

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236020**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411532**

(22) Data zgłoszenia: **12.03.2015**

(51) Int.Cl.

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 1/19 (2006.01)

C10L 1/224 (2006.01)

C10L 1/232 (2006.01)

C10L 1/183 (2006.01)

C10L 1/188 (2006.01)

C10L 10/12 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

(54) **Dodatek cetanowo-detergentowy do energooszczędnych olejów napędowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.09.2016 BUP 20/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2020 WUP 19/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WINICJUSZ STANIK, Kraków, PL
MICHAŁ JANEK, Kraków, PL
RAFAŁ KONIECZNY, Kraków, PL
KATARZYNA SIKORA, Kraków, PL
KRZYSZTOF SIKORA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Dorskoczyńska-Groyecka

PL 236020 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest dodatek cetanowo-detergentowy do energooszczędnych olejów napędowych, zawierających biokomponenty w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) przeznaczonych jako paliwo do napędu wysokoprężnych silników z zapłonem samoczynnym spełniających wymagania norm emisji spalin Euro 5 (V) i Euro 6 (VI).

Wzrost wymagań odnośnie rozwoju silników o zapłonie samoczynnym w kierunku konstrukcji mniej uciążliwych dla środowiska i bardziej energooszczędnych, wymusił na producentach silników z zapłonem samoczynnym zmianę parametrów technicznych silnika oraz powszechne wprowadzenie wysokociśnieniowych układów bezpośredniego wtrysku paliwa zwane "High Pressure Common Rail System" (HPCRS).

Cechą charakterystyczną warunków pracy aparatury wtryskowej HPCRS jest doprowadzenie paliwa pod wysokim ciśnieniem do wtryskiwaczy umieszczonych w cylindrach silnika. Elementy aparatury wtryskowej HPCRS podlegają wysokim obciążeniom cieplnym i mechanicznym. Obciążenia mechaniczne wynikają przede wszystkim z wysokich wartości ciśnienia paliwa podczas wtrysku do komory spalania.

Paliwo o należytej smarności zapobiegającej zatarciu lub uszkodzeniu wysokociśnieniowych pomp paliwa pod ciśnieniem z zasobnika jest kierowane do sterowanych elektromagnetycznie lub piezoelektrycznie wtryskiwaczy zawierających zazwyczaj od 6 do 8 otworów o średnicy dyszy rozpylacza poniżej 150 μm . Konstrukcja znanych układów wtrysku typu "High Pressure Common Rail System" oraz ekstremalne warunki pracy (wysoka temperatura końcówek wtryskiwaczy przekraczająca 300°C, wysokie ciśnienia wynoszące do 250 MPa dla wtryskiwaczy ze wzmocnieniem hydraulicznym, małe średnice otworów rozpylaczy paliwa) wymuszają stosowanie do zasilania silników wysokoprężnych, paliw o dużej odporności termicznej i śladowej zawartości zanieczyszczeń stałych i śladowych ilości metali takich jak Cu, Fe, Mn, Na, Pb i Si.

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 emisję węglowodorów do 40%. Również wzrost liczby cetanowej oleju napędowego ma znaczący 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.

W temperaturowo-ciśnieniowych warunkach pracy układów wtrysku typu HPCRS paliwo ulega degradacji termicznej a prekursorzy osadów zawarte w takim paliwie pod wpływem temperatury i ciśnienia ulegają polimeryzacji, kondensacji oraz flokulacji termiczno-ciśnieniowej i wytracają się w postaci osadów.

Osady te o właściwościach adhezyjnych gromadzą się wewnątrz wysokociśnieniowych wielootworowych wtryskiwaczy oraz w dyszach i na zewnątrz otworów rozpylacza utrudniając należyłą atomizację paliwa.

Gromadzące się w dyszach wielootworowych wtryskiwaczy osady zmniejszają przepływ dozowanego paliwa do komory spalania, co obniża moc silnika i jego moment obrotowy. Złożony mechanizm termooksydacyjny wytrącania osadów w oleju napędowym zawierającym biokomponenty (estry metylowe kwasów tłuszczowych – FAME), jest przyczyną zanieczyszczenia wtryskiwaczy wielootworowych co powoduje złą atomizację paliwa i zwiększoną emisję spalin oraz zużycie paliwa.

Problem termicznej stabilności paliw i dodatków utrzymujących w czystości elementy wtryskiwaczy znany jest między innymi z literatury ("Petroleum and Coal 51(3), 167–175, 2009 – "Development of Deposit Control Additives for Diesel Fuel") oraz wielu opisów patentowych.

Z opisów patentowych US 6145763, US 6273348, US 6280834, US 6472017, US 6508416, US 6715693, US 6802457, US 7021557, US 7484672, EP 2197806 i zgłoszeń patentowych US 2009/0087646, US 2009/0159728, WO 2006/087113 znane są sposoby zapobiegania adhezji osadów i koksów poprzez pokrywanie dysz wielootworowych wtryskiwaczy hydrofobowymi pokryciami typu "fluoro-alkyl-silane" (FAS) – fluorowanych alkilosilanów lub pokryw typu "diamond like carbon" (DLC).

Pasywacja powierzchni wysokotemperaturowych części wtryskiwaczy przez specjalne pokrycie zapobiegające degradacji wysokotemperaturowej paliwa i dodatków prowadzącej do tworzenia prekursorów osadów jest bardzo kosztowna i wymagająca wysokiej precyzji wykonania takich elementów. Ponadto pokrycia te z biegiem czasu ulegają również degradacji termicznej i wysokotemperaturowej korozji.

Rozwiązaniem ekonomicznym jest stosowanie różnych dodatków uszlachetniających zapewniających utrzymanie własności eksploatacyjnych oleju napędowego na zamierzonym poziomie. W przypadku osadów i nagarów gromadzących się na końcówkach wtryskiwaczy i w komorach spalania jest to wprowadzanie do olejów napędowych dodatków detergentowo-dyspergujących, które utrzymując w czystości końcówki wtryskiwaczy zapewniają ich właściwą pracę, optymalną emisję toksycznych składników spalin takich jak CO_x, HC, NO_x oraz cząstek stałych, w tym nanocząstek sadzy.

Celem uzyskania najlepszych właściwości detergentowych olejów napędowych wyższych kategorii, umożliwiających utrzymanie w czystości jak i usuwanie już istniejących zanieczyszczeń z końcówek wtryskiwaczy wielootworowych, konieczne jest stosowanie surfaktantów o doskonałych właściwościach detergentowych i dyspersyjnych jak również właściwościach termicznych zapewniających efektywność działania myjącego (detergentowego) w wysokich temperaturach. Nie bez znaczenia jest również odporność termiczna surfaktantów na rozkład w wysokich temperaturach. Ponadto dodatki do oleju napędowego wyższych kategorii zabezpieczające określone właściwości użytkowe gotowego paliwa, powodują jednocześnie wiele problemów ubocznych, związanych zarówno z kompatybilnością pomiędzy poszczególnymi składnikami pakietu detergentowego, kompatybilnością z wieloma materiałami konstrukcyjnymi silnika jak również w pewnych przypadkach ze stosowanymi olejami silnikowymi.

Dodatki detergentowe lub pakiety dodatków z udziałem dodatków detergentowych i dodatków cetanowych do olejów napędowych są przedmiotem wielu opisów patentowych.

Z opisów patentowych US 4482356 i US 4482357, US 4613341, US 5925151, EP 0147240 i EP 251419 wiadomo, że głównym składnikiem wielofunkcyjnych dodatków detergentowych do olejów napędowych są alkenylobursztynoimidy które, zapobiegają koksowaniu wtryskiwaczy w silnikach z zapłonem samoczynnym. Również z opisów patentowych i zgłoszeń patentowych US 4613341, US 5752989, US 6821307 i EP 088276, EP 1970430, US 2006/0277819, US 2008/0216394 oraz opisów patentowych PL 180044, PL 199734, PL 209042, znane są rozpuszczalne w paliwie alkenylobursztynoimidy jako dodatki detergentowe do olejów napędowych, zapobiegające koksowaniu wtryskiwaczy w silnikach Diesla z wtryskiem do komory wstępnej.

Sposób wytwarzania alkenylobursztynoimidów w reakcji acylowania polialkilenopoliamin bezwodnikiem alkenylobursztynowym znany jest z opisów patentowych US 3172892, US 3219666, US 3272746, US 3310492, US 3341542, US 3438899, US 3444170, US 3455831, US 3455832, US 3576743, US 3630904, US 3632511, US 3804763, US 4234435, US 5241003, US 5644001, US 7091306, oraz opisów patentowych PL 147691, PL 148245, PL 215447.

Z opisów patentowych US 4482353, US 4482355, US 4482356, US 4482357, US 4553979, US 4613341, US 4626259, US 6676715 i zgłoszeń patentowych US 2006/0130394, US 2006/0277819, US 2007/0245620 znane są dodatki cetanowo-detergentowe zapobiegające koksowaniu wtryskiwaczy, zawierające w swoim składzie modyfikator zapłonu w postaci estrów azotanowych substancji hydroksylowych.

Również z opisów patentowych PL 180044, PL 199734 i PL 209042 znane są dodatki detergentowe zawierające dodatek podwyższający liczbę cetanową.

Dodatek detergentowy do olejów napędowych wyższych kategorii, według wynalazku PL 209042 zawiera od 10,0 do 70,0% (m/m) substancji polimerycznych z wolnymi grupami aminowymi o właściwościach detergentowo-dyspergujących i substancję zwilżającą w ilości od 1,0 do 70,0% (m/m) i/lub dodatki poprawiające właściwości smarne i/lub modyfikator tarcia w ilości od 5,0 do 90,0% (m/m) i/lub bezpopiołowy modyfikator spalania i/lub modyfikator ułatwiający zapłon w ilości od 5,0 do 70,0% (m/m) i/lub inhibitory korozji w ilości od 1,0 do 30,0% (m/m) i/lub stabilizator starzenia w ilości od 1,0 do 40,0% (m/m) i/lub metaliczny modyfikator spalania i/lub Fuel Borne Catalyst (FBC) w ilości od 1,0 do 60,0% (m/m) i/lub inhibitor pienienia w ilości od 1,0 do 40,0% (m/m) i/lub demulgator w ilości od 1,0 do 40,0%

(m/m) i/lub rozpuszczalnik organiczny w ilości od 5,0 do 80,0% (m/m) i/lub znacznik rozpuszczalny w paliwie w ilości od 0,05 do 5,0% (m/m) i/lub dodatek poprawiający przewodnictwo w ilości od 0,05 do 5,0% (m/m). W skład dodatku detergentowego do olejów napędowych według wynalazku PL 209042 wchodzi substancja polimeryczna, o średniej masie cząsteczkowej od 500 do 5000 Daltonów, o właściwościach detergentowo-dyspergujących z wolnymi dwoma lub sześcioma grupami aminowymi pierwszorzędowymi i/lub drugorzędowymi i/lub grupami aminowymi, w których jeden lub oba atomy wodoru są podstawione grupą hydroksylową i/lub alkoksylową korzystnie metoksylową i/lub etoksylową i/lub propoksylową i/lub butoksylową i/lub polieterową glikolu butylowego i/lub grupą acylową i/lub fenoksylową i/lub alkilofenylową i/lub alkilową, korzystnie o łańcuchu rozgałęzionym i/lub grupą alkilenową zawierającą korzystnie grupy amidowe i/lub imidowe. Dodatek detergentowy do olejów napędowych wyższych kategorii, według tego znanego rozwiązania zawiera substancję zwilżającą w skład której wchodzi alkoksylowane, korzystnie poli(oksypropylo)wane i/lub poli(oksyetylo)wane alkohole i/lub alkilofenole o podstawniku alkilowym i strukturze łańcuchowej rozgałęzionej i/lub prostej i średniej masie cząsteczkowej od 500 do 3000 Daltonów i/lub estry alkoksylowanych, korzystnie poli(oksyetylo)wanych i/lub poli(oksypropylo)wanych glikoli etylenowego i/lub propylenowego, poli(oksyetylo)wanych i/lub poli(oksypropylo)wanych alkoholi i/lub alkilofenoli i kwasów karboksylowych o ilości atomów węgla w cząsteczce od 8 do 24, korzystnie od 8 do 21.

Głównym celem wynalazku jest uzyskanie dodatku cetanowo-detergentowego do energooszczędnych olejów napędowych zwłaszcza zawierających biokomponenty w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych, umożliwiającego podniesienie liczby cetanowej o co najmniej 5 do 6 jednostek w olejach napędowych, przeznaczonych jako paliwo do silników wysokoprężnych z bezpośrednim wtryskiem paliwa wyposażonych w układy wtrysku paliwa typu HPCRS, zapobiegającego tworzeniu i adhezji osadów wewnątrz wysokociśnieniowych wtryskiwaczy, zwanych – "Internal Diesel Injector Deposits" (IDID) oraz koksowaniu kanałków wielootworowych rozpylaczy typu "Common Rail".

Dodatkowym celem wynalazku jest uzyskanie takiego dodatku podnoszącego liczbę cetanową o ulepszonym działaniu detergentowym do paliw zawierających biokomponenty, w którym modyfikatory zapłonu oraz surfaktant o właściwościach detergentowo-dyspergujących a także użyte inhibitory utleniania i stabilizatory wykazują wzajemną kompatybilność objawiającą się brakiem zmętnienia i wypadania lub rozdzielania się dodatku w czasie jego przechowywania w temperaturach 0°C do 40°C oraz zapobiegają utlenianiu paliwa w warunkach magazynowania i transportu a także skutecznie chronią paliwo przed biodegradacją mikrobiologiczną.

Ulepszone właściwości detergentowo-dyspergujące wykazujące efekt "keep clean" i efekt "clean up" dla wielootworowych wtryskiwaczy typu "Common Rail", zapobiegające spadkowi mocy silnika wysokoprężnego oraz kompatybilność dodatku detergentowo-dyspergującego z modyfikatorami zapłonu, modyfikatorami smarności zabezpieczającymi właściwości smarne wysokociśnieniowych pomp paliwowych oraz właściwości przeciwzuzyciowe chroniące przed zużyciem Scuffingowym tłoczek i iglicę wysokociśnieniowych wtryskiwaczy wielootworowych i utrzymujących je w należytej czystości są cechami pozytywnymi wynalazku rozwiązującego problemy eksploatacyjne samochodów wyposażonych w silniki wysokoprężne.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wymagane właściwości posiada zgodny z niniejszym wynalazkiem dodatek cetanowo-detergentowy do energooszczędnych olejów napędowych zawierających biokomponenty w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), zawierający modyfikator zapłonu, surfaktant o właściwościach detergentowo-dyspergujących, inhibitor utleniania, stabilizator i co najmniej jeden składnik taki jak modyfikator smarności, inhibitor korozji, demulgator i/lub inhibitor pienienia, deaktywator metali, który charakteryzuje się tym, że zawiera:

- od 5,0% (m/m) do 95,0% (m/m) modyfikatora zapłonu w postaci estrów azotanowych alkoholi pierwszorzędowych o ilości atomów węgla w rodniku alkoksylowym od 4 do 12, o łańcuchu liniowym lub rozgałęzionym wybranych z grupy obejmującej azotan n-butylu, azotan izobutylu, azotan 2-metylobutylu, azotan 3-metylobutylu, azotan 2-etylobutylu, azotan 2-etyloheksylu, azotan n-oktylu, azotan 2-etylooktylu, azotan 2-propyloheptylu, azotan 4-metylo-2-metyloheksylu, azotan 5-metylo-2-propyloheksylu, azotan n-dodecyłu, azotan 2-etylododecyłu,
- 3,0% (m/m) do 50,0% (m/m) surfaktantu o właściwościach detergentowo-dyspergujących w postaci alkenylobursztynimidów z kationem amoniowym i anionem metyloszczawianowym otrzymanych w taki sposób, że prowadzi się
- a) acylowanie dimetyloaminopropyloaminy bezwodnikiem alkenylobursztynowym o średniej masie cząsteczkowej 750 do 2500 g/mol, przy zachowaniu takiego stosunku reagentów iż na

1,0 mol dimetyloaminopropylaminy używa się 1,0 mol bezwodnika alkenylobursztynowego będącego produktem reakcji enowych polibutenów lub poliiizobutenów z bezwodnikiem maleinowym lub prowadzi się

- b) acylowanie N-bis(aminopropyl)metyloaminy bezwodnikiem alkenylobursztynowym o średniej masie cząsteczkowej 750 do 1500 g/mol, przy zachowaniu takiego stosunku reagentów iż na 1,0 mol N-bis(aminopropyl)metyloaminy używa się 2,0 mole bezwodnika alkenylobursztynowego będącego produktem reakcji enowych polibutenów lub poliiizobutenów z bezwodnikiem maleinowym, a reakcję acylowania prowadzi się w każdym z przypadków a) lub b) w temperaturze 140°C do 180°C, korzystnie 150°C do 170°C, w mieszaninie aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego o temperaturze wrzenia do 220°C w warunkach normalnych i ksylenu z dodatkiem 2-etyloheksanolu w czasie 2 do 5 godzin, korzystnie 3 do 4 godzin, w warunkach normalnych lub pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze azotu lub innego gazu obojętnego, wobec kwasu szczawiowego jako katalizatora imidyzacji, odbierając wodę reakcyjną, a następnie prowadzi się reakcję
- c) otrzymanego monoalkenylobursztynoimidu lub bisalkenylobursztynoimidu z dimetyloszczawianem w temperaturze 120°C do 140°C przy stosunku molowym monoalkenylobursztynoimidu lub bisalkenylobursztynoimidu do dimetyloszczawianu wynoszącym 1,0:1,3, pod zwiększonym ciśnieniem w atmosferze azotu lub innego obojętnego gazu i przy użyciu kwasu neodekanowego jako katalizatora, po czym nadmiar dimetyloszczawianu usuwa się metodą destylacyjną w temperaturze 100°C pod zmniejszonym ciśnieniem,
- 3,0% (m/m) do 10,0% (m/m) inhibitora utleniania, którym są alkilowane monofenole wybrane z grupy obejmującej 2-tert-butylofenol, 4-tert-butylofenol, 2,6-ditert-butylofenol, 2,4-ditert-butylofenol, 2-tert-4,6-dimetylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-etylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,4,6-tritert-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksy-4-metylofenol, 2,6-di-cyklopentylo-4-metylofenol, 2,6-oktadecylo-4-metylofenol, 2,4,6-tri-cykloheksylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenol, 2,6-ditert-4-oktylofenol, 2,6-dinonylo-4-metylofenol lub alkilowane bisfenole wybrane z grupy obejmującej 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 lub alkilowane hydrochinony wybrane z grupy obejmującej 2-tert-butylohydrochinon, 2,5-ditert-butylohydrochinon, 2,6-ditert-butylohydrochinon lub mieszaniny wymienionych wyżej alkilowanych monofenoli, alkilowanych bisfenoli i alkilowanych hydrochinonów,
 - 0,5% (m/m) do 20,0% (m/m) stabilizatora będącego 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylem i/lub estrem 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu wybranym z grupy obejmującej octan 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, butanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, oktanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, 2-etyloheksanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, neodekanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, heksadekanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, stearynian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, sebacynian bis(2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu), benzoesan tetrametylopiperydyno-1-oksylu, a ponadto ewentualnie
 - 10,0% (m/m) do 50,0% (m/m) modyfikatora smarości, którym są syntetyczne nasycone kwasy monokarboksylowe, korzystnie o łańcuchu rozgałęzionym o ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym od 6 do 12, nienasycone kwasy tłuszczowe o ilości atomów węgla w łańcuchu alifatycznym od 8 do 24, wybrane z grupy obejmującej kwasy tłuszczowe: kwas oleinowy, linolenowy, linolowy, kwasy oleju tallowego, kwasy oleju sojowego, kwasy oleju rzepakowego i 1-hydroksyetylo-2-alkilo-imidazoliny kwasów tłuszczowych lub ich mieszanina,
 - 1,0% (m/m) do 20,0% (m/m) inhibitora korozji, którym są kwasy alkilofenoksykarboksylowe, etoksylovany nonylofenol, produkty reakcji nienasyconych kwasów tłuszczowych o ilości atomów węgla w łańcuchu alifatycznym od 12 do 24 i sarkozyny lub ich mieszanina,
 - 1,0% (m/m) do 10,0% (m/m) demulgatora i/lub inhibitora pienienia, którymi są polioksyetylowane lub polipropoksylovane pochodne alkilofenoli o podstawniku alkilowym i strukturze łańcuchowej prostej lub rozgałęzionej, zawierające od 6 do 28 atomów węgla lub eteroalkohole, korzystnie alkoholi pierwszorzędowych o ilości atomów węgla w cząsteczce od 8 do 18 i ilości

grup eterowych od 10 do 25 lub kopolimery polisiloksanowoeterowe lub ogranomodyfikowane polisiloksany rozpuszczalne w węglowodorach a nierozpuszczalne w fazie wodnej,

- 0,5% (m/m) do 10,0% (m/m) deaktywatora metali, którym są: 1,2-bis(3,5-ditert-butylo-4-hydroksyfenylopropionylo)propiono-hydrazyd lub N,N-disalicylideno-1,2-propanodiamina.

Niniejszy wynalazek spełnia opisane w stanie techniki zapotrzebowanie na dodatek cetanowo-detergentowy do energooszczędnych olejów napędowych zawierających biokomponenty w postaci estrów metylowych kwasów tłuszczowych, umożliwiając podniesienie liczby cetanowej o co najmniej 5 jednostek a zastosowane surfaktanty o właściwościach detergentowo-dyspergujących wykazują efekt "keep clean" i efekt "clean-up" wielootworowych wtryskiwaczy typu "Common-Rail", zapobiegając spadkowi mocy silnika i zwiększonemu zużyciu paliwa.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania od 1 do 27, ilustrujących skład dodatku cetanowo-detergentowego do energooszczędnych olejów napędowych przeznaczonych do stosowania zwłaszcza do silników wysokoprężnych z bezpośrednim wtryskiem paliwa, wyposażonych w układy wtrysku paliwa "High Pressure Common Rail" oraz ocenę wybranych właściwości użytkowych tego dodatku w próbach testowych stanowiskowych i silnikowych. Przykładów tych nie można zatem traktować jako ograniczające wynalazek, ponieważ mają one jedynie charakter ilustracyjny.

Przykład 1

Do reaktora wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie, chłodnicę z nasadką azeotropową typu Dean-Stark oraz doprowadzenie azotu, wprowadzono kolejno 200 g aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego o zakresie wrzenia do 180°C w warunkach normalnych, 100 g mieszaniny ksylenu i 2-etyloheksanolu zmieszanych w stosunku masowym 1:1, 200 g bezwodnika poliizobutylenobursztynowego o średniej masie cząsteczkowej 950 g/mol (950 Daltonów), 0,3 g kwasu szczawiowego jako katalizatora imidyzacji i mieszając zawartość reaktora podgrzano do temperatury 100°C. Po uzyskaniu tej temperatury, zadozowano dimetyloaminopropyloaminę w ilości 26 cm³ o gęstości 0,820 g/cm³. Temperaturę zawartości reaktora podniesiono do 155°C, odbierając wodę reakcyjną przez okres 1,5 godziny, a w końcowej fazie reakcji temperaturę podniesiono do 170°C przedmuchując zawartość reaktora azotem. Po trzech godzinach reakcji acylowania uzyskano klarowny roztwór monopoliiizobutylenobursztynoimidu. Zawartość reaktora schłodzono do temperatury pokojowej i dodano 32 g dimetyloszczawianu oraz 0,8 g kwasu neodekanowego jako katalizatora. Mieszając zawartość reaktora zwiększono ciśnienie do 0,3 MPa przy użyciu azotu i temperaturę do 135°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przez 4 godziny. Nadmiar dimetyloszczawianu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując monopoliiizobutylenobursztynoimid z kationem amoniowym i anionem metyloszczawianowym.

Przykład 2

Do reaktora wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie i doprowadzenie azotu wprowadzono 400 g monopoliiizobutylenobursztynoimidu, produktu acylowania dimetyloaminopropyloaminy bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym o średniej masie cząsteczkowej 1500 g/mol (1500 Daltonów), otrzymanego w sposób analogiczny jak w przykładzie 1, zawierającego 50 procent rozpuszczalnika, dodano 20,0 g dimetyloszczawianu oraz 0,9 g kwasu neodekanowego jako katalizatora, mieszając zawartość reaktora zwiększono przy użyciu azotu ciśnienie do 0,3 MPa oraz temperaturę do 130°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przez 4 godziny. Nadmiar dimetyloszczawianu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując monopoliiizobutylenobursztynoimid z kationem amoniowym i anionem metyloszczawianowym.

Przykład 3

Do reaktora wyposażonego jak w przykładzie 1, wprowadzono kolejno 400 g aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego o zakresie wrzenia od 150°C do 180°C w warunkach normalnych, 100 g mieszaniny ksylenu – 2-etyloheksanol zmieszanych w stosunku objętościowym 1:1, 400 g bezwodnika poliizobutylenobursztynowego o średniej masie cząsteczkowej 750 g/mol (750 Daltonów), 0,5 g kwasu szczawiowego jako katalizatora amidyzycji i zadozowano 39 g N-bis(aminopropylo)metyloaminy. Zawartość reaktora podgrzano do temperatury 160°C odbierając wodę reakcyjną. Reakcję prowadzono w czasie 3 godzin. W końcowej fazie reakcji acylowania temperaturę podniesiono do 180°C przedmuchując zawartość reaktora azotem. Uzyskano klarowny bispoliizobutylenobursztynoimid. Zawartość reaktora schłodzono do temperatury pokojowej i wprowadzono 40 g dimetyloszczawianu oraz 0,9 g kwasu neodekanowego jako katalizatora. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 130°C zwiększając ciśnienie do 0,3 MPa przy użyciu azotu. Reakcję prowadzono w czasie 4 godzin. Nadmiar

dimetyloszczawianu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskano bispoliizobutylenobursztynoimid z kationem amoniowym i anionem metyloszczawianowym.

Przykład 4

Do reaktora wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie wprowadzono kolejno 300 g surfaktantu będącego monopoliiizobutylenobursztynoimidem z kationem amoniowym i anionem metyloszczawianowym z przykładu 1, 100 g mieszaniny 2,6-ditert-butylo-4-metylofenolu, tert-butylo-hydrochinonu i 2,4,6-tritert-butylofenolu zmieszanych w stosunku masowym 1:1:1, 10 g benzoesanu 2,2,6,6-tetrametylo-piperydyn-1-oksylu, 150 g modyfikatora smarości będącego mieszaniną kwasu oleinowego i kwasu oleju sojowego, zmieszanych w stosunku objętościowym 1:1, 15 g kwasu nonylofenoksyoctowego jako inhibitora korozji, 3 g demulgatora będącego polietoksylowaną pochodną izononylofenolu, 1 g organomodyfikowanego polisiloksanu jako inhibitora pienienia, 1 g N,N-dislicylideno-1,2-propanodiaminy jako deaktywatora metali. Wprowadzone składniki mieszano w temperaturze 40°C przez dwie godziny uzyskując kompozycję dodatku detergentowego (DD1).

Przykład 5

Do reaktora wyposażonego jak w przykładzie 4 wprowadzono kolejno 400 g surfaktantu będącego bispoliizobutylenobursztynoimidem z kationem amoniowym i anionem metyloszczawianowym z przykładu 3, 110 g 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenolu, 2,6-ditert-4-oktylofenolu i 4,4'-metyleno-bis-(2,6-ditert-butylofenolu) zmieszanego w stosunku masowym 1:1:1, 11 g 2-etyloheksanianu 2,2,6,6-tetrametylo-piperydyn-1-oksylu, 130 g modyfikatora smarości będącego mieszaniną kwasu oleju talłowego i 1-hydroksyetylo-2-alkilimidazoliny zmieszanych w stosunku objętościowym 1:1, 20 g etoksylowanego nonylofenolu jako inhibitora korozji, 3 g demulgatora będącego polipropoksylowaną pochodną izododecylofenolu i 1 g kopolimeru polisiloksanowo-eterowego jako inhibitora pienienia, 1,5 g N,N-dislicylideno-1,2-propanodiaminy jako deaktywatora metali. Wprowadzone składniki mieszano w temperaturze 40°C przez dwie godziny uzyskując kompozycję dodatku detergentowego (DD2).

Przykład 6

Do reaktora wyposażonego jak w przykładzie 4 wprowadzono kolejno 400 g surfaktantu będącego monopoliiizobutylenobursztynoimidem z kationem amoniowym i anionem metyloszczawianowym z przykładu 2, 120 g mieszaniny 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenolu, 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-etylofenolu) i 2,6-ditert-butylohydrochinonu zmieszanych w stosunku masowym 1:1:1, 12 g 4-hydroksy 2,2,6,6-tetrametylopiperydyn-1-oksylu, 140 g modyfikatora smarości będącego mieszaniną kwasu oleju sojowego i kwasu oleju rzepakowego zmieszanych w stosunku objętościowym 2:1, 12 g produktu reakcji kwasu oleinowego i sarkozyny jako inhibitora korozji, 3 g demulgatora będącego polietoksylowaną pochodną oktylofenolu i 1 g etoksylowanego tridekanolu, 1,5 g organomodyfikowanego polisiloksanu jako inhibitora pienienia, 1,2 g N,N-dislicylideno-1,2-propanodiaminy jako deaktywatora metali. Wprowadzone składniki mieszano w temperaturze 40°C przez dwie godziny uzyskując kompozycję dodatku detergentowego (DD3).

Przykład 7

Do reaktora wyposażonego jak w przykładzie 4 wprowadzono kolejno 900 g azotanu 2-etyloheksylu i 200 g kompozycji detergentowej DD1 z przykładu 4. Wprowadzone składniki mieszano w temperaturze 25°C przez okres 1 godziny uzyskując dodatek cetanowo-detergentowy (DCD1).

Przykład 8

Do reaktora wyposażonego jak w przykładzie 4 wprowadzono kolejno 800 g azotanu 2-propyloheksylu i azotanu izobutyłu zmieszanych w stosunku objętościowym 3:1 oraz 220 g kompozycji detergentowej DD2 z przykładu 5. Wprowadzone składniki mieszano w temperaturze 25°C przez okres 1 godziny uzyskując dodatek cetanowo-detergentowy (DCD2).

Przykład 9

Do reaktora wyposażonego jak w przykładzie 4 wprowadzono kolejno 850 g azotanu 5-metylo-2-propyloheksylu i azotanu 2-etylobutyłu zmieszanych w stosunku objętościowym 2:1 i 250 g kompozycji detergentowej DD3 z przykładu 6. Wprowadzone składniki mieszano w temperaturze 25°C przez okres 1 godziny uzyskując dodatek cetanowo-detergentowy (DCD3).

Przykład 10

Dodatek cetanowo-detergentowy DCD1 z przykładu 7 wprowadzono w ilości 1000 mg/kg do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 zawierającego 7% (V/V) FAME.

Przykład 11

Dodatek cetanowo-detergentowy DCD2 z przykładu 8 wprowadzono w ilości 1000 mg/kg do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 zawierającego 7% (V/V) FAME.

Przykład 12

Dodatek cetanowo-detergentowy DCD3 z przykładu 9 wprowadzono w ilości 1000 mg/kg do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 zawierającego 7% (V/V) FAME.

Tablica 1

Oznaczenie	Jednostka	Wyniki Badań
Gęstość w temp. 15°C	kg/m ³	833
Zawartość siarki	mg/kg	4,2
Liczba cetanowa	-	51,5
Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia (WSI,4) w temp. 60°C	µm	332
Skład frakcyjny:	°C	
początek destylacji		171,0
5% destyluje do		196,9
10% destyluje do		206,9
20% destyluje do		223,1
30% destyluje do		237,4
40% destyluje do		252,3
50% destyluje do		266,0
60% destyluje do		281,3
70% destyluje do		297,0
80% destyluje do		313,4
90% destyluje do		331,0
95% destyluje do		344,5
koniec destylacji		352,9
do 250°C przeddestylowało	%(v/v)	38,4
do 350°C przeddestylowało		96,2
Temperatura mętnienia	°C	-10,6
Lepkość kinematyczna	mm ² /s	2,537
Odporność na utlenianie, całkowite osady nierozpuszczalne	g/m ³	23
Okres indukcyjny	h (godz.)	8,0
Stabilność oksydacyjna		
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	%(v/v)	7

Przykład 13

Olej napędowy z tablicy 1, uszlachetniony produktami jak w przykładach 10, 11 i 12, poddano badaniu właściwości zapłonowych metodą silnikową według normy PN-EN ISO 5165 "Oznaczanie właściwości zapłonowych olejów napędowych. Metoda silnikowa oznaczania liczby cetanowej". Miara właściwości zapłonowych oleju napędowego jest liczba cetanowa oznaczona przez porównanie jego właściwości zapłonowych z analogicznymi właściwościami mieszanek paliw wzorcowych o znanych liczbach cetanowych otrzymanych podczas badania w znormalizowanym silniku CFR Waukesha Engine

Division, Dresser Industries, pracującym w ściśle określonych warunkach natężenia przepływu paliwa, kąta wyprzedzania wtrysku paliwa i stopnia sprężania. Wyniki badań właściwości zapłonowych przedstawiono w tablicy 2.

T a b l i c a 2

Lp.	Badane paliwo	Liczba cetanowa
1.	Olej napędowy z tablicy 1	51,5
2.	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 10	56
3.	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 11	57
4.	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 12	57,5

Przykład 14

Do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 wprowadzono produkt DD1 z przykładu 4 w ilości 350 mg/kg i 1000 mg/kg produktu DCD2 z przykładu 8.

Przykład 15

Do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 wprowadzono produkt DD2 z przykładu 5 w ilości 350 mg/kg i 1000 mg/kg produktu DCD1 z przykładu 7.

Przykład 16

Do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 wprowadzono produkt DD3 z przykładu 6 w ilości 350 mg/kg i 1000 mg/kg produktu DCD3 z przykładu 9.

Przykład 17

Olej napędowy z tablicy 1, uszlachetniony produktami jak w przykładach 14, 15 i 16 poddano badaniu właściwości detergentowych według procedury CEC F-23-01 (Injector Nozzle Coking test) wykonywanego w silniku Peugeot XUD-9. Miarą skuteczności działania substancji detergentowej wprowadzonej do oleju napędowego jest stopień zakoksovania czopikowych rozpylaczy paliwa, który jest wyrażany przez spadek przepływu powietrza przez rozpylacz, przy wzniosie iglicy rozpylacza 0,1 mm, przed i po zakończeniu testu. Parametr ten obliczany jest jako procentowa różnica spadku przepływu powietrza przez rozpylacz, co oznacza, iż wyższe wartości liczbowe należy interpretować jako gorsze właściwości detergentowe badanego paliwa. Wyniki badań właściwości detergentowych przedstawiono w tablicy 3.

T a b l i c a 3

Lp.	Badane paliwo	Spadek przepływu powietrza przez rozpylacz w (%) przy wzniosie iglicy 0,1 mm wg metody ISO 4010
1.	Podstawowy olej napędowy z tablicy 1	76
2.	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 14	10
3.	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 15	9
4.	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 16	7

Przykład 18

Do oleju napędowego z tablicy 1 uszlachetnionego produktami jak w przykładach 14, 15 i 16 wprowadzono dodatkowo 1 mg/kg cynku w postaci neodekanianu cynku jako promotora adhezji żywic powstających w czasie wysokotemperaturowego utleniania oleju napędowego. Tak uszlachetnione oleje napędowe poddano badaniu w zakresie właściwości detergentowych "dirt-up" i "clean up" w teście

silnikowym Peugeot DW-10 według procedury CEC-F-98-08 (Direct Injection Common Rail Diesel Engine, Injector Fouling Test) w odniesieniu do oleju napędowego podstawowego z tablicy 1 z dodatkiem 1 mg/kg Zn jako promotora adhezji żywic powstających w czasie wysokotemperaturowego utleniania oleju napędowego. Silnik Peugeot DW-10 był wyposażony w 6-cio otworowe wtryskiwacze HPCR. Olej napędowy o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 w czasie cyklu "dirt-up" po 16 godzinnym badaniu w silniku Peugeot DW-10 według procedury CEC-F-98-08 spowodował utratę mocy silnika o 10,5%, która po 48 godzinnym cyklu "clean-up" z użyciem olejów napędowych uszlachetnionych jak w przykładach 14, 15 i 16 całkowicie zniwelowała utratę mocy silnika wykazując efekt "clean-up" (0% straty mocy silnika). Wyniki badań właściwości detergentowych "clean up" przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Lp.	Badane paliwo	Spadek mocy silnika po 48 godzinnym teście "clean-up" przy maksymalnym obciążeniu i 4000 obr/min, (%)
1.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 14	0
2.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 15	0
3.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 16	0

Przykład 19

Olej napędowy o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 uszlachetniony produktami jak w przykładach 14, 15 i 16 poddano badaniu oznaczenia stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utleniania według normy PN EN 15751 wydanie 2010 roku. W badaniu tym przez próbkę uszlachetnionego oleju napędowego wielkości 150 ml w temperaturze 110°C przepuszcza się strumień oczyszczonego powietrza przy przepływie 10 l/h. 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. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Lp.	Badane paliwo	Okres indukcyjny godziny
1.	Olej napędowy z tablicy 1	10,0
2.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 4	64,8
3.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 15	76,6
4.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 16	67,8

Przykład 20

Olej napędowy o właściwościach przedstawionych w tablicy 6, uszlachetniony produktami jak w przykładach 14, 15 i 16 poddano badaniu właściwości smarnościowych według PN EN-ISO 12156-1 na aparacie HFRR (High Frequency Reciprocating Rig.). Pomiar wykonuje się w temperaturze 60°C i polega na harmonicznym ruchu posuwisto-zwrotnym kulki stalowej o średnicy 6 mm z częstotliwo-

ścią 50 Hz po nieruchomej płycie stalowej zanurzonej w paliwie. Miarą właściwości smarnych oleju napędowego jest średnica śladu zużycia powstałego na kulce. Według normy ISO 12156-1, arkusz 2, skorygowana wartość średnicy śladu zużycia do wartości w warunkach normalnego ciśnienia pary wodnej 1,4 kPa, nie powinna być większa niż 460 μm jako wartość graniczna smarności oleju napędowego. Wyniki badań właściwości smarnościowych przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 6

Oznaczenie	Jednostka	Wyniki Badań
Liczba cetanowa	-	51,2
Indeks cetanowy	-	51,9
Gęstość w temp. 15°C	kg/m ³	814
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	%(m/m)	2,0
Zawartość siarki	mg/kg	8,3
Temperatura zapłonu	°C	65
Pozostałość po koksowaniu z 10% pozostałości po destylacji	%(m/m)	0,030
Pozostałość po spoieleniu	%(m/m)	poniżej 0,001
Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg/kg	4
Odporność na utlenianie, całkowite osady nierozpuszczalne	g/m ³	2
Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia (WSI,4) w temp. 60°C	μm	599
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	1,837
Skład frakcyjny:	°C	
początek destylacji		173,5
5% destyluje do		195,0
10% destyluje do		199,0
20% destyluje do		207,5
30% destyluje do		215,0
40% destyluje do		223,0
50% destyluje do		231,5
60% destyluje do		241,5
70% destyluje do		252,0
80% destyluje do		264,0
90% destyluje do		279,5
95% destyluje do		289,5
koniec destylacji		297,5
do 250°C przedestylowało	%(v/v)	68,8
Temperatura mętnienia	°C	-35
Temperatura zblokowania zimnego filtra	°C	-36

Tablica 7

Lp.	Badane paliwo	Smarność skorygowana średnica ślądu zużycia (WS 1,4) w temperaturze 60°C w (μm)
1.	Olej napędowy z tablicy 6	599
2.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 14	381
3.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 15	380
4.	Olej napędowy uszlachetniony produktem z przykładu 16	348

Przykład 21

Badanie kompatybilności dodatku cetanowo-detergentowego (DCD) do energooszczędnych olejów napędowych o składzie przedstawionym w przykładach 7, 8 i 9 z handlowym olejem silnikowym SHPDO w klasie lepkości SAE 15W/40 wykonano w oparciu o procedurę German Society Petroleum and Coal Science and Technology DGMK 531-1 "Test for engine oil compatibility". Badanie polega na zmieszaniu oleju silnikowego z pakietem dodatków do oleju napędowego w stosunku masowym 50:50, przechowywaniu w temperaturze 90°C w czasie 72 godzin, następnie po schłodzeniu próbki do temperatury 20°C w ciągu 1 godziny i ocenie wizualnej powstałych w niej osadów, żeli, zmętnień. Ocenę wizualną w zakresie jednorodności próbki rozszerzono o badanie turbidymetryczne. Próbkę rozcieńczono, uzupełniając do 500 ml olejem napędowym bazowym, wymieszano i oceniono wygląd roztworu. Po upływie 2 godzin roztwór ponownie wymieszano i przefiltrowano przy ciśnieniu 800 hPa, przez filtr o średniej średnicy porów 0,8 mikrona oraz zmierzono czas filtracji 500 ml roztworu. Czas filtracji nie powinien przekraczać 900 sekund, a roztwór końcowy powinien być klarowny i bez osadów. Wyniki badań kompatybilności oleju silnikowego z pakietami dodatków do oleju napędowego przedstawiono w tablicy 8.

Tablica 8

Lp.	Badany dodatek cetanowo - detergentowy	Wygląd roztworu	Czas filtracji (s)
1.	DCD1 z przykładu 7	klarowny bez osadu	113
2.	DCD2 z przykładu 8	klarowny bez osadu	112
3.	DCD3 z przykładu 9	klarowny bez osadu	103

Przykład 22

Do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 wprowadzono kompozycję dodatku detergentowego (DD1) z przykładu 4 w ilości 350 mg/kg.

Przykład 23

Do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 wprowadzono kompozycję dodatku detergentowego (DD2) z przykładu 5 w ilości 350 mg/kg.

Przykład 24

Do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 wprowadzono kompozycję dodatku detergentowego (DD3) z przykładu 6 w ilości 350 mg/kg.

Przykład 25

Olej napędowy o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 uszlachetniony produktami jak w przykładach 14, 15, 16, 22, 23 i 24 poddano badaniu właściwości przeciwkorozyjnych według ASTM D 655A. Badanie to polega na ocenie stopnia korozji trzpienia stalowego umieszczonego przez 6 godzin w mieszaninie 300 cm³ oleju napędowego i 30 cm³ wody destylowanej, intensywnie mieszanej. Ocena stopnia korozji trzpienia jest wykonana według skali NACE TM-02-75, której zakres ocen wynosi od A do E, przy czym wynik A oznacza brak korozji. Wyniki badań przeciwkorozyjnych przedstawiono w tablicy 9.

Tablica 9

Lp.	Badane paliwo	Stopień korozji w skali NACE
1.	Olej napędowy z tablicy 1	Silna D po 1 godzinie
2.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD1 + DCD2 z przykładu 14	Brak A po 6 godzinach
3.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD2 + DCD1 z przykładu 15	Brak A po 6 godzinach
4.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD3 + DCD3 z przykładu 16	Brak A po 6 godzinach
5.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD1 z przykładu 22	Brak A po 6 godzinach
6.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD2 z przykładu 23	Brak A po 6 godzinach
7.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD3 z przykładu 24	Brak A po 6 godzinach

Przykład 26

Olej napędowy o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 uszlachetniony produktami jak w przykładach 14, 15, 16, 22, 23 i 24 poddano badaniu skłonności do pienienia według normy NF-M 07-075-97. Kryterium oceny skuteczności działania zastosowanych substancji o działaniu przeciwpianym w oleju napędowym według Światowej Karty Paliw, wydanie z września 2006, jest objętość piany po badaniu – nie większa niż 100 cm³ oraz czas zaniku piany nie dłuższy niż 15 s. Wyniki badań skłonności do pienienia przedstawiono w tablicy 10.

Tablica 10

Lp.	Badane paliwo	Skłonność do pienienia	
		Objętość piany, (cm ³)	Czas zaniku piany (s)
1.	Olej napędowy z tablicy 1	95	39
2.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD1 + DCD2 z przykładu 14	21	4,0
3.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD2 + DCD1 z przykładu 15	20	3,5
4.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD3 + DCD3 z przykładu 16	18	3,5
5.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD1 z przykładu 22	29	4,0
6.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD2 z przykładu 23	29	4,5
7.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD3 z przykładu 24	24	4,5

Przykład 27

Olej napędowy o właściwościach przedstawionych w tablicy 1 uszlachetniony produktami jak w przykładach 14, 15, 16, 22, 23 i 24 poddano badaniom wpływu działania wody na te paliwa według ASTM D 1094. Wynikiem badania była ocena punktowa w skali 1 do 4 wyglądu powierzchni międzyfazowej paliwo-woda, ocena punktowa w skali 1 do 3 stopnia rozdziału faz oraz zmiana objętości warstwy wodnej po badaniu wyrażona w cm³. Wyniki badań wpływu działania wody na olej napędowy przedstawiono w tablicy 11.

Tablica 11

Lp.	Badane paliwo	Wygląd powierzchni międzyfazowej	Stopień rozdziału faz	Zmiana objętości warstwy wodnej (cm ³)
1.	Olej napędowy z tablicy 1	4	3	6,0
2.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD1 + DCD2 z przykładu 14	1	2	1,0
3.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD2 + DCD1 z przykładu 15	1	2	1,0
4.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD3 + DCD2 z przykładu 16	1	2	1,0
5.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD1 z przykładu 22	1	2	1,0
6.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD2 z przykładu 23	1	2	1,0
7.	Olej napędowy uszlachetniony produktem DD3 z przykładu 24	1	2	1,0

Zastrzeżenie patentowe

1. Dodatek cetanowo-detergentowy do energooszczędnych olejów napędowych zawierający modyfikator zapłonu, surfaktant o właściwościach detergentowo-dyspergujących, inhibitor utleniania, stabilizator oraz co najmniej jeden składnik taki jak, modyfikator smerności, inhibitor korozji, demulgator i/lub inhibitor pienienia, deaktywator metali, **znamienny tym**, że zawiera
 - od 5,0% (m/m) do 95,0% (m/m) modyfikatora zapłonu w postaci estrów azotanowych alkoholi pierwszorzędowych o ilości atomów węgla w rodniku alkoksylowym od 4 do 12, o łańcuchu liniowym lub rozgałęzionym wybranych z grupy obejmującej azotan n-butylu, azotan izobutylu, azotan 2-metylobutylu, azotan 3-metylobutylu, azotan 2-etylobutylu, azotan 2-etyloheksylu, azotan n-oktylu, azotan 2-etylooktylu, azotan 2-propyloheptylu, azotan 4-metylo-2-metyloheksylu, azotan 5-metylo-2-propyloheksylu, azotan n-dodecyłu, azotan 2-etylododecyłu,

- 3,0% (m/m) do 50,0% (m/m) surfaktantu o właściwościach detergentowo-dyspergujących w postaci alkenylobursztynamidów z kationem amoniowym i anionem metyloszczawianowym otrzymanych w taki sposób, że prowadzi się
 - a) acylowanie dimetyloaminopropylaminy bezwodnikiem alkenylobursztynowym o średniej masie cząsteczkowej 750 do 2500 g/mol, przy zachowaniu takiego stosunku reagentów iż na 1,0 mol dimetyloaminopropylaminy używa się 1,0 mol bezwodnika alkenylobursztynowego będącego produktem reakcji enowych polibutenów lub poliizobutenów z bezwodnikiem maleinowym lub prowadzi się
 - b) acylowanie N-bis(aminopropyl)metyloaminy bezwodnikiem alkenylobursztynowym o średniej masie cząsteczkowej 750 do 1500 g/mol, przy zachowaniu takiego stosunku reagentów iż na 1,0 mol N-bis(aminopropyl)metyloaminy używa się 2,0 mole bezwodnika alkenylobursztynowego będącego produktem reakcji enowych polibutenów lub poliizobutenów z bezwodnikiem maleinowym, a reakcję acylowania prowadzi się w każdym z przypadków a) lub b) w temperaturze 140°C do 180°C, korzystnie 150°C do 170°C, w mieszaninie aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego o temperaturze wrzenia do 220°C w warunkach normalnych i ksylenu z dodatkiem 2-etyloheksanolu w czasie 2 do 5 godzin, korzystnie 3 do 4 godzin, w warunkach normalnych lub pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze azotu lub innego gazu obojętnego, wobec kwasu szczawiowego jako katalizatora imidyzacji, odbierając wodę reakcyjną, a następnie prowadzi się reakcję
 - c) otrzymanego monoalkenylobursztynamidu lub bisalkenylobursztynamidu z dimetyloszczawianem w temperaturze 120°C do 140°C przy stosunku molowym monoalkenylobursztynamidu lub bisalkenylobursztynamidu do dimetyloszczawianu wynoszącym 1,0:1,3, pod zwiększonym ciśnieniem w atmosferze azotu lub innego obojętnego gazu i przy użyciu kwasu neodekanowego jako katalizatora, po czym nadmiar dimetyloszczawianu usuwa się metodą destylacyjną w temperaturze 100°C pod zmniejszonym ciśnieniem,
- 3,0% (m/m) do 10,0% (m/m) inhibitora utleniania, którym są alkilowane monofenole wybrane z grupy obejmującej 2-tert-butylofenol, 4-tert-butylofenol, 2,6-ditert-butylofenol, 2,4-ditert-butylofenol, 2-tert-4,6-dimetylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-etylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,4,6-tritert-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksy-4-metylofenol, 2,6-di-cyklopentyl-4-metylofenol, 2,6-oktadecylo-4-metylofenol, 2,4,6-tri-cykloheksylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenol, 2,6-ditert-4-oktylofenol, 2,6-dinonylo-4-metylofenol lub alkilowane bisfenole wybrane z grupy obejmującej 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 lub alkilowane hydrochinony wybrane z grupy obejmującej 2-tert-butylohydrochinon, 2,5-ditert-butylohydrochinon, ditert-butylohydrochinon lub mieszaniny wymienionych wyżej alkilowanych monofenoli, alkilowanych bisfenoli i alkilowanych hydrochinonów,
- 0,5% (m/m) do 20,0% (m/m) stabilizatora będącego 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylem i/lub estrem 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu wybranym z grupy obejmującej octan 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, butanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, oktanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, 2-etyloheksanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, neodekanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, heksadekanian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, stearynian 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, sebacynian bis(2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu), benzoesan 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu, a ponadto ewentualnie
- 10,0% (m/m) do 50,0% (m/m) modyfikatora smarości, którym są syntetyczne nasycone kwasy monokarboksylowe, korzystnie o łańcuchu rozgałęzionym o ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym od 6 do 12, nienasycone kwasy tłuszczowe o ilości atomów węgla w łańcuchu alifatycznym od 8 do 24, wybrane z grupy obejmującej kwasy tłuszczowe: kwas oleinowy, linolenowy, linolowy, kwasy oleju tallowego, kwasy oleju sojowego, kwasy oleju rzepakowego i 1-hydroksyetylo-2-alkiloimidazolinyl kwasów tłuszczowych lub ich mieszanina,

- 1,0% (m/m) do 20,0% (m/m) inhibitora korozji, którym są kwasy alkilofenoksykarboksylowe, etoksylogowany nonylofenol, produkty reakcji nienasyconych kwasów tłuszczowych o ilości atomów węgla w łańcuchu alifatycznym od 12 do 24 i sarkozyny lub ich mieszanina,
- 1,0% (m/m) do 10,0% (m/m) demulgatora i/lub inhibitora pienienia, którymi są polioksyetylowane lub polipropoksylogowane pochodne alkilofenoli o podstawniku alkilowym i strukturze łańcuchowej prostej lub rozgałęzionej, zawierające od 6 do 28 atomów węgla lub eteroalkohole, korzystnie alkoholi pierwszorzędowych o ilości atomów węgla w cząsteczce od 8 do 18 i ilości grup eterowych od 10 do 25 lub kopolimery polisiloksanowo-eterowe lub ogromomodyfikowane polisiloksany rozpuszczalne w węglowodorach a nierozpuszczalne w fazie wodnej,
- 0,5% (m/m) do 10,0% (m/m) deaktywatora metali, którym są: 1,2-bis(3,5-ditert-butylo-4-hydroksyfenylopropionylo)propiono-hydrazyd lub N,N-disalicylideno-1,2-propanodiamina.