

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238204**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416555**

(22) Data zgłoszenia: **21.03.2016**

(51) Int.Cl.

**C10L 1/183 (2006.01)**

**C10L 1/223 (2006.01)**

**C10L 1/23 (2006.01)**

**C10L 1/232 (2006.01)**

**C10L 10/00 (2006.01)**

---

(54) **Kompozycja stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**25.09.2017 BUP 20/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**26.07.2021 WUP 17/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY  
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WINICJUSZ STANIK, Kraków, PL  
PASCAL ESTIENNE, St. Petersburg, RU  
PHILIP W. ROBERTS, Altrincham, GB  
MICHAŁ JANECZEK, Kraków, PL  
RAFAŁ KONIECZNY, Kraków, PL  
KATARZYNA SIKORA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Anna Dосkoczyńska-Groyecka**

---

**PL 238204 B1**

## Opis wynalazku

### DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych, zawierających biokomponenty w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), przeznaczonych jako paliwo do napędu silników o zapłonie samoczynnym spełniających wymagania norm emisji spalin Euro 5 (V) i Euro 6 (VI).

### STAN TECHNIKI

Wymagania jakościowe odnośnie olejów napędowych zostały zharmonizowane przez światowych producentów silników i samochodów stowarzyszonych w: Association des Constructeurs Europeens d'Automobiles (ACEA), Alliance of Automobile Manufacturers (Alliance), Engine Manufacturers Association (EMA), Japan Automobile Manufacturers Association (JAMA) i przedstawione w Światowej Karcie Paliw WWFC5 (Worldwide Fuel Charter 5th edition) wydanie piąte z września 2013 roku.

Propozycja WWFC5 dla kategorii oleju napędowego 4 i 5 zaleca aby olej napędowy zawierający FAME i/lub inne biokomponenty typu HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) uwodornionych olejów roślinnych lub BTL (Biomass to Liquid) ciekłych paliw z biomasy posiadał liczbę cetanową minimum 55 jednostek. Znany jest również ze Światowej Karty Paliw (WWFC5) korzystny wpływ liczby cetanowej na rozruch silnika w niskich temperaturach jak również na emisję hałasu i toksycznych składników paliwa.

Paliwa posiadające liczbę cetanową 55 jednostek obniżają emisje węglowodorów do 40%. Wzrost liczby cetanowej oleju napędowego ma energooszczędny wpływ na zmniejszenie zużycia paliwa, szczególnie w wypadku silników pracujących pod stosunkowo niewielkim obciążeniem, a więc w samochodach osobowych i lekkich dostawczych. Równoczesne spełnienie wymagań jakościowych oleju napędowego wyższych kategorii, szczególnie kategorii 4 i 5 według WWFC5, sprawia określone trudności techniczne i odbija się na ekonomicznej efektywności produkcji takich olejów napędowych.

Udział 7,0% (V/V) do 10,0% (V/V) FAME w oleju napędowym o ultraniskiej zawartości siarki zmniejsza stabilność oksydacyjną paliwa, co powoduje przyspieszoną degradację paliwa w czasie jego magazynowania i eksploatacji. Odporność na utlenianie jest jedną z najważniejszych właściwości użytkowo-eksploatacyjnych olejów napędowych zawierających FAME ze względu na ich niską stabilność oksydacyjną. Stabilność oksydacyjna paliwa to odporność paliwa na procesy degradacji i utratę właściwości paliwa spełniającego wymagania norm i specyfikacji. Olej napędowy zawierający FAME ulega degradacji w czasie magazynowania i eksploatacji w różnym stopniu zależnym od wielu czynników. W kontakcie z tlenem z powietrza ulega procesom utleniania i autooksydacji w wyższych temperaturach podlega procesowi rozkładu termicznego i termooksydacyjnego. W kontakcie z wodą i wilgocią w czasie magazynowania i transportu ulega hydrolizie a w przypadku nienależytego utrzymania zbiorników w czystości ulega zakażeniu mikrobiologicznemu.

Utlenianie olejów napędowych z udziałem estrów kwasów tłuszczowych (FAME) to złożony proces i rozpoczyna się od powstawania nadtlenków i wodoronadtlenków jako pierwotnych produktów utleniania, które uczestniczą w mechanizmie powstawania wtórnych produktów utleniania w postaci aldehydów, niskocząsteczkowych kwasów organicznych i wysokocząsteczkowych oligomerów kwasów tłuszczowych blokujących filtry paliwowe. Termiczna, oksydacyjna i termooksydacyjna stabilność oleju napędowego oraz jego chemiczna reaktywność zależy od składu frakcyjnego oleju napędowego, jakości i udziału FAME jako biokomponentu. Problem oksydacyjnej i termooksydacyjnej stabilności oleju napędowego zawierającego FAME znany jest między innymi z literatury (Fuel 133, 245–252 „On the mechanism of deposit formation during thermal oxidation of mineral diesel/ biodiesel blends under accelerated conditions”). Wynikiem utleniania oleju napędowego zawierającego FAME są wysokocząsteczkowe produkty ulegające flokulacji do nierozpuszczalnych osadów zagrażających poprawnemu funkcjonowaniu silników zwłaszcza układów wtrysku paliwa typu HPCR (High Pressure Common Rail) powodującemu niepełne spalanie i zwiększone powstawanie cząstek stałych (sadzy).

Ekonomiczną metodą zapobiegania tworzeniu się wysokocząsteczkowych produktów w postaci nierozpuszczalnych osadów w paliwie jest kontrola procesu utleniania oleju napędowego zawierającego FAME w czasie jego magazynowania i transportu.

Z opisów i zgłoszeń patentowych znany jest sposób poprawy stabilności oksydacyjnej estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) i oleju napędowego zawierającego FAME.

Z opisów patentowych US 7964002 i US 8313542 znane są synergiczne kompozycje inhibitorów utleniania do oleju napędowego zawierającego 20,0% (V/V) FAME skutecznie stabilizujące paliwo przed

degradacją oksydacyjną i tworzeniem osadów. Synergiczną kompozycją inhibitującą utlenianie paliwa jest mieszanina co najmniej jednej aromatycznej diaminy i co najmniej jednego alkilofenolu z zawadą przestrzenną.

Według opisu patentowego US 8231694 dla oleju napędowego zawierającego 5,0% (V/V) do 75,0% (V/V) estrów metylowych lub etylowych kwasów tłuszczowych jako stabilizatory zapobiegające utlenianiu i zakażeniu mikrobiologicznemu paliwa zaleca się stosować przynajmniej jedną alkiloalkanoloaminę wybraną spośród alkiloalkanoloamin takich jak butyloaminoetanol (BAE), butylodietanoloamina (BDEA), dibutyloaminoetanol (DBAE), diizopropylaminoetanol (DIPAE), oktyloaminoetanol (OAE), oktylodietanoloamina (ODEA) i co najmniej jeden związek wybrany spośród alkiłohydroksyamin takich jak N-etyłohydroksyloamina, N,N-dietyłohydroksyloamina, N-n-(izo)-propylhydroksyloamina, N,N-di-n-(izo)-propylhydroksyloamina, N-butylhydroksyloamina, N, N-dibutylhydroksyloamina, korzystnie N,N-dietyłohydroksyloamina.

Z opisów patentowych US 8430936 i US 8858658 znane są bisaddukty Mannicha, będące produktami kondensacji dodecylofenolu lub nonylofenolu z etylenodiaminą i formaldehydem, które w mieszaninie z alkiłofenylenodiaminą poprawiają stabilność oksydacyjną estrów metylowych kwasów tłuszczowych stosowanych jako biodiesel (B100).

Opis patentowy US 7582126 ujawnia kompozycję o poprawionej stabilności oksydacyjnej zawierającą co najmniej 50% (m/m) nienasyconych estrów kwasów tłuszczowych i pakiet zawierający inhibitory utleniania typu fenolowego oraz związki wiążące tlen takie jak N-podstawione hydroksyloaminy, N-tlenki amin, oksymy i/lub nitrony i/lub ich dowolne mieszaniny.

Również w zgłoszeniach patentowych US 2011/0154724 i WO 2010/023277 ujawniono kompozycję o poprawionej stabilności oksydacyjnej zawierającą nienasycone estry kwasów tłuszczowych, które są stabilizowane przez zastosowanie pakietu przeciwutleniającego zawierającego co najmniej jedną alkiloalkanoloaminę i co najmniej jeden rodnik nitroksylowy wiążący wolne rodniki. Kompozycja według zgłoszenia patentowego US 2011/0154724 i WO 2010/023277 zawiera co najmniej jedną wybraną alkiloalkanoloaminę korzystnie z grupy obejmującej butylodietanoloaminę (BDEA), butyloaminoetanol (BAE), dibutyloaminoetanol (DBAE), diizopropylaminoetanol (DIPAE), oktyloaminoetanol (OAE) i oktylodietanoloaminę (ODEA) i rodnik nitroksylowy wybrany z grupy rodników nitroksylowych składających się z 4-okso-2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu, 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu i 4-hydroksy-2,2,6,6,-tetrametylopiperidyno-1-oksylu, korzystnie 4-hydroksy-2,2,6,6,-tetrametylopiperidyno-1-oksylu.

Z opisów patentowych EP 2030963, US 5254760 i US 6117276 znane są rodniki nitroksylowe 4-hydroksy-2,2,6,6,-tetrametylopiperidyno-1-oksylu i 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu stosowane komercyjnie przez wiele lat jako inhibitory polimeryzacji nienasyconych węglowodorów, styrenu, monomerów akrylowych i winylowych w trakcie produkcji, destylacji i ich przechowywania.

Prekursorem do otrzymywania rodników nitroksylowych wymienionych w zgłoszeniu patentowym US 2011/0154724 i WO 2010/023277 jest triacetonoamina.

Sposób wytwarzania triacetonoaminy, zwanej również 2,2,6,6-tetra-metylo-4-piperidonem lub 4-okso-2,2,6,6,-tetrametylopiperidyną znany jest z opisów patentowych PL 118992, US 3513170, US 3959298, US 3963730, US 4252958, US 4418196, US 4661597, US 4663459, US 4734502, US 4831146, US 5856494 i US 6646127.

Wiadomo z opisu patentowego US 7132540 i literatury („E. G. Rozantsev, E. Sh. Kagan, Y. D. Sholle „Triacetoneamine in the Chemistry of Nitroxyl Radicals”, 83–118, in book R. I. Zhadnov „Bioactive Spin Labels”, Springer, 1992), że 4-okso-2,2,6,6,-tetrametylo-piperidyno-1-oksyl otrzymany przez utlenianie 2,2,6,6-tetrametylo-4-piperidonu jest nietrwały i ulega w temperaturze powyżej 15°C rozkładowi do tlenku azotu (II) i diizopropylideno-acetonu (Foronu).

Innym ujawnionym w zgłoszeniu patentowym US 2011/0154724 i WO 2010/023277 rodnikiem nitroksylowym jest 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksyl otrzymywany z 2,2,6,6-tetrametylopiperidyny.

Powszechnie stosowanym sposobem otrzymywania 2,2,6,6-tetrametylopiperidyny ujawnionym w opisach patentowych PL 197308, US 4208525 i US 5663351 jest redukcja 4-okso-2,2,6,6-tetrametylopiperidyny hydrazyną lub hydratami hydrazyny w obecności alkoholu, korzystnie glikolu etylenowego w środowisku zasadowym którą prowadzi się sposobem selektywnego uwodornienia grupy karbonylowej według reakcji Wolffa-Kiznera.

Sposób otrzymywania 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu, który ujawniono w opisach patentowych PL 132795, PL 148157, PL 198582 i US 334103, US 5416215, polega na utlenianiu elektrochemicznym lub chemicznym, przy użyciu najczęściej wody utlenionej, 2,2,6,6-tetrametylopiperidyny. Prekursorem do wytwarzania 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu jest dostępna w handlu

4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyna produkowana w procesie selektywnego uwodorniania triacetonaminy sposobem znanym z opisów patentowych DE 2656763, DE 2656764, DE 2656765, US 5068335, US 5391750, następnie utleniana do 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, co ujawniono w opisach patentowych US 5218116, US 5416215, US 5629426 i US 5654434.

Z opisów patentowych PL 132795, PL 148157, PL 198582, US 334103, US 5218116, US 5416215, US 5629426, US 5654434, US 7132540 i zgłoszenia patentowego US 2010/0168434 wiadomo również, że 4-okso-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl (4-oksoTEMPO), 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl (TEMPO), 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl (4-hydroksyTEMPO) są ciałami stałymi łatwo rozpuszczalnymi w wodzie i trudno rozpuszczalnymi w węglowodorach oraz estrach metylowych kwasów tłuszczowych (FAME).

Według zgłoszenia patentowego WO 2010/023277 i US 2011/01547224 zastosowanie w kompozycji zawierającej rodniki nitroksylowe typu 4-oksoTEMPO, TEMPO, 4-hydroksyTEMPO w kombinacji z alkiloalkanoloaminami, poprawia ich rozpuszczalność w węglowodorach i FAME.

Z opisu patentowego US 6344560 wiadomo, że można poprawić rozpuszczalność rodników nitroksylowych takich jak TEMPO, 4-oksoTEMPO, 4-hydroksyTEMPO w aromatycznych rozpuszczalnikach przez dodawanie współrozpuszczalnika wybranego spośród C-nitrowanych związków aromatycznych takich jak 1,3-dinitrobenzen, 1,4-dinitrobenzen, 2,6-dinitro-4-metylofenol, 2,4-dinitro-6-metylofenol, 2,4-dinitrofenol.

Z opisu patentowego US 5574163 oraz zgłoszeń patentowych WO 2013/095912 i US 2014/0323734 znany jest sposób wytwarzania estrowych pochodnych 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu poprzez transestryfikację 4-hydroksyTEMPO estrami metylowymi monokwasów i dikwasów karboksylowych wobec różnych katalizatorów. Proces wytwarzania rodników nitroksylowych z triacetonaminy jako prekursora pochodnych estrowych 4-hydroksyTEMPO jest wieloetapowy, kosztowny i długotrwały oraz przebiega z różną wydajnością.

#### ISTOTA WYNAŁAZKU

Głównym celem wynalazku jest uzyskanie w sposób ekonomiczny kompozycji stabilizatorów poprawiającej stabilność oksydacyjną energooszczędnych olejów napędowych, zwłaszcza zawierających biokomponenty w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), przeznaczonych jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem paliwa wyposażonych w układy wttrysku paliwa typu „High Pressure Common Rail System” (HPCRS), spełniających wymagania norm emisji spalin Euro 5 (V) i Euro 6 (VI).

Dodatkowym celem wynalazku jest poprawienie odporności na utlenianie oleju napędowego zawierającego do 10,0% (V/V) FAME i dodatek podnoszący liczbę cetanową.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wymagane właściwości posiada zgodna z niniejszym wynalazkiem kompozycja stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych, które posiadają w swoim składzie biokomponenty w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME).

Kompozycja stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych, zawierająca składnik I), którym jest co najmniej jeden związek wybrany z grupy antyoksydantów obejmującej:

- a) alkilowane monofenole, w tej liczbie 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol, 2,4-ditert-butylofenol, 2,4,6-tri-tert-butylofenol, 2,6-di-tert-butylo-4-etylofenol;
- b) alkilowane bisfenole, w tej liczbie 2,2'-metyleno-bis(4-metylo-6-cykloheksylo)fenol, 4,4'-metyleno-bis(2,6-di-tert-butylofenol);
- c) alkilowane hydrochinony, w tej liczbie 2-tert-butylohydrochinon;
- d) alkilowane difenyloaminy, w tej liczbie 4,4'-ditert-oktylodifenyloaminę, 4,4'-diheptylodifenyloaminę, 4,4'-dinonylodifenyloaminę, N-fenylo-1-naftyloaminę; składnik II), którym jest co najmniej jeden związek wybrany z grupy inhibitorów wolnych rodników, w tym 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl; składnik IV), to jest rozpuszczalnik, którym jest aromatyczny rozpuszczalnik węglowodorowy, o temperaturze wrzenia w zakresie od 170°C do 220°C w warunkach normalnych, która to kompozycja charakteryzuje się tym, że zawiera:
  - od 0,1% do 73,28%, w stosunku do całkowitej masy kompozycji, wyżej zdefiniowanego składnika I), przy czym jako a) alkilowane monofenole kompozycja zawiera wyżej wymienione związki z tej grupy oraz związki wybrane spośród następujących: 2-tert-butylofenol, 4-tert-butylofenol, 2-tert-butylo-4,6-dimetylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-n-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-

4-izobutylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,6-dicyklopentylo-4-metylofenol, 2,6-oktadecylo-4-metylofenol, 2,4,6-tricykloheksylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenol, 2,6-ditert-oktylofenol, 2,6-dinonylo-4-metylofenol, jako b) alkilowane bisfenole kompozycja zawiera wyżej wymienione związki z tej grupy oraz związki wybrane spośród następujących: 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-metylofenol), 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-etylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4-metylo-6-cykloheksylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2,2'-etylideno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2,2'-etylideno-bis(6-tert-butylo-4-izobutylofenol), 4,4'-metyleno-bis(2,6-ditert-butylofenol), 4,4'-metyleno-bis(6-tert-butylo-2-metylofenol), jako c) alkilowane hydrochinony kompozycja zawiera wyżej wymieniony związek z tej grupy oraz związki wybrane spośród następujących: 2,5-ditert-butylohydrochinon, 2,5-ditert-pentylohydrochinon, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, jako d) alkilowane difenyloaminy kompozycja zawiera wyżej wymienione związki z tej grupy oraz związki wybrane spośród następujących: 4-tert-butylo-4'-tert-oktylo-difenyloaminę, 4,4'-disec-butylo-difenyloaminę, 4,4'-ditert-butylo-difenyloaminę, 4,4'-dipentylo-difenyloaminę, 4,4'-diheksylo-difenyloaminę, N-(4-tert-oktylofonylo)-1-naftyloaminę

i

- od 0,001% do 33,33%, w stosunku do całkowitej masy kompozycji, wyżej zdefiniowanego składnika II), który jest wybrany spośród wyżej wymienionego związku z tej grupy oraz pochodnych estrowych 4-hydroksy-2,2,6,6'-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, które to pochodne estrowe wybrane są z grupy obejmującej benzoesan 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, 2-etyloheksanian, 2,2,6,6,-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, neodekanaan 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, heksadekanaan 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, stearynian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu i/lub 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu,
- opcjonalnie od 0,5% do 50,0%, w stosunku do całkowitej masy kompozycji, składnika III), którym są monoaddukty Mannicha lub bisaddukty Mannicha, przy czym jako monoaddukty Mannicha kompozycja zawiera produkty kondensacji poliizobutylenofenolu o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym od 500 Daltonów do 1500 Daltonów z dimetyloaminopropylaminą i formaldehydem, a jako bisaddukty Mannicha kompozycja zawiera produkt kondensacji 4'dodecylofenolu lub 4-pentadecylofenolu z N-N-bis(3-aminopropyl)metylaminą i formaldehydem,

oraz

- od 5,0% do 95,0%, w stosunku do całkowitej masy kompozycji, składnika IV), to jest wyżej zdefiniowanego rozpuszczalnika.

Niniejszy wynalazek spełnia zapotrzebowanie na kompozycję stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych zawierających do 10,0% (V/V) biokomponentów w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych, zapobiegając utlenianiu oleju napędowego i tworzeniu się wysokocząsteczkowych produktów w postaci nierozpuszczalnych osadów w paliwie w czasie jego magazynowania, transportu i stosowania w silnikach o zapłonie samoczynnym, zwłaszcza wyposażonych w wysokociśnieniowe układy wtrysku paliwa typu HPCRS.

Olej napędowy o zawartości do 10,0% (V/V) FAME z zastosowaną unikalną kompozycją stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych, ujawnioną w niniejszym opisie wynalazku, zawierającą

- co najmniej jeden związek wybrany z grupy antyoksydantów obejmującej alkilowane monofenole, alkilowane bisfenole, alkilowane hydrochinony, alkilowane difenyloaminy, i
- co najmniej jeden związek wybrany z grupy inhibitorów wolnych rodników obejmującej 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl, pochodne estrowe 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu,
- opcjonalnie addukty Mannicha, rozpuszczone w aromatycznym rozpuszczalniku węglowodorowym, wykazuje wysoką odporność na utlenianie w czasie magazynowania, transportu i stosowania.

Zastosowana w energooszczędnym paliwie kompozycja stabilizatorów wykazuje pełną rozpuszczalność i wzajemną kompatybilność objawiającą się brakiem zmętnienia i wypadania lub wymywania wodą zastosowanych składników stabilizujących w czasie przechowywania tak uszlachetnionego paliwa.

Kompozycja stabilizatorów zastosowana w oleju napędowym zawierającym do 10,0% (V/V) FAME zapobiega powstawaniu wysokocząsteczkowych produktów utleniania paliwa, które ulegają flokulacji do nierozpuszczalnych osadów wewnątrz wysokociśnieniowych wtryskiwaczy „Internal Diesel Injector Deposits” (IDID) i zagrażają poprawnemu funkcjonowaniu silników, a zwłaszcza układów wtrysku paliwa typu HCPRS, powodując niepełne spalanie oleju napędowego, spadek mocy silnika, zwiększoną emisję cząstek stałych i zwiększone zużycie paliwa.

Poprzez zastosowanie w olejach napędowych zawierających do 10,0% (V/V) FAME unikalnej kompozycji stabilizatorów odporność tych olejów na utlenianie zwiększyła się, a tym samym rozwiązano również eksploatacyjne problemy samochodów o zapłonie samoczynnym wyposażonych w wysokociśnieniowe układy wtrysku typu HPCRS.

Dodatkową cechą pozytywną wynalazku jest zapobieganie spadkowi mocy silnika, zwiększonemu zużyciu paliwa i emisji szkodliwych składników spalin.

Zaskakującą cechą niniejszego wynalazku jest poprawa odporności na utlenianie oleju napędowego zawierającego do 10,0% (V/V) FAME, uszlachetnionego dodatkiem cetanowym i kompozycją stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych.

Następujące przykłady ilustrują niniejszy wynalazek. Przykłady te nie ograniczają jednak wynalazku i nie powinny być interpretowane jako zawężające jego zakres, ponieważ mają one jedynie charakter ilustracyjny.

## PRZYKŁADY

### Przykład 1

Do mieszalnika o pojemności 2 dm<sup>3</sup> wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie wprowadzono kolejno, 450 g aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego o zakresie wrzenia od 180°C do 212°C w warunkach normalnych, 750 g 4-tert-butylo-4'-tertoktylodifenyloaminy i 300 g benzoesanu 2,2,6,6-tetrametylopierydino-1-oksylu. Zawartość mieszalnika ogrzewano do temperatury 30°C mieszając przez godzinę. Po ochłodzeniu mieszaniny uzyskano dodatek A1.

### Przykład 2

Do mieszalnika jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 840 g aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego o zakresie wrzenia od 180°C do 212°C w warunkach normalnych, 420 g 4-tert-butylo-4'-tertoktylodifenyloaminy i 225 g benzoesanu 2,2,6,6-tetrametylopierydino-1-oksylu. Mieszaninę dodatków ogrzewano do temperatury 30°C mieszając przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu mieszaniny uzyskano dodatek A2.

### Przykład 3

Do mieszalnika wprowadzono kolejno 720 g aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego opisanego jak w przykładzie 1, 600 g 4,4'-ditert-oktylodifenyloaminy i 180 g 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopierydino-1-oksylu i ogrzewając do temperatury 40°C mieszano przez dwie godziny. Po ochłodzeniu mieszaniny uzyskano klarowny dodatek A3.

### Przykład 4

Do mieszalnika wprowadzono kolejno 600 g aromatycznego rozpuszczalnika opisanego jak w przykładzie 1, 600 g 4,4'-dinonylodifenyloaminy i 600 g 2-etylo-heksanianu 2,2,6,6-tetrametylopierydino-1-oksylu. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 30°C mieszając przez okres 1 godziny. Po ochłodzeniu mieszaniny uzyskano dodatek A4.

### Przykład 5

Badania stabilności oksydacyjnej paliwa z dodatkiem kompozycji stabilizatorów przeprowadzono w referencyjnym oleju napędowym CEC RF 06-03, stosowanym jako certyfikowane paliwo do badań legislacyjnych silników spełniających wymagania norm emisji spalin Euro 4, z dodatkiem RME (estrów metylowych kwasów oleju rzepakowego).

Właściwości paliwa referencyjnego CEC RF 06-03 przedstawiono w tabeli 1, a właściwości przykładowych FAME, tj. RME, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 1

Właściwości	Jednostka	Wyniki badań	
		minimum	maksimum
Liczba cetanowa		50,0	54,0
Indeks cetanowy		50,0	-
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m <sup>3</sup>	833,0	837,0
Skład frakcyjny: · do 245°C przedestylowało · do 350°C przedestylowało · temperatura końca destylacji	% (V/V) %(V/V) °C	50,0 95,0 -	- - 370
Temperatura zapłonu	°C	55,0	-
Temperatura blokady zimnego filtra	°C	-	-5
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,3	3,3
Zawartość siarki	mg/kg	-	10,0
Zawartość policyklicznych węglowodorów aromatycznych	%(m/m)	3,0	6,0
Odporność na utlenianie, całkowite osady nierozpuszczalne	g/m <sup>3</sup>	-	25,0
Zawartość estrów metyloowych kwasów tłuszczowych (FAME)	%(V/V)	brak	brak
Smarność, skorygowana średnica śladu	µm	-	400
Liczba kwasowa mocnych kwasów	mg KOH/g	-	0,02
Zawartość wody	mg/kg	-	200

Tabela 2

Właściwość	Jednostka	RME
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych	% (m/m)	97,5
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m <sup>3</sup>	882,0
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4,50
Temperatura zapłonu	°C	130
Zawartość siarki	mg/kg	5,0
Liczba cetanowa	.	52,0
Zawartość popiołu siarczanowego	% (m/m)	0,01
Zawartość wody	mg/kg	300,0
Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg/kg	15,0
Stabilność oksydacyjna w temperaturze 110°C	h	8,5
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,30
Liczba jodowa	g Jodu/100g	116,0
Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	% (m/m)	7,3
Zawartość estrów metylowych kwasów polienowych (zawierających co najmniej cztery wiązania podwójne)	% (m/m)	0,10
Zawartość alkoholu metylowego	% (m/m)	0,01
Zawartość monoacylogliceroli	% (m/m)	0,45
Zawartość diacylogliceroli	% (m/m)	0,1
Zawartość triacylogliceroli	% (m/m)	0,05
Zawartość wolnego glicerolu	% (m/m)	0,01
Zawartość metali grupy I (Na + K)	mg/kg	4,0
Zawartość metali grupy II (Ca +Mg)	mg/kg	1,0
Zawartość fosforu	mg/kg	2,0

**Przykład 6**

Olej napędowy B7 (o zawartości max. 7,0% (V/V) estrów metylowych kwasów oleju rzepakowego – RME), zawierający różne dodatki poddano badaniu oznaczania stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utleniania według normy EN 15751: 2009. Badania wykonano w aparacie o nazwie handlowej Rancimat®. W badaniu tym przez próbkę uszlachetnionego oleju napędowego wielkości 7,5 g ± 0,1 g przepuszcza się strumień oczyszczonego powietrza przy przepływie 10 l/h w temperaturze

110°C. Lotne związki, uwalniane z próbki w procesie utleniania, przechodzą wraz z powietrzem do naczynia zaopatrzonego w elektrodę do pomiaru przewodności właściwej zawierającego wodę demineralizowaną lub destylowaną. Elektroda połączona jest z jednostką pomiarową i rejestrującą. Wskazuje ona koniec okresu indukcji w chwili, gdy przewodność właściwa zaczyna wzrastać powyżej 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Przyspieszony wzrost jest spowodowany dysocjacją lotnych kwasów karboksylowych, które tworzą się w procesie utleniania i zostają zaabsorbowane w wodzie. Wyniki badań z użyciem dodatków z przykładów 1 do 4 przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Paliwo	Dodatki	Dozowanie [mg/kg]	Okres indukcyjny [h]	Procent poprawy
B7	.	.	32,84	.
B7	A1	50	36,52	11
B7	A1	100	40,42	23
B7	A1	150	46,33	41
B7	A2	50	33,41	2
B7	A2	100	37,92	15
B7	A2	150	39,38	20
B7	A3	50	32,91	0,2
B7	A3	100	33,74	2,7
B7	A3	150	33,85	3
B7	A4	50	33,31	1,4
B7	A4	100	36,93	12
B7	A4	150	38,45	17

#### Przykład 7

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań stabilności oksydacyjnej oleju napędowego B7, wzbogaconego w dodatki A1 i A2 w kombinacji z dodatkiem podwyższającym liczbę cetanową. Jako dodatek podwyższający liczbę cetanową oleju napędowego B7 zastosowano azotan 2-etyloheksylu (2-EHN) o nazwie handlowej Nitro cet<sup>®</sup> 50. Badania przeprowadzono według normy EN 15751:2009.

Tabela 4

Paliwo	Dodatki	Dozowanie [mg/kg]	Okres indukcyjny [h]	Procent poprawy
B7	-	-	32,84	-
B7	2-EHN	1000	23,34	· 28,9
		1500	20,05	· 38,9
B7	A1 + 2-EHN	50 + 1000	34,93	49,7
		100 + 1000	36,86	57,9
		150 + 1000	37,01	58,6
		50 + 1500	33,76	68,4
		100 + 1500	33,90	69,1
		150 + 1500	34,56	72,4
B7	A2 + 2-EHN	50 + 1000	33,31	42,7
		100 + 1000	39,02	67,2
		150 + 1000	39,04	67,3
		50 + 1500	33,20	65,6
		100 + 1500	37,20	85,5
		150 + 1500	37,01	84,6

**Przykład 8**

W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań stabilności oksydacyjnej, badanej według normy EN 15751:2009, dla oleju napędowego B10 (o zawartości max. 10,0% (V/V) estrów metylowych kwasów oleju rzepakowego – RME) z udziałem dodatków A1 i A2 w kombinacji z wybranymi antyoksydantami z grupy obejmującej alkilowane fenole, alkilowane bisfenole, alkilowane hydrochinony.

Tabela 5

Paliwo	Dodatki	Dozowanie [mg/kg]	Okres indukcyjny [h]	Procent poprawy
B10	-	-	31,9	-
B10	A1 + 2,6-ditertbutylo-4-metylofenol	100 + 50	69,6	118,2
B10	A1 + 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-metylofenol)	100 + 50	71,7	124,8
B10	A1 + 2-tert-butylhydrochinon	100 + 30	68,8	115,7
B10	A2 + 2,4-ditert-butylfenol	100 + 50	68,7	115,4
B10	A2 + 2,2'-metyleno-bis(4,6-ditertbutylfenol)	100 + 50	69,5	117,9
B10	A2 + 2,5-ditert-butylhydrochinon	100 + 30	67,6	111,9

**Przykład 9**

W tabeli 6 przedstawiono wyniki badań stabilności oksydacyjnej oleju napędowego B10 z udziałem dodatku A2 w kompozycji z 2,6,-ditertbutylo-4-metylofenolem oraz dodatkami C1, C2, C3 i 2-EHN. Badania przeprowadzono według normy EN 15751:2009.

Dodatek C1 jest bisadduktem Mannicha otrzymanym w wyniku kondensacji 4-dodecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)ometyloaminą i formaldehydem. Bisaddukt Mannicha zawierał 60,0% (m/m) substancji aktywnej rozpuszczonej w aromatycznym rozpuszczalniku węglowodorowym (aromatyczny rozpuszczalnik węglowodorowy to produkt handlowy o nazwie SOLVESSO 150).

Dodatek C2 jest bisadduktem Mannicha otrzymanym w wyniku kondensacji 4-pentadodecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)-ometyloaminą i formaldehydem. Dodatek zawierał 60,0% (m/m) substancji aktywnej rozpuszczonej w aromatycznym rozpuszczalniku węglowodorowym (aromatyczny rozpuszczalnik węglowodorowy to produkt handlowy o nazwie SOLVESSO 150).

Dodatek C3 jest monoadduktem Mannicha otrzymanym w wyniku kondensacji poliizobutylofenolu o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym 1050 Daltonów z dimetyloaminopropylometyloaminą i formaldehydem. Dodatek zawierał 50,0% (m/m) substancji aktywnej rozpuszczonej w aromatycznym rozpuszczalniku węglowodorowym (aromatyczny rozpuszczalnik węglowodorowy to produkt handlowy o nazwie SOLVESSO 150).

Tabela 6

Paliwo	Dodatki	Dozowanie [mg/kg]	Okres indukcyjny [h]	Procent poprawy
B10	-	-	31,9	-
B10	2-EHN	1000	23,4	- 26,6
B10	A2 + 2-EHN	1000 + 50	32,9	3,1
B10	A2 + 2,6-ditertbutylo-4-metylofenol + Dodatek C1	50 + 50 + 50	87,2	173,3
B10	A2 + 2,6-ditertbutylo-4-metylofenol + Dodatek C1+2-EHN	50 + 50 + 50 + 1000	83,6	162,1
B10	A2 + 2,6-ditertbutylo-4-metylofenol + Dodatek C2	50 + 50 + 50	86,6	171,5
B10	A2 + 2,6-ditertbutylo-4-metylofenol + Dodatek C3	50 + 50 + 50	85,4	167,7

**STOSOWALNOŚĆ PRZEMYSŁOWA**

W powyższych przykładach wykazano, że kompozycja stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych, zawierających biokomponenty w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych, według niniejszego wynalazku, stwarza możliwości jej przemysłowego stosowania.

**Zastrzeżenie patentowe**

1. Kompozycja stabilizatorów do energooszczędnych olejów napędowych zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych, zawierająca składnik I), którym jest co najmniej jeden związek wybrany z grupy antyoksydantów obejmującej:
  - a) alkirowane monofenole, w tej liczbie 2,6-di-tert-butyl-4-metylofenol, 2,4-ditert-butylfenol, 2,4,6-tri-tert-butylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-etylofenol;
  - b) alkirowane bisfenole, w tej liczbie 2,2'-metyleno-bis(4-metylo-6-cykloheksyl)fenol, 4,4'-metyleno-bis(2,6-di-tert-butylfenol);
  - c) alkirowane hydrochinony, w tej liczbie 2-tert-butylhydrochinon;
  - d) alkirowane difenylaminy, w tej liczbie 4,4'-ditert-oktylodifenylominy, 4,4'-diheptylodifenylominy, 4,4'-dinonylodifenylominy, N-fenyl-1-naftyloaminy; składnik II), którym jest co najmniej jeden związek wybrany z grupy inhibitorów wolnych rodników, w tym 4-hydrokso-

2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksyl; składnik IV), to jest rozpuszczalnik, którym jest aromatyczny rozpuszczalnik węglowodorowy, o temperaturze wrzenia w zakresie od 170°C do 220°C w warunkach normalnych, **znamienna tym**, że zawiera:

- od 0,1% do 73,28%, w stosunku do całkowitej masy kompozycji, wyżej zdefiniowanego składnika I), przy czym jako a) alkilowane monofenole kompozycja zawiera wyżej wymienione związki z tej grupy oraz związki wybrane spośród następujących: 2-tert-butylofenol, 4-tert-butylofenol, 2-tert-butylo-4,6-dimetylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-n-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,6-dicyklopentylo-4-metylofenol, 2,6-oktadecylo-4-metylofenol, 2,4,6-tricykloheksylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenol, 2,6-ditert-oktylofenol, 2,6-dinonylo-4-metylofenol, jako b) alkilowane bisfenole kompozycja zawiera wyżej wymienione związki z tej grupy oraz związki wybrane spośród następujących: 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-metylofenol), 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-etylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4-metylo-6-cykloheksylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2,2'-etylideno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2,2'-etylideno-bis(6-tert-butylo-4-izobutylofenol), 4,4'-metyleno-bis(2,6-ditert-butylofenol), 4,4'-metyleno-bis(6-tert-butylo-2-metylofenol), jako c) alkilowane hydrochinony kompozycja zawiera wyżej wymieniony związek z tej grupy oraz związki wybrane spośród następujących: 2,5-ditert-butylohydrochinon, 2,5-ditert-pentylohydrochinon, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, jako d) alkilowane difenylaminy kompozycja zawiera wyżej wymienione związki z tej grupy oraz związki wybrane spośród następujących: 4-tert-butylo-4'-tert-oktylo-difenylaminę, 4,4'-disec-butylo-difenylaminę, 4,4'-ditert-butylo-difenylaminę, 4,4'-dipentylo-difenylaminę, 4,4'-diheksylo-difenylaminę, N-(4-tert-oktylofonylo)-1-naftyloaminę,  
i
- od 0,001% do 33,33%, w stosunku do całkowitej masy kompozycji, wyżej zdefiniowanego składnika II), który jest wybrany spośród wyżej wymienionego związku z tej grupy oraz pochodnych estrowych 4-hydroksy-2,2,6,6'-tetrametylopiperidyno-1-oksylu, które to pochodne estrowe wybrane są z grupy obejmującej benzoesan 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu, 2-etyloheksanian, 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu, neodekarian 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu, heksadekarian 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu, stearynian 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu i/lub 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu,
- opcjonalnie od 0,5% do 50,0%, w stosunku do całkowitej masy kompozycji, składnika III), którym są monoaddukty Mannicha lub bisaddukty Mannicha, przy czym jako monoaddukty Mannicha kompozycja zawiera produkty kondensacji poliizobutylenofenolu o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym od 500 Daltonów do 1500 Daltonów z dimetylo-aminopropylaminą i formaldehydem, a jako bisaddukty Mannicha kompozycja zawiera produkt kondensacji 4'dodecylofenolu lub 4-pentadecylofenolu z N-N-bis(3-aminopropyl)metylaminą i formaldehydem,  
oraz
- od 5,0% do 95,0%, w stosunku do całkowitej masy kompozycji, składnika IV), to jest wyżej zdefiniowanego rozpuszczalnika.