

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236704**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410190**

(22) Data zgłoszenia: **19.11.2014**

(51) Int.Cl.
C10L 1/10 (2006.01)
C10L 1/188 (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01)

(54) **Stabilizowany modyfikator spalania do lekkich olejów opałowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.05.2016 BUP 11/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**GRAŻYNA ŻAK, Brzeczowice, PL
LESZEK ZIEMIAŃSKI, Kraków, PL
MICHAŁ WOJTASIK, Kraków, PL
JAROSŁAW MARKOWSKI, Kraków, PL
WOJCIECH KRASODOMSKI, Kraków, PL
CELINA BUJAS, Głogoczów, PL
PAULINA INDYKA, Prądnik Korzkiewski, PL
ANNA KOPACZ, Łętowice, PL
ANDRZEJ KOTARBA, Kraków, PL
PIOTR LEGUTKO, Suchoraba, PL
ZBIGNIEW SOJKA, Kraków, PL
PAWEŁ STELMACHOWSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka

PL 236704 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest stabilizowany modyfikator spalania typu FBC (Fuel Born Catalyst, katalizator powstający w paliwie) do lekkich olejów opałowych, poprawiający spalanie cząstek węgla i węglowodorów, którego zastosowanie ogranicza emisję substancji szkodliwych dla środowiska, szczególnie cząstek i nanocząstek stałych.

Począwszy od drugiej połowy lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, na całym świecie wprowadzane są i systematycznie zaostrzane przepisy ograniczające wielkość emisji szkodliwych składników spalin do atmosfery, w tym emisji cząstek stałych (PM).

Zastosowanie dodatków typu FBC do uszlachetnienia lekkiego oleju opałowego ogranicza ilość toksycznych składników gazów spalinowych.

Mechanizm utleniania organicznych składników spalin z wykorzystaniem katalizatorów typu FBC jest procesem bardzo złożonym i nie do końca poznanym. Według jednej z uznanych hipotez, prawdopodobnie w pierwszym etapie reakcji utleniania nanocząsteczki tlenku metalu absorbowane są na powierzchni cząstek sadzy. Następnie w temperaturze gazów spalinowych dochodzi do reakcji redox, przy czym sadza utlenia się do tlenku węgla (II), a metal redukuje się do swojego niższego stopnia utleniania. Kolejnym etapem jest reakcja utleniania tlenku węgla (II) do tlenku węgla (IV). Ze względu na niższą stabilność metali na niższych stopniach utleniania, w temperaturze gazów spalinowych następuje szybkie ich utlenienie. Reakcje zachodzące podczas utleniania sadzy są reakcjami egzotermicznymi i przebiegają w układzie heterogenicznym ciało stałe – gaz.

W procesie utleniania sadzy wykorzystywane są przede wszystkim dodatki zawierające związki metali (głównie tlenki), w których metale te mogą występować na wielu stopniach utleniania. Związki zbudowane z pierwiastków tego rodzaju mają zdolność do tworzenia złożonych układów kompleksowych oraz łatwo ulegają reakcjom redox, co jest szczególnie istotne w przypadku dodatków modyfikujących proces spalania.

W kontekście transformacji *in situ* katalizatorów FBC do katalitycznej fluidalnej formy aktywnej, istotny jest wpływ struktury chemicznej zastosowanego dyspergatora na skuteczność katalizatora FBC w procesie spalania cząstek węgla i węglowodorów.

W opisie patentowym US 4920061 przedstawiono sposób otrzymywania paramagnetycznych związków koloidalnych, zawierających magnetyt ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) lub związki kobaltu, w których zastosowano kwas oleinowy w celu zapobiegania agregacji cząstek i tworzenia się osadów.

Natomiast w opisie patentowym US 6271269 oraz w zgłoszeniu patentowym US 2009/0156439 został przedstawiony sposób otrzymywania trwałych zoli zawierających koloidalne dyspersje co najmniej jednego związku metalu, na przykład ceru (IV) i/lub żelaza (III), w fazie organicznej, która składa się z ciekłego ośrodka organicznego i kwasu organicznego, którym może być jeden z wymienionych związków: kwasy tłuszczowe oleju talowego, olej kokosowy, olej sojowy, olej z siemienia lnianego, kwas oleinowy, kwas linolowy, kwas stearynowy, kwas izostearynowy, kwas pelargonowy, kwas kaprynowy, kwas laurynowy, kwas mirystynowy, kwas dodecylobenzenosulfonowy, kwas 2-etyloheksanowy, kwas naftenowy, kwas heksanowy, kwas toluenosulfonowy, kwas toluenofosfonowy, kwas laurylosulfonowy, kwas laurylofosfonowy, kwas palmitylosulfonowy i kwas palmitylofosfonowy.

Również w zgłoszeniach patentowych US 2010/0242342 oraz US 2013/0197107 została opisana metoda otrzymywania nanocząsteczek tlenków ceru lub innych metali stabilizowanych wyższymi kwasami karboksylowymi, takimi jak kwas oleinowy, linolowy, palmitynowy czy stearynowy, wykorzystywanych jako dodatki do paliw węglowodorowych.

Z kolei w zgłoszeniu patentowym US 2006/0000140 został przedstawiony pakiet dodatków do oleju napędowego zawierający stabilizowane kwasami tłuszczowymi, a zwłaszcza kwasem oleinowym, tlenki żelaza, ceru lub ich mieszaninę.

W polskim opisie patentowym PL 198569 została przedstawiona metoda otrzymywania, z wykorzystaniem kwasu izooktadekanowego w rozpuszczalniku węglowodorowym, kompleksowych organorozpuszczalnych soli żelaza trójwartościowego, mających zastosowanie jako modyfikatory procesu spalania paliw węglowodorowych.

W zgłoszeniu patentowym WO/2008/116552 został przedstawiony sposób wytwarzania koloidalnych tlenków żelaza w cieczy nośnej zapewniającej doskonałe właściwości koloidu, będącej mieszaniną kwasów mono- i polikarboksylowych, zawierających w łańcuchu od 8 do 20 atomów węgla. Opisany sposób ma tę zaletę, że pozwala zachować pożądaną fizyczną postać cząstek tlenku żelaza, a co za tym idzie wszystkie jego właściwości (np. postać krystaliczna lub właściwości magnetyczne).

Podobną metodę otrzymywania koloidalnych tlenków ceru i żelaza przedstawiono w zgłoszeniu patentowym WO/2013/116647. Również w tym przypadku jako stabilizator dyspersji tlenków metali wykorzystano kwasy karboksylowe, takie jak kwas kaprylowy i enantowy.

W zgłoszeniu patentowym US 2010/0300079 ujawniono że dodatek, będący organiczną dyspersją związków żelaza i ceru oraz związków amfifilowych, takich jak kwasy organiczne o liczbie atomów węgla od 15 do 25, obniża temperaturę zapłonu sadzy gromadzącej się na filtrze cząstek stałych w silniku Diesla.

W opisie patentowym US 5562742 zostało przedstawione zastosowanie, jako katalizatorów spalania sadzy, kompleksów metaloorganicznych metali, takich jak Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mo, Fe, Co, Zn, B, Pb, Sb, Ti, Mn i Zr oraz mieszanin związków tych metali z zastosowaniem kwasów karboksylowych takich jak: kwas stearynowy, oleinowy, laurynowy, linolowy.

Również w opisie patentowym US 7459484 przedstawiono metodę otrzymywania koloidalnej dyspersji związków żelaza, charakteryzującej się tym, że składa się z fazy organicznej, cząstek związków żelaza w postaci amorficznej i co najmniej jednego związku amfifilowego. Jest ona wytwarzana w procesie, w którym albo sól żelaza w obecności substancji kompleksującej lub kompleks żelaza poddaje się reakcji z zasadą, aby uzyskać osad, a następnie wytrącony osad lub zawiesinę zawierającą wymieniony osad doprowadza się do kontaktu z fazą organiczną w obecności związku amfifilowego aż do uzyskania dyspersji w fazie organicznej. Jako związek amfifilowy zastosowano kwasy karboksylowe o liczbie atomów węgla od 10 do 50. Opisana dyspersja może być stosowana jako dodatek do spalania ciekłych paliw węglowodorowych.

W opisie patentowym US 8147568 ujawniono metodę komponowania oleju napędowego zawierającego koloidalny metaliczny katalizator dopalania sadzy. Katalizatorem tym są związki lub kompleksy manganu, sodu, platyny lub żelaza, stabilizowane za pomocą kwasów karboksylowych takich jak: kwas laurynowy, kwas mirystynowy, kwas palmitynowy, kwas oleopalmitynowy, kwas stearynowy, kwas oleinowy, kwas elaidynowy, kwas rycynolowy, kwas linolowy, kwas linolenowy, kwas eikozanowy, kwas gadoleinowy, kwas dokozanowy lub kwas erukowy.

Z przedstawionej literatury wynika, że stosowane są różnego rodzaju rozwiązania, zapewniające właściwe rozpuszczenie i/lub zdyspergowanie substancji będących prekursorami katalizatorów FBC, tym samym zapobiegające procesom wypadania, rozwarstwiania lub mętnienia tych prekursorów w rozpuszczalnikach i paliwach węglowodorowych.

Celem wynalazku jest uzyskanie stabilizowanego modyfikatora spalania typu FBC (Fuel Born Catalyst – katalizator powstający w paliwie) do lekkich olejów opałowych, tworzącego stabilne roztwory i/lub zawiesiny w rozpuszczalnikach i paliwach węglowodorowych, poprawiającego spalanie cząstek węgla i węglowodorów, którego zastosowanie ograniczy emisję substancji szkodliwych dla środowiska, szczególnie cząstek i nanocząstek stałych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie własności posiada zgodny z niniejszym wynalazkiem stabilizowany modyfikator spalania do lekkich olejów opałowych, zawierający substancje zapewniające właściwe zdyspergowanie prekursorów katalizatorów FBC w rozpuszczalnikach i paliwach węglowodorowych, poprawiający spalanie cząstek węgla i węglowodorów, ograniczający emisję substancji szkodliwych dla środowiska, szczególnie cząstek i nanocząstek stałych.

Stabilizowany modyfikator spalania do lekkich olejów opałowych, poprawiający spalanie cząstek węgla i węglowodorów, zawierający całkowicie i nieograniczenie rozpuszczalne lub dyspergowalne w lekkim oleju opałowym prekursory katalizatorów FBC – katalizatorów powstających w paliwie, w ilości od 25,0% (m/m) do 35,0% (m/m), w postaci skompleksowanych, niestechiometrycznych nanotlenków i/lub nanowodorotlenków i/lub nanooksywodorotlenków żelaza trójwartościowego, zawierających od 5 do 30% (m/m) żelaza w związku kompleksowym, oraz zawierający dyspergator organiczny, w ilości od 5,0% (m/m) do 20,0% (m/m), który zawiera alifatyczne kwasy mono- i/lub dikarboksylowe, a ponadto zawierający rozpuszczalnik organiczny, w ilości od 10,0% (m/m) do 65,0% (m/m), będący rozpuszczalnikiem węglowodorowym o temperaturze wrzenia do 220°C w warunkach normalnych, według niniejszego wynalazku jako dyspergator organiczny zawiera mieszaninę alifatycznych i/lub aromatycznych kwasów mono- i/lub dikarboksylowych o liczbach atomów węgla w cząsteczkach od 10 do 22.

Okazało się w trakcie badań, że zastosowane w powyższej formulacji współdziałające ze sobą prekursory katalizatorów FBC i dyspergatory organiczne, wchodzące w jego skład, tworzą układ synergiczny obniżający temperaturę zapłonu sadzy do 40% w stosunku do innych znanych dodatków FBC.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania od 1 do 10, przedstawiających skład dodatku FBC do lekkich olejów opałowych oraz ocenę wybranych właściwości tego dodatku w badaniach laboratoryjnych i stanowiskowych. Jednakże zrozumiałym jest, że przykładów tych nie można traktować za ograniczenie wynalazku, ponieważ mają one jedynie charakter ilustracyjny.

Przykład 1

Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkraplacz, wprowadzono 30 g uwodnionego siarczanu żelaza II oraz 45 g uwodnionego siarczanu żelaza III, 150 ml wody. Zawartość mieszało w temperaturze pokojowej, aż do całkowitego rozpuszczenia soli. Następnie mieszając podgrzano zawartość reaktora do temperatury 60°C i po ustaleniu temperatury wkroplono 15% r-r amoniaku, aż do osiągnięcia pH równego 7,5. Tak otrzymaną wodną zawiesinę nierozpuszczalnych związków żelaza poddano dalszym procesom.

Przykład 2 (przykład porównawczy)

Do wodnej zawiesiny z przykładu 1 dodano mieszaninę składającą się z 16,4 g kwasu 10-undecylenowego, 105,0 g toluenu oraz 90,0 g alifatycznej frakcji naftowej o zakresie wrzenia 180–210°C. Zawartość mieszaniny reakcyjnej przy ciągłym mieszaniu podgrzano do temperatury 70°C i utrzymywano tą temperaturę przez 5 godzin. Po tym czasie otrzymaną mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza i oddzielono warstwę wodną od warstwy organicznej zawierającej mieszaninę związków żelaza II i III wartościowego. Surową organiczną frakcję wprowadzono do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkraplacz. Frakcję podgrzano do temperatury 60°C, a następnie przy intensywnym mieszaniu wkroplono 200,0 g roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 3,0%. Po zakończeniu wkraplania zawartość reaktora utrzymywano w temperaturze 70°C i mieszano przez 1 godzinę. Następnie wprowadzono ją do rozdzielacza i oddzielono wodę od warstwy organicznej. Z frakcji organicznej oddestylowano azeotropowo wodę i odfiltrowano osad. W otrzymanym produkcie oznaczono zawartość żelaza metodą ICP AES. Wyniki zamieszczono w tablicy 1.

Przykład 3

Do wodnej zawiesiny z przykładu 1 dodano 17,0 g mieszaniny kwasu oleinowego i 10-undecylenowego, 105,0 g toluenu oraz 90,0 g alifatycznej frakcji naftowej o zakresie wrzenia 180–210°C. Zawartość mieszaniny reakcyjnej przy ciągłym mieszaniu podgrzano do temperatury 70°C i utrzymywano tą temperaturę przez 5 godzin. Po tym czasie mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza i oddzielono warstwę wodną od warstwy organicznej zawierającej mieszaninę związków żelaza II i III wartościowego. Surową organiczną frakcję wprowadzono do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkraplacz. Frakcję podgrzano do temperatury 60°C, a następnie przy intensywnym mieszaniu wkroplono 200,0 g roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 3,0%. Po zakończeniu wkraplania zawartość reaktora utrzymywano w temperaturze 70°C i mieszano przez 1 godzinę. Następnie wprowadzono ją do rozdzielacza i oddzielono wodę od warstwy organicznej. Z frakcji organicznej oddestylowano azeotropowo wodę i odfiltrowano osad. W otrzymanym produkcie oznaczono zawartość żelaza metodą ICP AES. Wyniki zamieszczono w tabeli 1.

Przykład 4 (przykład porównawczy)

Do wodnej zawiesiny z przykładu 1 dodano mieszaninę składającą się z 11,6 g kwasu oleinowego, 105,0 g toluenu oraz 90,0 g alifatycznej frakcji naftowej o zakresie wrzenia 180–210°C. Zawartość przy ciągłym mieszaniu podgrzano do temperatury 70°C i utrzymywano tą temperaturę przez 5 godzin. Po tym czasie mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza i oddzielono warstwę wodną od warstwy organicznej zawierającej mieszaninę związków żelaza II i III wartościowego. Surową organiczną frakcję wprowadzono do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkraplacz. Frakcję podgrzano do temperatury 40°C, a następnie przy intensywnym mieszaniu wkroplono 200,0 g roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 3,0%. Po zakończeniu wkraplania zawartość reaktora utrzymywano w temperaturze 70°C i mieszano przez 1 godzinę. Następnie wprowadzono ją do rozdzielacza i oddzielono wodę od warstwy organicznej. Z frakcji organicznej oddestylowano azeotropowo wodę i odfiltrowano osad. W otrzymanym produkcie oznaczono zawartość żelaza metodą ICP AES. Wyniki zamieszczono w tablicy 1.

T a b l i c a 1
Zawartość żelaza w otrzymanych produktach

	Badany produkt	Zawartość żelaza, % <i>m/m</i>
1	Produkt z przykładu 2 (przykład porównawczy)	11,9
2	Produkt z przykładu 3	11,7
3	Produkt z przykładu 4 (przykład porównawczy)	12,3

Przykład 5

Wyznaczono średnice hydrodynamiczne cząstek w produktach z przykładów 2, 3 i 4 metodą spektroskopii korelacyjnej fotonów według metody PN-ISO 13321. Do badania wykorzystano analizator wielkości cząstek Zetasizer Nano S firmy Malvern. W tej metodzie wielkość nanocząstek wyznaczana jest na podstawie pomiarów szybkości ruchów Browna molekuł znajdujących się w badanej próbce. Wyniki analizy przedstawiono w tablicy 2.

T a b l i c a 2
Średnice hydrodynamiczne otrzymanych produktów

	Badany produkt	Średnica hydrodynamiczna dominującego pik, nm
1	Produkt z przykładu 2 (przykład porównawczy)	16,8
2	Produkt z przykładu 3	19,2
3	Produkt z przykładu 4 (przykład porównawczy)	18,4

Przykład 6

Produkt z przykładu 2 wprowadzono do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 3 w takiej ilości, by stężenie żelaza w oleju wynosiło 20 mg/kg.

T a b l i c a 3
Charakterystyka lekkiego oleju opałowego

	Właściwość	Jednostka	Wyniki badań
1	Wartość opałowa	MJ/kg	45,6
2	Skład frakcyjny		
	do 250°C przedestylowało	% (V/V)	61,0
	do 350°C przedestylowało	% (V/V)	95,3

3	Gęstość w 15°C	kg/m ³	826,7
4	Zawartość siarki	mg/kg	50
5	Temperatura zapłonu	°C	66
6	Odporność na utlenienie	g/m ³	3,1
7	Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia (WS 1,4) w temperaturze 60°C	μm	566

Przykład 7

Produkt z przykładu 3 wprowadzono do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 3 w takiej ilości, by stężenie żelaza w oleju wynosiło 20 mg/kg.

Przykład 8

Produkt z przykładu 4 wprowadzono do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 3 w takiej ilości, by stężenie żelaza w oleju wynosiło 20 mg/kg.

Przykład 9

Zbadano stabilność produktów otrzymanych jak w przykładach 2, 3, 4 oraz produktów wprowadzonych do lekkiego oleju opałowego jak w przykładach 6, 7, 8, według metody opracowanej w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym. W metodzie tej badane próbki dodatków przechowuje się w temperaturze 40°C przez okres 14 dni, natomiast dodatki wprowadzone do paliwa w temperaturze 80°C przez okres 14 dni. Próbkę poddaje się w określonych odstępach czasowych wizualnej ocenie. Kryterium stabilności badanych substancji jest brak rozwarstwiania się i brak osadów. Wyniki badań zamieszczono w tablicy 4.

Tablica 4
Wyniki badań stabilności produktów

	Produkt wg		
	przykładu 2 (przykład porównawczy)	przykładu 3	przykładu 4 (przykład porównawczy)
Stabilność produktu, dni	14	14	14
	Produkt wprowadzony do oleju wg		
	przykładu 7	przykładu 8	przykładu 9
Stabilność produktu, dni	12	14	14

Przykład 10

Produkty z przykładów 2, 3, 4 poddano termoprogramowanym testom utleniania sadzy. Do badań stosowano po 8 mg sproszkowanych próbek sadzy wymieszanej z produktami z przykładów 2, 3, 4 (stosunek sadzy do jonów żelaza 5:1). Badane próbki umieszczano w przepływowym reaktorze termograwimetryczno-kalorymetrycznym zamontowanym w piecu, którego temperaturę podnoszono z szybkością 10°C/min od temperatury pokojowej do 700°C. W czasie testu przez reaktor przepuszczano mieszanę gazową, składającą się z 14% (V/V) O₂ i 86% (V/V) Ar z szybkością 60 ml/min. Postęp reakcji śledzono poprzez zmianę masy próbki oraz sygnał związany z transferem ciepła powodowanym egzotermiczną reakcją utleniania sadzy. Jako temperatury charakterystyczne reakcji wyznaczono temperaturę inicjacji oraz temperaturę zakończenia reakcji utleniania.

Na podstawie przeprowadzonych testów na załączonym rysunku przedstawiono wykresy zależności intensywności transferu ciepła z badanych próbek powodowanego egzotermiczną reakcją utleniania sadzy, od temperatury w reaktorze. Zmiany intensywności sygnału dla produktu z przykładu 2 (przykład porównawczy) oznaczono linią kropkowaną, dla produktu z przykładu 4 (przykład porównawczy) linią kreskowaną, a dla produktu z przykładu 3 linią ciągłą. Produkt z przykładu 3 (linia ciągła) charakteryzuje się wyższą aktywnością katalityczną, gdyż zarówno inicjacja jak i zakończenie procesów utleniania sadzy zachodzi w niższych temperaturach niż dla produktów z przykładów 2 i 4.

Zastrzeżenie patentowe

1. Stabilizowany modyfikator spalania do lekkich olejów opałowych, poprawiający spalanie cząstek węgla i węglowodorów, zawierający całkowicie i nieograniczenie rozpuszczalne lub dyspergowalne w lekkim oleju opałowym prekursor katalizatorów FBC – katalizatorów powstających w paliwie, w ilości od 25,0% (m/m) do 35,0% (m/m), w postaci skompleksowanych, niestechiometrycznych nanotlenków i/lub nanowodorotlenków i/lub nanooksywodorotlenków żelaza trójwartościowego, zawierających od 5 do 30% (m/m) żelaza w związku kompleksowym, oraz zawierający dyspergator organiczny, w ilości od 5,0% (m/m) do 20,0% (m/m), który zawiera alifatyczne kwasy mono- i/lub dikarboksylowe, a ponadto zawierający rozpuszczalnik organiczny, w ilości od 10,0% (m/m) do 65,0% (m/m), będący rozpuszczalnikiem węglowodorowym o temperaturze wrzenia do 220°C w warunkach normalnych, **znamienny tym**, że jako dyspergator organiczny zawiera mieszaninę alifatycznych i/lub aromatycznych kwasów mono- i/lub dikarboksylowych o liczbach atomów węgla w cząsteczkach od 10 do 22.

Rysunek

