

Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych

5

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych, przeznaczony do stosowania zwłaszcza w wysokosprawnych energetycznie kotłach c.o., kotłach parowych, piecach przemysłowych i piecach technologicznych.

STAN TECHNIKI

Wysokosprawne energetycznie kotły wyposażone są w niskoemisyjne palniki pracujące przy ciśnieniach od 700 do 2000 kPa i wirowe dysze rozpylające paliwo i równocześnie tworzące mieszanę paliwowo-powietrzną. Wysokie temperatury panujące w strefie rdzenia płomienia z niedomiarem powietrza tuż przy dyszach rozpylających powodują procesy krakingu paliwa, w trakcie których tworzy się sadza i prekursorzy osadów i koksów. Równocześnie wysoka temperatura końcówek dysz przekraczająca 300 °C powoduje, że w tych warunkach temperaturowo-ciśnieniowych paliwo zanim ulegnie atomizacji ulega degradacji termicznej, a prekursorzy osadów zawarte w takim paliwie ulegają pod wpływem temperatury i ciśnienia flokulacji termiczno-ciśnieniowej do adhezyjnych osadów, gromadząc się na powierzchni kanałów wysokociśnieniowych dysz rozpylających i utrudniając należyłą atomizację paliwa.

Gromadzące się w kanałach wysokociśnieniowych dysz rozpylających osady i koks zmniejszają przepływ dozowanego do komory spalania paliwa, co obniża sprawność energetyczną kotła oraz zwiększa emisję sadzy, tlenku węgla i niespalonych węglowodorów.

Niekorzystnym zjawiskom związanym z procesami rozpylenia i spalania paliwa można zapobiegać stosując pakiety dodatków uszlachetniających zawierające dodatki detergentowo-dyspergujące, utrzymujące końcówki rozpylaczy paliwa w należytej czystości. Ponadto w skład wspomnianych pakietów wchodzi zazwyczaj komponenty ułatwiające zapłon oleju opałowego, modyfikatory poprawiające proces

spalania, dodatki smarnościowe modyfikujące tarcie w elementach pomp paliwowych, dodatki przeciwkorozyjne, deemulgatory i inne.

Dodatki lub pakiety dodatków do lekkich olejów opałowych poprawiające ich właściwości eksploatacyjne są przedmiotem wielu opisów patentowych.

5 Z opisu patentowego PL 187379 znany jest pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych nowej generacji, który zawiera zmieszane ze sobą w temperaturze od 10 °C do 120 °C, korzystnie od 20 °C do 50 °C: substancję aktywną o właściwościach detergentowo-dyspergujących, w ilości od 5,0 % (m/m) do 50,0 % (m/m), i/lub substancję ułatwiającą zapłon oleju opałowego, w ilości
10 od 5,0 % (m/m) do 70,0 % (m/m), i/lub stabilizator, w ilości od 0,1 % (m/m) do 5,0 % (m/m), i/lub substancje poprawiające proces spalania oleju opałowego i/lub substancję obniżającą poziom emisji toksycznych składników spalin, w ilości od 5,0 % (m/m) do 70,0 % (m/m), i/lub substancje poprawiające właściwości smarne olejów opałowych, i/lub będące modyfikatorami tarcia, w ilości od 5,0 % (m/m)
15 do 60,0 % (m/m), i/lub deemulgator, w ilości od 0,1 % (m/m) do 5,0 % (m/m), i/lub substancję o właściwościach przeciwkorozyjnych, w ilości od 0,1 % (m/m) do 5,0 % (m/m), i/lub substancje przeciwstarzeniowe, i/lub przeciwutleniające, w ilości od 0,1 % (m/m) do 10,0 % (m/m), i/lub substancję o właściwościach biobójczych, w ilości od 1,0 % (m/m) do 50,0 % (m/m), i/lub znacznik organiczny
20 umożliwiający identyfikację oleju opałowego, w ilości od 0,1 % (m/m) do 10,0 % (m/m).

Z opisu patentowego P.365967 znany jest wielofunkcyjny pakiet dodatków do oleju opałowego który zawiera, zmieszane ze sobą w temperaturze od 10 °C do
25 50 °C, modyfikator procesu spalania paliw węglowodorowych i/lub biopaliw, w ilości od 1,0 % (m/m) do 70 % (m/m) i/lub dodatek ułatwiający zapłon oleju opałowego, w ilości od 2,0 % (m/m) do 70 % (m/m) i/lub dodatek detergentowo-dyspergujący, w ilości od 5,0 % (m/m) do 50,0 % (m/m) i/lub solubilizator, w ilości od 0,1 % (m/m) do 20 % (m/m) i/lub dodatek smarnościowy, w ilości od 1,0 % (m/m) do 50,0 % (m/m) i/lub deemulgator i/lub inhibitor pienienia, w ilości od 0,1 % (m/m) do 5,0 % (m/m)
30 i/lub inhibitor korozji, w ilości od 0,1 % (m/m) do 5,0 % (m/m) i/lub substancję o właściwościach biobójczych, w ilości od 0,1 % (m/m) do 30,0 % (m/m) i/lub inhibitor utleniania, w ilości od 0,1 % (m/m) do 5,0 % (m/m) i/lub znacznik umożliwiający identyfikację oleju opałowego, w ilości od 0,1 % (m/m)

do 20,0 % (*m/m*) i rozpuszczalnik węglowodorowy, przy czym modyfikatorem procesu spalania paliw węglowodorowych i/lub biopaliw są kompleksowe organorozpuszczalne sole żelaza, korzystnie żelaza trójwartościowego, zawierające od 1,0 do 5,5 mola żelaza/kg związku kompleksowego i ewentualnie związki organiczne metali II grupy układu okresowego, korzystnie magnezu i/lub wapnia, całkowicie i nieograniczenie rozpuszczalne w olejach opałowych.

Według opisu patentowego US 8852298 zastosowanie kompozycji dodatków do paliw węglowodorowych, takich jak olej napędowy, lekki olej opałowy, paliwo GTL (gas-to-liquid), BTL (biomass-to-liquid), CTL (coal-to-liquid), zawierającej, ferrocen w ilości zapewniającej do około 35 mg żelaza na litr paliwa, oraz trikarbonylek(metylocyklopentadienylo)manganowy w ilości zapewniającej do około 36 mg manganu na litr paliwa, powoduje znaczne obniżenie powstawania osadów w komorach spalania, co przedłuża cykl pracy pieca, palnika lub wtryskiwaczy.

Według zgłoszenia patentowego US 2012/0102822 znany jest pakiet dodatków do paliw węglowodorowych, w skład którego wchodzi zol zawierający cząstki co najmniej jednego związku nieorganicznego metalu, i co najmniej jednego związku metaloorganicznego, stabilizowany w odpowiednim nośniku węglowodorowym. Związki metaliczne są kompleksami metali wybranych spośród pierwiastków grup VIII – XI okresowego układu pierwiastków, korzystnie platyny, kobaltu, niklu, miedzi, złota i rodu, najkorzystniej palladu. Zastosowanie pakietu usprawnia proces spalania paliw w silnikach spalinowych, komorach grzewczych i silnikach odrzutowych.

W opisie patentowym US 7524338 przedstawiono pakiet dodatków do oleju napędowego i olejów opałowych zawierający metaloorganiczny katalizator spalania zawierający związki żelaza, ceru, wapnia lub ich mieszaniny, azotan organiczny i dyspergator, który obniża emisję cząstek stałych emitowanych przez silniki Diesla i piece opalane olejem opałowym.

W zgłoszeniu patentowym CN 103509616 zastrzeżono pakiet dodatków uszlachetniających do oleju opałowego zawierający sole wyższych kwasów tłuszczowych metali ziem rzadkich oraz związki metali takich jak kobalt, mangan, żelazo; dyspergator będący produktem syntezy bezwodnika poliizobutylenobursztynowego z poliaminami; dodatek poprawiający proces spalania, którym może być sól żelazowa lub wapniowa wyższych kwasów

tłuszczowych i rozpuszczalnik, którym może być alkilobenzen, benzen, toluen, ksylen albo olej napędowy. Zaletą opisanego pakietu jest to, że przy dozowaniu w stosunku wagowym od 1:500 do 1:3000 do oleju opałowego obniża o 40 – 70 procent emisję cząstek stałych, poprawia sprawność spalania oleju opałowego o 10 – 25 procent, jest tani w produkcji i nie wymaga modyfikacji istniejących układów zasilania paliwem.

W zgłoszeniu patentowym US 2006/0000140 przedstawiono pakiet dodatków zawierający stabilizowane kwasami tłuszczowymi, a zwłaszcza kwasem oleinowym, tlenki żelaza, ceru lub ich mieszaniny, których zadaniem jest obniżenie emisji substancji szkodliwych. W skład pakietu wchodzi również: środek poprawiający smarność i substancja detergentowo-dyspergująca zapobiegająca mętnieniu uszlachetnionego paliwa i sedymentacji w niskich temperaturach.

Ze zgłoszenia patentowego US 2013/0183628 znana jest kompozycja dodatków uszlachetniających mająca na celu poprawienie ekonomiki spalania paliw węglowodorowych oraz umożliwienie stosowanie „cięższych” frakcji w urządzeniach przystosowanych do spalania lekkiego oleju grzewczego. W skład pakietu wchodzi: inhibitory korozji, dodatki antystatyczne, barwniki, dodatki obniżające temperaturę mętnienia, detergenty oraz główny składnik którym jest modyfikator spalania zawierający atomy żelaza, manganu, wapnia lub ich mieszaninę.

W zgłoszeniu patentowym WO 2008/073017 ujawniono skład pakietu dodatków do ropy naftowej i paliw węglowodorowych mający na celu poprawę właściwości użytkowych uszlachetnionych tym pakietem paliw. W jego skład wchodzi co najmniej jeden dodatek żelazowy w postaci karboksylanu żelazowego i/lub mrówczanu żelazowego oraz organiczny lub nieorganiczny związek innego metalu np. wapnia. Ponadto pakiet zawiera co najmniej jedną anionową, kationową i/lub niejonową substancję powierzchniowo czynną, stabilizator oraz dyspergator.

Z opisu patentowego US 7585336 znany jest skład pakietu dodatków do oleju napędowego i lekkiego oleju opałowego obniżający ilość wydzielanej w procesie spalania sadzy i cząstek stałych. W skład pakietu wchodzi roztwór lub dyspersja rozpuszczalnego związku metalu lub karboksylanu metalu np. żelaza, dodatek detergentowy, depresator, środek antypienny.

Głównym celem wynalazku jest uzyskanie uniwersalnego pakietu dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych, cechującego się

ulepszonymi właściwościami, tj. wyższą efektywnością w ograniczeniu emisji substancji szkodliwych, szczególnie cząstek i nanocząstek stałych, lepszą stabilnością dodatku w paliwie w trakcie magazynowania, w stosunku do znanych pakietów stosowanych do lekkich olejów opałowych.

5

ISTOTA WYNAŁAZKU

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie pożądane właściwości posiada zgodny z niniejszym wynalazkiem uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych, zawierający kompozycję stabilizowanych modyfikatora i współmodyfikatora spalania o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych, zawierającą substancje zapewniające właściwe zdyspergowanie prekursorów katalizatorów FBC w rozpuszczalnikach i paliwach węglowodorowych, poprawiającą spalanie cząstek węgla i węglowodorów, której zastosowanie ogranicza emisję substancji szkodliwych dla środowiska, szczególnie cząstek i nanocząstek stałych oraz co najmniej, dodatek zapobiegający dekompozycji pakietu dodatków i rozpuszczalnik.

Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według niniejszego wynalazku, zawierający co najmniej modyfikator i współmodyfikator spalania o wysokiej skuteczności działania, dodatek zapobiegający dekompozycji pakietu dodatków i rozpuszczalnik organiczny, będący wysokoaromatyczną frakcją naftową, a ponadto ewentualnie co najmniej jeden składnik taki jak dodatek smarnościowy, inhibitor korozji, inhibitor utleniania, deemulgator, dodatek o właściwościach biobójczych, znacznik organiczny rozpuszczalny w paliwie, charakteryzuje się tym, że zawiera:

A) od 5,0 % (m/m) do 90,0 % (m/m), korzystnie od 10 % (m/m) do 65,0 % (m/m) kompozycji stabilizowanych modyfikatora i współmodyfikatora spalania do lekkich olejów opałowych, która zawiera

1) stabilizowany dyspergatorem modyfikator spalania, w ilości od 5,0 % (m/m) do 95,0 % (m/m), korzystnie od 50,0 % (m/m) do 90% (m/m) w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji stabilizowanych modyfikatora i współmodyfikatora spalania, w której to kompozycji w skład stabilizowanego dyspergatorem modyfikatora spalania wchodzi:

- a) od 5,0 % (*m/m*) do 60,0 % (*m/m*), korzystnie od 25,0 % (*m/m*) do 35,0 % (*m/m*)
całkowicie i nieograniczenie rozpuszczalnych lub dyspergowalnych w lekkim oleju
opalowym prekursorów katalizatorów FBC w postaci skompleksowanych,
niestechiometrycznych nanotlenków i/lub nanowodorotlenków i/lub
5 nanooksywodorotlenków żelaza, korzystnie żelaza trójwartościowego;
- b) od 5,0 % (*m/m*) do 80,0 % (*m/m*), korzystnie od 10,0 % (*m/m*) do 65,0 % (*m/m*)
rozpuszczalnika organicznego, będącego rozpuszczalnikiem węglowodorowym
o temperaturze wrzenia do 220°C w warunkach normalnych lub alkoholem
alifatycznym liniowym i/lub rozgałęzionym o ilości atomów węgla w cząsteczkach
10 od 8 do 13 lub eterem lub polieterem lub eteroalkoholem takim jak
oksyetylenowany monoalkohol lub polioksyetylenowany alkilofenol,
lub ich dowolną mieszaniną;
- c) od 1,0 % (*m/m*) do 30,0 % (*m/m*), korzystnie od 5,0 % (*m/m*) do 20,0 % (*m/m*)
dyspergatora organicznego, będącego alifatycznym lub aromatycznym kwasem
15 mono- lub dikarboksylowym o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 10 do 24,
korzystnie od 12 do 22 lub estrem lub monoestrem, będącymi pochodnymi kwasu
mono- lub dikarboksylowego o ilości atomów węgla w cząsteczce od 10 do 24,
korzystnie od 12 do 22 i alkoholu liniowego lub cyklicznego monohydroksylowego
lub polihydroksylowego o zawartości atomów węgla w cząsteczce od 1 do 9,
20 korzystnie od 2 do 5 oraz zawartości grup hydroksylowych w cząsteczce od 1 do 4,
korzystnie od 1 do 2 lub amidem lub imidem lub amidoimidem będącymi
pochodnymi kwasu mono- lub dikarboksylowego o liczbie atomów węgla
w cząsteczce od 10 do 24, korzystnie od 12 do 22 i aminy lub poliaminy alifatycznej
o zawartości atomów azotu w cząsteczce od 1 do 6, korzystnie od 2 do 4 lub
25 hydroksyamidem lub hydroksyimidem będącymi pochodnymi kwasu mono- lub
dikarboksylowego o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 10 do 24, korzystnie od
12 do 22 i aminoalkoholu o zawartości grup hydroksylowych w cząsteczce od 1 do 4,
korzystnie od 1 do 2 oraz zawartości atomów azotu w cząsteczce od 1 do 6,
korzystnie od 2 do 4, lub ich dowolną mieszaniną;
- 30 i
- 2) stabilizowany dyspergatorem współmodyfikator spalania, w ilości od 5,0 % (*m/m*)
do 60,0 % (*m/m*), korzystnie od 10 % (*m/m*) do 50,0 % (*m/m*), w przeliczeniu na
całkowitą masę kompozycji stabilizowanych modyfikatora i współmodyfikatora

spalania, w której to kompozycji w skład stabilizowanego dyspergatorem współmodyfikatora spalania wchodzi:

- d) od 5,0 % (*m/m*) do 60,0 % (*m/m*), korzystnie od 25,0 % (*m/m*) do 35,0 % (*m/m*) organicznego związku kompleksowego lub soli metalu bloku s lub bloku d układu okresowego pierwiastków, co najmniej jednego z metali takich jak potas, wapń, 5 magnez, stront, mangan, kobalt, platyna, miedź, ruten, osm, cyrkon, pallad, wanad, cynk, lub mieszaniny związków kompleksowych i/lub soli;
- e) od 5,0 % (*m/m*) do 80,0 % (*m/m*), korzystnie od 5,0 % (*m/m*) do 20,0 % (*m/m*) 10 rozpuszczalnika organicznego, będącego rozpuszczalnikiem węglowodorowym o temperaturze wrzenia do 220 °C w warunkach normalnych lub alkoholem alifatycznym liniowym i/lub rozgałęzionym o ilości atomów węgla w cząsteczkach od 8 do 13 lub eterem lub polieterem lub eteroalkoholem takim jak 15 oksyetylenowany monoalkohol lub polioksyetylenowany alkilofenol, lub ich dowolną mieszaniną;
- f) od 1,0 % (*m/m*) do 30,0 % (*m/m*), korzystnie od 5,0 % (*m/m*) do 20,0 % (*m/m*) 20 dyspergatora organicznego, będącego alifatycznym lub aromatycznym kwasem mono- lub dikarboksylowym o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 4 do 11, korzystnie od 8 do 11 lub estrem lub monoestrem, będącymi pochodnymi kwasu 25 mono- lub dikarboksylowego o ilości atomów węgla w cząsteczce od 4 do 11, korzystnie od 8 do 11 i alkoholu liniowego lub cyklicznego monohydroksylowego lub polihydroksylowego o zawartości atomów węgla w cząsteczce od 1 do 9, korzystnie 30 od 2 do 5 oraz zawartości grup hydroksylowych w cząsteczce od 1 do 4, korzystnie od 1 do 2 lub amidem lub imidem lub amidoimidem będącymi pochodnymi kwasu mono- lub dikarboksylowego o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 4 do 11, 25 korzystnie od 8 do 11 i aminy lub poliaminy alifatycznej o zawartości atomów azotu w cząsteczce od 1 do 6, korzystnie od 2 do 4 lub hydroksyamidem lub hydroksyimidem będącymi pochodnymi kwasu mono- lub dikarboksylowego o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 4 do 11, korzystnie od 8 do 11 i aminoalkoholu o zawartości grup hydroksylowych w cząsteczce od 1 do 4, 30 korzystnie od 1 do 2 oraz zawartości atomów azotu w cząsteczce od 1 do 6, korzystnie od 2 do 4, lub ich dowolną mieszaniną,

oraz

B) dodatek zapobiegający dekompozycji pakietu dodatków, w ilości od 1,0 % (*m/m*) do 10,0% (*m/m*), korzystnie od 1,5 % (*m/m*) do 5,0% (*m/m*)

i C) rozpuszczalnik organiczny, będący wysokoaromatyczną frakcją naftową, w ilości od 5,0 % (*m/m*) do 95,0 % (*m/m*), a ponadto ewentualnie:

- 5 D) dodatek smarowościowy, w ilości do 10,0 % (*m/m*) do 60,0 % (*m/m*);
 E) inhibitor korozji, w ilości od 1,0 % (*m/m*) do 20,0 % (*m/m*);
 F) inhibitor utleniania, w ilości od 1,0 % (*m/m*) do 50,0 % (*m/m*);
 G) deemulgator, w ilości od 1,0 % (*m/m*) do 20,0 % (*m/m*);
 H) dodatek o właściwościach biobójczych, w ilości od 5,0 % (*m/m*) do 30,0 % (*m/m*);
 10 I) znacznik organiczny rozpuszczalny w paliwie, w ilości od 0,1 % (*m/m*) do 10,0 % (*m/m*).

Kompozycja stabilizowanych modyfikatora i współmodyfikatora spalania o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych, zawiera od 5 % (*m/m*) do 30 % (*m/m*) żelaza oraz 5 % (*m/m*) do 10 % (*m/m*) innego metalu, co najmniej
 15 jednego z takich jak potas, wapń, magnez, stront, mangan, kobalt, platyna, miedź, ruten, osm, cyrkon, pallad, wanad, cynk.

Procentową zawartość żelaza oraz innego metalu, co najmniej jednego z takich jak potas, wapń, magnez, stront, mangan, kobalt, platyna, miedź, ruten, osm, cyrkon, pallad, wanad, cynk, podano w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji
 20 stabilizowanych modyfikatora i współmodyfikatora spalania.

Dla potrzeb niniejszego wynalazku jako rozpuszczalnik organiczny, będący rozpuszczalnikiem węglowodorowym mogą być stosowane mieszaniny parafin i naftenów, zawierające głównie od 11 do 12 atomów węgla w cząsteczce oraz śladowe ilości węglowodorów aromatycznych, nie zawierające policyklicznych
 25 związków aromatycznych, ciężkich metali oraz chlorowanych węglowodorów.

Dla potrzeb niniejszego wynalazku jako eter, polieter lub eteroalkohol taki jak oksyetylenowany monoalkohol lub polioksyetylenowany alkilofenol mogą mieć zastosowanie związki o ilości atomów węgla w cząsteczce od 2 do 18 i ilości grup eterowych od 1 do 6 i nie więcej niż jednym pierścieniu aromatycznym i jednej
 30 grupie hydroksylowej w cząsteczce.

Kompozycja stabilizowanych modyfikatora i współmodyfikatora spalania o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych, zastosowana

w uniwersalnym pakiecie dodatków według niniejszego wynalazku, jest przedmiotem odrębnego zgłoszenia wniesionego w dacie wniesienia niniejszego zgłoszenia.

5 Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako dodatek zapobiegający dekompozycji pakietu dodatków zawiera pochodne kwasu alkenylobursztynowego, o średniej masie cząsteczkowej od 500 do 1200 Da, korzystnie od 600 do 900 Da, takie jak estry lub amidy lub imidy, które otrzymano w reakcji z alkoholami lub aminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi o ilości atomów węgla w cząsteczkach od 2 do 8, korzystnie od 3 do 5.

10 Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako rozpuszczalnik organiczny, będący wysokoaromatyczną frakcją naftową zawiera rozpuszczalniki o zakresie temperatur wrzenia od 180 do 220°C, zawierające powyżej 99% (m/m) węglowodorów aromatycznych, o liczbie atomów węgla w cząsteczce głównie od 10 do 11 i nie zawierające policyklicznych związków
15 aromatycznych, ciężkich metali oraz chlorowanych węglowodorów.

Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako dodatek smarnościowy zawiera syntetyczne nasycone kwasy monokarboksyłowe o ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym od 6 do 12, korzystnie o łańcuchu rozgałęzionym lub ich estry lub ich amidy lub nienasycone
20 kwasy tłuszczowe o ilości atomów węgla w łańcuchu alifatycznym od 18 do 24 lub produkty ich estryfikacji lub amidyzacji, przy czym stosuje się estry i amidy otrzymane w reakcji z alkoholami lub aminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi o ilości atomów węgla w cząsteczkach od 2 do 8, korzystnie od 3 do 5 lub zawiera monoestry bezwodników alkenylobursztynowych lub kwasów
25 dikarboksyłowych o średniej masie cząsteczkowej od 200 do 600 Daltonów lub monoamidy lub amidoestry bezwodników alkenylobursztynowych lub kwasów dikarboksyłowych o średniej masie cząsteczkowej od 200 do 600 Daltonów, lub ich dowolną mieszaninę.

Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według wynalazku
30 jako inhibitor korozji zawiera kwasy alkilofenoksykarboksylowe lub kwasy alkoksylkarboksylowe lub monoamidy lub monoestry bezwodników lub kwasów alkenylo-dikarboksyłowych, o średniej masie cząsteczkowej od 250 do 500 Daltonów

lub produkty reakcji nienasyconych kwasów tłuszczowych o ilości atomów węgla w łańcuchu alifatycznym od 12 do 24 i sarkozyny, lub ich dowolną mieszaninę.

Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako inhibitor utleniania zawiera 2,6-ditert-butylo-4-metylofenol lub
 5 2,6-ditert-butylo-4-etylofenol lub 2,6-ditert-butylo-4-butylofenol
 lub 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol lub 2-tert-butylo-4,6-dimetylofenol
 lub 2,4,6-tritert-butylofenol lub 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol
 lub 2,5-ditert-butylo-hydrochinon lub 2,5-ditert-amylhydrochinon
 lub 4,4'-metyleno-bis-(2,6-ditert-butylofenol) lub 2,6-ditert-butylofenol
 10 lub 2,4-ditert-butylofenol lub 2,2'-etylideno-bis-(4,6-ditert-butylofenol)
 lub 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenol lub 2,6-ditert-butylo-4-oktylofenol, lub ich
 dowolną mieszaninę.

Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako deemulgator zawiera polioksyalkilenowane pochodne alkilofenoli
 15 z podstawnikiem alkilowym o strukturze łańcuchowej prostej lub rozgałęzionej,
 zawierające w podstawniku i w cząsteczkach oksyalkilenu łącznie od 12 do 28
 atomów węgla lub eteroalkohole, korzystnie pochodne alkoholi pierwszorzędowych
 o ilości atomów węgla w cząsteczce od 8 do 18 i ilości grup eterowych od 10 do 25,
 lub ich dowolną mieszaninę.

20 Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według wynalazku
 jako dodatek o właściwościach biobójczych zawiera metyleno-bis(tiocyjanian) lub
 2-metyloizotiazolon-3 lub 2-etyloizotiazolon-3 lub 2-propyloizotiazolon-3 lub
 2-izopropyloizotiazolon-3 lub 2-butyloizotiazolon-3 lub 2-izobutyloizotiazolon-3 lub
 2-tertbutyloizotiazolon-3 lub 2-heksyloizotiazolon-3 lub 2-oktyloizotiazolon-3 lub
 25 2-tert-oktyloizotiazolon-3 lub 2-decyloizotiazolon-3 lub 2-tridecyloizotiazolon-3 lub
 2-oktadecyloizotiazolon-3 lub 2-cyklopropyloizotiazolon-3 lub
 2-cykloheksyloizotiazolon-3 lub 2-cyklopentyloizotiazolon-3 lub
 2-fenyloizotiazolon-3 lub 2-fenoksyetyloizotiazolon-3 lub 2-benzyloizotiazolon-3 lub
 2-(tiocyjanometylo)benzotiazol, lub ich dowolną mieszaninę.

30 Uniwersalny pakiet dodatków do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako
 znacznik organiczny rozpuszczalny w paliwie zawiera znacznik molekularny lub
 znacznik będący alkilową pochodną azofenolu lub kumaryny lub
 hydroksyantrachinonu, w której grupa alkilowa zawiera liniowy lub rozgałęziony

łańcuch węglowodorowy o ilości atomów węgla od 2 do 6, lub ich dowolną mieszaninę.

5 Okazało się w trakcie badań, że zastosowane w powyższej kompozycji stabilizowany modyfikator spalania, stabilizowany współmodyfikator spalania i substancje dyspergujące współdziałają ze sobą obniżając temperaturę zapłonu sadzy do 40 % w stosunku do znanych modyfikatorów spalania zawierających związki co najmniej dwóch różnych metali.

10 Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania od 1 do 18, przedstawiających skład uniwersalnego pakietu dodatków do lekkich olejów opałowych oraz ocenę wybranych właściwości tego pakietu w badaniach laboratoryjnych i stanowiskowych. Jednakże zrozumiałym jest, że przykładów tych nie można traktować za ograniczenie wynalazku, ponieważ mają one jedynie charakter ilustracyjny.

15

PRZYKŁADY

Przykład 1

Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkraplacz wprowadzono 30 g uwodnionego siarczanu VI żelaza II
20 oraz 45 g uwodnionego siarczanu VI żelaza III, 150 ml wody. Zawartość miesza-
no 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.
Do powstałej zawiesiny dodano mieszaninę składającą się z 15,0 g oleiny,
25 105,0 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
30 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.

5 Przykład 2

Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkrapłacz wprowadzono 30 g uwodnionego siarczanu VI żelaza II oraz 45 g uwodnionego siarczanu VI żelaza III, 150 ml wody. Zawartość mieszano 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. Do powstałej zawiesiny dodano mieszaninę składającą się z 14,4 g kwasu erukowego, 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 wkrapłacz. 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.

Przykład 3

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz chłodnicę z nasadką Deana-Starka wprowadzono 4 g uprzednio rozartego w moździerzu wodorotlenku potasu, 28 g oleiny, 5 g wody, 5 g etanolu, 0,02 g kwasu octowego oraz 100 g ksylenu. Całość podgrzewano w temperaturze wrzenia, aż do zakończenia wydzielania się wody. Rozpuszczalniki odparowano w wyparce. Do

20 g świeżo przygotowanego produktu dodano 10 g kwasu metakrylowego oraz 20 g ksylenu i mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej.

Przykład 4

- 5 Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz chłodnicę z nasadką Deana-Starka wprowadzono 4 g uprzednio rozartego w moździerzu wodorotlenku potasu, 28 g oleiny, 5 g wody, 5 g etanolu , 0,02 g kwasu octowego oraz 100g ksylenu. Całość podgrzewano w temperaturze wrzenia, aż do zakończenia wydzielania się wody. Rozpuszczalniki odparowano na wyparce.
- 10 Do 20 g świeżo przygotowanego produktu dodano 10 g kwasu 10-undecenowego oraz 20 g ksylenu i mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej.

Przykład 5

- Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło kotwicowe, wprowadzono 70 g produktu z przykładu 1 i 30 g produktu z przykładu 3. Zawartość mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej. W otrzymanym produkcie oznaczono zawartość żelaza i potasu metodą ICP AES. Wyniki zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1.

Zawartość żelaza i potasu w otrzymanych produktach.

Badany produkt	Zawartość żelaza, % <i>m/m</i>	Zawartość potasu, % <i>m/m</i>
Produkt z przykładu 5	12,7	4,8
Produkt z przykładu 6	11,8	4,4
Produkt z przykładu 7	11,9	4,7

Przykład 6

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło kotwicowe, wprowadzono 70 g produktu z przykładu 2 i 30 g produktu z przykładu 4. Zawartość mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej. W otrzymanym produkcie oznaczono zawartość żelaza i potasu metodą ICP AES. Wyniki zamieszczono w tablicy 1.

Przykład 7

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło kotwicowe, wprowadzono 70 g produktu z przykładu 1 i 30 g produktu z przykładu 4. Zawartość mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej. W otrzymanym produkcie oznaczono zawartość żelaza i potasu metodą ICP AES. Wyniki zamieszczono w tablicy 1.

Przykład 8

Do mieszalnika zaopatrzonego w układ grzewczy i obieg cyrkulacyjny wprowadzono 30 g produktu z przykładu 5, 3 g estru tert-butyłowego kwasu tetrapropylenobursztynowego o średniej masie cząsteczkowej 350 Daltonów, 13 g nasyconego kwasu monokarboksylowego o rozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym zawierającym 8 atomów węgla w cząsteczce i masie cząsteczkowej 144 Daltonów, 2,5 g N-acylosarkozyny - pochodnej kwasu oleinowego, 8 g 2,6-ditert-butylo-4-metylofenolu oraz 40 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o zakresie temperatur wrzenia 180-220°C. Produkt podgrzewano do temperatury 50°C i mieszano do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy.

Przykład 9

Do mieszalnika zaopatrzonego w układ grzewczy i obieg cyrkulacyjny wprowadzono, wprowadzono 40 g produktu z przykładu 6, 5 g estru n-propyloвого kwasu tetrapropylenobursztynowego o średniej masie cząsteczkowej 350 Daltonów, 6,25 g nasyconego kwasu dikarboksylowego o podstawniku polialkenylowym i masie równej 440 Daltonów, 1,2 g produktu reakcji nienasyconego kwasu tłuszczowego o masie cząsteczkowej również 230 Daltonów i poliaminy o masie cząsteczkowej 170 Daltonów, 4 g 2,2'-etylideno-bis-(4,6-ditert-butylofenolu) oraz 52,5 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o zakresie temperatur wrzenia 180-220°C. Produkt podgrzewano do temperatury 50°C i mieszano do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy.

Przykład 10

Do mieszalnika zaopatrzonego w układ grzewczy i obieg cyrkulacyjny wprowadzono, 30 g produktu z przykładu 7, 5 g estru n-butyłowego kwasu tetrapropylenobursztynowego o średniej masie cząsteczkowej 350 Daltonów, 17 g monoestru będącego produktem reakcji bezwodnika alkenylobursztynowego o masie 600 Daltonów i alkoholu nonylowego, 1,3 g N-acylosarkozyny - pochodnej kwasu oleinowego, 3,7 g 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenolu oraz 50 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o zakresie temperatur wrzenia 180-220°C. Produkt podgrzewano do temperatury 50°C i mieszano do uzyskania jednородnej, klarownej cieczy.

Przykład 11

Produkt z przykładu 8 wprowadzono w ilości 500 mg/kg do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tabelicy 2.

Tablica 2. Właściwości fizykochemiczne 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 12

Produkt z przykładu 9 wprowadzono w ilości 500 mg/kg do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 2.

5 Przykład 13

Produkt z przykładu 10 wprowadzono w ilości 500 mg/kg do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 2.

Przykład 14

10 Lekki olej opałowy uszlachetniony jak w przykładach 11, 12, 13 poddano badaniu kompatybilności pakietu z paliwem. Uszlachetnione lekkie oleje opałowe przechowywano w temperaturze 80°C przez okres 7 dni. Codziennie każdą z próbek oceniano wzrokowo pod kątem zmętnień, osadów i rozwarstwień. Próbkę, w których nie stwierdzono zmian w stosunku do wizualnej oceny próbek na początku testu, zakwalifikowano jako w uszlachetnione w pełni kompatybilnym 15 pakietem dodatków. Wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Wyniki badań kompatybilności pakietów dodatków z lekkim olejem opałowym

	Badane paliwo	Wynik badania: Test kompatybilności w temperaturze 80°C
2	Lekki olej opałowy z przykładu 11	Kompatybilny
3	Lekki olej opałowy z przykładu 12	Kompatybilny
4	Lekki olej opałowy z przykładu 13	Kompatybilny

Przykład 15

Lekki olej opałowy uszlachetniony jak w przykładach 11, 12, 13 spalono w kotle parowym o mocy znamionowej 80 kW typu Parmomat Triplex firmy Viessmann, zasilanym lekkim olejem opałowym, zaopatrzonym w cyfrowy analizator spalin GA-40T+. Zbadano emisję zanieczyszczeń. Oznaczenie stężenia węglowodorów w spalinach wykonano metodą chromatografii gazowej według normy PN-89/Z-040014. Wyniki badań emisji składników spalin przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

10 Wyniki badań emisji szkodliwych składników spalin.

Składnik emisji	Emisja			
	Lekki olej opałowy z tablicy 2	Lekki olej opałowy z przykładu 11	Lekki olej opałowy z przykładu 12	Lekki olej opałowy z przykładu 13
CO	0,0019	-52,6	-60,5	-60,0
NO _x	0,0161	+4,3	-0,6	0
Węglowodory	0,2600	-7,7	-12,5	-61,5

Przykład 16

Uszlachetniony lekki olej opałowy jak w przykładach 11, 12, 13 poddano badaniu właściwości smarnych według normy PN-EN ISO 12156-1. Zasada działania testu polega na wzbudzaniu, z dużą częstotliwością drgań poziomych małej, obciążonej od góry stalowej kulki, na stalowej powierzchni, zanurzonej w badanym paliwie w temperaturze 60°C. Po zakończeniu badania dokonuje się pomiaru średnicy powstałej skazy. Wynik badań właściwości smarnych przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Wyniki badań właściwości smarnych wg PN-EN ISO 12156-1.

	Badane paliwo	Wynik badania: Smarność, skorygowana średnica ślada zużycia (WS 1,4) w temperaturze 60°C, μm
1	Lekki olej opałowy z tablicy 2	566
2	Lekki olej opałowy z przykładu 11	390
3	Lekki olej opałowy z przykładu 12	400
4	Lekki olej opałowy z przykładu 13	388

Przykład 17

- 5 Lekki olej opałowy uszlachetniony jak w przykładach 11, 12, 13 poddano badaniu właściwości przeciwkorozyjnych według normy ASTM D 665A. Badanie to polega na ocenie stopnia korozji trzpienia stalowego umieszczonego na czas 5h w mieszanych intensywnie 300 cm³ lekkiego oleju opałowego i 30 cm³ wody destylowanej. Ocena stopnia korozji trzpienia jest wykonywana według skali
- 10 NACE TM-02-75, w której zakres ocen wynosi od A do E, przy czym wynik A oznacza brak korozji. Wyniki badań właściwości przeciwkorozyjnych przedstawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Wyniki badań właściwości przeciwkorozyjnych wg ASTM D 665A

	Badane paliwo	Wynik badania: Stopień korozji w skali NACE
1	Lekki olej opałowy z tablicy 2	B
2	Lekki olej opałowy z przykładu 11	B ⁺⁺
3	Lekki olej opałowy z przykładu 12	A
4	Lekki olej opałowy z przykładu 13	A

Przykład 18

- 5 Lekki olej opałowy uszlachetniony jak w przykładach 11, 12, 13 poddano badaniu odporności na utlenienie według normy PN ISO 12205. Badanie to polega na ocenie całkowitej zawartości osadów w przyspieszonym teście starzenia. Kryterium oceny dla lekkiego oleju opałowego to całkowita zawartość osadów nie wyższa niż 25 g/m³. Wyniki badań odporności na utlenienie przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 7

Wyniki badań odporności na utlenianie wg PN ISO 12205

	Badane paliwo	Całkowita zawartość osadów, mg/m ³
1	Lekki olej opałowy z tablicy 2	3,1
2	Lekki olej opałowy z przykładu 11	2,4
3	Lekki olej opałowy z przykładu 12	2,5
4	Lekki olej opałowy z przykładu 13	2,8

5

Pełnomocnik

Rzecznik Patentowy
mgr inż. Anna Doskooczyńska-Groyecka
Nr wpisu na listę rzeczników patentowych: 2706

Anna Doskooczyńska-Groyecka

10

15