
3	Toluen	20	18	20	0
4	Frakcja aromatyczna C7-C8	0	0	0	20
5	Izomeryzat	0	0	0	4

Własności otrzymanych benzyn lotniczych w porównaniu z wymaganiami przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Lp.	Własność benzyny	Benzyna 5	Benzyna 6	Benzyna 7	Benzyna 8	Wymagania
1	Liczba oktanowa motorowa (LOM)	99,4	98,9	99,1	98,7	Min. 99,5
2	Suma temp. oddestylowania 10 v/v + 50% v/v (°C)	172	170	168	163	Min. 135
3	Prężność par wg Reida (kPa)	42,7	43,4	46,6	43,0	38-49
4	Wartość opałowa dolna (MJ/kg)	43,72	43,78	43,69	43,67	Min. 43,5
5	Gęstość w 15°C (kg/m ³)	725	723	724	727	-

Benzyny przedstawione w tabeli 4, nie spełniają parametru jakościowego liczby oktanowej motorowej (LOM).

Zastrzeżenia patentowe

1. Benzyna lotnicza o obniżonej zawartości ołowiu, wynoszącej poniżej 0,2 g Pb/litr, o liczbie oktanowej motorowej nie niższej niż 99,5, zawierająca jako komponenty węglowodorowe alkilat, frakcję izoparafinową C5 i toluen, TEL, **znamienna tym**, że zawiera ołów w ilości 0,15–0,20 g Pb/litr oraz destylat alkilatu o zawartości trójmetylopentanów (2,3,3 TMP, 2,3,4 TMP i 2,2,4 TMP – izooktanu) powyżej 70% m/m, w tym głównie izooktanu 46–55 m/m, stosowanego w ilości 60–70% v/v, który jest frakcją z produktu alkilowania izobutanu olefinami C3-C4, frakcję izoparafinową C5 zawierającą powyżej 90% m/m izopentanu w ilości 11–19% v/v, toluen o stężeniu powyżej 99% m/m, w ilości 1–20% v/v, frakcję węglowodorów aromatycznych C7–C8 w ilości 1–20% v/v oraz izomeryzatu będącego produktem procesu izomeryzacji węglowodorów C5–C6 w ilości 0–10% v/v, przy czym benzyna zawiera co najmniej jeden typowy dodatek w postaci substancji antyutleniającej, barwiącej, antyelektrostatycznej stosowanych zgodnie z wymaganiami ilościowo-jakościowymi.
2. Benzyna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 62–68% v/v alkilatu.
3. Benzyna według zastrzeżenia 1, **znamienna tym**, że frakcja węglowodorów aromatycznych C7-C8 jest w postaci toluenu.
4. Benzyna według zastrzeżenia 1, **znamienna tym**, że frakcja węglowodorów aromatycznych C7–C8 jest w postaci mieszaniny toluenu z izomerami ksylenu i etylobenzenu.
5. Benzyna według zastrzeżenia 1, **znamienna tym**, że frakcja węglowodorów aromatycznych C7–C8 jest w postaci izomerów ksylenu i etylobenzenu.
6. Benzyna według zastrzeżenia 1, **znamienna tym**, że zawiera izomeryzat w ilości 3–8% v/v.