

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237359**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407471**

(22) Data zgłoszenia: **10.03.2014**

(51) Int.Cl.

C10L 1/23 (2006.01)

C10L 10/12 (2006.01)

C07C 201/06 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego
liczbę cetanową paliw**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.09.2015 BUP 19/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.04.2021 WUP 07/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MICHAŁ WOJTASIK, Kraków, PL
GRAŻYNA ŻAK, Brzeczowice, PL
JAROSŁAW MARKOWSKI, Kraków, PL
LESZEK ZIEMIAŃSKI, Kraków, PL
CELINA BUJAS, Głogoców, PL
JOANNA OLESIK, Stalowa Wola, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Dorskoczyńska-Groycka

PL 237359 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego liczbę cetanową oleju napędowego.

Liczba cetanowa jest podstawową miarą jakości spalania oleju napędowego w silnikach o zapłonie samoczynnym. Wyższa liczba cetanowa oznacza mniejsze opóźnienie zapłonu i lepszą jakość spalania.

Powszechnie wiadomo, że podwyższenie liczby cetanowej oleju napędowego powyżej 50 jednostek w sposób znaczący poprawia właściwości eksploatacyjne paliwa, co objawia się łatwiejszym rozruchem zimnego silnika, spowolnieniem zakoksovania dysz wtryskiwaczy, obniżeniem hałaśliwości silnika i ograniczeniem zawartości cząstek stałych w spalinach. Natomiast stosowanie paliw o niższej liczbie cetanowej niekorzystnie wpływa na pracę silnika i znacznie obniża ekonomikę jazdy. Silniki z zapłonem samoczynnym pracujące na paliwie o niskiej liczbie cetanowej generują również większy hałas i zużywają więcej paliwa (przy niepełnym spalaniu), co powoduje zwiększoną emisję spalin.

Według normy PN-EN 590+A1:2011 liczba cetanowa dla oleju napędowego powinna być nie mniejsza niż 51, natomiast Worldwide Fuel Charter (Światowa Karta Paliw) wydanie z września 2013 roku dzieli olej napędowy na pięć kategorii i dla oleju napędowego kategorii najwyższej (V), czyli sprzedawanego jako tzw. paliwo premium zaleca, aby liczba cetanowa wynosiła minimum 55 jednostek.

Liczba cetanowa bazowego oleju napędowego wynosi zazwyczaj od 45 do 50 jednostek. W celu jej podwyższenia stosowane są dodatki podwyższające liczbę cetanową. Związki stosowane jako tego typu dodatki to nadtlenki, azotany, azotyny i związki azowe.

Typowymi, stosowanymi aktualnie w charakterze dodatków podwyższających liczbę cetanową substancjami są azotan 2-etyloheksylu (2-EHN) oraz nadtlenek di-tert-butyłu (DTBP). Znacznie szerszy rynek zbytu posiada obecnie 2-EHN. Jego działanie jest efektem nietrwałości termicznej, gdyż dodatek ten szybko ulega rozkładowi w wysokiej temperaturze obecnej w komorze spalania, a produkty jego rozkładu mogą inicjować spalanie paliwa, a tym samym skracać okres opóźnienia zapłonu w stosunku do paliwa bez dodatku. Dodatkowo, wzrost liczby cetanowej po uszlachetnieniu oleju bazowego azotanem 2-etyloheksylu (może on podwyższyć liczbę cetanową od 3 do 8 jednostek) jest tym większy, im większa była liczba cetanowa paliwa bazowego przed uszlachetnieniem. Zatem uszlachetnianie paliwa o niższej liczbie cetanowej wymaga znacznie większej dawki dodatku niż wynikałoby to z liniowej zależności poziomu dozowania do jego efektywności. Azotan 2-etyloheksylu jest zazwyczaj stosowany w ilości od 0,05 do 0,4% masowych, ale jego obecność wpływa negatywnie na smarność uszlachetnionego paliwa.

Współczesne oleje napędowe ze względu na słabe właściwości smarne, wynikające z ich składu chemicznego oraz wymagania eksploatacyjne nowoczesnych układów wtryskowych muszą być uszlachetniane dodatkami smarnościowymi, a w wypadku zastosowania 2-EHN muszą być uszlachetniane dodatkową porcją dodatków smarnościowych, co znacznie podnosi koszt stosowania tego dodatku cetanowego.

Drugim, stosowanym często przez przemysł rafineryjny, dodatkiem podwyższającym liczbę cetanową oleju napędowego jest DTBP. Zarówno skuteczność, jak również rynek zbytu dla tego dodatku są znacznie mniejsze niż w przypadku 2-EHN.

W ostatnich latach, wpisując się w ogólnoswiatowy trend poszukiwania ekologicznych źródeł surowców, prowadzono badania nad nowymi, otrzymywanymi z surowców odnawialnych, dodatkami cetanowymi.

W amerykańskim opisie zgłoszenia patentowego US 20010037598 został ujawniony sposób wytwarzania dodatku cetanowego z trójglicerydów pochodzenia naturalnego. Autorzy zgłoszenia stwierdzają, że otrzymany w procesie nitrowania estrów kwasów tłuszczowych dodatek, jest co najmniej w połowie tak skuteczny jak dodatki dotychczas stosowane w przemyśle, a dodatkowo charakteryzuje się dobrymi właściwościami smarnymi i myjącymi.

W amerykańskim opisie patentowym US 5454842 zostały przedstawione dodatki podwyższające liczbę cetanową oleju napędowego. Opisane dodatki wytwarzane są przez nitrowanie alkoholi otrzymanych przez redukcję kwasów tłuszczowych oleju talowego, estrów kwasów tłuszczowych oleju talowego lub olejów roślinnych i ich mieszanin.

W opisie patentowym US 4992605 przedstawiono sposób otrzymywania ciekłych węglowodorów parafinowych, podwyższających liczbę cetanową oleju napędowego, w procesie uwodornienia surowców pochodzenia roślinnego, takich jak olej rzepakowy, olej słonecznikowy, olej sojowy, olej palmowy i frakcja kwasów tłuszczowych z oleju talowego.

W opisie patentowym US 4585461 został przedstawiony sposób otrzymywania dodatków cetanowych z oleju fuzlowego pochodzącego z przemysłu browarniczego. Dodatek zawiera mieszaninę od 5 do 25% azotanu etylu, 16 do 33% azotanu izobutyli i 30 do 77% azotanu izoamylu, otrzymaną w procesie nitrowania oczyszczonego oleju fuzlowego, będącego mieszaniną wyższych alkoholi fermentacyjnych o zawartości do 20% wody.

W europejskim zgłoszeniu patentowym EP 2050810 zaprezentowano metodę otrzymywania dodatku cetanowego z biodiesla produkowanego z oleju z nasion rącznika pospolitego. Metoda ta polega na nitrowaniu grupy hydroksylowej estrów kwasów tłuszczowych powstających w trakcie otrzymywania biodiesla z oleju roślinnego.

Z kolei w amerykańskim zgłoszeniu patentowym US 20020194778 autorzy przedstawili metodę zwiększenia liczby cetanowej oleju napędowego poprzez wprowadzenie do niego wytworzonych w obłej atmosferze dodatków zawierających β -karoten.

Również w opisie patentowym US 5826369 autorzy opisują dodatki zwiększające liczbę cetanową zawierające β -karoten, olej jojoba i chlorofil w połączeniu z etoksylovanym olejem rycynowym. Autorzy zwracają również uwagę na to, że dodatki te mają również właściwości redukujące poziom zanieczyszczeń emitowanych przez silniki spalające uszlachetniony nimi olej napędowy.

W zgłoszeniu patentowym US 20060201056 przedstawiono wykorzystanie β -karotenu jako doskonałego dodatku cetanowego, wskazując jednocześnie, że również dobre właściwości posiada α -karoten, różnego typu karotenoidy otrzymywane z alg, warzyw zielonych, pomidorów i innych.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższających liczbę cetanową paliw, który po wprowadzeniu do paliwa podwyższa jego liczbę cetanową, a jednocześnie nie powoduje obniżenia jego smarności.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie właściwości posiada zgodny z niniejszym wynalazkiem biodegradowalny dodatek podwyższających liczbę cetanową paliw, będący nitrową pochodną związków biogenych.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego liczbę cetanową paliw, w którym surowiec biogeny poddaje się nitrowaniu, polega według wynalazku na tym, że nitrowaniu poddaje się:

I. surowiec biogeny wyizolowany z materiału roślinnego, którym jest olej rzepakowy lub olej słonecznikowy lub olej palmowy lub olej nasturcjowy lub olej lniany lub olej konopny lub olej z wiesiołka lub olej z ogórecznika lub olej z czarnej porzeczki lub olej tungowy lub olej bawełniany lub olej z pestek dyni lub olej z pestek winogron lub olej sezamowy lub olej sojowy lub olej oliwkowy lub olej z orzechów arachidowych lub olej drzewny lub olej kokosowy lub ich mieszaniny, lub wyizolowany z materiału zwierzęcego, którym jest tran lub oleje rybne lub oleje innych zwierząt morskich lub łoję zwierzęce lub ich mieszaniny, który to surowiec biogeny jest mieszaniną biodegradowalnych długołańcuchowych związków nienasyconych, którymi są kwas 10-undecenowy lub kwas (Z)-9-heksadekaenowy lub kwas (Z)-9-oktadekaenowy lub kwas (E)-9-oktadekaenowy lub kwas (Z)-6-oktadekaenowy lub kwas (E)-11-oktadekaenowy lub kwas 3,7-dimetylo-6-oktadekaenowy lub kwas 11-(3-cyklopentylo-)-undecenowy lub kwas 11-(3-cyklopentylo-)-undecenowy lub kwas 13-(3-cyklopentylo-)-tridecenowy lub kwas (Z)-13-dokozenowy lub kwas (Z)-15-tetrakozenowy lub kwas (Z,Z)-9,12-oktadekadienowy lub kwas (Z,Z)-oktadekadienowy lub kwas (Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienowy lub kwas (Z,Z,Z)-6,9,12-oktadekatrienowy lub kwas (E,E,E)-9,12,15-oktadekatrienowy lub kwas (E,E,E)-9,11,13-oktadekatrienowy lub kwas (R)-12-hydroksy-(Z)-9-oktadekenowy lub ich dimery lub ich trimery lub ich glicerydy lub ich pochodne estrowe lub ich pochodne amidowe lub mieszaniny tych związków, przy czym wyżej wspomniany surowiec biogeny, będący mieszaniną biodegradowalnych długołańcuchowych związków nienasyconych

a) nie jest poddany przed nitrowaniem oczyszczeniu lub rozdziałowi na prostsze związki lub modyfikacji chemicznej, albo

b) jest poddany przed nitrowaniem oczyszczeniu lub rozdziałowi na prostsze związki lub modyfikacji chemicznej, będącej reakcją hydrolizy lub transestryfikacji lub amidyzacji,

lub

II. surowiec biogeny wyizolowany z materiału roślinnego lub zwierzęcego będący biodegradowalnym odpadem, którym są odpadowe tłuszcze roślinne lub zwierzęce lub ich mieszaniny, zawierającym mieszaninę długołańcuchowych związków nienasyconych, którymi są kwas 10-undecenowy lub kwas (Z)-9-heksadekaenowy lub kwas (Z)-9-oktadekaenowy lub kwas (E)-9-oktadekaenowy lub kwas (Z)-9-oktadekaenowy lub kwas (E)-11-oktadekaenowy lub kwas 3,7-dimetylo-6-oktadekaenowy lub kwas 11-(3-cyklopentylo-)-undecenowy lub kwas 11-(3-cyklopentylo-)-undecenowy lub kwas 13-(3-cyklopentylo-)-tridecenowy lub kwas (Z)-13-dokozenowy lub kwas (Z)-15-tetrakozenowy lub kwas (Z,Z)-9,12-oktadekadienowy lub kwas (Z,Z)-9,12-oktadekadienowy lub kwas (Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienowy lub kwas (Z,Z,Z)-6,9,12-oktadekatrienowy lub kwas (E,E,E)-9,12,15-oktadekatrienowy lub kwas (E,E,E)-9,11,13-oktadekatrienowy lub kwas (R)-12-hydroksy-(Z)-9-oktadekenowy lub ich dimery lub ich trimery lub ich glicerydy lub ich pochodne estrowe lub ich pochodne amidowe lub mieszaniny tych związków, przy czym wyżej wspomniany surowiec biogeny wyizolowany z materiału roślinnego lub zwierzęcego będący biodegradowalnym odpadem

a) nie jest poddany przed nitrowaniem oczyszczeniu lub rozdziałowi na prostsze związki lub modyfikacji chemicznej, albo

b) jest poddany przed nitrowaniem oczyszczeniu lub rozdziałowi na prostsze związki lub modyfikacji chemicznej, będącej reakcją hydrolizy lub transestryfikacji lub amidyzacji,

lub

III. mieszaniny surowców biogenych I i II,

a reakcję nitrowania prowadzi się przy użyciu stężonego kwasu azotowego w obecności bezwodnika octowego przy zachowaniu takiego stosunku molowego reagentów, że na 1,0 mol surowca biogenego stosuje się od 5,0 do 20,0 moli stężonego kwasu azotowego, a na 1,0 mol stężonego kwasu azotowego stosuje się od 0,5 do 2,0 moli bezwodnika octowego, przy czym reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika, w sposób periodyczny, wkraplając do schłodzonego stężonego kwasu azotowego bezwodnik octowy, a następnie surowiec biogeny, przy ciągłym intensywnym mieszaniu, w czasie od 0,5 do 2 godzin, przy zachowaniu temperatury od 0°C do 30°C, po czym surowy produkt schładza się na lodzie, a następnie ekstrahuje się go z roztworu, za pomocą niskowrzącego rozpuszczalnika organicznego, który odparowuje się na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem.

Korzystnie w sposobie wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego liczbę cetanową paliw reakcję nitrowania przy użyciu stężonego kwasu azotowego w obecności bezwodnika octowego prowadzi się przy zachowaniu takiego stosunku molowego reagentów, że na 1,0 mol surowca biogenego stosuje się od 7,0 do 12,0 moli stężonego kwasu azotowego, a na 1,0 mol stężonego kwasu azotowego stosuje się od 0,8 do 1,2 moli bezwodnika octowego.

Korzystnie w sposobie wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego liczbę cetanową paliw reakcję nitrowania prowadzi się w czasie od 1 do 2 godzin.

Korzystnie w sposobie wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego liczbę cetanową paliw reakcję nitrowania prowadzi się przy zachowaniu temperatury od 10°C do 20°C.

Korzystnie w sposobie wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego liczbę cetanową paliw surowy produkt ekstrahuje się z roztworu wodnego za pomocą eteru naftowego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że substancje wytworzone według niniejszego wynalazku mają wysoką skuteczność w podwyższaniu liczby cetanowej olejów napędowych, a ich zastosowanie nie powoduje obniżenia smerności tych paliw.

Niniejszy wynalazek zilustrowano przykładami wykonania od 1 do 9, objaśniającymi sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego liczbę cetanową oraz ocenę wybranych właściwości użytkowych tak otrzymanych produktów w próbach testowych. Przykładów tych nie można traktować jako ograniczenie istoty wynalazku, ponieważ mają one jedynie ilustracyjny charakter.

P r z y k ł a d 1

Do reaktora dwuściennego chłodzonego do temperatury 15°C wprowadzono 100 cm³ stężonego kwasu azotowego. Intensywnie mieszając wkraplano 350 cm³ bezwodnika octowego w czasie 20 minut, utrzymując temperaturę nie przekraczającą 25°C. Po zakończeniu wkraplania, mieszaninę schłodzono do 10°C i wdroplono powoli 55 g kwasu 10-undecenowego utrzymując temperaturę w zakresie od 10 do 20°C. Po wdropleniu tego kwasu, mieszaninę intensywnie mieszano przez 30 minut w temperaturze 25°C. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną schłodzono na lodzie, a następnie przeniesiono do rozdzie-

lacz, gdzie wyekstrahowano gotowy produkt przy pomocy eteru naftowego. Eter odparowano. Otrzymany produkt to żółta ciecz o intensywnym, charakterystycznym paśmie w widmie w podczerwieni przy 1555 cm^{-1} odpowiadającym drganiom grupy nitrowej w alifatycznych nitrozwiazkach.

Przykład 2

Do reaktora dwuściennego chłodzonego do temperatury 15°C wprowadzono 50 cm^3 stężonego kwasu azotowego. Intensywnie mieszając wkraplano 175 cm^3 bezwodnika octowego w czasie 20 minut, utrzymując temperaturę nie przekraczającą 25°C . Po zakończeniu wkraplania, mieszaninę schłodzono do 10°C i wkraplano powoli 85 cm^3 dimeru kwasu oleinowego wyizolowanego z tranu rekina grenlandzkiego, utrzymując temperaturę w zakresie od 10 do 20°C . Po wkropleniu kwasu, mieszaninę intensywnie mieszano przez 30 minut w temperaturze 25°C . Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną schłodzono na lodzie, a następnie przeniesiono do rozdzielacza, gdzie wyekstrahowano produkt przy pomocy eteru naftowego. Eter odparowano. Otrzymany produkt to żółta ciecz o intensywnym, charakterystycznym paśmie w widmie w podczerwieni przy 1550 cm^{-1} odpowiadającym drganiom grupy nitrowej w alifatycznych nitrozwiazkach.

Przykład 3

Do reaktora dwuściennego chłodzonego do temperatury 15°C wprowadzono 100 cm^3 stężonego kwasu azotowego. Intensywnie mieszając wkraplano 350 cm^3 bezwodnika octowego w czasie 20 minut, utrzymując temperaturę nie przekraczającą 25°C . Po zakończeniu wkraplania, mieszaninę schłodzono do 10°C i wkraplano powoli 80 cm^3 mieszaniny estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z transestryfikacji oleju rzepakowego, utrzymując temperaturę w zakresie od 10 do 20°C . Po wkropleniu kwasu, mieszaninę intensywnie mieszano przez 30 minut w temperaturze 25°C . Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną schłodzono na lodzie, a następnie przeniesiono do rozdzielacza, gdzie wyekstrahowano produkt przy pomocy eteru naftowego. Eter odparowano. Gotowy produkt to żółta ciecz o intensywnym, charakterystycznym paśmie w widmie w podczerwieni przy 1555 cm^{-1} odpowiadającym drganiom grupy nitrowej w alifatycznych nitrozwiazkach.

Przykład 4

Produkt z przykładu 1 wprowadzono w ilości 1000 mg/kg do podstawowego oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1.

Tablica 1
Charakterystyka podstawowego oleju napędowego

	Właściwość	Jednostka	Wyniki badań
1	Liczba cetanowa	-	49,7
2	Skład frakcyjny		
	do 250°C przedestylowało	% (V/V)	38,8
	do 350°C przedestylowało	% (V/V)	97,9
	95% (V/V) destyluje do temperatury	$^{\circ}\text{C}$	336,5
3	Gęstość w 15°C	kg/m^3	835,1
4	Zawartość siarki	mg/kg	4,9
5	Temperatura zapłonu	$^{\circ}\text{C}$	68

Przykład 5

Produkt z przykładu 2 wprowadzono w ilości 1000 mg/kg do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1.

Przykład 6

Produkt z przykładu 3 wprowadzono w ilości 1000 mg/kg do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1.

Przykład 7 (porównawczy)

Handlowy dodatek podwyższający liczbę cetanową oleju napędowego (azotan 2-etyloheksylowy) wprowadzono w ilości 1000 mg/kg do oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1.

Przykład 8

Uszlachetniony olej napędowy jak w przykładach 4, 5, 6 i 7 poddano badaniu liczby cetanowej. Badanie wykonano według metody PN-EN ISO 5165 i polegało ono na porównaniu własności samozapłonowych (czas zapłonu i kąt wyprzedzenia wtrysku paliwa) badanego paliwa z wzorcem o ustalonej wartości liczby cetanowej. Wyniki przedstawiono w tablicy 2.

T a b l i c a 2
Wyniki badania liczby cetanowej

	Badane paliwo	Wynik badania: Liczba cetanowa
1	Podstawowy olej napędowy z tablicy 1	49,7
2	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 4	50,5
3	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 5	55,6
4	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 6	55,8
5	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 7 (porównawczym)	56,0

Przykład 9

Uszlachetniony olej napędowy jak w przykładach 6 i 7 poddano badaniu właściwości smarnych według normy EN ISO 12156-1. Zasada testu polega na wzbudzaniu, z dużą częstotliwością drgań poziomych małej, obciążonej od góry stalowej kulki, po stalowej powierzchni, zanurzonej w badanym paliwie w temperaturze 60°C. Po zakończeniu badania dokonuje się pomiaru średnicy powstałej szkazy. Wyniki przedstawiono w tablicy 3.

T a b l i c a 3
Wyniki badania właściwości smarnościowych

	Badane paliwo	Wynik badania: Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia (WS 1,4) w temperaturze 60°C [μm]
1	Podstawowy olej napędowy z tablicy 1	589
2	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 6	558
3	Olej napędowy uszlachetniony jak w przykładzie 7 (porównawczym)	687

Przeprowadzone badania pokazały, że właściwości smarne dodatku cetanowego według wynalazku są znacznie korzystniejsze niż handlowego dodatku na bazie azotanu 2-etyloheksylu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku podwyższającego liczbę cetanową paliw, w którym surowiec biogeny poddaje się nitrowaniu, **znamienny tym**, że nitrowaniu poddaje się:
 - I. surowiec biogeny wyizolowany z materiału roślinnego, którym jest olej rzepakowy lub olej słonecznikowy lub olej palmowy lub olej nasturcjowy lub olej lniany lub olej konopny lub olej z wiesiołka lub olej z ogórecznika lub olej z czarnej porzeczki lub olej tungowy lub olej bawełniany lub olej z pestek dyni lub olej z pestek winogron lub olej sezamowy lub olej sojowy lub olej oliwkowy lub olej z orzechów arachidowych lub olej drzewny lub olej kokosowy lub ich mieszaniny, lub wyizolowany z materiału zwierzęcego, którym jest tran lub oleje rybne lub oleje innych zwierząt morskich lub łój zwierzęcy lub ich mieszaniny, który to surowiec biogeny jest mieszaniną biodegradowalnych długołańcuchowych związków nienasyconych, którymi są kwas 10-undecenowy lub kwas (Z)-9-heksadekaenowy lub kwas (Z)-9-oktadekaenowy lub kwas (E)-9-oktadekaenowy lub kwas (Z)-6-oktadekaenowy lub kwas (E)-11-oktadekaenowy lub kwas 3,7-dimetylo-6-oktadekaenowy lub kwas 11-(3-cyklopentylo-)-undecenowy lub kwas 11-(3-cyklopentylo-)-undecenowy lub kwas 13-(3-cyklopentylo-)-tridecenowy lub kwas (Z)-13-dokozenowy lub kwas (Z)-15-tetrakozenowy lub kwas (Z,Z)-9,12-oktadekadienowy lub kwas (Z,Z)-9,12-oktadekadienowy lub kwas (Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienowy lub kwas (Z,Z,Z)-6,9,12-oktadekatrienowy lub kwas (E,E,E)-9,12,15-oktadekatrienowy lub kwas (E,E,E)-9,11,13-oktadekatrienowy lub kwas (R)-12-hydroksy-(Z)-9-oktadekenowy lub ich dimery lub ich trimery lub ich glicerydy lub ich pochodne estrowe lub ich pochodne amidowe lub mieszaniny tych związków, przy czym wyżej wspomniany surowiec biogeny, będący mieszaniną biodegradowalnych długołańcuchowych związków nienasyconych
 - a) nie jest poddany przed nitrowaniem oczyszczeniu lub rozdziałowi na prostsze związki lub modyfikacji chemicznej, albo
 - b) jest poddany przed nitrowaniem oczyszczeniu lub rozdziałowi na prostsze związki lub modyfikacji chemicznej, będącej reakcją hydrolizy lub transestryfikacji lub amidyzacji,
 - lub
 - II. surowiec biogeny wyizolowany z materiału roślinnego lub zwierzęcego będący biodegradowalnym odpadem, którym są odpadowe tłuszcze roślinne lub zwierzęce lub ich mieszaniny, zawierającym mieszaninę długołańcuchowych związków nienasyconych, którymi są kwas 10-undecenowy lub kwas (Z)-9-heksadekaenowy lub kwas (Z)-9-oktadekaenowy lub kwas (E)-9-oktadekaenowy lub kwas (Z)-6-oktadekaenowy lub kwas (E)-11-oktadekaenowy lub kwas 3,7-dimetylo-6-oktadekaenowy lub kwas 11-(3-cyklopentylo-)-undecenowy lub kwas 11-(3-cyklopentylo-)-undecenowy lub kwas 13-(3-cyklopentylo-)-tridecenowy lub kwas (Z)-13-dokozenowy lub kwas (Z)-15-tetrakozenowy lub kwas (Z,Z)-9,12-oktadekadienowy lub kwas (Z,Z)-9,12-oktadekadienowy lub kwas (Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienowy lub kwas (Z,Z,Z)-6,9,12-oktadekatrienowy lub kwas (E,E,E)-9,12,15-oktadekatrienowy lub kwas (E,E,E)-9,11,13-oktadekatrienowy lub kwas (R)-12-hydroksy-(Z)-9-oktadekenowy lub ich dimery lub ich trimery lub ich glicerydy lub ich pochodne estrowe lub ich pochodne amidowe lub mieszaniny tych związków, przy czym wyżej wspomniany surowiec biogeny wyizolowany z materiału roślinnego lub zwierzęcego będący biodegradowalnym odpadem
 - a) nie jest poddany przed nitrowaniem oczyszczeniu lub rozdziałowi na prostsze związki lub modyfikacji chemicznej, albo
 - b) jest poddany przed nitrowaniem oczyszczeniu lub rozdziałowi na prostsze związki lub modyfikacji chemicznej, będącej reakcją hydrolizy lub transestryfikacji lub amidyzacji,
 - lub
 - III. mieszaniny surowców biogenych I i II,

a reakcję nitrowania prowadzi się przy użyciu stężonego kwasu azotowego w obecności bezwodnika octowego przy zachowaniu takiego stosunku molowego reagentów, że na 1,0 mol surowca biennego stosuje się od 5,0 do 20,0 moli stężonego kwasu azotowego, a na

1,0 mol stężonego kwasu azotowego stosuje się od 0,5 do 2,0 moli bezwodnika octowego, przy czym reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika, w sposób periodyczny, wkraplając do schłodzonego stężonego kwasu azotowego bezwodnik octowy, a następnie surowiec biogeny, przy ciągłym intensywnym mieszaniu, w czasie od 0,5 do 2 godzin, przy zachowaniu temperatury od 0°C do 30°C, po czym surowy produkt schładza się na lodzie, a następnie ekstrahuje się go z roztworu, za pomocą niskowrzącego rozpuszczalnika organicznego, który odparowuje się na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem.

2. Sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję nitrowania przy użyciu stężonego kwasu azotowego w obecności bezwodnika octowego prowadzi się przy zachowaniu takiego stosunku molowego reagentów, że na 1,0 mol surowca biogenego stosuje się od 7,0 do 12,0 moli stężonego kwasu azotowego, a na 1,0 mol stężonego kwasu azotowego stosuje się od 0,8 do 1,2 moli bezwodnika octowego.
3. Sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję nitrowania prowadzi się w czasie od 1 do 2 godzin.
4. Sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję nitrowania prowadzi się przy zachowaniu temperatury od 10°C do 20°C.
5. Sposób wytwarzania biodegradowalnego dodatku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowy produkt ekstrahuje się z roztworu wodnego za pomocą eteru naftowego.