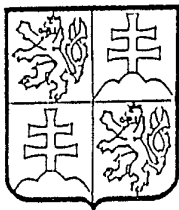


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

277200

(21) Číslo přihlášky : 5058-89
(22) Přihlášeno : 31.08.89
(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 14.11.90
(47) Uděleno : 26.10.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.12.92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 10 L 1/18
C 10 L 1/22
C 10 L 10/00

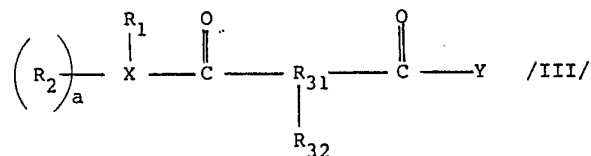
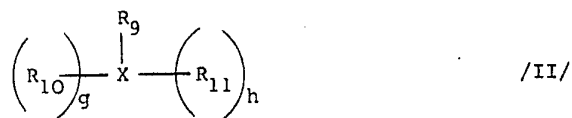
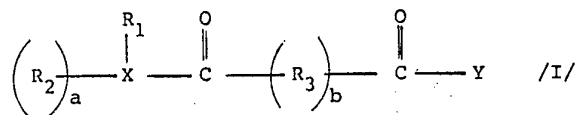
(73) Majitel patentu : SLOVNAFT, š. p., Bratislava, CS

(72) Původce vynálezu : Bratský Daniel ing.CSc., Bratislava, CS;
Oravkin Juraj ing., Bratislava, CS;
Zatloukal Zdeněk ing., Bratislava, CS;
Fehér Pavol ing., Šamorín, CS;
Mikula Oldřich ing.CSc., Bratislava, CS

(54) Název vynálezu : Přísada do automobilových benzínov

(57) Anotace :

Přísada do nízkoolovnatých a bezolovnatých automobilových benzínov zabraňujúca vytváraníu úsad v sacom systéme motora a chrániacej sedlá výfukových ventilov pred zahľbením obsahujúca od 50 % do 98 % hmot. zložky A so štruktúrnym vzorcom I, od 1 % do 20 % hmot. zložky B so štruktúrnym vzorcom II a od 1 % do 30 % hmot. zložky C so štruktúrnym vzorcom III.



Vynález sa týka prísady do nízkoolovnatých alebo bezolovnatých automobilových benzínov, účinkom ktorej sa znižuje tvorba alebo sa odstraňujú úsady v sacom systéme a v spaľovacom priestore zážihových motorov a zabraňuje sa poškodzovaniu sediel výfukových ventilov.

V záujme znižovanie emisií zdraviu škodlivých látok, najmä zlúčenín olova, oxidu uhoľnatého, oxidov dusíka a nespálených uhľovodíkov sa postupne znižuje obsah olovnatých antidetonátorov (tetraetylolovo, tetrametylolovo) v automobilových benzínoch až na doteraz stanovenú minimálnu koncentráciu 0,15 gramu Pb/l, ktorá je nutná pre spoľahlivú a dlhodobú prevádzku motorov vyžadujúcich olovnaté palivo. Súčasne však rastie podiel spotreby bezolovnatých automobilových benzínov, používanie ktorých je nevyhnutnou podmienkou pre životnosť katalytických konvertorov výfukových plynov. Pre bezolovnaté benzíny sa prakticky v celosvetovom meradle stanovila maximálna koncentrácia 0,013 g Pb/l, ktorá ešte negatívne neovplyvňuje životnosť katalytických konvertorov.

Rozširovanie používania bezolovnatých automobilových benzínov však okrem technologických možností ich výroby je limitované aj konštrukciou a druhom materiálu použitom pri výrobe sediel výfukových ventilov. Bolo zistené, že ak sedlá výfukových ventilov hlavy valcov motora nie sú vyrobené zo zvlášť tvrdých materiálov, pri spaľovaní bezolovnatého benzínu v takýchto motoroch dochádza k poškodzovaniu týchto sediel, čo vedie k zahĺbovaniu sediel do hlavy valcov a v konečnom dôsledku k zničeniu hlavy valcov motora a k opáleniu výfukových ventilov. Jednou z možností riešenia tohto problému je výmena hlavy valcov takýchto motorov za inú, ktorej sedlá výfukových ventilov sú vyrobené zo zvlášť tvrdých materiálov a teda odolných podmienkam spaľovania bezolovnatých autobenzínov. Takéto riešenie, je však vzhľadom na veľký počet takýchto automobilov spojené s veľkými nákladmi a v praktickom meradle je teda nereálne. Inou možnosťou je používanie olovnatých autobenzínov až dovtedy, kým budú takéto autá zastúpené v autoparku, čo však podmieňuje, že nebude možné vyrábať a používať iba bezolovnaté benzíny s následným negatívnym dôsledkom pre životné prostredie.

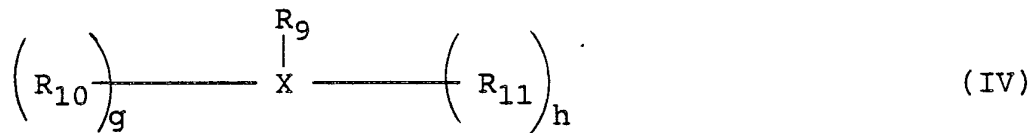
Najvýhodnejším riešením tohto stavu je používanie iba bezolovnatých automobilových benzínov obsahujúcich prísadu podľa tohto vynálezu, prídavok ktorej zaručuje, že pri spaľovaní úplne bezolovnatých alebo nízkoolovnatých automobilových benzínov nedochádza k poškodzovaniu sediel výfukových ventilov vyrobených z netvrdených materiálov rôzneho typu, napr. aj z liatiny. Prísada podľa vynálezu má taktiež aj detergentný účinok na karburátor a sací trakt motora, čo výhodne vplýva na čistotu spaľovania paliva najmä u bezolovnatých benzínov, ktoré zvyčajne obsahujú väčší podiel aromatických uhľovodíkov a kyslíkatých zlúčenín, napr. MTBE.

Prísada podľa vynálezu obsahuje od 50 % do 98 % hmot. zložky A, od 1 % do 20 % hmot. zložky B a od 1 % do 30 % hmot. zložky C.

Zložka A má štruktúrny chemický vzorec I:

uhlíka od 1 do 10
d celé číslo od 1 do 6

Zložka B má štruktúrny chemický vzorec IV:



v ktorom znamená

g nulu alebo 1

h nulu alebo 1

R_9 jednoväzbová uhľovodíková funkčná skupina s počtom atómov uhlíka od 1 do 42 alebo vodík

R_{10} a R_{11} jednoväzbové uhľovodíkové funkčné skupiny s počtom atómov uhlíka od 1 do 42, vodík alebo funkčné skupiny so štruktúrnym vzorcom II

X dusík alebo kyslík.

Zložka C má štruktúrny chemický vzorec I, v ktorom s výnimkou R_3 všetky symboly majú rovnaký význam ako u zložky A. Pre zložku C v chemickom vzorci I znamená R_3 dvojväzbovú substituovanú uhľovodíkovú skupinu s počtom atómov uhlíka od 1 do 38, pričom jej substituent má štruktúrny chemický vzorec V:



v ktorom jednotlivé symboly majú rovnaký význam ako v štruktúrnom vzorci III.

Pre zlepšenie manipulácie, najmä viskozity a teda aj čerpatelnosti v štádiu plnenia do obalov, dopravy a aplikácie môže prísada podľa vynálezu obsahovať aj pomocnú zložku D, ktorou je organické rozpúšťadlo, výhodne aromatického typu. Vhodnými druhmi rozpúšťadla sú toluén, xylén, aromatické uhľovodíky s 9 až 13 atómami uhlíka v molekule, alebo ich technické zmesi, ako sú napríklad reformát ťažkého benzínu, frakcie z reformátu s bodom varu v rozmedzí od 75 °C do 250 °C, frakcie z pyrobenzínu s obdobným destilačným rozmedzím. Obsah aromatických uhľovodíkov v týchto zmesiach je zvyčajne vyše 28 % hmotových.

Pre zabezpečenie vyššie uvádzaných účinkov prísady podľa vynálezu sa prísada obsahujúca zložky A, B a C pridáva do automobilového benzínu v koncentrácii od 0,01 do 1,8 % hmot. V prípade, že prísada podľa vynálezu obsahuje aj pomocnú zložku D, potom výsledná koncentrácia prísady sa volí tak, aby sumárna koncentrácia zložiek A, B a C bola v uvedenom rozmedzí.

V záujme zlepšenia čerpatelnosti a taktiež aj dodržania požadovaného obsahu v automobilovom benzíne možno prísadu podľa

vynálezu pred jej pridaním do benzínu ďalej zriedovať buď priamo autobenzínom, niektorým z jeho komponentov alebo aj iným uhľovodíkovým rozpúšťadlom.

Prísadu podľa vynálezu možno pridávať do autobenzínu buď priamo v štádiu prípravy automobilových benzínov v rafinérii (primárny prídavok) alebo je možné ju pridávať už do hotového benzínu v štádiu jeho spotreby alebo distribúcie, napríklad pri čerpacích staniciach (sekundárny prídavok). Sekundárne pridávanie prísady podľa vynálezu je výhodné najmä v takých prípadoch, keď sa automobilový benzín vyrába bez jej obsahu.

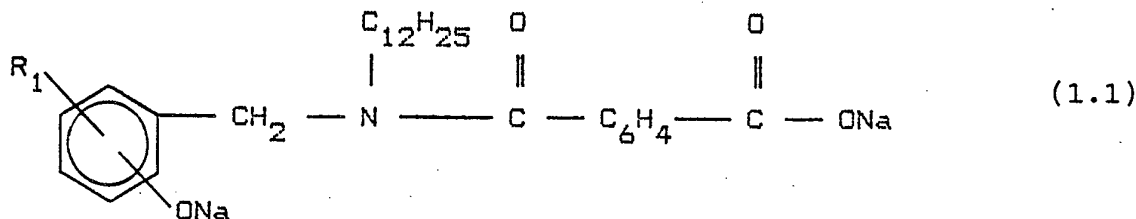
Nasledovné príklady dokumentujú prednosti a praktické použitie prísady do autobenzínov podľa vynálezu avšak bez toho, že by predmet vynálezu bol tým v akomkoľvek smere obmedzovaný.

Príklad 1

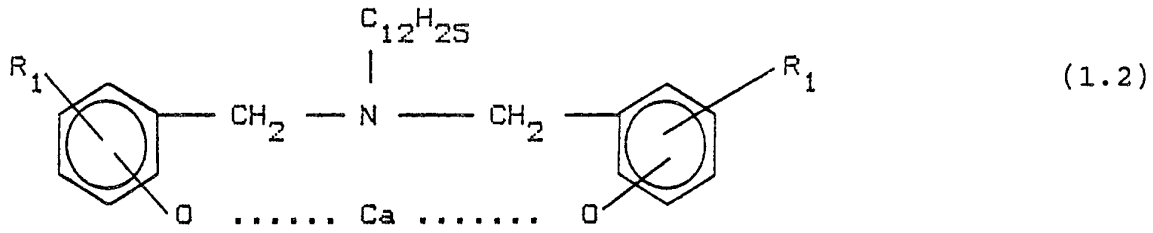
Na štvorvalcovom zážihovom motore Škoda s objemom valcov motora 1174 cm^3 s liatinovou hlavou valcov bola vykonaná stanovištná motorová skúška za podmienok podľa tabuľky 1 za použitia úplne bezolovnatého benzínu ($0,0000 \text{ g Pb/l}$) s oktánovým číslom 92 výskumnou metódou a 84 motorovou metódou. V priebehu skúšky sa každých 6 hodín merala a v prípade nutnosti aj nastavovala vôľa ventilov tak, aby jej minimálna hodnota nebola menšia než $0,2 \text{ mm}$. Po ukončení 48 hodín motorovej skúšky sa demontoval karburátor, sacie potrubie a hlava valcov motora, z ktorej sa demontovali nasávacie a výfukové ventily. Po zistení zmeny hmotností ventilov sa odmeralo celkové zahĺbenie sediel výfukových ventilov. Získané výsledky sú uvedené v tabuľke 2, v ktorej jednotlivé hodnoty reprezentujú jednak veľkosť priemerného zahĺbenia 4 valcov, ako aj hodnoty pre jeden, najviac zahĺbený valec.

Obdobný test bol vykonaný aj s uvedeným benzínom, ktorý však obsahoval 750 ppm prísady podľa vynálezu. Výsledky tejto skúšky ukázali, že u žiadneho valca motora nedošlo k zahĺbeniu sediel výfukových ventilov, dokonca ani vtedy, keď sa trvanie skúšky predĺžilo na 96 hodín. Po ukončení skúšky sa taktiež hodnotia čistota karburátora a sacieho traktu motora. Ukázalo sa, nedošlo k vytváraniu žiadnych úsad a karburátor bol zrkadlovo čistý.

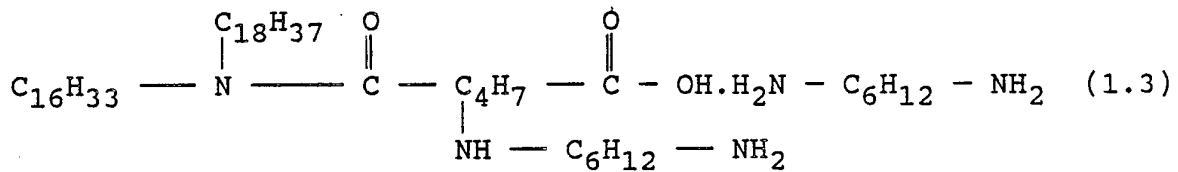
Prísada podľa vynálezu obsahovala 83 % hmot. zložky A so štruktúrnym chemickým vzorcom 1.1, 8 % hmot. zložky B so vzorcom 1.2 a 9 % hmot. zložky C so vzorcom 1.3. Prísada tohto zloženia bola pred pridaním do bezolovnatého benzínu predmiešaná rovnakým množstvom xylénu, ktorý takto tvoril pomocnú zložku D.



R_1 = alkylová skupina C_{14-18}



R_1 = alkylová skupina C_{14-18}



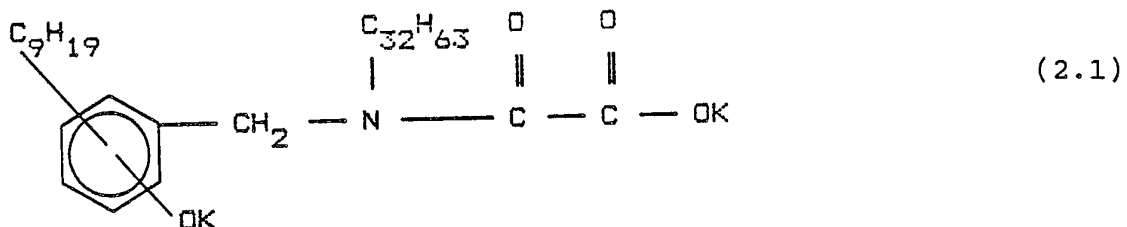
Príklad 2

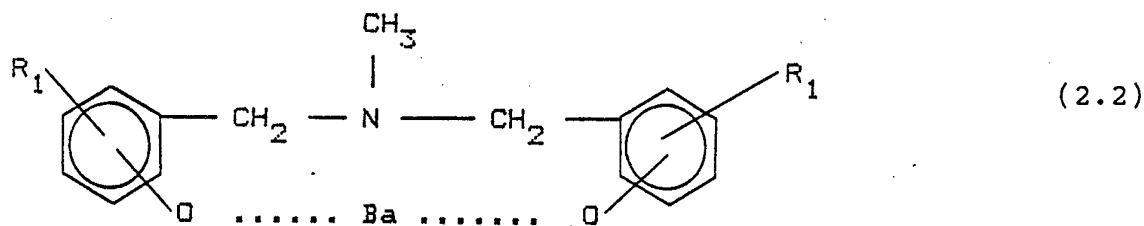
Na štvorvalcovom zážihovom motore Škoda typu Š 742.13 s liatinovou hlavou valcov bola vykonaná stanovištná motorová skúška za podmienok ako v príklade 1 za použitia bezolovnatého benzínu s oktánovým číslom 96 výskumnou metódou a 87 motorovou metódou obsahujúceho hraničnú koncentráciu olova pre bezolovnatý auto-benzín, t.j. 0.013 g Pb/l.

Získané výsledky, ktoré sú uvedené v tabuľke 3 ukázali, že ani takáto koncentrácia olova neposkytuje ochranu sedlám výfukových ventilov pred zahíbovaním a teda, že používanie bezolovnatého benzínu s limitnou koncentráciou olova nie je u motorov tohto typu možné.

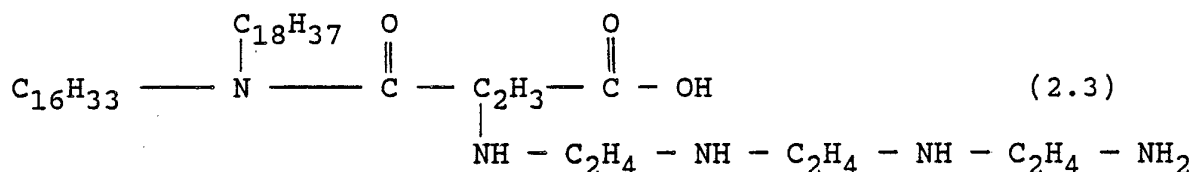
Obdobný test na uvedenom type motora bol vykonaný aj s benzínom, ktorý mal rovnaké antidetonačné vlastnosti, avšak obsahoval 0,004 g Pb/l a 580 ppm prísady podľa vynálezu. Výsledky tejto skúšky ukázali, že u žiadneho valca motora nedošlo k zahíbeniu sediel výfukových ventilov, hoci skúška trvala 72 hodín.

Prísada podľa vynálezu obsahovala 78 % hmot. zložky A so štruktúrnym chemickým vzorcom 2.1, 15 % hmot. zložky B so vzorcom 2.2 a 7 % hmot. zložky C so vzorcom 2.3. Prísada tohto zloženia bola pred pridaním do bezolovnatého benzínu rozpustená v reformáte ťažkého benzínu tak, aby výsledný aditív podľa vynálezu obsahoval 42 % hmot. zmesi zložiek A, B a C.





R_1 = alkylová skupina C_{30-36}



Príklad 3

Na zážihovom motore ŠKODA typ Š 742.12X boli vykonané dve motorové skúšky v trvaní 120 hodín pri premenlivom prevádzkovom režime zahrňujúcom voľnobeh a obrátky 3000, 4000 a 5000 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ a pri plnom a čiastočnom zatažení. V priebehu skúšok sa merala spotreba paliva a obsah oxidu uhoľnatého vo výfukových plynch pri obrátkach 3000 a 5000 za minútu.

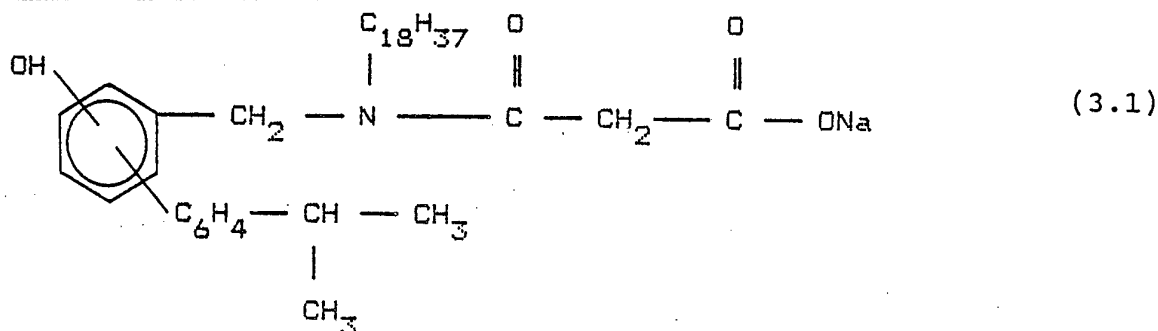
Pri prvej skúške sa použil bezolovnatý benzín s OČVM 96 a OČMM 87 (0.004 g Pb/l) s obsahom 0.05 % hmot. prísady podľa vynálezu.

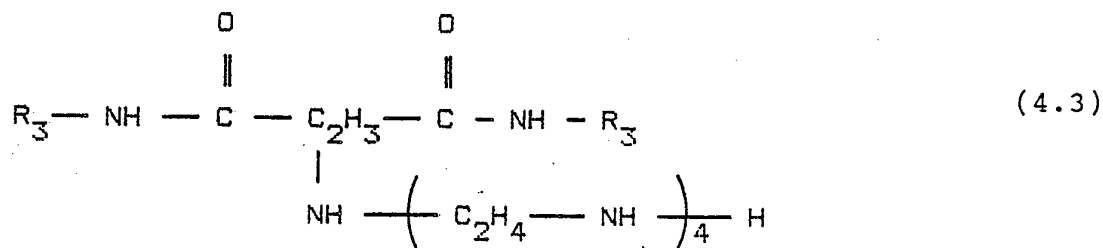
Pri druhej skúške bol použitý automobilový benzín BA-96 s obsahom 0,15 g Pb/l, ktorý obsahoval 0.05 % hmot. aditívu zahraničnej výroby, ktorý bol deklarovaný ako aditív detergentne pôsobiaci na sací systém motora.

Po ukončení oboch skúšok boli skúšobné motory rozobraté a hodnotili sa úsady na karburátore, sacom potrubí a na nasávacích ventiloch motora, ktoré boli pred a po skúške zvážené.

Výsledky skúšok (tabuľka 4) ukázali, že v oboch skúškach nedošlo k zahĺbeniu žiadneho výfukového ventilu, karburátory boli úplne čisté bez úsad a pri použití prísady podľa vynálezu výfukové plyny obsahovali menej oxidu uhoľnatého než pri použití porovnávacieho aditívu. Nižšia spotreba paliva pri 5000 obrátkach za minútu pri použití prísady podľa vynálezu svedčí o lepšom spaľovaní než pri použití porovnávacieho aditívu.

Prísada podľa vynálezu obsahovala 91 % hmot. zložky A so vzorcom 3.1, 1.5 % hmot. zložky B (vzorec 3.2) a 7.5 % hmot. zložky C so štruktúrnym vzorcom 3.3.





R_3 = alkylová skupina C_{28-36}

Uvedenú lokalizáciu dvojmocných katiónov vápnika vo vzorci 4.2, rovnako ako aj ostatných dvojmocných a prípadne aj jednomocných katiónov uvádzaných v príkladoch 1 až 3, ktoré neutralizujú kyslosť hydroxylových skupín popisovaných zlúčenín tvoriacich prísadu podľa vynálezu, čo je pre jej želanú funkciu veľmi významné je treba chápať ako jednu zo štatisticky možných pozícií týchto katiónov. Taktiež sú možné aj intermolekulové a aj extramolekulové spojenia, čo však v súčasnosti používanými analytickými metódami nie je možné jednoznačne stanoviť. Rovnako nie je možné ani vylúčiť existenciu časti týchto katiónov vo forme veľmi jemne dispergovaných molekúl hydroxidov, prípadne aj v parciálnom stave, zvlášť preto, že prísada podľa vynálezu má v neriedenom stave pomerne veľkú viskozitu.

Kyslosť hydroxylových skupín uvedených zlúčenín je potom kompenzovaná voľnými elektrónovými páriami atómov dusíka prítomných v týchto zlúčeninách za vzniku kvartérnych solí.

Tabuľka 1

Podmienky stanovištnej motorovej skúšky

Etapa	Trvanie (min.)	Skladba skúšobného cyklu	
		Otáčky motora ($1.\text{min}^{-1}$)	Zaťaženie motora
1.	20	3000	plné
2.	10	800	voľnobeh
3.	20	5000	plné
4.	10	800	voľnobeh

Tabuľka 2

Vplyv trvania skúšky na zahĺbenie sediel výfukových ventilov pri použití benzínu bez olova ($0,000 \text{ g Pb/l}$) bez obsahu prísady podľa vynálezu

Počet hodín	Zahĺbenie sediel výfukových ventilov (mm)	
	priemer za 4 valce	jeden valec max.
12	0,26	0,35
24	0,45	0,60
36	0,80	1,19
48	1,10	1,60

Tabuľka 3

Vplyv trvania skúšky na zahĺbenie sediel výfukových ventilov pri použití benzínu s obsahom olova 0,012 g Pb/l bez obsahu prísady podľa vynálezu

Počet hodín	Zahĺbenie sediel výfukových ventilov (mm)	
	priemer za 4 valce	jeden valec max.
12	0,12	0,23
24	0,32	0,54
36	0,43	0,76
48	0,50	0,93

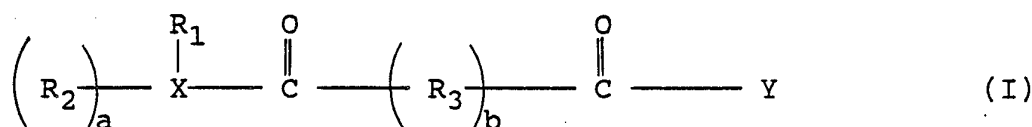
Tabuľka 4

Vplyv prísady podľa vynálezu a aditívu mimo vynálezu na zloženie výfukových plynov, spotrebu paliva a úsady na sacích ventiloch

	Prísada podľa vynálezu	Aditív mimo vynálezu
Obsah CO vo výfukových plynoch (% obj.)		
pri 3000 1.min ⁻¹	3.0	3.9
pri 5000 1.min ⁻¹	2.1	2.5
Spotreba paliva (l/hod)		
pri 3000 1.min ⁻¹	11.1	11.0
pri 5000 1.min ⁻¹	15.4	16.2
Hmotnosť úsad (g) na sacích ventiloch-priemer za 4 valce	0.844	0.889

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Prísada do nízkooolovnatých a bezolovnatých automobilových benzínov, vyznačujúca sa tým, že obsahuje od 50 % do 98 % hmot. zložky A, od 1 % do 20 % hmot. zložky B a od 1 % do 30 % hmot. zložky C, kde zložka A má štruktúrny chemický vzorec I:



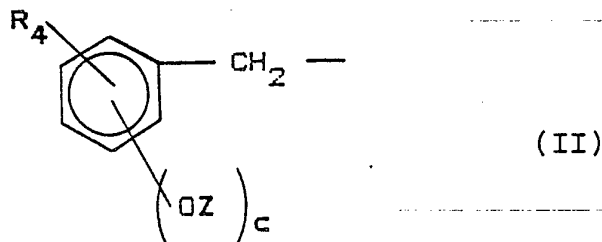
v ktorom znamená

a nulu alebo 1

b nulu alebo 1

R_1 jednoväzbovú uhľovodíkovú funkčnú skupinu s počtom atómov uhlíka od 1 do 42 alebo vodík

R_2 jednoväzbovú uhľovodíkovú funkčnú skupinu s počtom atómov uhlíka od 1 do 42, vodík alebo funkčnú skupinu s chemickým štruktúrnym vzorcom II:



v ktorom znamená

Z vodík a/alebo kation kovu vybraný zo skupiny kationov zahrňujúcej Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Be}^{2+/2}$, $\text{Mg}^{2+/2}$, $\text{Ca}^{2+/2}$, $\text{Ba}^{2+/2}$ a $\text{Mn}^{2+/2}$

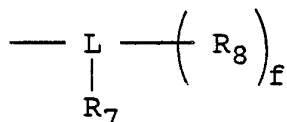
c celé číslo od 1 do 3

R_4 uhľovodíkovú skupinu s počtom atómov uhlíka od 1 do 38

X kyslík alebo dusík

R_3 dvojitväzbovú uhľovodíkovú skupinu s počtom atómov uhlíka od 1 do 38

Y jednoväzbovú funkčnú skupinu - $\text{O}^- \text{M}^+$ alebo skupinu



pričom L je dusík alebo kyslík, a

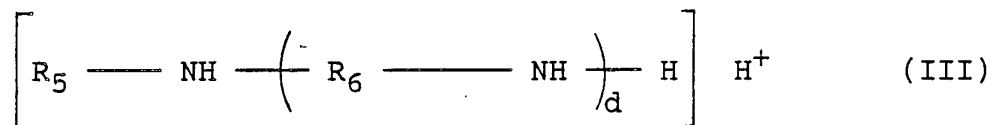
R_7 je uhľovodíková funkčná skupina s počtom atómov uhlíka od 1 do 42 alebo vodík, a

R_8 je uhľovodíková funkčná skupina s počtom atómov uhlíka od 1 do 42, vodík alebo funkčná skupina s chemickým vzorcom II, a

f je nula alebo 1, a

M^+ je kation vodíka, kation kovu vybraný zo skupiny

katiónov zahrňujúcej Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+/2+}$, $\text{Ca}^{2+/2}$, $\text{Ba}^{2+/2}$, $\text{Mn}^{2+/2}$ alebo katión so štruktúrnym vzorcom III:



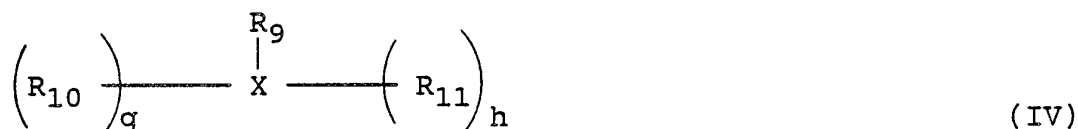
v ktorom znamená

R_5 jednoväzbovú uhľovodíkovú funkčnú skupinu s počtom atómov uhlíka od 1 do 46 alebo vodík

R_6 dvojjväzbovú nasýtenú uhľovodíkovú skupinu s počtom atómov uhlíka od 1 do 10

d celé číslo od 1 do 6

a zložka B má štruktúrny chemický vzorec IV:



v ktorom znamená

g nulu alebo 1

h nulu alebo 1

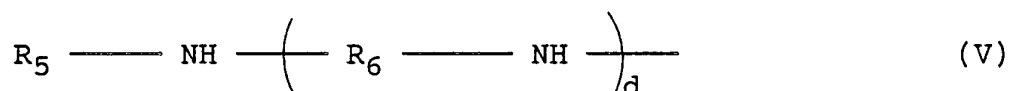
R_9 jednoväzbová uhľovodíková funkčná skupina s počtom atómov uhlíka od 1 do 42 alebo vodík

R_{10} a R_{11} jednoväzbové uhľovodíkové funkčné skupiny s počtom atómov uhlíka od 1 do 42, vodík alebo funkčné skupiny so štruktúrnym vzorcom II

X dusík alebo kyslík,

a zložka C má štruktúrny chemický vzorec I, v ktorom s výnimkou R_3 všetky symboly majú rovnaký význam ako u zložky A, a teda v chemickom vzorci I pre zložku C znamená:

R_3 dvojjväzbovú substituovanú uhľovodíkovú skupinu s počtom atómov uhlíka od 1 do 38, pričom jej substituent má štruktúrny chemický vzorec V:



v ktorom jednotlivé symboly majú rovnaký význam ako v štruktúrnom vzorci III.