

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 990790 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **990790**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10L 1/18

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.09.1997**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.04.1999**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.06.1999**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **15.09.1997** PCT/EP1997/005109
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

11.10.1996 GB 9621231

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Infineum USA L.P., P.O. Box 710, 1900 East Linden avenue, Linden, NJ 07036, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Caprotti, Rinaldo, OXFORD, OXFORDSHIRE OX2 9HD, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Polttoainekoostumuksia sisältäen voitelevia lisäaineita

Bränslekompositioner innehållande tillsatsmedel

Voitelulisäainetta sisältävä polttoainekoostumus

5 Tämä keksintö koskee hiilivetypolttoainekoostumuksia, jotka osoittavat aiempaa parempia voitelevuusominaisuuksia. Tarkemmin ottaen tämä keksintö koskee matalan rikkipitoisuuden sisältäviä hiilivetypolttoaineita, joiden voitelevuutta parannetaan sisällyttämällä niihin tiettyjä alkyloituja fenolilisäaineita.

10 Dieselpolttoaineiden rikkipitoisuutta on nyt laskettu tai ollaan laskemassa monissa maissa ympäristöllisistä syistä, eli päästöjen rikkipohjaisten komponenttien vähentämiseksi. Täten EU-komissio on yhtäläistämässä lämmitysöljyn ja dieselpolttoaineen rikkipitoisuuden korkeintaan 0,2 paino-%:ksi, jolloin toisessa vaiheessa dieselpolttoaineen maksimipitoisuudeksi tulee 0,05 paino-%. Täydellistä konversiota 0,05 %:n maksimipitoisuuteen edellytettiin vuonna 1996.

15 Matalan rikkipitoisuuden polttoaineiden valmistusmenetelmä laskee rikkipitoisuuden lisäksi myös polttoaineen muiden komponenttien kuten polyaromaattisten komponenttien ja polaaristen komponenttien pitoisuutta. Polttoaineen rikki-, polyaromaatti- ja polaarista aineosista yhden tai useamman laskeminen synnyttää polttoainetta käytettäessä uuden ongelman, toisin sanoen polttoaineen kyky voidella moottorin tai polttolaitteiston ruiskutusjärjestelmää heikkenee, jolloin esimerkiksi moottorin polttoaineen ruiskutuspumppu voi pettää suhteellisen varhain moottorin eliniän aikana, jolloin pettäminen tapahtuu esimerkiksi korkeapaineisissa polttoaineen ruiskutusjärjestelmissä kuten korkeapainekeskipakopumpuissa, linjapumpuissa ja yksikkösuihkupumpuissa ja suihkutusalaitteissa. Suihkupumpun kuluminen on erityisen ongelmallista.

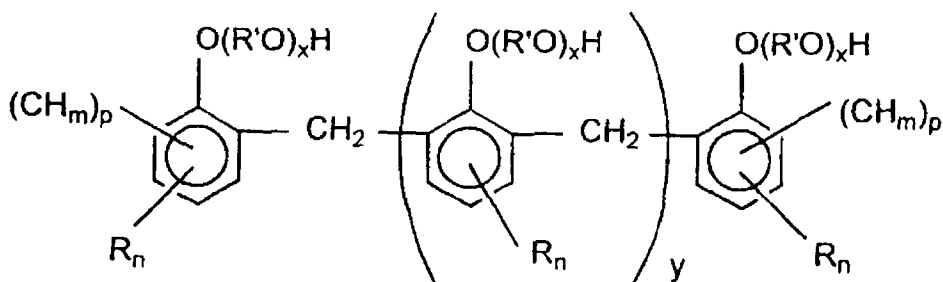
20 Alalla tunnetaan voitelulisäaineiden käyttäminen matalan rikkipitoisuuden polttoaineissa. Furey julkistaa US-patenttijulkaisussa numero 3 273 981, joka julkaistiin 20. syyskuuta 1966, polttoaineita, jotka osoittavat parempaa voitelevuutta lisäaineseoksen läsnäolon johdosta, joka koostuu polykarboksyylihapon ja polyhydriksen alkoholin osaesterin seoksesta, josta esimerkki on sorbitaanimonooleaatin ja C₃₆-dimeerikarboksyylihapon seos.

35 Buriks *et al.* julkistavat US-patenttijulkaisussa 4 054 554, joka julkaistiin 18. lokakuuta 1971, fenoli-formaldehydi-hartsien, α -olefiiniepoksidien ja alkyleenioksidien reaktiotuotteen käytön sameutta estävänä aineena raakaöljytisleissä, jotka sisältävät detergenttilisäaineita ja jotka samentuvat, koska veden retentio kasvaa polttoaineen

sisältämien detergenttilisäaineiden johdosta. Tässä viitejulkaisussa ei julkisteta näiden fenoli-formaldehydireaktiotuotteiden läsnäoloa matalan rikki-
 5 pitoisuuden polttoaineissa. Samentumista estävien aineiden mainitaan olevan läsnä määrinä 1 - 40 miljoonaosaa, jolloin edullisissa lisäaineissa on 2 - 30 toistuvaa fenoli-formaldehydiyksikköä.

Tämän keksinnön mukaan on keksitty hiilivetypolttoainekoostumuksia, joiden rikkipitoisuus on alle 0,2 paino-%, edullisesti alle 0,05 paino-%, ja jotka osoittavat aiempaa parempaa voitelevuutta, koska niihin on sisällytetty 10 - 10 000 miljoonaosaa öljyliukoista voitelulisäainetta, joka valitaan ryhmästä, jonka muodostavat alkyloidut fenolit, mukaan lukien sekä mono- että dialkyloidut fenolit, alkyleenisiltojen yhdistämät mono- ja dialkyloidut oligomeeriset fenolit, alkoksyloidut mono- ja dialkyloidut fenolit ja C₂₋₄-alkoksyloidut, alkyleenisiltojen yhdistämät oligomeeriset ja sykliset oligomeeriset alkyylifenolit, joiden yleinen kaava on:

15



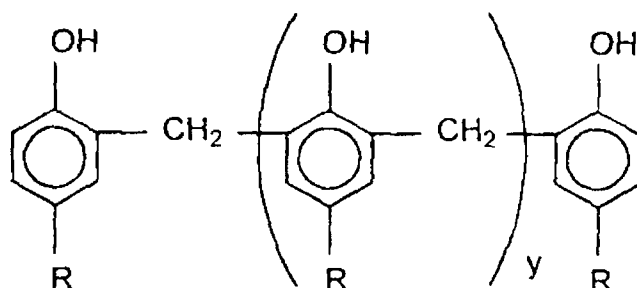
jossa R voi olla C₁₋₃₀-alkyyli ja kukin n on muista riippumatta 1 tai 2 ja R' on etyleeni, propyleeni tai butyleeni tai mainittujen seos ja x on 1 - 20, edullisesti 4 - 6, kuten 5, ja y on 0 - 18, edullisesti 1 - 2, ja jossa m on 2 tai 3 ja p on 0 tai 1. Jos m = 2, saadaan syklinen oligomeerinen rakenne, jossa CH₂ sitoutuu toiseen CH₂-ryhmään, jolloin sillan muodostava osa on -CH₂CH₂- tällaiselle sykliselle oligomeerille. Edullisessa muodossa p on 1, m on 2 tai 3 ja n on 1 tai 2.

25 Substituentit R_n, CH₂ ja CH_m voivat olla aromaattisen renkaan joko orto- tai para-asemassa alkoksyloituun ryhmään nähden.

Alkyylifenolit voivat olla monoalkyyli- tai dialkyylifenoleja ja alkyyli voi olla C₁₋₃₀-alkyyli-ryhmä. Edullisia ovat monoalkyylifenolit, joiden alkyyli-ryhmässä on 9 - 24 hiiliatomia, kuten para-n-oktadesyylifenoli.

30

Samoin edullisia ovat monoalkyloitujen fenolien oligomeerit, joissa alkyylissä on 9 - 24 hiiliatomia, kuten n-oktadesyyliissä, jolloin nämä voidaan esittää kaavalla:



5

jossa y on 0 - 4 ja R on C₉₋₂₄-alkyyli, edullisesti n-oktadesyyli.

10

Alkoksyloidut alkyylifenolit voivat olla monoalkyloituja tai dialkyloituja fenoleja samalta C₁₋₃₀-alkyylialueelta, ja niistä on voitu muodostaa additiotuote 1 - 20 moolin etyleenioksidia, propyleenioksidia tai butyleenioksidia kanssa, jolloin kuitenkin edullinen on etyleenioksidi.

15

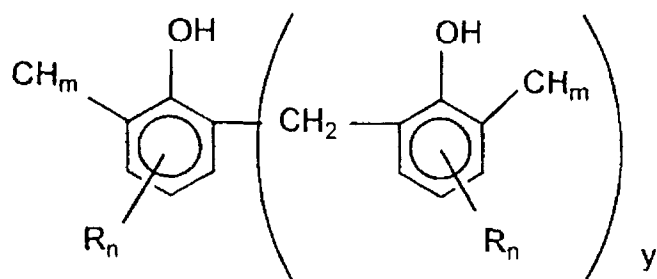
Edullisia sillalla varustettuja, alkoksyloituja oligomeerisiä alkyylifenoleja ovat ne, jotka on etoksyloitu noin 4 - 6, etenkin viidellä, moolilla etyleenioksidia moolia kohden ja jotka ovat sillalla varustettuja monoalkyloituja fenoleja, joissa kussakin alkyyliryhmässä on 12 - 24 hiiliatomia.

20

Alkyleenisillalla varustetut alkoksyloidut alkyylifenolit voidaan valmistaa alalla tunnetuilla menetelmillä. Tyypillisesti fenolia kuumennetaan olefiinin läsnä ollessa, kuten propyleeni-C₁₂-tetrameerin, C₂₄-propyleenioligomeerin tai noin 12 - 24 hiiliatomia käsittävän polybuteenioligomeerin läsnä ollessa, käyttäen alkylointikatalyyttinä esimerkiksi Amberlyst 15:tä, joka on hapolla käsitelty alkyylifenoli-ioninvaihtohartsikatalyytti, alkyylifenolin muodostamiseksi.

25

Sillanmuodostus tapahtuu seurauksena alkyloidun fenolin ja esimerkiksi paraformaldehydin välisestä reaktiosta veden ja happokatalyytin kuten rikkihapon läsnä ollessa. Tämän reaktion tuloksena muodostuu seuraavalla sivulla esitetyn kaavan mukainen siltojen yhdistämä oligomeerinen alkyylifenoli:



- 5 Siltojen yhdistämää oligomeeristä alkyylifenolia voidaan sitten käsitellä etyleenioksidilla, propyleenioksidilla tai butyleenioksidilla tai niiden seoksella natriumhydroksidin läsnä ollessa tässä keksinnössä käyttökelpoisen lisäaineen tuottamiseksi. Tässä keksinnössä käytettäviksi edullisia ovat metyleenin silloittamien monoalkyyli-fenolien 5 moolia etyleenioksidia käsittävät additiotuotteet, joissa kussakin alkyyliryhmässä on 24 hiiliatomia ja joita valmistettaessa fenoli on alkyloitu C₂₄-propyleenioligomeerillä. On todettu, että tällainen edellä kuvattu "5 moolin etoksylaatti" (oligomeerin mooliin alkyylifenoliosuutta nähden) on erityisen tehokas voiteluaine matalan rikkipitoisuuden polttoaineille, joiden rikkipitoisuus on 0,01 paino-% rikkiä tai alle, käytettäessä sitä noin 200 miljoonaosan pitoisuutena.
- 10 Tässä keksinnössä käyttökelpoisia polttoaineita ovat polttoaineet, joiden rikkipitoisuus on yleensä 0,05 paino-% tai alle, kuten 0,01 paino-% tai alle, jolloin rikkipitoisuus voi olla niinkin alhainen kuin 0,005 paino-%:sta 0,001 paino-%:iin tai vieläkin alhaisempi. Alalla kuvataan monia tapoja tislepolttoaineiden rikkipitoisuuden las-
- 15 kemiseksi, kuten liotinuutto, rikkihappokäsittely ja hydrodesulfurisaatio.
- 20 Keskitislepolttoöljyt, joille tämä keksintö erityisesti soveltuu, kiehuvat yleensä noin 100 - noin 500 °C:ssa, esim. noin 150 - noin 400 °C:ssa. Polttoöljy voi käsittää ilmakehänpainetislettä tai vakuumitislelettä tai krakattua kaasuöljyä tai missä tahansa seossuhteessa seoksen suorajuoksu- ja termalisesti ja/tai katalyyttisesti krakattuja tisleitä. Tavallisimpia raakaöljytisleitä ovat keroseni, lentokonepolttoaineet, diesel-
- 25 polttoaineet, lämmitysöljyt ja raskaat polttoöljyt, jolloin edellä mainituista syistä dieselpolttoaineet ovat esillä olevan keksinnön käytännössä edullisia. Dieselpolttoaine tai lämmitysöljy voi olla suora ilmakehänpainetisle tai se voi sisältää esim. aina 35 paino-%:iin kohoavina määrinä vakuumikaasuöljyä tai krakattuja kaasuöljyjä tai
- 30 molempia.

Keksinnön mukaisen lisäaineen pitoisuus polttoöljyssä voi olla aina 250 000 miljoonaaosaa, esimerkiksi aina 10 000 miljoonaaosaa kuten 1 - alle 1 000 miljoonaaosaa (painosta) (vaikuttava aineosa), edullisesti 10 - 500 miljoonaaosaa, kuten 10 - 200 miljoonaaosaa.

5

Keksinnön lisänäkökohtia ovat lisäainekonsentraatti, joka sisältää noin 10 - 50 paino-% voitelulisäainetta, lisäaineen tai konsentraatin käyttö alle 0,2 paino-% rikkiä sisältävän polttoaineen voitelevuuden parantamiseksi sekä menetelmä tällaisen polttoaineen voitelevuuden parantamiseksi, jonka menetelmän mukaan polttoaineeseen lisätään lisäainetta tai konsentraattia.

10

Lisäaine voidaan sisällyttää irtopolttoöljyyn alalla tunnetuilla menetelmillä. Lisäaine voidaan näin sisällyttää kätevästi konsentraattina, joka käsittää seoksena lisäainetta ja nestemäistä, polttoöljyyn nähden yhteensopivaa kantoainetta, jolloin lisäaine on dispergoitu mainittuun nestemäiseen kantajaan. Tällaiset konsentraatit sisältävät edullisesti 3 - 75 paino-%, edullisemmin 3 - 60 paino-%, edullisimmin 10 - 50 paino-% lisäainetta, edullisesti öljyyn liuotettuna. Esimerkkejä nestemäisestä kantajasta ovat orgaaniset liuottimet mukaan lukien hiilivetyliuottimet, esimerkiksi raakaöljyfraktiot kuten nafta, keroseni ja lämmitysöljy; aromaattiset hiilivedyt; parafiinihiilivedyt kuten heksaani ja pentaani; ja alkoksialkanolit kuten 2-butoksietanoli. Nestemäinen kantaja on luonnollisesti valittava ottaen huomioon sen yhteensopivuus lisäaineeseen ja polttoaineeseen.

15

20

Keksinnön mukaisia lisäaineita voidaan käyttää yksittäin tai useamman kuin yhden lisäaineen muodostamina seoksina. Niitä voidaan käyttää myös yhdistettyinä yhteen tai useampaan muuhun lisäaineeseen, joita alalla tunnetaan, kuten esimerkiksi seuraavat: detergentit, hapetuksenestoaineet (polttoaineen hajoamisen estämiseksi), korroosio-inhibiittorit, samentumista estävät aineet, emulgaattorit, metallideaktivaattorit, vaahdonestoaineet, setaanitehostimet, apuliuottimet, pakkaussovittimet sekä keskitisleen kylmävirtausta parantavat aineet.

25

30

Polttoaineet

Testeissä käytettyjen polttoaineiden ominaisuudet ovat seuraavat:

5 Polttoaine I:

	S-pitoisuus	< 0,01 % (w/w)
	aromaattipitoisuus	< 1 % (w/w)
	setaaniluku	55,2 - 56,1
10	Cold Filter Plugging Point Temperature (CFPPT)	-36 °C
	95 %:n kiehumapiste	273 °C

Matalan rikkipitoisuuden ADO-polttoaine:

15	tislaus:	IBP 157 °C
	(ASTM D86)	FBP 345 °C
	S-pitoisuus	0,021 % (w/w)
	samepiste	-11 °C
	tiheys	0,8256 15 °C:ssa

20

Polttoaineiden voitelevuus mitattiin käyttäen High Frequency Reciprocating Rig - (eli HFRR-) testiä, jota kuvaavat D. Wei ja H. Spikes julkaisussa Wear 111:2 (1986) 217; ja R. Caprotti, C. Bovington, W. Fowler ja M. Taylor SAE-julkaisussa 922183, "SAE Fuels and Lubes", kokous lokakuussa 1992 San Fransiskossa (USA).

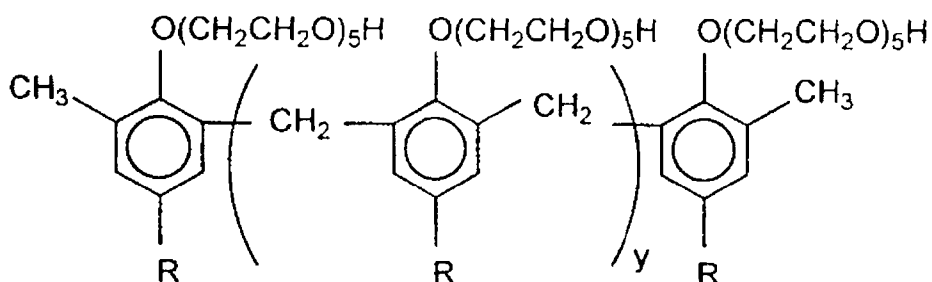
25

Keksintöä havainnollistetaan edelleen seuraavilla esimerkeillä, joita ei tule tulkita keksinnön suojapiiriä rajaaviksi.

Esimerkki 1

Polttoainetta 1 käsiteltiin 200 miljoonaaosalla metyleenisilloitetun C₂₄-para-alkyloidun fenoli-oligomeerin 5 moolin etoksylaattia, jonka kaava on:

5



- 10 jossa R on C₂₄-alkyyli ja y on 1 - 2. HFRR-testin 60 °C:ssa tulokset osoittivat käyttökuluman, jonka halkaisija oli 280 mikronia verrattuna 590 mikroniin ei-käsitellylle polttoaineelle, jolloin kitkakerroin oli 0,21 verrattuna arvoon 0,72 ei-käsitellylle polttoaineelle.

Esimerkki 2

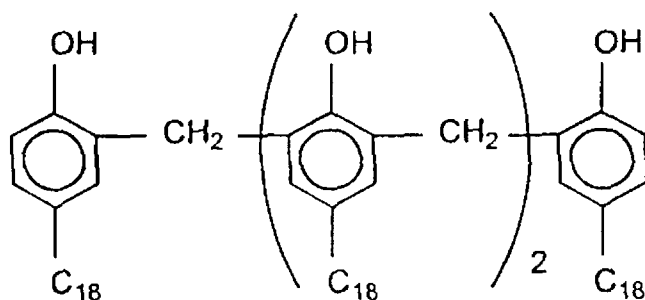
- 15 HFRR-testi suoritettiin jälleen 60 °C:ssa käyttäen monoalkyloitua oktadesyylifenolia eri käsittelytasoina matalan rikkipitoisuuden ADO-polttoaineessa. Tulokset olivat seuraavat:

Käsittelytaso	Käyttökuluma (μ) (matalan S-pit. ADO)
400 miljoonaaosaa	534
1 000 miljoonaaosaa	372
ei-käsitelty polttoaine	550

Esimerkki 3

HFRR-testi toistettiin käyttäen samaa polttoainetta kuin esimerkissä 2 sekä voitelulisäainetta, jonka kaava oli:

5



jossa C₁₈ on n-oktadesyyli ryhmä.

10

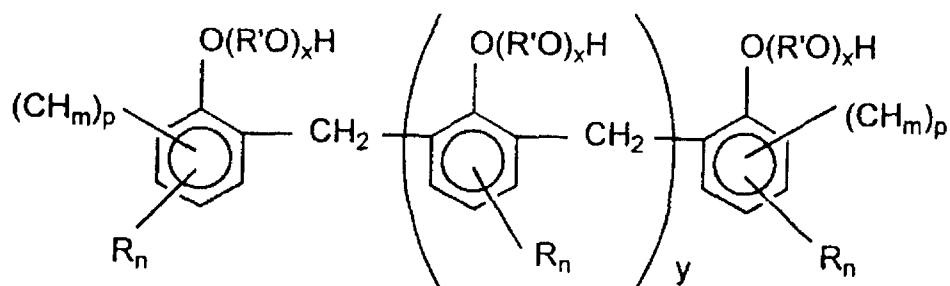
Käsittelytaso	Käyttökuluma (μ) (matalan S-pit. ADO)
200 miljoonaaosaa	469
400 miljoonaaosaa	329
ei-käsitelty polttoaine	550

15

Esimerkit osoittavat keksinnön mukaisten alkyylifenoliyhdisteiden voitelua parantavat ominaisuudet.

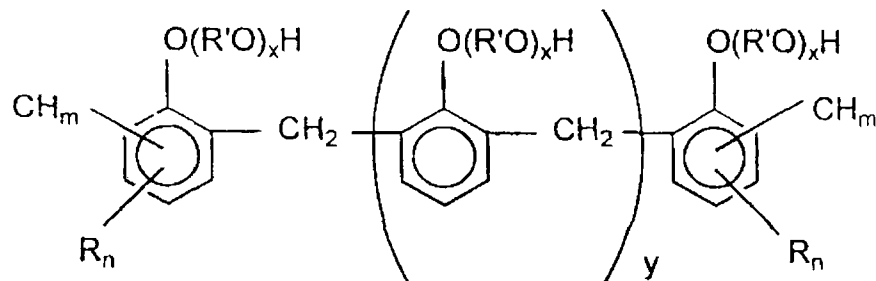
Patenttivaatimukset

1. 10 - 10 000 miljoonaa osaa (ppm) voitelulisäainetta, joka valitaan ryhmästä, jonka muodostavat öljyliukoiset alkyylifenolit, alkyylifenolien alkyleenisiltojen yhdistämät oligomeerit, alkoksyloidut alkyylifenolit ja alkyleenisiltojen yhdistämät alkoksyloidut oligomeeriset tai sykliset oligomeeriset alkyylifenolit, joissa alkoksi on C₂₋₄-alkoksi, käyttö alle 0,05 paino-%:n rikkipitoisuuden sisältävän polttoaineen voitelevuuden parantamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, jossa voitelulisäaine on alkyleenisiltojen yhdistämä alkoksyloitu oligomeerinen alkyylifenolilisäaine, jonka kaava on:



- 15 jossa kukin n on muista riippumatta 1 tai 2 ja jossa m on 2 tai 3 ja p on 0 tai 1, R on 1 - 30 hiiliatomin alkyyliryhmä, R' on etyleeni, propyleeni tai butyleeni, x on 1 - 20 ja y on 0 - 18 ja R_n- ja mahdolliset CH_m-ryhmät sijaitsevat O(R'O)_xH-ryhmään nähden orto- tai para-asemassa ja jossa jos m = 2, lisäaine on rakenteeltaan syklinen, jolloin molemmat CH_m-ryhmät yhdistyvät muodostaen -CH₂CH₂- siltaryhmän.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen käyttö, jossa voitelulisäaineen kaava on:

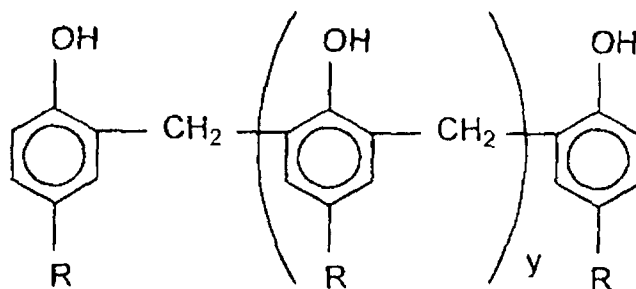


- 5 jossa m on 2 tai 3 ja n on 1 tai 2.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen käyttö, jossa R' on etyleeni, x on 5, R on C₂₄-alkyyli, n on 1, y on 1 tai 2 ja m on 3.

- 10 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, jossa voitelulisäaine on C₉₋₂₄-mono-alkyloitu fenoli.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, jossa voitelulisäaineen kaava on:



15

jossa R on C₉₋₂₄-alkyyli ja y on 0 - 4.

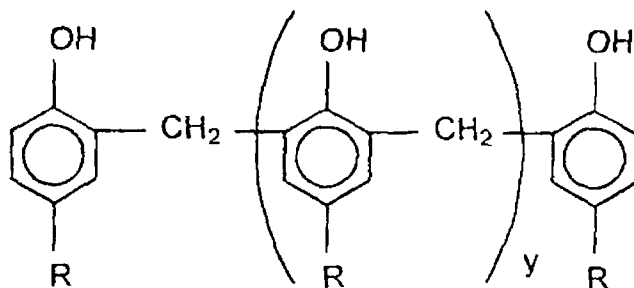
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen käyttö, jossa y on 2 ja R on n-oktadekyyli.

8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen käyttö, jossa voitelulisäaine valmistetaan alkyloimalla fenoli C_{24} -propyleenillä, saattamalla alkyylifenoli ja paraformaldehydi reagoimaan veden ja happokatalyytin läsnä ollessa metyleenisiltojen yhdistämän oligomeerisen alkyylifenolin muodostamiseksi ja käsittelemällä oligomeeriä noin 5 moolilla etyleenioksidia kohden oligomeerin moolia alkyylifenoliryhmiä.

9. Polttoainekoostumus, joka käsittää alle 0,05 paino-%:n rikkipitoisuuden sisältävää polttoainetta ja 1 - 10 000 miljoonaaosaa (ppm) voitelulisäainetta, jonka valitaan ryhmästä, jonka muodostavat (a) öljyliukoiset monoalkyylifenolit, joiden alkyyliryhmässä on 9 - 24 hiiliatomia, (b) alkyyliryhmässään 9 - 24 hiiliatomia sisältävien monoalkyloitujen fenolien öljyliukoiset, alkyleenisiltojen yhdistämät oligomeerit ja (c) öljyliukoiset alkoksyloidut alkyylifenolit, joissa alkoksi on C_{2-4} -alkoksi.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus, jossa voitelulisäaine on C_{9-24} -monoalkyloitu fenoli.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus, jossa voitelulisäaineen kaava on:

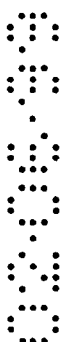
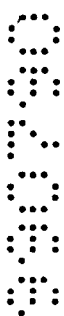


jossa R on C_{9-24} -alkyyli ja y on 0 - 4.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen koostumus, jossa y on 2 ja R on n-oktadekyyli.

13. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus, jossa alkoksyloidut alkyylifenolit ovat mono- tai dialkyloituja fenoleja, joiden alkyyliryhmässä on 1 - 30 hiiliatomia, ja joista on muodostettu additiotuote 1 - 20 moolin etyleenioksidia, propyleenioksidia tai butyleenioksidia kanssa.

14. Lisäainekonsentraatti, joka sisältää noin 3 - 75 paino-% voitelulisäainetta, joka valitaan patenttivaatimuksen 9 koostumuksen yhteydessä määritellystä ryhmästä.
15. Menetelmä alle 0,05 paino-%:n rikkipitoisuuden sisältävän polttoaineen voiteluvuuden parantamiseksi, jonka menetelmän mukaan polttoaineeseen lisätään patenttivaatimuksen 9 koostumuksen yhteydessä määriteltyä lisäainetta tai patenttivaatimuksen 14 mukaista konsentraattia.





Missing
part