



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 062 781** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 10 L 1/22**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 92016343/04, 21.01.1992
(30) Приоритет: 15.02.1991 US 07/656.937
(46) Дата публикации: 27.06.1996
(56) Ссылки: Патент Австралии N 451745, кл. 206, с. 10 I, 1974.
(86) Заявка PCT:
US 92/00472 (21.01.92)

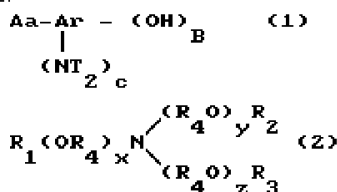
(71) Заявитель:
Дзе Лабризол Корпорейшн (US)
(72) Изобретатель: Эдвард С.Моздзен[US],
Стефен А.Ди Биасе[US]
(73) Патентообладатель:
Дзе Лабризол Корпорейшн (US)

(54) КОМПОЗИЦИЯ МОТОРНОГО ТОПЛИВА И СПОСОБ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ СИСТЕМ ПОДАЧИ ТОПЛИВА

(57) Реферат:

Сущность изобретения: композиция моторного топлива на основе жидкого топлива, выкипающего в интервале кипения бензиновой фракции, содержит смесь присадок в количестве, достаточном для обеспечения чистоты всей системы подачи топлива или для снижения, или для предотвращения образования отложений на впускном клапане. Смесь присадок содержит А) аминокфенол ф-лы 1 и Б) амин ф-лы 2 с

определенными значениями радикалов. 3 с. и 1 з.п. ф-л, 2 табл. Структура соединений ф-л 1, 2:





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 062 781** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 10 L 1/22**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 92016343/04, 21.01.1992
 (30) Priority: 15.02.1991 US 07/656.937
 (46) Date of publication: 27.06.1996
 (86) PCT application:
 US 92/00472 (21.01.92)

(71) Applicant:
 Dze Labrizol Korporejshn (US)
 (72) Inventor: Ehdvard S.Mozdzen[US],
 Stefen A.Di Biase[US]
 (73) Proprietor:
 Dze Labrizol Korporejshn (US)

(54) COMPOSITION OF MOTOR FUEL AND METHOD FOR PURIFICATION OF CONTAMINATED SYSTEMS OF SUPPLYING FUEL

(57) Abstract:

FIELD: systems of supplying fuel.
 SUBSTANCE: proposed composition on the base of liquid fuel having boiling away temperature within range of boiling of benzine fraction contains also additives. Mixture of said additives comprises aminophenol having

formula 1 $Aa-Ar-(OH)_B$ and amine having

$$\begin{array}{c} | \\ (nI)_Z^c \end{array}$$

formula 2 $R'(OR^4)_x N \begin{array}{l} \diagup (R^4)_y R^2 \\ \diagdown (R^4)_z R^3 \end{array}$. EFFECT:

decreases or prevents forming of depositions. 5 cl, 1 tbl

Изобретение относится к новым топливным композициям для двигателей внутреннего сгорания и к способам использования таких топливных композиций.

В течение длительного времени сорта топлива, которые использовали в двигателях внутреннего сгорания, содержали различные типы присадок для улучшения характеристик топлива или для уменьшения проблем, возникающих при использовании и сгорании топлива в двигателях внутреннего сгорания (1). В пятидесятых и шестидесятых годах конструкторы двигателей обычно сосредотачивали свои усилия на разработке высокоэффективных двигателей, мало обращая внимания на экономию топлива или потери с выхлопами. Системы подачи топлива этой эпохи включают использование карбюраторов для подачи воздушно-топливной смеси, через трубопровод в цилиндры для сгорания. Основными проблемами этого времени были обледенение карбюратора, адекватное октановое число, образование отложений на поверхности карбюратора, стабильность топлива и тому подобное. Такие топливные присадки, как агенты антиобледенения, содержащие свинец присадки, детергенты и различные антиоксиданты, обычно приводили к достижению необходимых характеристик. Отложения на других частях системы подачи топлива не представляли основной проблемы, так как такие двигатели обычно приспособляли для высокого соотношения воздух/топливо, что могло приводить к неправильному срабатыванию смеси. Более высокие соотношения мощность-вес означали, что водитель не мог заметить изменения пиковой мощности и экономии топлива, и потери на выхлопе в это время не представляли серьезной проблемы.

Одной из целей изобретения является создание новых топливных композиций.

Другой целью изобретения является создание таких топливных композиций, которые обеспечили бы чистоту во всей системе подачи топлива.

Другой целью изобретения является создание новых топливных композиций для использования в двигателях с инжекцией топлива через сопло, которые предотвращают или снижают образование отложений на впускных клапанах.

Другой целью является создание новых топливных композиций, которые отвечали бы по крайней мере одной из вышеуказанных целей и не усиливали бы залипание клапанов.

Следующей целью изобретения является создание способа поддержания чистоты во всей системе подачи топлива в двигателях внутреннего сгорания, работающих на бензине.

Еще одной целью является создание способа предотвращения или снижения образования отложений на впускном клапане в двигателях с инжекцией топлива через сопло, или для удаления таких отложений в тех случаях, когда они уже образовались.

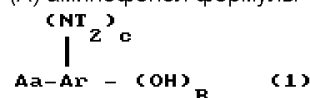
Другие цели и способы будут указаны далее или будут очевидны для специалистов в этой области при чтении описания.

Еще одной целью является создание композиции присадок, содержащей более одной присадки, в которой присадки не

взаимодействуют друг с другом вредным образом и которая обеспечивает неожиданные усовершенствования для сохранения чистоты в системе подачи топлива и уменьшение или исключение образования отложений на впускном клапане.

Изобретение относится к композициям моторных топлив, которые содержат нормальное жидкое топливо в интервале кипения бензина;

(А) аминифенол формулы



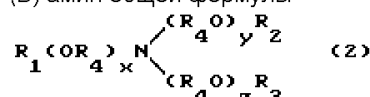
где каждое А является независимо или Н или практически насыщенной группой на основе углеводорода,

каждое Т является независимо Н или углеводородной группой, содержащей вплоть до 28 атомов углерода,

а, b и c каждый независимо является целым числом, по крайней мере 1, при условии, что сумма a, b и c не превышает ненасыщенных валентностей Ar,

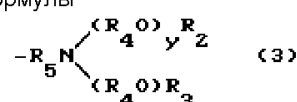
Ar является одним кольцом, конденсированным полиядерным кольцом или связанным полиядерным циклическим ароматическим фрагментом, содержащим от 0 до 3 необязательных заместителей, выбранных ранее из низшего алкила, низшей алкокси, нитро, карбокси низшего алкила, нитрозо, галоида и сочетаний двух или более из указанных заместителей;

(В) амин общей формулы



где R₁ является углеводородной группой, содержащей от около 8 до около 24 атомов углерода,

R₂ и R₃ каждый независимо являются Н, углеводородной группой, содержащей от 1 до около 24 атомов углерода, или группой общей формулы



где R₅ является алкиленовой группой, содержащей от 2 до около 8 атомов углерода,

R₂ и R₃ имеют указанные ранее значения, причем каждый из R₄ независимо является алкиленовой группой, содержащей от 2 до около 8 атомов углерода,

X, Y и Z каждый независимо является целым числом от 0 до около 20.

В одном из вариантов компоненты (А) и (В) присутствуют в количествах, достаточных для обеспечения чистоты всей системы подачи. В другом варианте компоненты (А) и (В) присутствуют в количествах, достаточных для предотвращения или снижения образования отложений на впускных клапанах или для удаления отложений, если они уже образовались. Наличие дополнительного компонента (С), суспендирующего масла, как было обнаружено, помогает обеспечивать повышенную детергентность и снизить залипание клапана. Способы обеспечения чистоты всей системы подачи топлива и предотвращения или снижения образования отложений на впускном клапане, или их удаления, раскрыты далее.

Подробное описание изобретения.

(А) Аминофенолы

Ароматический фрагмент Ag

Ароматический фрагмент Ag формулы (1) может быть таким простым ароматическим ядром, как бензольное ядро, пиридиновое ядро, тиофеновое ядро, 1,2,3,4-тетрагидронафталиновое ядро и т. д. или полиядерным ароматическим фрагментом. Такие полиядерные фрагменты могут быть и конденсированного типа, т. е. такие, в которых по крайней мере одно ароматическое кольцо сконденсировано в двух точках с другим ядром, например, в нафталине, антраcene, азаанафталинах и т. д.

В другом варианте такие полиядерные ароматические фрагменты могут быть связанного типа такие, в которых по крайней мере два ядра (либо моно-, либо полиядерные) связаны мостиковыми связями друг с другом. Такие мостиковые связи можно выбрать из группы, состоящей из простых связей углерод-углерод, либо связей эфирных, кетосвязей, сульфидных связей, полисульфидных связей из 2-6 атомов серы сульфидных связей, сульфидных связей, метиловых связей, алкиленовых связей, ди-/низший алкил/метиленовых связей, низший алкилен-эфирных связей, алкилен-кето связей, низший алкилен-серных связей, низший алкилен-полисульфидных связей, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, аминосвязей, полиаминсвязей и смесей таких двухвалентных мостиковых связей. В некоторых случаях более чем одна мостиковая связь может присутствовать в Ag между ароматическим ядром. Так, например, ядра флуорена содержат два бензольных ядра, связанных метиленовой связью и ковалентной связью. Такие ядра могут содержать и три ядра, но только два из них являются ароматическими. Обычно Ag будет содержать только атомы углерода в ароматическом ядре per se (плюс любой низший алкил или алкокси заместитель).

Число ароматических ядер, простых, конденсированных, связанных или и тех и других, в Ag могут играть роль в определении целых значений a, b и c в формуле (1). Так, например, если Ag содержит простые ароматические ядра, a, b и c каждое независимо является от 1 до 4. Если Ag содержит два ароматических ядра, a, b и c каждое могут быть целым числом от 1 до 8. В случае, если Ag фрагмент состоит из трех ядер, a, b и c каждый могут быть целыми числами от 1 до 12. Так, например, если Ag является бифенильным или нафтильным фрагментом, a, b и c каждый может быть целым числом от 1 до 8. Значения a, b и c очевидно лимитируются тем фактом, что их сумма не может превышать все ненасыщенные валентности Ag.

Отдельное кольцо ароматических ядер, которое может быть Ag фрагментом, можно представить общей формулой

$Ar(Q)_m$

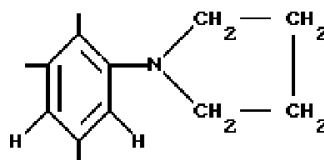
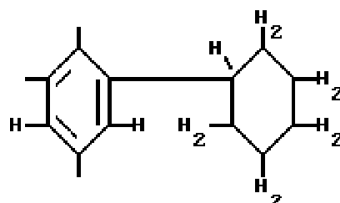
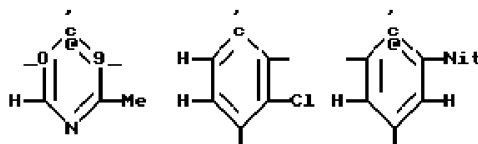
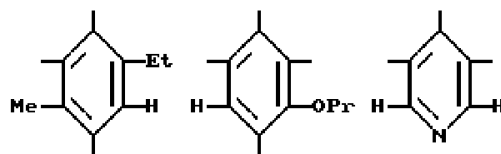
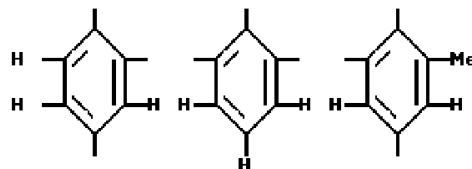
где Ag является отдельным кольцом ароматического ядра (например, бензолом) из 4-10 атомов углерода, причем каждый

Q независимо является низшей алкильной группой, низшей алкоксигруппой, нитрогруппой, нитрозогруппой, карбокси/низшей/алкильной группой или атомом галоида,

m имеет значения от 0 до 3.

В том смысле, как использовано в описании и прилагаемой формуле изобретения, термин "низший" относится к группам, содержащим 7 или менее атомов углерода, таким как низшие алкильные и низшие алкоксигруппы. Атомы галоида включают фтор, бром и под; обычно атомами галоида являются атомы хлора и фтора.

Конкретные примеры простых колец Ag фрагментов представлены далее:



и т. д.

где Me является метилом,

Et является этилом,

Pr является n-пропилом, a

Nit является нитрогруппой.

Если Ag является полиядерным конденсированным ароматическим фрагментом, его можно представить общей

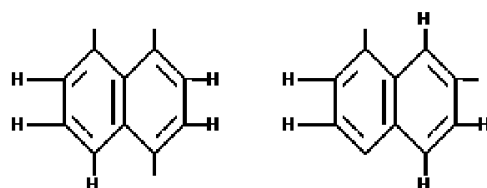
$ar-(ar)_m'(Q)_m'm$

где ar, Q и m имеют указанные ранее значения,

m' имеет значения от 1 до 4;

a обозначает пару конденсирующих связей, которые соединяют кольца таким образом, что два атома углерода являются одновременно атомами двух соседних колец.

Конкретные примеры конденсированных колец ароматических фрагментов Ag



мономерные высокомолекулярные алкены (например, 1-террактен) и их хлорированные аналоги, или гидрохлорированных аналогов, алифатических нефтяных фракций, особенно парафиновых, и продуктов крекинга, их хлорированных и гидрохлорированных аналогов, белых нефтей, синтетических алкенов, таких как те, которые получают в процессе Циглера-Натта (т.е. поли/этиленовых/смазок) и из других источников, известных специалистам. Любые ненасыщенности в группах А могут быть восстановлены или исключены путем гидрирования в соответствии с известными способами перед стадией нитрования, описанной далее.

В том смысле, как здесь использован, термин "углеводородная группа" относится к группе, содержащей атом углеводорода, непосредственно присоединенный к остальной части молекулы, и имеющей в основном углеводородный характер в контексте настоящего изобретения. Таким образом, термин "углеводород" включает углеводородные, а также практически углеводородные группы. Практически углеводородные группы относятся к углеводородным основным группам, которые не содержат неуглеводородных заместителей, или неуглеродных атомов в кольце или цепи, которые нарушали бы в основном углеводородную природу группы.

Углеводородные группы могут содержать вплоть до трех, предпочтительно вплоть до одного неуглеводородного заместителя, или неуглеродного гетероатома в кольце или цепи, на каждые десять атомов углерода при условии, что этот неуглеводородный заместитель или неуглеродный атом не изменяет существенно углеводородный характер группы. Специалистам знакомы такие гетероатомы, как кислород, сера, азот, или заместители, которые включают, например, гидроксил, галоид (особенно хлор и фтор), алкокси, алкилмеркапто, алкилсульфокси и т.д.

Примеры углеводородных групп включают, но не ограничиваются ими, следующие:

(1) углеводородные заместители, т.е. алифатические (например, алкил или алкенил), алициклические (например, циклоалкил, циклоалкенил) заместители, ароматические, алифатические и алициклически-замещенные ароматические заместители и т.п. а также циклические заместители, в которых кольцо замыкается другой частью молекулы (т.е. например, два любые из указанных заместителя могут вместе образовывать алициклический радикал);

(2) замещенные углеводородные заместители, т.е. такие заместители, которые содержат неуглеводородные группы, которые в контексте изобретения не влияют на углеводородные заместители; специалисты знают о таких группах (например, галоиды, особенно хлор и фтор), гидроксилы, алкокси, меркапто, алкилмеркапто, нитро, нитрозо, сульфокси и т.д.);

(3) гетерозаместители, т.е. заместители, которые, имея в контексте изобретения преимущественно углеводородный характер, содержат атомы, отличные от углерода,

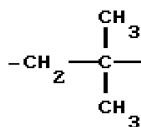
которые присутствуют в кольце или цепи, или другим образом соединены с атомами углерода. Подходящие гетероатомы известны специалистам и включают, например, серу, кислород, азот и такие заместители, как например, фурил, тиснил, имидазолил и т.д. Вообще, не более чем около 2, предпочтительно не более чем один, неуглеводородный заместитель или неуглеродный атом в кольцевом фрагменте находятся на каждые десять атомов углерода в углеводородной группе.

Обычно углеводородные группы являются чисто углеводородными и не содержат неуглеводородных групп или заместителей.

Предпочтительно углеводородные группы А практически насыщены. Под "практически насыщенными" понимают группы, которые содержат не более одной углерод-углеродной ненасыщенной связи на каждые десять углерод-углеродных простых связей. Обычно они содержат не более одной углерод-углеродной неароматической ненасыщенной связи на каждые 50 углерод-углеродных связей.

Предпочтительно, чтобы углеводородные группы А аминокфенолов изобретения также были бы практически алифатическими по природе, т.е. они должны содержать не более одного неалифатического фрагмента (циклоалкильного, циклоалкенильного или ароматического) группы из шести или менее атомов углерода на каждые десять атомов углерода в группе А. Обычно группы А содержат не более чем одну такую неалифатическую группу на каждые 50 атомов углерода и во многих случаях они вообще не содержат таких неалифатических групп, т.е. типичные А группы являются чисто алифатическими. Обычно эти чисто алифатические А группы являются алкильными или алкенильными группами.

Конкретными нелимитирующими примерами практически насыщенных углеводородных групп А являются метил, тетра/пропилен/, нонил, триизобутил, олеил, тетрактонил, гептентактонил, смесь поли/этилен/пропилен, смесь поли/этилен/пропилен групп, содержащих от около 35 до около 70 атомов углерода, смесь окислительно или механически деструктурированных поли/этилен/пропиленовых групп, содержащих от около 35 до 70 атомов углерода, смесь поли/пропилен/1-гексеновых групп, содержащих от около 80 до около 150 атомов углерода, смесь поли/изобутиленовых групп, содержащих от 20 до 32 атомов углерода, и смесь поли/изобутиленовых групп, содержащих в среднем от 50 до 75 атомов углерода. Предпочтительным источником углеводородных групп А являются полибутены, полученные при полимеризации C₄ потоков нефтепереработки с содержанием бутена от 35 до 75 вес. и содержанием изобутена от 15 до 60 вес. в присутствии такого катализатора, как кислоты Льюиса, например тетрагидрида аммония или трифторида бора. Эти полибутены содержат преимущественно (более чем 80% от полного количества повторяющихся единиц) повторяющиеся фрагменты изобутена конфигурации



Присоединение углеводородной группы А к ароматическому фрагменту Аг аминокфенолов изобретения можно осуществить рядом способов, хорошо известных специалистам. Одним из наиболее удобных способов является реакция ФриделяКрафтса, в которой олефин (например полимер, содержащий олефиновую связь) или галоидированный или гидрогалоидированный его аналог подвергают взаимодействию с фенолом в присутствии катализатора кислоты Льюиса и условия проведения таких реакций хорошо известны специалистам. Другие одинаково подходящие и удобные способы присоединения углеводородной группы R к ароматическому фрагменту Аг известны специалистам.

Как должно быть очевидно из формулы (1), аминокфенолы изобретения содержат по крайней мере один из каждых следующих заместителей: гидроксильную группу, определенную ранее А группой, аминогруппу, -NT₂. Каждая из вышеуказанных групп должна быть присоединена к углеродному атому, который является частью ароматического ядра в Аг фрагменте. Однако, нет необходимости в том, чтобы каждая была присоединена к одному и тому же ароматическому кольцу, если во фрагменте Аг присутствует более чем одно ароматическое ядро.

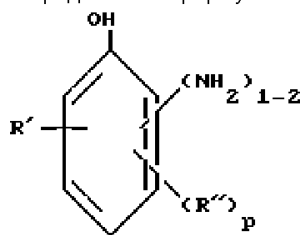
Аминогруппа -NT₂

Аминокфенол изобретения содержит по крайней мере один заместитель формулы -NT₂. Каждый Т является независимо Н или углеводородной группой, содержащей вплоть до около 28 атомов углерода. В одном варианте каждый Т независимо является Н или алкильной или алкенильной группой. Алкильные или алкенильные группы содержат от 1 до около 28 атомов углерода, более часто от 1 до около 18 атомов углерода. В одном предпочтительном варианте по крайней мере один Т является Н, причем остальные Т являются Н, алкилом или алкенилом. В наиболее предпочтительном варианте оба Т являются Н.

Коэффициент с указывает число аминогрупп, которые могут присутствовать в качестве заместителей у группы Аг. Должна быть по крайней мере одна такая аминогруппа в качестве заместителя, и их может быть больше, в зависимости от значений коэффициента а и b. Предпочтительно, чтобы с было число от 1 до около 5. В наиболее предпочтительном варианте с 1. Коэффициент b указывает число -ОН групп, существующих в качестве заместителей у ароматического фрагмента Аг. Коэффициент b должен быть по крайней мере равен 1, однако он может быть и больше 1, как было указано ранее. Максимальное число -ОН групп, которые могут быть у одного Аг фрагмента, зависит от значений коэффициентов а и с. Предпочтительно, чтобы в качестве заместителей у Аг было от 1 до 5 -ОН групп. В наиболее предпочтительном варианте должна быть одна группаОН в качестве заместителя Аг,

т.е. b 1.

В предпочтительном варианте аминокфенолы изобретения содержат по одному из нижеследующих заместителей -ОН и NT₂ (т.е. b с 1), одна группа А является алифатической углеводородной группой, а остальные группы А являются Н и кроме простого ароматического кольца наиболее предпочтительно бензолом. Наиболее предпочтительный класс аминокфенолов можно представить формулой

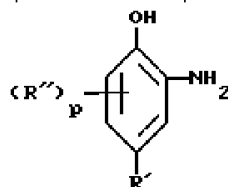


где группа R' является по существу насыщенной углеводородной группой, содержащей от около 30 до около 500 алифатических атомов углерода, расположенной в орта- или пара-положении к гидроксильной группе,

R'' является низшим алкилом, карбоксинизшим алкилом, низшей алкокси, нитрогруппой или галоидной группой, p 0 или 1.

Обычно p 0, а R' является полностью насыщенной, чисто углеводородной алифатической группой. Часто она является алкильной или алкенильной группой в пара-положении к заместителю -ОН. Часто бывает только одна аминогруппа -NH₂ в этих предпочтительных аминокфенолах, но их может быть две.

В еще одном предпочтительном варианте изобретения аминокфенол имеет формулу



где R' получают из гомополимеризованных или интерполимеризованных C₂-C₁₀ олефинов и содержит в среднем от около 30 до около 400 алифатических атомов углерода,

R'' и p имеют указанные ранее значения.

Обычно R' получают из полимеров этилена, пропилена, бутиленов и их смесей. Обычно его получают из полибутенов. Часто R' содержит по крайней мере около 50 алифатических атомов углерода, а p 0.

Аминокфенолы изобретения можно получить рядом способов. Эти способы будут меняться по типу реакций и последовательности их осуществления. Так например, такой ароматический углеводород, как бензол, можно алкилировать таким алкилирующим агентом, как полиолефин, до получения алкилированного ароматического интермедиата. Затем этот интермедиат можно нитровать, например, до получения полинитроинтермедиата. Затем полинитроинтермедиат можно в свою очередь восстановить до диамина, который можно затем деазотировать и обработать водой до превращения одной из аминогрупп в гидроксильную группу и получения целевого

аминофенила. В другом варианте одну из нитрогрупп в полинитроинтерmediate можно превратить в гидроксильную группу, обрабатывая каустиком до получения гидрокси-нитро алкилированной ароматики, которую затем можно восстановить до получения целевого аминофенола.

Другой удобный путь к аминофенолам изобретения включает алкилирование фенола олефиновым алкилирующим агентом до получения алкилированного фенола. Затем алкилированный фенол можно нитровать до получения промежуточного нитрофенола, который затем можно превратить в целевой аминофенол, восстанавливая по крайней мере некоторые нитрогруппы до аминогрупп.

Ароматические гидроксиды соединения можно нитровать азотной кислотой, смесями азотной кислоты с такими кислотами, как серная кислота и трехфтористый бром, тетраоксид азота, нитроний тетрафторбораты и ацилнитраты. Обычно удобным нитрующим агентом может служить концентрированная азотная кислота или, например, кислота в концентрации 30-90%. Реакцию ведут в практически инертных разбавителях или растворителях, что улучшает контакт реагентов.

Условия и концентрации для нитрования гидроксиароматических соединений также хорошо известны. Так например, реакцию можно вести при температурах от около -15 до около 150°C, обычно между около 25-75 °C, в течение промежутка времени, достаточного для достижения нужной степени нитрования.

Обычно в зависимости от конкретного нитрующего агента используют около 0,5-4 моль нитрующего агента на каждый моль ароматических ядер, присутствующих в гидроксиароматическом интерmediate, подлежащем нитрованию. Если во фрагменте Ar присутствуют более чем одно ароматическое ядро, количество нитрующего агента можно увеличить пропорционально числу таких присутствующих ядер. Если нужно быстро провести реакцию, то можно использовать вплоть до 5 молярного избытка нитрующего агента (на одно кольцо ароматического ядра)

Восстановление ароматических нитросоединений до соответствующих аминов также хорошо известно. Обычно такое восстановление можно вести, например, водородом, окисью углерода или гидразином (или их смесями) в присутствии металлических катализаторов при необходимости, например, палладия, платины и их оксидов, никеля, хрома, меди и т.д. В таких реакциях с катализаторами можно использовать такие со-катализаторы, как гидроксиды щелочных или щелочноземельных металлов, или амины, включая аминофенолы.

Восстановление можно также осуществлять, используя восстанавливающие металлы в присутствии кислот, таких как соляная кислота. Типичными восстанавливающими металлами являются цинк, железо, олово и их соли.

Нитрогруппы можно также восстановить в реакции Зинина. Обычно реакция Зинина включает восстановление нитрогруппы двухвалентным отрицательным соединением

серы, например сульфидами, полисульфидами и гидроксисульфидами щелочных металлов.

Нитрогруппы можно восстановить электролитически.

Одним из предпочтительных способов получения аминофенолов изобретения является восстановление нитрофенолов водородом в присутствии металлического катализатора, например одного из указанных ранее. Такое восстановление обычно проводят при температуре от около 15 до 250 °C и давлении водорода 0-2000 psi. Время реакции восстановления составляет обычно 0,5-50 ч. Целевой аминофенол получают такими хорошо известными способами, как перегонка, фильтрация, экстракция и т.д.

Другим предпочтительным способом получения аминофенолов изобретения является восстановление нитрофенолов по крайней мере одним источником гидразина, необязательно в присутствии по крайней мере одного металлосодержащего катализатора разложения гидразина.

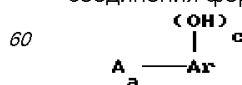
Источником гидразина в изобретении служит гидразин, соединение гидразина или смесь соединений, которые способны продуцировать гидразин в достаточных количествах для взаимодействия с нитрофенолом. Гидразин, соединения гидразина и многие источники гидразина хорошо известны специалистам.

Из соображений экономичности и удобства работы предпочтителен гидразин и особенно его растворы в воде и других растворителях/разбавителях.

В предпочтительном варианте реакция нитрофенола с источником гидразина идет без металлосодержащего катализатора разложения гидразина. Это означает, что реакция идет в реакционной массе, которая не содержит достаточного количества металлосодержащего катализатора для заметного или существенного влияния на скорость или ход разложения или реакции имеющегося источника гидразина. Металлы могут присутствовать в чистом виде, в виде сплавов или химических соединений в форме частей металлического оборудования, таких как мешалки, трубки, реакторы, зонды и т.д. и в таких формах они могут контактировать с реакционной массой без значительного влияния на ход или скорость разложения или реакции источника гидразина в массе. В таких случаях для целей изобретения говорят, что реакция идет без металлосодержащего катализатора разложения гидразина.

Восстановление ведут до тех пор, пока около 50% обычно около 80% нитрогрупп, присутствующих в смеси нитроинтерmediate, не превращают в аминогруппы. Типичный путь аминофенолов изобретения таким образом можно описать как

(1) нитрование по крайней мере одним нитрующим агентом, по крайней мере одного соединения формулы:



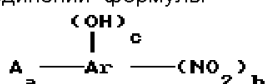
где A является H или практически насыщенной углеводородной группой, с является целым числом, по крайней мере 1, при условии, что сумма a и с не превышает незаполненных валентностей Ar;

Ar' является ароматическим фрагментом, содержащим от 0 до 3 необязательных заместителей, выбранных из группы, состоящей из низшего алкила, низшей алкокси, карбокси низшего алкила, нитро и галоида, или сочетаний двух или более необязательных заместителей, при условии, что (a) Ar' содержит по крайней мере один атом водорода, непосредственно связанный с атомом углерода, который является частью ароматических ядер, и (b) если Ar' является бензолом, содержащим только один гидроксил, и только одна A группа является углеводородом, углеводородная группа A находится в орта- или пара-положении к указанному гидроксильному заместителю,

до получения первой реакционной смеси, содержащей нитроинтермедиат, и

(11) восстанавливая по крайней мере около 50% нитрогрупп в указанной первой реакционной смеси до аминогрупп.

Обычно это означает восстановление по крайней мере около 50% нитрогрупп в аминогруппы в соединении или смеси соединений формулы



где каждый A независимо является H или углеводородной группой, a, b и c каждый независимо являются целым числом, по крайней мере 1, при условии, что сумма a, b и c не превышает ненасыщенных валентностей Ar;

Ar является ароматическим фрагментом, содержащим от 0 до 3 необязательных заместителей, выбранных из группы, состоящей из низшего алкила, низшей алкокси, карбокси низшего алкила, галоида или сочетания двух или более из указанных необязательных заместителей;

при условии, что если Ar является бензольным ядром, содержащим только один гидроксил и только один A, который является углеводородом, указанная углеводородная A группа находится в орта- или пара-положении к указанному гидроксильному заместителю.

Способы восстановления нитрованных фенолов (нитрофенолов) и полученных таким образом продуктов, описаны в патентах США NN 4320020, 4425138 и 4724091 и в патенте Канады N 1096887, которые включены сюда для соответствующих раскрытий, касающихся аминифенолов.

Нижеследующие примеры предназначены для иллюстрации некоторых аминифенолов, пригодных для использования в композициях изобретения. Все они будут легко понятны специалистам, причем можно использовать другие аминифенолы и аминифенолы, полученные другими способами. Эти примеры не должны ограничивать объем изобретения. Все части и проценты даны по весу, а температуры в градусах Цельсия, если нет только других указаний.

Пример 1.

Алкилированный фенол получают взаимодействием фенола с поли бутаном со средним молекулярным весом около 1000 (осмометрия в газовой фазе) в присутствии катализатора трехфтористый бор/фенол. Катализатор нейтрализуют и удаляют фильтрованием. Отпаривание полученного фильтрата вначале до 230°C (760 торр, температура паров), затем до 205°C (50

торр, температура паров), при условии очищенного алкилированного фенола в виде остатка.

К смеси 265 частей очищенного алкилфенола, 176 частей смеси минерального масла и 42 частей лигроина с температурой кипения приблизительно 20°C медленно добавляют смесь 18,4 части концентрированной азотной кислоты (69-70%) и 35 частей воды. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч при температуре около 30-45°C, отпаривают до 120°C (20 торр, температура паров) и фильтруют до получения раствора масла нужного нитрофенольного интермедиата.

Смесь 1500 частей вышеуказанного интермедиата, 642 частей изопропанола и 7,5 части никеля на кизельгуре (катализатор) загружают в автоклав в атмосфере азота. После продувки с последующим откачиванием, повторным трижды, давление в автоклаве повышают до 100 psi водорода и начинают перемещение. Реакционную смесь выдерживают при 96°C в течение 14,5 ч, причем всего подается 1,66 моль водорода. После трехкратного продувания с последующей откачкой азота, реакционную смесь фильтруют и полученный фильтрат отпаривают до 120°C/18 торр. После фильтрования получают целевой аминифенол в виде раствора масла.

Пример 2.

Раствор минерального масла (1900 частей) алкилированного нитрованного фенола, как описано в примере 1, содержащего 43% минерального масла, нагревают в атмосфере азота до 145°C. Затем медленно добавляют 70 частей гидразингидрата к смеси за 5 ч, причем температуру поддерживают при около 145°C. Затем полученную смесь нагревают до 160°C в течение 1 ч и при этом собирают 56 частей водного дистиллята. Добавляют дополнительно 7 частей гидразингидрата и полученную смесь выдерживают при 140°C в течение дополнительного 1 ч. После фильтрования при 130°C получают раствор масла целевого продукта, содержащий 0,5% азота.

Дополнительные аминифенолы, которые можно использовать в качестве компонента A композиций изобретения, проиллюстрированы в таблице A.

(B) Амин

Амины, пригодные в качестве компонента (B) топливных композиций изобретения, являются аминами в соответствии с приведенным ранее определением общей формулы (1). Они включают моно- и полиамины и могут быть аминами практически на базе углеводов, гидроксияминами, аминами эфиров, аминами, содержащими одну или более алкоксигрупп, и другими.

В одном из предпочтительных вариантов, каждый из X, Y и Z формулы 1 равен 0. Такие амины являются практически углеводородными аминами, включающими первичные углеводородные амины, в которых R₁ является алкилом или алкиленом, содержащим от 8 до около 24 атомов углерода, предпочтительно от около 14 до около 18 атомов углерода, а R₂ и R₃ каждый является водородом.

Предпочтительными примерами первичных алкиламинов являются те, которые известны как алифатические первичные амины жирных кислот и коммерчески известные как "Armeen" первичные амины (продукты, поставляемые Армак Кемикалз, Чикаго, Илл.). Типичные амины жирных кислот включают такие алкиламины, как N-гексиламин, N-октиламин, N-дециламин, N-додециламин, N-тетрадециламин, N-пентадециламин, N-гексадециламин, N-октадециламин (стеарил амин) и т.д. Эти Armeen первичные амины доступны как технической степени чистоты, так и перегнанные. Их можно также получить под торговой маркой Adogen от Sherex.

Первичные алкениламины содержат олефиновые ненасыщенности в углеводородной группе. Так, R₁ группа может содержать один или более центров ненасыщенности в зависимости от длины цепи, обычно не более одной двойной связи на 10 атомов углерода. Представителями аминов являются додециламин, аминмиристолат, аминпальмитолат, аминалат и аминлинолат. Эти ненасыщенные амины доступны под торговыми марками Armeen и Adogen.

Возможно также применение смешанных первичных аминов жирных кислот, таких как соевый амин, кокосовый амин, талловый амин, C₂₀-C₂₂ амины и другие. Эти амины также доступны под торговыми марками Armeen и Adogen, такими как Armeen S, Armeen-T, Adogen 101, Adogen 160 и другие.

Другим классом полезных первичных углеводородных аминов являются третичные алкиламины. В этом классе атом углерода непосредственно присоединен к азоту амина и является третичным углеродным атомом. Каждый заместитель у этого атома углерода является углеводородной группой, предпочтительно алкильной или алкенильной группой. Предпочтительно, чтобы один из заместителей был алкенильной группой, содержащей от 5 до около 25 атомов углерода, а два других заместителя были бы низшим алкилом, т.е. содержали от 1 до около 7 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 3. В предпочтительном варианте один из заместителей является алкилом, содержащим от около 5 до около 19 атомов углерода, а два других заместителя являются метильными группами. Такие третичные алкилпервичные амины включают трет.-октиламин и смеси изомерных аминов в области C₁₂-C₁₄ и C₁₈-C₂₂ и коммерчески доступны под торговой маркой "Primele".

Эти углеводородные амины включают также вторичные амины, где один из R₂ или R₃ не является H, третичные амины, в которых ни R₂, ни R₃ не являются водородом.

Вторичные амины включают диалкиламины, например такие, в которых R₁ является углеводородной группой, содержащей от 8 до около 24 атомов углерода, предпочтительно от около 14 до около 18 атомов углерода, и более предпочтительно алкил или алкенил, и одна из R₃ и R₂ углеводородных групп содержит от 1 до около 24 атомов углерода. В одном варианте R₁ и один из R₂ или R₃ являются независимо алкильной или алкенильной группами, содержащими от 8 до около 18

атомов углерода. В другом варианте R₁ является алкилом или алкенилом, содержащим от около 8 до около 18 атомов углерода, и один из R₂ или R₃ является алкилом или алкенилом, содержащим от 1 до около 9 атомов углерода, таким как метил, бутил, пропил, изопропил, октил и т.д.

Вторичные углеводородные амины включают также те, в которых один из R₂ и R₃ является группой формулы (3), где Y и Z оба равны 0, а R₅ и R₂ и R₃ имеют указанные ранее значения. Эти амины включают диамины жирных кислот, такие как полиаминдиамины жирных кислот, включая моно- или диалкил-, симметричные или асимметричные этилендиамины, пропандиамины (1,2 или 1,3), и полиаминовые аналоги вышеуказанных. Подходящими коммерческими полиаминами жирных кислот являются "Duomeens" (N-коко-1,3-диаминопропан), "Duomeen C" (N-соя-1,3-диаминопропан), "Duomeen T" (N-талловый-1,3-диаминопропан) или "Duomeen O" (N-олеил-1,3-диаминопропан). "Duomeens" являются коммерчески доступными диаминами.

Подходящие амины на основе углеводородов включают также третичные амины, т.е. такие, в которых R₁ и оба R₂ и R₃ являются углеводородными группами, как определено ранее, а X, Y и Z все равны 0. Предпочтительно, чтобы R₁ был алкилом или алкенилом, особенно содержащим от около 14 до около 18 атомов углерода. В одном из вариантов оба R₂ и R₃ являются группами жиров, содержащими от около 8 до около 24 атомов углерода, и предпочтительно до около 18 атомов углерода. Представителями третичных аминов являются три/C₈-C₁₀/амин, три-гидрированный талловый амин, ди-стеарилметиловый амин, три-тридециламин и другие, причем все доступны под торговой маркой Adogen.

Подходящие третичные углеводородные амины включают также те, в которых ни R₂, ни R₃ не являются H, и по крайней мере один из них является группой формулы (2), где Y и Z каждый равны 0, т.е. по крайней мере одна из аминогрупп является третичной аминогруппой, причем могут быть другие аминогруппы, которые являются первичными, вторичными или третичными, в зависимости от определения различных групп заместителей в формуле (3).

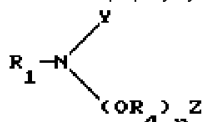
Аминоэфиры также могут быть использованы в топливных композициях изобретения. Аминоэфиры представляют собой такие, в которых X в формуле (1) равен единице. Аминоэфиры могут быть первичными, вторичными или третичными и могут быть алкоксилированными аминами, т.е. Y и Z могут быть больше 0, а R₂ и R₃ могут быть отличны от H. Однако предпочтительно, чтобы аминоэфиры были первичными или вторичными аминами или диаминами. Примерами аминоэфиров являются те, в которых R₁ содержит от 8 до 24 атомов углерода, предпочтительно от 8 до 15 атомов углерода, а R₄ является алкиленовой группой, содержащей от около 2 до около 8 атомов углерода, предпочтительно от 3 до около 8 атомов углерода. Наиболее предпочтительны R₁, содержащие от около 12

до около 15 атомов углерода, а R₄, содержащие 3 атома углерода.

Аминоэфиры коммерчески доступны, например под торговой маркой Adoden (Sherex Chemical Co.) или Surfam (Mars Chemical Co. Atlanta Ca.). Примерами могут служить C₁₃ эфирамин (Adogen 183), C₁₄ эфирамин (Adogen 184). Surfam P14AB (разветвленный C₁₄ аминоэфир), причем все они являются пропанаминами, или Adogen 583 (N- тридецилэфирпропил/пропандиамин), который является пропандиамином.

В другом варианте по крайней мере один из Y и Z не равен 0, а X может быть нулем или числом вплоть до около 20, предпочтительно нулем. Эти амины в зависимости от значений R₂ и R₃ могут быть вторичными или третичными аминами. Предпочтительно, чтобы группа R₁ была алкилом или алкенилом и содержала предпочтительно по крайней мере 12, более предпочтительно от около 14 до около 18 атомов углерода, а X=0.

Если один из Y или Z 0, амин является моноалкоксилированным амином. Обычно амин имеет формулу



где R₁ и R₄ имеют указанные ранее значения, а n является целым числом от 1 до около 20,

Y является углеводородной группой, предпочтительно алкилом или алкенилом, содержащим от 1 до около 24 атомов углерода, предпочтительно от 8 до около 18 атомов углерода,

Z имеет те же значения, что и R₂ или R₃, приведенные ранее.

Представительными примерами являются диолеилтаноламин, N-метил-N-октилпропаноламин и т.д.

Предпочтительно, чтобы как Y, так и Z были целыми числами больше нуля. Такие амины могут быть моноаминами или полиаминами. Их можно получить при взаимодействии первичного амина или диамина, содержащего одну первичную и одну вторичную аминогруппу, с таким эпоксидом, как этиленоксид или пропиленоксид.

Предпочтительно, чтобы это были этоксилированные или пропоксилированные амины жирных кислот, т.е. чтобы R₄ было этильной или пропильной группой.

В одном из вариантов X 0, а Y и Z являются целыми числами от 1 до около 20, причем каждый из R₂ и R₃ является H или углеводородом, предпочтительно алкилом или алкенилом. Чаще же оба R₂ и R₃ представляют H, а Y и Z являются целыми числами от 1 до около 10, и особенно от 1 до около 5. Еще чаще Y и Z оба равны 1. R₁ предпочтительно является алкилом или алкенилом, содержащим от 8 до около 18 атомов углерода, и предпочтительно по крайней мере от 12, а чаще от 14 до около 18 атомов углерода.

Примеры таких аминов включают алкоксилированные, предпочтительно

этоксилированные или пропоксилированные амины жирных кислот, такие как этоксилированный октиламин, додециламин, пентадециламин, олеиламин, талловый амин и т.п.

В другом варианте по крайней мере один из R₂ и R₃ является группой формулы (3), где R₅ является алкиленом, содержащим от 2 до около 8 атомов углерода, предпочтительно 2 или 3 атома углерода, Y и Z являются целыми числами, определенными ранее, предпочтительно нулем, а R₂ и R₃ имеют указанные ранее значения, предпочтительно H.

Примеры этих аминов включают алкоксилированные, предпочтительно этоксилированные или пропоксилированные диамины жирных кислот, такие как N-олеил, N, N дигидроксиэтилпропандиамин и их соевые, кокосовые, талловые и стеариловые аналоги.

Наиболее предпочтительными аминами являются "Ethomeens" и "Ethoduomeens", серии коммерческих смесей этоксилированных аминов жирных кислот, поставляемых Armac Company. Подходящие "Ethomeens" включают "Ethomeen C/12", "Ethomeen S/12", "Ethomeen T/12", "Ethomeen O/12" и "Ethomeen 18/12". В "Ethomeen C/12", "S/12" и "T/12" R₁ является смесью алкильных и алкенильных групп, полученных, соответственно, из кокосового, соевого и таллового масла, а в "Ethomeen O/12" и "18/12" R₁ соответственно является олеилом и стеарилом. В соответствующих "Ethoduomeens" R₁ имеет указанные ранее для "Ethomeens" значения.

(C) Суспендирующее масло

Суспендирующие масла могут использоваться в топливных композициях изобретения. Подходящими суспендирующими маслами могут быть природные или синтетические масла или их смеси. Природные масла включают минеральные масла, растительные масла, животные жиры и масла, полученные из угля или сланца. Синтетические масла включают углеводородные масла, такие как алкилированные ароматические масла, олефиновые олигомеры, сложные эфиры, включая эфиры поликарбоновых кислот и полиоли, и другие. Из соображений стоимости и доступности предпочтительны минеральные масла.

Наиболее предпочтительными являются парафиновые масла, содержащие не более чем около 20% ненасыщенности, т.е. не более чем 20% олефиновых углерод-углеродных связей.

Предпочтительно, чтобы суспендирующие масла имели кинематическую вязкость в интервале от около 10 до около 20 сантистоксов при 100°C, и предпочтительно от около 11 до около 16 сантистоксов, и еще более предпочтительно от около 11 до около 14 сантистоксов. Если вязкость суспендирующего масла слишком велика, может возникнуть проблема повышения октанового числа, когда октановое число двигателя имеет тенденцию возрастать в процессе работы.

Было обнаружено, что суспендирующие масла, если их используют в рамках изобретения, наряду с аминоксенолами и

аминами изобретения, улучшают детергентность и снижают тенденцию залипания клапанов. Количество различных присадок, включая отдельные количества, которые следует использовать в топливных композициях, и относительные количества присадок приводятся далее.

Топливо

Топливо обычно является жидким топливом в интервале кипения бензина. Эти виды топлива хорошо известны специалистам и определены в ASTM описании Д-439, которое включено сюда по ссылке для подробного описания топлив, подходящих для использования в композициях настоящего изобретения. Топливо, пригодное для использования в композициях изобретения, обычно содержит основную часть обычного жидкого топлива, например, углеводородного нефтяного дистиллятного топлива. Топливо, пригодное для композиций изобретения, содержит также неуглеводородные материалы, такие как спирты, простые эфиры, органические соединения и т.п. (например, метанол, этанол, диэтиловый эфир, моноэтиловый эфир, нитрометан). Эти виды топлива можно получить из растительных или минеральных источников, включая, например, сырую нефть, уголь, зерно, сланцы и другие источники. Примерами подходящих топливных композиций являются комбинации бензина и этанола, бензина и нитрометана и т.д. Предпочтительными видами топлива являются бензин, оксигенаты, и бензина-оксигенатные смеси, причем все они определены в вышеуказанном описании ASTM Д-439 для автомобильного бензина. Наиболее предпочтительным является бензин.

Топливные композиции изобретения могут содержать и другие присадки, которые хорошо известны специалистам. Они могут включать такие анти-детонационные присадки, как соединения тетраэтилсвинца, такие агенты, удаляющие свинец, как галоидалканы, красители, антиоксиданты, такие как стирольные затрудненные фенолы, такие ингибиторы ржавчины, как алкилированные янтарные кислоты и ангидриды и их производные, бактериостатические агенты, ингибиторы смолообразования, дезактиваторы металлов, эмульгаторы, агенты предотвращающие замерзание и т.п. Топливные композиции изобретения могут содержать или не содержать свинец. Предпочтительны виды топлива, которые не содержат свинца.

Как было указано ранее в одном из вариантов изобретения моторные топливные композиции содержат такое количество присадок, которого достаточно для обеспечения чистоты всей системы подачи топлива. В другом варианте их используют в количествах, достаточных для предотвращения или уменьшения образования отложений на впускных клапанах или для удаления их в случае их образования. Предпочтительно, чтобы относительные количества аминифенола (А) и амина (В) были в интервале от около 150:1 до около 1:100 вес.ч. В топливах аминифенол присутствует в количествах от около 10 до около 150 вес.ч. на 1000 баррелей топлива (158000 л), а амин присутствует в количестве от 1 до около 100 фунтов по весу (0,453-45,3

кг) на 1000 баррелей топлива (158000 кг). Обычно топливо может содержать (С) суспендирующее масло. Предпочтительно, чтобы относительные количества (А) к (С) были в интервале от 1:20 до около 3:1 по весу. Топливные композиции могут содержать от около 30 до около 150 фунтов (135,5 до 627,5 кг) на 158000 кг топлива суспендирующего масла.

Хотя допустимые уровни присадок, используемых в изобретении, описаны в единицах фунтов на тысячу баррелей (РТВ), значения РТВ можно умножить на 4 для перевода значений в части на миллион (по весу) (PPM).

Нижеследующие примеры иллюстрируют некоторые топливные композиции изобретения. Если нет других указаний, все части даны по весу, а количества аминифенола и других присадок выражены в количествах без разбавителя - минерального масла. Сокращения "РТВ" относятся к фунтам присадки на 1000 баррелей топлива.

В таблице 1 приведены несколько топливных композиций изобретения, содержащих бензин (без свинца), где указаны количества присадок в фунтах на 1000 баррелей бензина.

Далее приводится концентрат присадки для использования в топливе. Все части даны по весу.

Концентрат

Компонент Весовые части

Углеводородный растворитель 9,32

Олеиламин 3,71

Аминифенол примера 2 34,59

Суспендирующее масло 51,88

Продукт реакции C₁₆ замещенного янтарного ангидрида и алканолamina 0,31

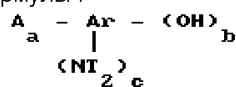
Дезактиватор металла на базе салицилидена 0,19

Топливную композицию получают, используя 1600 РТВ (приблизительно 6400 частей на млн.) вышеуказанного концентрата. Такая обработка предусматривает обеспечение "одновременной" очистки загрязненной топливной системы подачи топлива, включая отверстия инжекторов топлива и впускные клапаны.

Таким образом, бензиновое топливо, содержащее от около 200 до около 1000, предпочтительно до около 700, РТВ аминифенола (А) и от около 20 до около 100 РТВ (80-400 частей на млн.), предпочтительно до около 70 РТВ (280 частей на млн.) амина (В), может быть использовано для очистки загрязненной системы подачи топлива, причем система включает входные инжекторы топлива и впускные клапаны.

Обычные полимерные группы детергентных замещенных аминов в качестве присадок, которые были эффективны для контроля за отложениями в карбюраторе, часто при использовании при высоких температурах оказывались эффективными для снижения отложений в топливных инжекторах. Однако, такое использование высоких уровней содержания присадок приводило к повышению отложений на впускных клапанах. Считается, что сочетание дисперсантов и суспендирующих агентов контролирует, отложения в системе индукции. Неожиданно оказалось, что топливные композиции изобретения обеспечивают как чистоту всей системы подачи топлива, так и

топлива, выкипающего в интервале кипения бензиновой фракции, с добавлением смеси присадок, снижающих или предотвращающих образование отложений на впускном клапане, отличающаяся тем, что в качестве смеси присадок содержит смесь в количестве, достаточном для снижения или предотвращения образования отложений на впускном клапане, аминокфенола общей формулы I



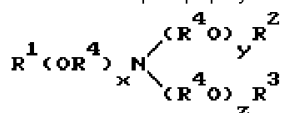
где А водород, алкил, C₁ C₁₈-алкенил;

Т водород, алкил, C₁ C₂₈-алкенил;

А простое кольцо, конденсированное полиядерное кольцо или связанный полиядерный кольцевой ароматический фрагмент, содержащий 0-3 заместителей, выбранных из групп: низший алкил, низший алкокси, нитрогруппа, карбокси низшего алкила, нитрозо, галоид и сочетания двух или более заместителей;

а, в и с не превышают ненасыщенных валентностей Ar,

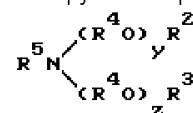
и амина общей формулы II



где R алкил, C₈ C₂₄-алкенил;

R<M>2 и R³ каждый независимо водород, алкил, C₁ - C₂₄-алкенил,

или группа общей формулы III



где R⁴ и R⁵ C₂ C₈-алкенил;

х, у и z целое число от 0 до 20,

при массовом соотношении аминокфенола и амина от 150:1 до 1:100.

3. Способ очистки загрязненных систем подачи топлива для бензиновых двигателей внутреннего сгорания, системы которых включают инжекторные сопла для топлива и впускные клапаны, путем пропускания через них и работы на топливной композиции на основе жидкого топлива, выкипающего в интервале кипения бензиновой фракции с добавлением смеси присадок, отличающийся тем, что в качестве смеси присадок используют соединения общих формул I и II по пп. 1 и 2 формулы изобретения в количестве 90-454 кг/158000 кг топлива.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что используют топливную композицию, дополнительно содержащую 90-454 кг суспендирующего масла.

Таблица А

Пример	Название гидроксиароматического соединения	Моли $\text{HNO}_3^{(1)}$	Способ восстановления
3	Тетрапропенилзамещенный фенол	1	$\text{H}_2 - \text{Pd}$ на угле (кат.)
4	то же	то же	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	как в примере 1	2	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	как в примере 1	2	$\text{H}_2 - \text{Ni}$ на кизельгуре
7	дека (пропилен) - замещенный фенол	1	$\text{H}_2 - \text{Pd}$ на угле
8	полибутензамещенный фенол	1	$\text{H}_2 - \text{PtO}_2$
9	C_{25} алкилфенол	2	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$
10	2,2 -диполи (изобутен) ил-4,4 -дигидроксифенил (2500 мол. вес)	2.2	$\text{H}_2 - \text{Ni}$ на кизельгуре
11	4-тетра (пропен) ил-2-гидроксидантрацен	1	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$
12	4-октадецил-1,3-дигидроксидбензол	2	$\text{H}_2 - \text{Ni}$ на кизельгуре
13 ⁽²⁾	2-поли (пропен/бутен-1) ил-4,4-изопропилиден-бисфенол	1	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$
14	то же	1	$\text{H}_2 - \text{Pd}$ на угле

(1) Моли HNO_3 на моль "одного кольца" ароматического ядра

(2) Молярное соотношение пропен:бутен-1 = 2:3

Таблица 1

Продукт примера	Бензин + РТВ присадка									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	100									
2		100	80	80	80	80	80			
3								40		
5									80	40
9										75
11										120
2-аминофенол										30
Углевodородный растворитель	93	93	100	100	100	42.5	100	100	100	100
Суспендирующее масло		150	120	120	120	120	120	120	120	120
Масло-разбавитель										150
Олеиламин	6	6	6			6		6	6	6
Коммерческий деэмульгатор		0.5				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Частично этерифициро- ванная тетрапропилен- янтарная кислота		0.3				0.7				0.5
C ₁₃ аминoэфир				5						5
C ₁₄ аминoэфир					5					
Тридецилэфирдиамин							5			

