

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237018**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429845**

(22) Data zgłoszenia: **06.05.2019**

(51) Int.Cl.

**C10L 1/233 (2006.01)**

**C10L 1/183 (2006.01)**

**C10L 1/23 (2006.01)**

**C10L 1/22 (2006.01)**

**C10L 1/223 (2006.01)**

**C10L 1/232 (2006.01)**

**C10L 1/185 (2006.01)**

**C10L 10/04 (2006.01)**

(54)

**Kompozycja biobójczo - stabilizująca do biopaliw**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**16.11.2020 BUP 24/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**08.03.2021 WUP 05/21**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WINICJUSZ STANIK, Kraków, PL  
MICHAŁ JANECZEK, Kraków, PL  
RAFAŁ KONIECZNY, Kraków, PL  
TOMASZ ŁACZEK, Kraków, PL  
KRZYSZTOF SIKORA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka**

**PL 237018 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja biobójczo-stabilizująca do biopaliw, zwłaszcza do estrów metylowych kwasów tłuszczowych jako biokomponentu do oleju napędowego lub jako samoistnego paliwa alternatywnego do oleju napędowego.

Wiadomo, że estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) pochodzenia roślinnego i/lub zwierzęcego jako tak zwane paliwa odnawialne, ze względu na zawartość tlenu (fuel borne oxygen) w swoim składzie chemicznym korzystnie wpływają na przebieg procesu spalania w silnikach o zapłonie samoczynnym i tym samym obniżają emisję toksycznych składników spalin takich jak tlenek węgla, niespalone węglowodory, cząstki stałe (PM<sub>10</sub>) i tlenki azotu (NO<sub>x</sub>).

Europejska dyrektywa w sprawie odnawialnych źródeł energii (Renewable Energy Directive – RED) 2009/28/WE nakazuje wykorzystywanie 10% energii odnawialnej w transporcie do 2020 roku. Paliwa transportowe definiuje się w tej dyrektywie jako benzynę, olej napędowy i biopaliwa dla transportu drogowego i kolejowego. Ten nakaz dotyczący paliw transportowych odnosi się nie tylko do wykorzystania biopaliw takich jak estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) i bioetanolu ale także do odnawialnej energii elektrycznej i wodoru z odnawialnych źródeł.

Równolegle prawodawstwo europejskie w tym europejska dyrektywa w sprawie jakości (Fuel Quality Directive – FGD) 2009/30/WE wymaga 6% zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych (Green House Gas – GHG) w paliwach transportowych do 2020 roku w porównaniu z poziomem odniesienia do roku 2010. Cel ten może być w dużym stopniu osiągnięty poprzez zastosowanie biopaliw płynnych wytwarzanych w sposób zrównoważony, które mają korzystny wpływ na emisję CO<sub>2</sub>. Oba te cele wynikające z dyrektywy RED i FGD muszą być spełnione w krajach Unii Europejskiej.

Z opisów patentowych i zgłoszeń patentowych US 5578090, US 5710030, US 6440057, US 6878837, US 6887283, US 7045100, US 7112229, US 7138536, US 8350071, US 8362288, US 8962873, US 9328054, US 9890349, US 2008/0282606, US 2012/0240452, US 2012/0266527, US 2016/0281029, EP 3404082, WO 2011/100563, PL 217002, RU 2015142685 wiadomo, że estry alkilowe kwasów tłuszczowych olejów roślinnych i tłuszczów odpadowych zwierzęcych (FAME) stosowane jako biopaliwo lub biokomponent, otrzymywane są w wyniku reakcji transestryfikacji triglicerydów zawartych w tych surowcach przy użyciu alkoholi, korzystnie metanolu i katalizatorów homogenicznych lub heterogenicznych kwasowych lub zasadowych.

Wiadomo, że zasadniczy wpływ na własności użytkowe uzyskanego estru kwasów tłuszczowych ma sposób wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), sposób oczyszczania surowego produktu od gliceryny oraz zastosowanego katalizatora reakcji transestryfikacji. Samoistne paliwo alternatywne do oleju napędowego składające się z monoalkilowych estrów kwasów tłuszczowych pochodzących z olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych oznaczone jako B100 powinno spełniać wymagania normy europejskiej EN 14214. Ponadto wiadomo, że warunki magazynowania i dystrybucji tak uzyskanego biopaliwa zwiększają jego podatność na degradację utleniającą i zakażenie mikrobiologiczne ("Impact of Antioxidant and Metals on Biodiesel Stability-A Review", J. Mater. Environ. Sci. 5, 1412–1425, 2014 i "Effects of microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels", Global NEST Journal, vol. 14, No 2, 175–182, 2012).

Zarówno biodiesel (B100) jak i olej napędowy zawierający FAME, oznaczony jako paliwo B-10, B-20, przy czym liczba po literze „B” oznacza zawartość w procentach objętościowych FAME w paliwie, ulega degradacji w czasie magazynowania i dystrybucji w różnym stopniu zależnym od czynników chemicznych i biologicznych.

Utlenianie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) to złożony proces, który rozpoczyna się od powstawania nadtlenków i wodoronadtlenków jako pierwotnych produktów utleniania, które uczestniczą w mechanizmie powstawania wtórnych produktów utleniania w postaci aldehydów, niskocząsteczkowych kwasów karboksylowych i wysokocząsteczkowych oligomerów kwasów tłuszczowych powstałych w wyniku polimeryzacji utleniającej. Produkty powstałe z wtórnego procesu utleniania tworzą żywice, szlamy i inne nierozpuszczalne w paliwie związki blokujące filtry paliwowe.

Grupy metylenowe (-CH<sub>2</sub>-) przylegające do nienasyconych atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym kwasu tłuszczowego są głównym miejscem ataku tlenu rozpuszczonego w FAME. Im więcej występuje wiązań nienasyconych w łańcuchu kwasu tłuszczowego, tym bardziej FAME jest podatne na atak tlenu i niestabilność oksydacyjną.

Wynikiem utleniania są produkty zagrażające poprawnemu funkcjonowaniu silników z zapłonem samoczynnym, a zwłaszcza układów wtrysku paliwa typu HPCR (High Pressure Common Rail).

Z literatury wiadomo, że oksydacyjny okres indukcyjny (OIT) bioestru zależy od procentowej zawartości estrów metylowych nienasyconych kwasów tłuszczowych w FAME. Wiadomo, że najwyższą wartość OIT, wyrażoną w godzinach, posiada ester metylowy oleju palmowego, POME (Palm Oil Methyl Ester), najniższą natomiast ester metylowy oleju sojowego, SOME (Soya Oil Methyl Ester). Istnieje również ścisła zależność pomiędzy oksydacyjnym okresem indukcyjnym (OIT) a niskotemperaturową płynnością FAME. ("Blending Effects of Biodiesel on Oxidation Stability and Low temperature Flow Properties", *Bioresource Technology*, 99, 2008, 1196–1203 i "Influence of Fatty Acid Composition of Raw Materials on Biodiesel Properties", *Bioresource Technology* 100, 2009, 261–268).

Krótki oksydacyjny okres indukcji biopaliwa powoduje szybszy wzrost jego lepkości, liczby kwasowej oraz wzrost liczby nadtlenkowej. Nadtlenki w wyniku interakcji z biocydami powodują ich przyspieszony rozkład chemiczny i zmniejszają ich skuteczność mikrobiologiczną. Z opisu patentowego PL 203138 znany jest sposób zwiększania stabilności oksydacyjnej podczas przechowywania biopaliwa przeznaczonego do zasilania silnika z zapłonem samoczynnym przez zastosowanie 2,6-di-tert-butylu-p-krezolu.

Z opisu patentowego EP 2029704 znana jest mieszanina inhibitorów utleniania do biopaliwa przeznaczonego do silników z zapłonem samoczynnym, będąca mieszaniną aminowych inhibitorów utleniania i fenolowych inhibitorów utleniania z przeszkodą steryczną.

Ponadto wiadomo, że warunki magazynowania i dystrybucji biopaliwa zwiększają jego podatność na zakażenie mikrobiologiczne ("Microorganisms In Diesel and In Biodiesel Fuels", Technical paper – *Acta. Chim. Slov.*, 54, 744–748, 2007) objawia się to wytrącaniem osadów i szlamów, skłonnością biopaliwa do emulgowania, a trwałe emulsje zwiększają podatność bioestrów na hydrolizę i wzrost liczby kwasowej. Skutkiem infekcji mikrobiologicznej jest zmętnienie i pogorszenie filtrowalności paliwa, wzrost zanieczyszczeń w postaci osadów, zmiana koloru i zapachu paliwa, wzrost lepkości.

W wielu wypadkach mikroorganizmy mając kontakt z wodą tworzą biofilm mocno przylegający do powierzchni zbiorników.

Struktura matrycy biofilmu stabilizowana jest dzięki substancjom polimerowym wydzielonym pozakomórkowo (EPS – extracellular polymeric substances). Formowanie się biofilmu to proces wieloetapowy. W pierwszym etapie mikroorganizmy wiążą się wstępnie z powierzchnią zbiorników słabymi wiązaniami, pozostając w stałym kontakcie z wodą. Jest to proces odwracalny (adhezja odwracalna) i jeśli się nie usunie osadzonych mikroorganizmów to w kolejnym etapie zwanym adhezją nieodwracalną umożliwiają gromadzenie się innym drobnoustrojom tworząc cienką warstwę i zręby matrycy poprzez pozakomórkowe wydzielanie substancji polimerowych (EPS), która nadaje określoną trwałą trójwymiarową strukturę matrycy biofilmu ("Microbial Biofilms", Cambridge University Press, 15–46, 2003).

Biofilm wpływa na procesy elektrochemiczne zachodzące na powierzchni metalu obniżając odporność korozyjną warstwy pasywnej. Mikroorganizmy powodujące niszczenie warstwy pasywnej stali to zarówno bakterie tlenowe jak i beztlenowe. Gruba warstwa matrycy biofilmu i koncentracja na powierzchni bakterii tlenowych i beztlenowych powoduje niedobór tlenu i dochodzi do repasywacji powierzchni żelaza. Zachodzące na powierzchni żelaza procesy elektrochemiczne przerywają warstwę pasywną i dochodzi do korozji pittingowej (wżerowej) a nawet szczelinowej, bardzo trudnej do monitorowania i będącej przyczyną uszkodzeń ścian zbiorników grożących wyciekami paliwa (Anaerobic Metabolism of Biodiesel and its Impact on Metal Corrosion – *Energy Fuels*, 24, 294–298, 2010).

Dodatki o działaniu biobójczym odgrywają zasadniczą rolę w zapobieganiu i usuwaniu problemów związanych z obecnością mikroorganizmów w paliwach i są przedmiotem wielu opisów patentowych.

Z opisów patentowych US 2873279, US 3877890, US 4718919, US 5314510 i EP 0350165 znane są organiczne związki boru zapobiegające rozwojowi mikroorganizmów w paliwach węglowodorowych.

Z opisów patentowych US 4585462, US 4609379 i EP 0185083 znana jest heksahydro-1,3,5-tris(hydroksyetylo-s-triazyna) jako dodatek biobójczy do paliw węglowodorowych.

Innymi skutecznymi związkami biobójczymi, które ujawniono w opisach patentowych US 3761488, US 4105431, US 4252694, US 4265899 i US 4279762 są izotiazoliny, a w szczególności mieszanina 75% (m/m) 5-chloro-2-metyloizotiazolin-3-onu i 25% (m/m) 2-metylo-4-izotiazolin-3-onu jako skuteczna kompozycja przeciwko bakteriom, grzybom i glonom.

Również z opisu patentowego PL 201210 znany jest dodatek o działaniu biobójczym do paliw, w którym czynnikiem biobójczym jest 5-chloro-2-metylo-4-izotiazolon-3 i/lub 2-metylo-4-izotiazolon-3 i/lub 2-oktylo-4-izotiazolon-3 i/lub 1,2-benzo-izotiazolon-3.

Z opisu patentowego US 5132306 znana jest kompozycja biobójcza wykazująca synergizm działania, stanowiąca kombinację mieszaniny 5-chloro-2-metylo-4-izotiazolonu i 2-metylo-4-izotiazolonu z heksahydro-1,3,5-tris(hydroksyetylo-s-triazyną), w której stosunek mieszaniny izotiazolonów do triazyny mieści się w zakresie od około 4:1 do 1:1600.

Z opisu patentowego PL 207780 znany jest dodatek o działaniu biobójczo-stabilizującym zwłaszcza do paliw zawierających biokomponenty. Jako substancję biobójczą dodatek według opisu patentowego PL 207780 zawiera metyleno-bis(tiocyjanian) i/lub izotiazolony-3, takie jak 2-metyloizotiazolon-3 i/lub 2-etyloizotiazolon-3 i/lub 2-propyloizotiazolon-3 i/lub 2-izopropyloizotiazolon-3 i/lub 2-butyloizotiazolon-3 i/lub 2-izobutyloizotiazolon-3 i/lub 2-tertbutyloizotiazolon-3 i/lub 2-heksyloizotiazolon-3 i/lub 2-oktyloizotiazolon-3 i/lub 2-tertoctyloizotiazolon-3 i/lub decyloizotiazolon-3 i/lub 2-tridecyloizotiazolon-3 i/lub 2-oktadecyloizotiazolon-3 i/lub 2-cyklopentyloizotiazolon-3 i/lub 2-fenyloizotiazolon-3 i/lub fenoksyetyloizotiazolon-3 i/lub 2-benzyloizotiazolon-3 i/lub 2-(tiocyjanometylo)-benzotiazol i inhibitory utleniania typu tertbutylowanego fenolu i/lub metylofenolu i/lub dimetylofenolu i/lub izobutylofenolu i/lub metyleno-bis fenolu i/lub nonylofenolu i/lub oktylofenolu i/lub metoksyfenolu i/lub hydrochinonu.

W opisie patentowym PL 217137 ujawniono kompozycję dodatków do bioestrów, zwłaszcza estrów metylowych kwasów tłuszczowych zawierające substancje o działaniu biobójczym w ilości od 0,05% (m/m) do 25,0% (m/m), korzystnie od 0,1% (m/m) do 20,0% (m/m) przy czym substancją o działaniu biobójczym jest 2-tiocyjanato-metylosulfenilo-1,3-benzotiazol, metyleno-bis(tiocyjanian), 2-n-oktyloizotiazolon-3, 1,2-benzoizotiazolon-3, 2-N-butylo-1,2-benzoizotiazolon-3 lub ich mieszanina, inhibitor utleniania w ilości od 0,5% m/m do 50,0% m/m, przy czym inhibitorem utleniania są alkilowane monofenole, i/lub alkilowane bis fenole i/lub alkilowane hydrochinony i 2,2,6,6-tetrametylo-piperdyn-4-ol, inhibitor korozji w ilości od 0,5% m/m do 10,0% m/m, rozpuszczalnik węglowodorowy w ilości od 10,0% m/m do 80% m/m i współrozpuszczalnik w ilości od 2,0% m/m do 50,0% m/m oraz ewentualnie: deaktywator metali w ilości od 0,02% m/m do 5,0% m/m i modyfikatory płynności niskotemperaturowej bioestru w ilości od 2,0% m/m do 80,0% m/m.

Z opisu patentowego PL 218043 znany jest wielofunkcyjny pakiet dodatków biobójczo-stabilizujących, zwłaszcza do biopaliw, zawierający związki biobójcze takie jak metyleno-bis(tiocyjanian) lub 2-tiocyjanato-metylosulfenilo-1,3-benzotiazol lub ich mieszaniny lub 2-alkiloizotiazolony-3, takie jak 2-n-oktyloizotiazolon-3 lub 2-n-decyloizotiazolon-3 lub 2-n-undecylo-izotiazolon-3 lub 2-(2,5,5-trimetylo)heksyloizotiazolon-3 lub 2-(3,5,5-trimetylo)heksyloizotiazolon-3 lub 2-(2-metylo)oktyloizotiazolon-3 lub 2-(5,7-dimetylo)oktyloizotiazolon-3 lub 2-(8-metylo)nonyloizotiazolon-3 lub 2-(3,5,7-trimetylo)heptyloizotiazolon-3 lub 2-(2,8-dimetylo)nonyloizotiazolon-3, inhibitor utleniania oraz ewentualnie inhibitor korozji.

Biobójcze dodatki do paliw węglowodorowych typu organicznych związków boru, heksahydro-1,3,5-tris(2-hydroksyetylo)-s-triazyny, izotiazolonów wykazują dobre własności biobójcze i biostatyczne, zapobiegające skażeniu mikrobiologicznemu tych paliw, zapobiegają rozwojowi biofilmu organicznego i korozji mikrobiologicznej, lecz ich zastosowanie w olejach napędowych zawierających powyżej 5% (V/V) FAME w stężeniach zalecanych dla paliw węglowodorowych jest nieskuteczne.

Z opisu patentowego PL 221811 znany jest dodatek o ulepszonym działaniu biobójczo-stabilizującym do paliw węglowodorowych zawierających biokomponenty, a także biopaliwo (B100) jako paliwo samoistne do zasilania silników z zapłonem samoczynnym, którego substancję biobójczą stanowią związki o działaniu biobójczym takie jak metyleno-bis(tiocyjanian), 2-(tiocyjanometylo)-benzotiazol, N-butylo-1,2-benzoizotiazolon-3,3,3'-metylenobis(5-metylo-1,3-oksazolidyna), 2-oktylo-4-izotiazolon-3,7-etylo-bicyklooksazolidyna, skutecznie chroniące biopaliwo przed biodegradacją mikrobiologiczną oraz wybrane inhibitory utleniania zapobiegające utlenianiu paliwa w warunkach magazynowania i transportu.

Z opisu patentowego US 8864853 znana jest mieszanina dodatków do oleju napędowego B-5 zawierająca 92% (m/m) N,N-metylenobis(5-metyloksazolidyny) jako środka biobójczego, 4% (m/m) 2,6-ditertbutylofenolu jako inhibitora utleniania i 4% (m/m) N,N-bis(2-etyloheksylo)-(1,2,4-triazol-1-ylometylo)aminy jako inhibitora korozji.

Z opisu patentowego US 9212331 znana jest mieszanina dodatków do oleju napędowego B-5 zawierająca 20% (m/m) 3,3'-metylenobis(5-metyloksazolidyny) jako substancję biobójczą, 0,9% (m/m) 2,6-ditertbutylofenolu jako inhibitor utleniania, 0,9% (m/m) N,N-bis(2-etyloheksylo)-(1,2,4-triazol-1-ylometylo)aminy jako inhibitor korozji i nie więcej niż 70% (m/m) nośnika wybranego spośród związków zawierających alkilobenzeny i alkilotolueny.

Z opisu patentowego EP 2453741 znany jest dodatek do oleju napędowego zawierający:

a) co najmniej jeden N-formal, wybrany spośród: 3,3'-metylenobis(5-metyloksazolidyny), 2,2',2''-(heksahydro-1,3,5-triazyno-1,3,5-triylotrietanolu,  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -trimetylo-1,3,5-triazyno-(2H,4H,6H)trietanolu, tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis-(hydroksymetylo)imidazo[4,5-d]imidazolo-2,5(1H,3H)-dionu, dimetylomocznika, (metylenobis(5-metyloksazolidyny) + mocznika) lub (metylenobis(5-metyloksazolidyny) + mocznika + glikolu etylenowego),

b) co najmniej jeden przeciwutleniacz wybrany spośród fenoli z zawadą przestrzenną, wybranych spośród: 3-tert-butylo-4-hydroksyanizolu (BHA), 2,6-di-tert-butylo-p-krezolu (BHT) lub 2,6-di-tert-butylofenolu,

i

c) co najmniej jeden inhibitor korozji wybrany spośród: pochodnych benzotriazolu, pochodnych tolilotriazolu lub N,N-bis(2-etyloheksylo)((1,2,4-triazol-1-ylometylo)aminy, przy czym stosunek wagowy składnika b) do składnika c) wynosi od 20:1 do 1:20, do biobójczego i hamującego korozję domieszkowania paliw zawierających pewne udziały estrów metylowych kwasów tłuszczowych, gdzie korzystnie hamuje się korozję miedzi.

Istnieje ciągłe zapotrzebowanie na kompozycje biobójczo-stabilizujące zalecane zwłaszcza do B100 i oleju napędowego B10, B20 zawierające kombinację aktywnych związków biobójczych (biocydów) kompatybilnych z inhibitorami utleniania, zapobiegających skażeniu mikrobiologicznemu paliwa oraz tworzeniu biofilmu będącego przyczyną mikrobiologicznie indukowanej korozji (microbiologically influenced/induced corrosion – MIC) na stalowych powierzchniach zbiorników i rurociągów w czasie ich magazynowania.

Głównym celem wynalazku jest uzyskanie kompozycji biobójczo-stabilizującej do biopaliw (B100) jako paliwa samoistnego i oleju napędowego zawierającego wyższe zawartości biokomponentów (B-10, B-20) przeznaczonego do silników z zapłonem samoczynnym, zapobiegającej procesom pierwotnego i wtórnego utleniania oraz polimeryzacji oksydacyjnej prekursorów utleniania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz infekcji mikrobiologicznej powodującej pogorszenie filtrowalności paliwa, wzrost lepkości i zanieczyszczeń w postaci osadów zagrażających poprawnemu funkcjonowaniu silników z zapłonem samoczynnym, a zwłaszcza układom wtrysku paliwa typu HPCR (High Pressure Common Rail) i inhibitującej formowanie się matrycy biofilmu będącego przyczyną mikrobiologicznie indukowanej korozji, która to kompozycja byłaby rozwiązaniem ulepszonym w stosunku do rozwiązań znanych z opisów patentowych US 287379, US 3761488, US 3877890, US 4105431, US 4252694, US 4265899, US 427962, US 4585462, US 4609379, US 4718919, US 5132306, US 5314510, US 8864853, US 9212331 i EP 0185083, EP 0350165, EP 2029704, EP 2453741.

Dodatковым celem wynalazku jest uzyskanie takiej kompozycji biobójczo-stabilizującej, która może nie tylko ograniczać rozwój szkodliwych bakterii, grzybów i glonów, lecz również inhibitować rozwój biofilmu poprzez dyspergowanie osadzonych mikroorganizmów w procesie adhezji nieodwracalnej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można otrzymać taką kompozycję biobójczo-stabilizującą do biopaliw, cechującą się ulepszonymi własnościami biobójczo-stabilizującymi i inhibitującą powstanie matrycy biofilmu oraz zapobiegającą mikrobiologicznie indukowanej korozji, zawierającą surfaktant o właściwościach przeciwdziałających adhezji nieodwracalnej drobnoustrojów, ich solubilizacji i dyspergowaniu w fazie paliwowej oraz związek biobójczy, zawierający w szczególności grupy oksazyliidynowe i inhibitor utleniania, rozpuszczalnik węglowodorowy i współrozpuszczalnik.

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja biobójczo-stabilizująca do biopaliw, zwłaszcza do estrów metylowych kwasów tłuszczowych, zawierająca surfaktant, związek wybrany spośród biocydów, w tym zawierających grupy oksazolidynowe, rozpuszczalnik węglowodorowy, współrozpuszczalnik i inhibitor utleniania wybrany z grupy obejmującej alkilowane monofenole, alkilowane bis-fenole, alkilowane hydrochinony, która charakteryzuje się tym, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji:

– od 5,0 (m/m) do 10,0% (m/m) surfaktanta, będącego adduktem 4-nonylofenolu z N,N-bis(3-aminopropylo)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym 2:1:2 lub adduktem 4-dodecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropylo)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym 2:1:2 lub mieszaniną tych adduktów w proporcji masowej od 4:1 do 1:4;

– od 5,0 (m/m) do 10,0% (m/m) biocydu wybranego z grupy obejmującej 4,4-dimetylo-1,3-oksazolidynę, 3,3'-metyleno-bis(5-metylo-1,3-oksazolidynę), 7-etylo-bicyklooksazolidynę, tetrahydro-1,3-oksazynę, 3,3'-metyleno-bis(tetrahydro-2H-1,3-oksazynę), N,N'-metyleno-bis-morfolinę;

– od 20,0% (m/m) do 30,0% (m/m) rozpuszczalnika węglowodorowego, którym jest aromatyczna frakcja naftowa o zakresie wrzenia od 150°C do 300°C w warunkach normalnych, o ilości atomów węgla w cząsteczkach co najmniej 9, z grupami alkilowymi prostolącuchowymi i/lub rozgałęzionymi;

– od 3,0% (m/m) do 20,0% (m/m) współrozpuszczalnika, którym jest mieszanina butanolu alkoksylowanego tlenkiem etylenu z azotanem 2-etyloheksylu zmieszanych w stosunku masowym w zakresie od 1:10 do 100:1;

– od 5,0% (m/m) do 30,0% (m/m) inhibitora utleniania wybranego z grupy obejmującej 2-tert-butylofenol, 4-tertbutylofenol, 2,6-ditert-butylofenol, 2,4-ditert-butylofenol, 2-tert-butylo-4,6-dimetylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-etylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,4,6-tritert-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-metylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2-tert-butylohydrochinon, 2,5-ditert-butylohydrochinon, 2,6-ditert-butylohydrochinon.

Korzystnie kompozycja biobójczo-stabilizująca według wynalazku jako rozpuszczalnik węglowodorowy zawiera aromatyczną frakcję naftową o zakresie wrzenia od 180°C do 220°C.

Wynalazek niniejszy pozwolił na uzyskanie kompozycji biobójczo-stabilizującej do biopaliw (B100) jako paliwa samoistnego i oleju napędowego zawierającego wyższe zawartości biokomponentów (B-10, B-20) przeznaczonego do silników z zapłonem samoczynnym, której substancję biobójczą stanowią związki o działaniu biobójczym takie jak 4,4-dimetylo-1,3-oksazolidyna, 3,3'-metyleno-bis(5-metylo-1,3-oksazolidyna), 7-etylo-bicyklooksazolidyna, tetrahydro-1,3-oksazyna, 3,3'-metyleno-bis(tetrahydro-2H-1,3-oksazyna), N,N'-metyleno-bis-morfolina, oraz wybrane inhibitory utleniania skutecznie chroniące paliwo przed biodegradacją mikrobiologiczną i utlenianiem w warunkach magazynowania i transportu.

Dodatkowym korzystnym skutkiem wynalazku jest uzyskanie takiej kompozycji biobójczo-stabilizującej, która może nie tylko ograniczać rozwój szkodliwych bakterii, grzybów i glonów, lecz również przez zastosowanie kompatybilnego ze związkami biobójczymi i inhibitorami utleniania surfaktantu typu adduktu 4-nonylofenolu lub 4-dodecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym 2:1:2, lub mieszaniny tych adduktów w proporcji masowej od 4:1 do 1:4, inhibować rozwój biofilmu poprzez dyspergowanie osadzonych mikroorganizmów w procesie adhezji nieodwracalnej.

Zdolność kompozycji według wynalazku do rozpraszania (dyspergowania) biofilmu i wykazywana jednocześnie aktywność biobójcza jest pozytywną cechą rozwiązania obniżającą koszty utrzymywania w czystości zbiorników i umożliwia zapobieganie pojawienia się mikrobiologicznie indukowanej korozji.

Kompozycja biobójczo-stabilizująca do biopaliw według wynalazku daje tę korzyść, że pozwala wyeliminować stosowane dotychczas w praktyce inhibitory korozji obciążone niską skutecznością przeciwdziałania powstawaniu trudno usuwalnego biofilmu i rozwojowi korozji pittingowej.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania od 1 do 21 ilustrujących skład kompozycji biobójczo-stabilizującej zwłaszcza do estrów metylowych kwasów tłuszczowych, przeznaczonych do stosowania jako samoistne paliwo (B100) do silników z zapłonem samoczynnym lub biokomponent do oleju napędowego B10 spełniającego wymagania jakościowe normy PN-EN 16734 lub B20 spełniającego wymagania jakościowe normy EN 16705 oraz ocenę wybranych właściwości użytkowych tej kompozycji w próbach testowych.

Przykładów tych nie można traktować jako ograniczających wynalazek ponieważ mają one jedynie charakter ilustrujący.

#### Przykład 1

Do mieszalnika o pojemności 2 dm<sup>3</sup> wyposażonego w mieszadło i ogrzewanie wprowadzono kolejno 300,0 g 50,0%-go (m/m) roztworu surfaktanta będącego adduktem (I) 4-nonylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym 2:1:2, który to roztwór sporządzono w rozpuszczalniku będącym wysokoaromatyczną frakcją naftową o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C, 150,0 g 4,4-dimetylo-1,3-oksazolidyny (DMO) oraz 150,0 g butoksygliholu i azotanu 2-etyloheksylu zmieszanych w stosunku 1:10 jako współrozpuszczalnika. Mieszając zawartość mieszalnika w temperaturze 25°C przez 1 godzinę uzyskano klarowny roztwór.

#### Przykład 2

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 300,0 g 50,0%-go (m/m) roztworu surfaktanta będącego adduktem (II) 4-dodecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym 2:1:2, który to roztwór sporządzono w roz-

puszczalniku będącym wysokoaromatyczną frakcją naftową o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C, 150,0 g 3,3'-metyleno-bis(5-metylo-1,3-oksazolidyny) oraz 150,0 g butoksydiglikolu i azotanu 2-etyloheksylu zmieszanych w stosunku 100:1 jako współrozpuszczalnika. Mieszając zawartość mieszalnika w temperaturze 25°C przez 1 godzinę uzyskano klarowny roztwór.

#### Przykład 3

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 300,0 g adduktu (III) będącego mieszaniną w proporcji masowej 1:1 adduktów (I) i (II) jako 50%-wych (m/m) roztworów sporządzonych w rozpuszczalniku będącym wysokoaromatyczną frakcją naftową o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C, 150,0 g tetrahydro-1,3-oksazyny (THO) i 150,0 g butoksydiglikolu i azotanu 2-etyloheksylu zmieszanych w stosunku 1:10 jako współrozpuszczalnika. Mieszając zawartość mieszalnika w temperaturze 25°C przez 1 godzinę uzyskano klarowny roztwór.

#### Przykład 4

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 300,0 g 50,0%-go (m/m) roztworu adduktu (I) w rozpuszczalniku będącym wysokoaromatyczną frakcją naftową o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C 150,0 g 7-etylo-bicyklooksazolidyny (EBCO) oraz 150,0 g butoksydiglikolu i azotanu 2-etyloheksylu zmieszanych w stosunku 1:1 jako współrozpuszczalnika. Mieszając w analogicznych warunkach termodynamiczno-kinetycznych jak w przykładzie 1 uzyskano klarowny roztwór.

#### Przykład 5

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 300,0 g 50,0%-go roztworu adduktu (II) w rozpuszczalniku będącym wysokoaromatyczną frakcją naftową o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C 150,0 g 3,3'-metyleno-bis(tetrahydro-2H-1,3-oksazyny) (MBTO) oraz 150,0 g butoksydiglikolu i azotanu 2-etyloheksylu zmieszanych w stosunku 1:10 jako współrozpuszczalnika. Mieszając w analogicznych warunkach termodynamiczno-kinetycznych jak w przykładach 1–4 uzyskano klarowny roztwór.

#### Przykład 6

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 300,0 g 50,0%-go (m/m) roztworu w rozpuszczalniku będącym wysokoaromatyczną frakcją naftową o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C, adduktu (III) będącego mieszaniną w proporcji masowej 3:2 adduktów (I) i (II) 150,0 g N,N'-metyleno-bis-morfoliny (MBM) oraz 150,0 g butoksydiglikolu i azotanu 2-etyloheksylu zmieszanych w stosunku 1:1 jako współrozpuszczalnika. Mieszano w analogicznych warunkach termodynamiczno-kinetycznych jak w przykładach 1–5 uzyskując klarowny roztwór.

#### Przykład 7

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno produkt otrzymany w przykładzie 1 w ilości 300,0 g, 200,0 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 220°C i 100,0 g 2,6-ditert-butylo-4-metylofenolu. Składniki mieszano w temperaturze 38° do 40°C przez 1 godzinę uzyskując klarowny roztwór kompozycji biobójczo-stabilizującej (A).

#### Przykład 8

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno produkt otrzymany w przykładzie 2 w ilości 400,0 g, 150,0 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C i 150,0 g 2,6-ditert-butylofenolu. Składniki mieszano w temperaturze 38° do 40°C przez 1 godzinę uzyskując klarowny roztwór kompozycji biobójczo-stabilizującej (B).

#### Przykład 9

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno produkt otrzymany w przykładzie 3 w ilości 400,0 g, 100,0 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C i 150,0 g 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenolu. Składniki mieszano w temperaturze 38° do 40°C przez 1 godzinę uzyskując klarowny roztwór kompozycji biobójczo-stabilizującej (C).

#### Przykład 10

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno produkt otrzymany w przykładzie 4 w ilości 450,0 g, 100,0 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o zakresie wrzenia w warunkach normalnych 180°C do 200°C i 150,0 g 2,2'-metyleno-bis(4,6-ditert-butylofenolu). Składniki mieszano w temperaturze 38° do 40°C przez 1 godzinę uzyskując klarowny roztwór kompozycji biobójczo-stabilizującej (D).

Przykład 11

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno produkt otrzymany w przykładzie 5 w ilości 500,0 g, i 200,0 g 2-tert-butylohydrochinonu. Składniki mieszano w temperaturze 38° do 40°C przez 1 godzinę uzyskując klarowny roztwór kompozycji biobójczo-stabilizującej (E).

Przykład 12

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno produkt otrzymany w przykładzie 6 w ilości 500,0 g, i 200,0 g 2,6-ditert-butylohydrochinonu. Składniki mieszano w temperaturze 38° do 40°C przez 1 godzinę uzyskując klarowny roztwór kompozycji biobójczo-stabilizującej (F).

Przykład 13

Produkty z przykładów 7, 8, 9, 10, 11, 12 poddano badaniom stabilności i kompatybilności w temperaturze 0°C i 40°C. Badanie określa trwałość kompozycji biobójczo-stabilizującej (BS) w czasie długotrwałego magazynowania (3 tygodnie, 7 tygodni i 21 tygodni). Produkty po określonym czasie magazynowania poddaje się ocenie na zmętnienie w skali od 1 do 8 (ocena 1 oznacza próbkę klarowną) i na zawartość osadów w skali od A do H (ocena A oznacza brak osadów). Badane próbki umieszcza się w probówce i ocenę wizualną prowadzi się w świetle żarówki o mocy 150 wat. Wyniki badań kompatybilności i trwałości kompozycji biobójczo-stabilizującej A, B, C, D, E i F przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Lp.	Badany dodatek	Temperatura przechowywania	3 tygodnie	7 tygodni	21 tygodni
1.	Kompozycja (BS) A	0°C	1A	1A	1A
		40°C	1A	1A	1A
2.	Kompozycja (BS) B	0°C	1A	1A	1A
		40°C	1A	1A	1A
3.	Kompozycja (BS) C	0°C	1A	1A	1A
		40°C	1A	1A	1A
4.	Kompozycja (BS) D	0°C	1A	1A	1A
		40°C	1A	1A	1A
5.	Kompozycja (BS) E	0°C	1A	1A	1A
		40°C	1A	1A	1A
6.	Kompozycja (BS) F	0°C	1A	1A	1A
		40°C	1A	1A	1A

Przykład 14

Kompozycje (BS) A, B, C, D, E i F wprowadzono w ilości 1000 mg/kg do estrów metylowych kwasów oleju rzepakowego (B100) jako samoistnego paliwa o właściwościach przedstawionych w tablicy 2.

Tablica 2

Lp.	Właściwości	Jednostka	(B100)
1.	Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	%(m/m)	98,8
2.	Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m <sup>3</sup>	883
3.	Lepkość w temperaturze 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4,50
4.	Temperatura zapłonu	°C	176,5
5.	Zawartość siarki	mg/kg	3,0
6.	Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)	%(m/m)	0,10
7.	Liczba cetanowa		51,0
8.	Zawartość popiołu siarczanowego	%(m/m)	0,005
9.	Zawartość wody	mg/kg	250,0
10.	Całkowita zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	8,6
11.	Badanie działania korodującego na miedzi (3h w temperaturze 50°C)	stopień korozji	1
12.	Stabilność oksydacyjna	h	8,0
13.	Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,26
14.	Liczba jodowa	g jodu/100 g	109
15.	Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	%(m/m)	9,4
16.	Zawartość estrów metylowych kwasów polienowych (zawierających nie mniej niż cztery wiązania podwójne)	%(m/m)	0,6
17.	Zawartość alkoholu metylowego		0,03
18.	Zawartość monogliceroli	%(m/m)	0,54
19.	Zawartość diacylogliceroli	%(m/m)	< 0,10
20.	Zawartość triacylogliceroli	%(m/m)	< 0,10
21.	Zawartość wolnego glicerolu	%(m/m)	0,007
22.	Zawartość metali grupy I (Na + K) <sup>k</sup>	mg/kg	< 2,0
23.	Zawartość metali grupy II (Ca +Mg) <sup>l</sup>	mg/kg	< 2,0
24.	Zawartość fosforu	mg/kg	< 4,0

**Przykład 15**

Kompozycje (BS) A, B, C, D, E i F wprowadzono w ilości 500 mg/kg do oleju napędowego B10 oraz w ilości 700 mg/kg do oleju napędowego B20 o właściwościach przedstawionych w tabelicy 3.

Tabela 3

Lp.	Właściwość	Jednostka	B10	B20
1.	Liczba cetanowa		52,3	51,0
2.	Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	830,4	860,0
3.	Temperatura zapłonu	°C	60,5	65,0
4.	Zawartość wody	mg/kg	60	260
5.	Zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	20,5	24,0
6.	Stabilność oksydacyjna	h	9,0	7,8
7.	Lepkość kinematyczna w 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,730	4,620
8.	Skład frakcyjny			
	do 250°C destyluje	% (v/v)	36,8	< 65,0
	do 350°C destyluje	% (v/v)	93,0	85,0
	95%(V/V) destyluje do temp.	°C	355,9	360,0
9.	Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)	% (v/v)	9,9	20,0

**Przykład 16**

Paliwo (B100) uszlachetnione 1000 mg/kg kompozycjami (BS) A, B, C, D, E i F poddano badaniu stabilności oksydacyjnej według normy PN-EN 14112.

Badanie to polega na przepuszczeniu przez badaną próbkę strumienia powietrza w temperaturze 110°C. Lotne związki uwalniane w procesie utleniania są absorbowane w wodzie demineralizowanej. Rejestrowana jest zmiana przewodności właściwej. Gwałtowny wzrost tego parametru wyrażony w jednostkach czasu wskazuje koniec okresu indukcyjnego badanej próbki, który świadczy o odporności paliwa na utlenianie.

Wyniki przedstawiono w tabelicy 4.

Tabela 4

Lp.	Badane paliwo	Wynik badania stabilności oksydacyjnej [h]
1.	B100 z tabelicy 2	8,0
2.	B100 uszlachetnione Kompozycją (BS) A	12,5
3.	B100 uszlachetnione Kompozycją (BS) B	12,8

4.	B100 uszlachetnione Kompozycją (BS) C	13,0
5.	B100 uszlachetnione Kompozycją (BS) D	12,9
6.	B100 uszlachetnione Kompozycją (BS) E	13,1
7.	B100 uszlachetnione Kompozycją (BS) F	13,2

#### Przykład 17

B10 o właściwościach przedstawionych w tabelicy 3 uszlachetniono kompozycjami (BS) A, B, C, D, E i F w ilości 500 mg/kg, a B20 o właściwościach przedstawionych w tabelicy 3 uszlachetniono kompozycjami (BS) A, B, C, D, E i F w ilości 700 mg/kg. Uszlachetnione paliwa B10 i B20 poddano badaniom na oznaczenie stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utleniania według normy PN-EN 15751 w temperaturze 110°C przy przepływie powietrza przez badaną próbkę z szybkością 10 l/h.

Metoda ta polega na tym, że lotne związki uwalniane z próbki w procesie utleniania przechodzą wraz z powietrzem do naczynia, zawierającego wodę demineralizowaną lub destylowaną oraz zaopatrzonego w elektrodę do pomiaru przewodności właściwej. Elektroda połączona jest z jednostką pomiarową i rejestrującą. Wskazuje ona koniec okresu indukcji w chwili, gdy przewodność właściwa zaczyna gwałtownie wzrastać. Przyspieszony wzrost jest spowodowany dysocjacją lotnych kwasów karboksylowych, które tworzą się w procesie utleniania i zostają zaabsorbowane w wodzie. Czas indukcji nie powinien być niższy niż 20 godzin.

Wyniki badań stabilności oksydacyjnej według metody PN-EN 15751 przedstawiono w tabelicy 5.

Tablica 5

Lp.	Badane paliwo	Okres indukcji [h]
1.	B10 według tabelicy 3	9,0
2.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) A	24,0
3.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) B	25,0
4.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) C	25,0
5.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) D	24,0
6.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) E	26,0
7.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) F	26,2

8.	B20 według tablicy 3	7,2
9.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) A	24,0
10.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) B	24,2
11.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) C	24,4
12.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) D	24,5
13.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) E	25,0
14.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) F	25,1

#### Przykład 18

Paliwa B10 i B20 uszlachetnione kompozycjami (BS) A, B, C, D, E i F odpowiednio w ilości 500 mg/kg i 700 mg/kg poddano również badaniu na oznaczenia odporności na utlenianie według PN ISO 12205. W tym badaniu próbka badanego paliwa jest poddawana starzeniu w temperaturze 95°C przez 16 h, przy przepływie przez próbkę tlenu. Po starzeniu próbka jest schładzana do temperatury pokojowej a następnie sączona w celu oznaczenia zawartości osadów nierozpuszczalnych filtrowanych. Osady nierozpuszczalne przylegające są usuwane z próbki do utleniania i innych części szklanych rozpuszczalnikiem trójskładnikowym. Trójskładnikowy rozpuszczalnik jest odparowywany w celu uzyskania osadów nierozpuszczalnych przylegających. Suma osadów nierozpuszczalnych przylegających i osadów nierozpuszczalnych filtrowalnych jest podawana jako całkowite osady nierozpuszczalne. Całkowita ilość osadów nierozpuszczalnych po badaniu nie powinna być wyższa niż 25 g/m<sup>3</sup>.

Wyniki badań odporności na utlenianie według metody PN ISO 12205 przedstawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Łp.	Badane paliwo	Osady nierozpuszczalne (g/m <sup>3</sup> )		
		filtrowalne	przylegające	całkowite
1.	B10 według tablicy 3	24	11	35
2.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) A	6	0	6
3.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) B	6	0	6
4.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) C	6	0	6
5.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) D	5	0	5

6.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) E	6	0	6
7.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) F	5	0	5
8.	B20 według tablicy 3	26	13	39
9.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) A	6	0	6
10.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) B	5	0	5
11.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) C	6	0	6
12.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) D	5	0	5
13.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) E	6	0	6
14.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) F	6	0	6

#### Przykład 19

B100 uszlachetnione kompozycją (BS) A i D w ilości 1000 mg/kg, B10 uszlachetnione kompozycją (BS) B i E w ilości 500 mg/kg oraz B20 uszlachetnione kompozycją (BS) C i F w ilości 700 mg/kg poddano badaniu na interakcje zastosowanych biocydów z inhibitorami utleniania w teście prewencyjnym według metody ASTM E 1259 "Evaluation of Antimicrobials in Liquid Fuels Boiling Below 390°C" oznaczając metodą IP 385 ["Determination of the Viable Microbial Content of Fuel and Fuel Components Boiling Below 390°C – Filtration Culture Method"] zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej i wodnej po ośmiu tygodniach przechowywania paliwa.

Zastosowana metodyka badania według ASTM E1259 odzwierciedla 4-krotne przetankowanie paliwa skażonego szczepionką pobraną z dna paliwowych zbiorników rafineryjnych.

W tablicy 7 przedstawiono wyniki uzyskanych badań skuteczności działania badanych produktów w zakresie ochrony mikrobiologicznej.

Tablica 7

Lp.	Badane paliwo	Materiał badawczy	Zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej (kom/ml) i fazie wodnej (kom/l)	
			Bakterie	Grzyby i drożdże
1.	B100 według tablicy 2	paliwo	6400	6500
		woda	$1,8 \times 10^8$	$4 \times 10^7$

2.	B100 uszlachetnione Kompozycją (BS) A	paliwo	poniżej 20	poniżej 30
		woda	6900	6200
3.	B100 uszlachetnione Kompozycją (BS) D	paliwo	poniżej 20	poniżej 35
		woda	6800	7000
4.	B10 według tablicy 3	paliwo	6500	6300
		woda	$1,9 \times 10^6$	$4 \times 10^7$
5.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) B	paliwo	poniżej 30	poniżej 30
		woda	7600	6200
6.	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) E	paliwo	poniżej 30	poniżej 20
		woda	5700	5200
7.	B20 według tablicy 3	paliwo	6300	6400
		woda	$1,9 \times 10^6$	$4,1 \times 10^7$
8.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) C	paliwo	poniżej 20	poniżej 20
		woda	6300	6500
9.	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) F	paliwo	10	poniżej 20
		woda	6300	6000

#### Przykład 20

Wykonano badania tendencji do blokowania filtrów dla paliwa B10 i B20 o właściwościach przedstawionych w tablicy 3 i B10 uszlachetnionego kompozycją biobójczo-stabilizacyjną (BS) B oraz B20 uszlachetnionego kompozycją (BS) C po badaniu w teście prewencyjnym według metody ASTM E 1259. Fazę paliwa B10 i B20 poddano badaniu według normy ASTM 2068:14 Procedura A używając sączka membranowego z włókna szklanego o nominalnej średnicy porów  $1,6 \mu\text{m}$  i efektywnej powierzchni filtracji wynoszącej od  $63,6 \text{ mm}^2$  do  $78,6 \text{ mm}^2$ . W czasie filtracji monitorowana jest ilość filtrowanego paliwa oraz zmiana ciśnienia na filtrze. Punktem końcowym pomiaru jest osiągnięcie ciśnienia  $105 \text{ kPa}$  lub przefiltrowanie  $300 \text{ ml}$  paliwa. Wielkość zmiany ciśnienia i objętości przefiltrowanego paliwa wykorzystywane są do obliczenia FBTI (Filter Blocking Tendency Index) – Indeksu tendencji do blokowania filtrów. Dopuszczalna wartość FBTI dla olejów napędowych B10 i B20 wynosi  $2,52$  natomiast dla B100 –  $6,33$ .

Wyniki badań przedstawiono w tablicy 8.

Tablica 8

L.p.	Badane paliwo	FBTI
1	B10 według tablicy 3	2,32
2	B10 po teście prewencyjnym	Brak filtracji
3	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) B	2,30
4	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) B po teście prewencyjnym	2,50
5	B20 według tablicy 3	2,41
6	B20 po teście prewencyjnym	Brak filtracji
7	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) C	2,39
8	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) C po teście prewencyjnym	2,51

**Przykład 21**

Paliwa B10 i B20 o właściwościach przedstawionych w tabelicy 3 poddano testowi na mikrobiologicznie indukowaną korozję. W tym celu przygotowano paliwo B10 i B20 o właściwościach przedstawionych w tabelicy 3 oraz B10 uszlachetnione kompozycją biobójczo-stabilizującą (BS) E oraz B20 uszlachetnione kompozycją (BS) F. Wszystkie paliwa w ilości 1 dm<sup>3</sup> skażono wodną szczepionką pobraną z paliwowych zbiorników rafineryjnych w ilości 100 ml, wymieszano i w każdej umieszczono kupon ze stali niestopowej niskowęglowej S235 o wymiarach 50 mm × 25 mm × 1 mm. Pojemniki z paliwami szczelnie zamknięto i przechowywano w czasie 8 tygodni. Po tym czasie usunięto kupony stalowe, zmyto olej lub biofilm używając aromatycznego rozpuszczalnika (ksylenu z 5-cio procentową zawartością anionowego środka myjącego) i poddano ocenie wizualnej. Ocenę wizualną przedstawiono w tabelicy 9.

Tabela 9

L.p.	Próbka	Ocena wizualna	
		Biofilm	Korozja
1	B10 według tabelicy 3	biofilm	objawy korozji wżerowej
2	B10 uszlachetnione Kompozycją (BS) E	brak biofilmu	brak korozji
3	B20 według tabelicy 3	biofilm	silna korozja wżerowa
4	B20 uszlachetnione Kompozycją (BS) F	brak biofilmu	brak korozji

**Zastrzeżenia patentowe**

1. Kompozycja biobójczo-stabilizująca do biopaliw, zwłaszcza do estrów metylowych kwasów tłuszczowych, zawierająca surfaktant, związek wybrany spośród biocydów, w tym zawierających grupy oksazolidynowe, rozpuszczalnik węglowodorowy, współrozpuszczalnik i inhibitor utleniania wybrany z grupy obejmującej alkilowane monofenole, alkilowane bis-fenole, alkilowane hydrochinony, **znamienna tym**, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji:
  - od 5,0 (m/m) do 10,0% (m/m) surfaktanta, będącego adduktem 4-nonylofenolu z N,N-bis-(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym 2:1:2 lub adduktem 4-dodecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym 2:1:2 lub mieszaniną tych adduktów w proporcji masowej 4:1 do 1:4;
  - od 5,0 (m/m) do 10,0% (m/m) biocydu wybranego z grupy obejmującej 4,4-dimetylo-1,3-oksazolidynę, 3,3'-metyleno-bis(5-metylo-1,3-oksazolidynę), 7-etylo-bicyklooksazolidynę, tetrahydro-1,3-oksazynę, 3,3'-metyleno-bis(tetrahydro-2H-1,3-oksazynę), N,N'-metyleno-bis-morfolinę;
  - od 20,0% (m/m) do 30,0% (m/m) rozpuszczalnika węglowodorowego, którym jest aromatyczna frakcja naftowa o zakresie wrzenia od 150°C do 300°C w warunkach normalnych, o ilości atomów węgla w cząsteczkach co najmniej 9, z grupami alkilowymi prostotańcuchowymi i/lub rozgałęzionymi;
  - od 3,0% (m/m) do 20,0% (m/m) współrozpuszczalnika, którym jest mieszanina butanolu alkoksylowanego tlenkiem etylenu z azotanem 2-etyloheksylu zmieszanych w stosunku masowym w zakresie od 1:10 do 100:1;
  - od 5,0% (m/m) do 30,0% (m/m) inhibitora utleniania wybranego z grupy obejmującej 2-tert-butylofenol, 4-tertbutylofenol, 2,6-ditert-butylofenol, 2,4-ditert-butylofenol, 2-tert-butylo-4,6-dimetylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-etylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,4,6-tritert-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-me-

- toksyfenol, 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-metylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2-tert-butylohydrochinon, 2,5-ditert-butylohydrochinon, 2,6-ditert-butylohydrochinon.
2. Kompozycja biobójczo-stabilizująca według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako rozpuszczalnik węglowodorowy zawiera aromatyczną frakcję naftową o zakresie wrzenia od 180°C do 220°C.