

Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych.

DZIEDZINA TECHNIKI

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

STAN TECHNIKI

Wiadomo, że sprawność kotłów opalanych paliwem ciekłym zależy od jakości paliwa, jego wartości opałowej, konstrukcji palnika a w szczególności atomizacji paliwa przez dyszę rozpylającą (Fuel 78 (1999) „Parametric study of flame length characteristic in straight and swirl light – fuel oil burners” 979 - 985).

Z opisów patentowych US 4301966, US 4340354, US 4360156, US 4601428, US 4890793, US 5152463, US 5176324, US 5269495, US 6478239 znane są konstrukcje palników z dyszami rozpylającymi pracującymi przy różnych ciśnieniach atomizacji paliwa i różnym natężeniu przepływu oleju opałowego.

Aktualnie praktycznie wszystkie 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.

5 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.

10 Z opisów patentowych US 5315822, US 5336560, US 6630244 i EP 1243630 znane są sposoby zapobiegania adhezji osadów i inhibitowania powstawania koksów poprzez pokrywanie elementów dysz rozpylających węglnikami tytanu, azotkami tytanu, borkami tytanu lub ich mieszaninami, glino-krzemianami lub hydrofobowymi pokryciami typu fluoroalkilosilanów.

15 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 20 komponenty ułatwiające zapłon oleju opałowego, modyfikatory poprawiające proces spalania, dodatki smarowościowe modyfikujące tarcie w elementach pomp paliwowych, dodatki przeciwkorozyjne, deemulgatory i inne.

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

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 własnościach 25 detergentowo-dyspergujących, w ilości od 5,0 % (*m/m*) do 50,0 % (*m/m*), i/lub substancję ułatwiającą zapłon oleju opałowego, w ilości od 5,0 % (*m/m*) do 70,0 % (*m/m*), i/lub stabilizator, w ilości 0,1 % (*m/m*) do 5,0 % (*m/m*), i/lub substancje poprawiające proces spalania oleju opałowego i/lub substancję 30 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*) do 60,0 % (*m/m*), i/lub deemulgator, w ilości od 0,1 % (*m/m*) do 5,0 % (*m/m*), i/lub substancję o własnościach 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 umożliwiający identyfikację oleju opałowego, w ilości od 0,1 % (*m/m*) do 10,0 % (*m/m*).

5 Z opisu zgłoszenia patentowego P.365967 znany jest wielofunkcyjny pakiet dodatków do oleju opałowego, który zawiera, zmieszane ze sobą w temperaturze od 10 °C do 50 °C, modyfikator procesu spalania paliw węglowodorowych i/lub biopaliw, w ilości do 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-
10 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*) 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*)
15 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
20 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.

Z opisów patentowych US 5525127 i EP 0662507 znany jest pakiet dodatków poprawiający właściwości eksploatacyjne destylacyjnego paliwa węglowodorowego,
25 przeznaczanego do stosowania w piecach wyposażonych w palniki odparowujące. Według tych opisów patentowych, pakiet dodatków zawiera trikarbonylek(metylocyklopentadienylo)manganowy (ang.: MCMT) jako modyfikator procesu spalania, bursztynoimidowy dyspergator bezpopiołowy, alifatyczny kwas dikarboksyłowy, deaktywator metalu typu N,N'-disalicylideno-
30 1,2-propenodiaminy, alkoksyłowany alkilofenol, korzystnie etoksyłowany alkilofenol, deemulgator, trzeciorzędową aminę, korzystnie alkilocyklodialkiloaminę jako stabilizator i rozpuszczalnik o końcowej temperaturze wrzenia nie wyższej niż 300 °C.

Według opisu patentowego US 8852298 zastosowanie kompozycji dodatków do paliw węglowodorowych, takich jak olej napędowy, lekki olej opałowy, paliwo GTL (ang.: gas-to-liquid), BTL (ang.: biomass-to-liquid), CTL (ang.: coal-to-liquid), zawierającej ferrocen w ilości zapewniającej do około 35 mg żelaza na litr paliwa, oraz trikarbonylek(metylocyklopentadienylo)manganowy w ilości zapewniającej do 5 około 36 mg manganu na litr paliwa, powoduje znaczne obniżenie powstawania osadów w komorach spalania, co przedłuża cykl pracy pieca, palnika lub wtryskiwaczy.

Ze zgłoszenia patentowego US 2012/0102822 znany jest pakiet dodatków do 10 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 wybranymi spośród pierwiastków grup VIII – XI okresowego układu pierwiastków, korzystnie platyny, kobaltu, niklu, 15 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 20 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 25 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, 30 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 sedimentacji 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 mającego 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 wielofunkcyjnego pakietu dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych, cechującego się ulepszonymi właściwościami, tj. wyższą efektywnością w ograniczeniu emisji substancji szkodliwych, lepszą stabilnością dodatku w paliwie w trakcie magazynowania, w stosunku do znanych pakietów stosowanych do lekkich olejów opałowych, zawierającego modyfikator spalania o wysokiej skuteczności działania,

tworzący stabilne roztwory i/lub zawiesiny w rozpuszczalnikach i paliwach węglowodorowych, poprawiający spalanie cząstek węgla i węglowodorów, którego zastosowanie ogranicza emisję substancji szkodliwych dla środowiska, szczególnie cząstek i nanocząstek stałych.

5

ISTOTA WYNAŁAZKU

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie pożądane właściwości posiada zgodny z niniejszym wynalazkiem wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych, zawierający stabilizowany modyfikator spalania typu FBC (katalizator tworzący się w paliwie – z ang.: Fuel Borne Catalyst) o wysokiej skuteczności działania oraz co najmniej dodatek zapobiegający dekompozycji pakietu dodatków i rozpuszczalnik.

Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych według niniejszego wynalazku, zawierający co najmniej modyfikator spalania, 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:

- od 10,0 % (*m/m*) do 70,0 % (*m/m*), korzystnie od 30,0 % (*m/m*) do 50,0 % (*m/m*) stabilizowanego modyfikatora spalania typu FBC (Fuel Borne Catalyst) o wysokiej skuteczności działania, zawierającego:
 - 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 opałowym prekursorów katalizatorów FBC w postaci skompleksowanych, niestechiometrycznych nanotlenków i/lub nanowodorotlenków i/lub nanooksowodorotlenków żelaza, korzystnie żelaza trójwartościowego, zawierających od 5 % (*m/m*) do 30 % (*m/m*) żelaza w związku kompleksowym,
 - b) 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 mono- lub dikarboksylowym o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 4 do 24, korzystnie od 10 do 22 lub estrem lub monoestrem, będącymi pochodnymi kwasu

mono- lub dikarboksylowego o ilości atomów węgla w cząsteczce od 4 do 24, korzystnie od 10 do 22 i alkoholu liniowego lub cyklicznego monohydroksyowego lub polihydroksyowego o zawartości atomów węgla w cząsteczce od 1 do 9, korzystnie od 2 do 5 oraz zawartości grup hydroksylowych w cząsteczce od 1 do 4, 5
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 24, korzystnie od 10 do 22 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 10
dikarboksylowego o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 4 do 24, korzystnie od 10 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,

oraz

15 c) 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 lub rozgałęzionym o ilości atomów węgla w cząsteczkach od 8 do 13 lub eterem lub polieterem lub eteroalkoholem takim jak 20
oksyetylenowany monoalkohol lub polioksyetylenowany alkilofenol, lub ich dowolną mieszaniną;

- od 5,0 % (*m/m*) do 25,0 % (*m/m*), korzystnie od 10,0 % (*m/m*) do 15,0% (*m/m*) dodatku zapobiegającego dekompozycji pakietu dodatków;

- od 5,0 % (*m/m*) do 95,0 % (*m/m*) rozpuszczalnika organicznego, będącego 25
wysokoaromatyczną frakcją naftową

a ponadto ewentualnie

- od 10,0 % (*m/m*) do 60,0 % (*m/m*) dodatku smarnościowego;

- od 5,0 % (*m/m*) do 25,0 % (*m/m*) inhibitora korozji;

- od 1,0 % (*m/m*) do 50,0 % (*m/m*) inhibitora utleniania;

30 - od 1,0 % (*m/m*) do 20,0 % (*m/m*) deemulgatora;

- od 5,0 % (*m/m*) do 30,0 % (*m/m*) dodatku o właściwościach biobójczych;
- od 0,1 % (*m/m*) do 10,0 % (*m/m*) znacznika organicznego rozpuszczalnego w paliwie.

5 Procentową zawartość żelaza, korzystnie trójwartościowego, w postaci związków kompleksowych zawartych w prekursorach FBC, podano w przeliczeniu na całkowitą masę modyfikatora spalania.

Procentową zawartość poszczególnych składników stabilizowanego modyfikatora spalania, tj. a), b) i c) podano w przeliczeniu na całkowitą masę stabilizowanego modyfikatora spalania.

- 10 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 związków aromatycznych, ciężkich metali oraz chlorowanych węglowodorów.
- 15 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 grupie hydroksylowej w cząsteczce.
- 20 W wielofunkcyjnym pakiecie dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych według wynalazku stosuje się stabilizowany modyfikator spalania typu FBC (Fuel Borne Catalyst) o wysokiej skuteczności działania, poprawiający spalanie cząstek węgla i węglowodorów. Zastosowane w formułacji stabilizowanego modyfikatora spalania typu FBC (Fuel Borne Catalyst)
- 25 współdziałające ze sobą prekursory katalizatorów FBC i dyspergatory organiczne korzystnie obniżają temperaturę zapłonu sadzy do 40 % w stosunku do innych dodatków FBC.

30 Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania 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.

Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako rozpuszczalnik organiczny, będący
5 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 aromatycznych, ciężkich metali oraz chlorowanych węglowodorów.

10 Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania 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
15 amidy lub nienasycone 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
20 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 dikarboksyłowych o średniej masie cząsteczkowej od 200 do 600 Daltonów lub monoamidy lub amidoestry
25 bezwodników alkenylobursztynowych lub kwasów dikarboksyłowych o średniej masie cząsteczkowej od 200 do 600 Daltonów, lub ich dowolną mieszaninę.

Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako inhibitor korozji zawiera kwasy
25 alkilofenoksykarboksylowe lub kwasy alkoksykarboksylowe lub monoamidy lub monoestry bezwodników lub kwasów alkenyłodikarboksyłowych, 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.

30 Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich olejów opałowych według wynalazku jako inhibitor utleniania zawiera 2,6-ditert-butyl-4-metylofenol lub 2,6-ditert-butyl-4-etylofenol lub 2,6-ditert-butyl-4-butylfenol lub 2,6-ditert-butyl-4-izobutylfenol lub 2-tert-butyl-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
 lub 2,4-ditert-butylofenol lub 2,2'-etylideno-bis-(4,6-ditert-butylofenol)
 5 lub 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenol lub 2,6-ditert-butylo-4-oktylofenol, lub ich
 dowolną mieszaninę.

Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich
 olejów opałowych według wynalazku jako deemulgator zawiera
 polioksyalkilenowane pochodne alkilofenoli z podstawnikiem alkilowym
 10 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 kopolimery
 polisiloksanoeterowe lub organomodetyfikowane polisiloksany rozpuszczalne
 15 w węglowodorach, a nierozpuszczalne w fazie wodnej, lub ich dowolną mieszaninę.

Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania 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
 20 lub 2-izobutyloizotiazolon-3 lub 2-tertbutyloizotiazolon-3 lub 2-heksyloizotiazolon-3
 lub 2-oktyloizotiazolon-3 lub 2-tertoktyloizotiazolon-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
 25 lub 2-benzyloizotiazolon-3 lub 2-(tiocyjanometylo)benzotiazol, lub ich dowolną
 mieszaninę.

Wielofunkcyjny pakiet dodatków o wysokiej skuteczności działania do lekkich
 olejów opałowych według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako znacznik
 organiczny rozpuszczalny w paliwie zawiera znacznik molekularny lub znacznik
 30 będący alikilową 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.

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

PRZYKŁADY

Przykład 1

10 Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkraplacz 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
15 temperatury wkroplono 15 % r-r amoniaku, aż do osiągnięcia pH równego 7,5. Do powstałej zawiesiny dodano mieszaninę składającą się z 12,0 g oleiny, 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 tę temperaturę przez 5 godzin. Po tym czasie
20 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
25 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.

30 Przykład 2

Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkraplacz 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 9,7 g kwasu 10-undecenowego, 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 tę 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.

Przykład 3

Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło kotwicowe, układ grzewczy oraz wkraplacz 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 6 g kwasu 10-undecenowego, 6 g oleiny, 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 tę 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.

5 Przykład 4

Do mieszalnika zaopatrzonego w układ grzewczy i obieg cyrkulacyjny wprowadzono, 40 g produktu z przykładu 1 o zawartości żelaza 15,2 % (*m/m*), 3 g estru tert-butyłowego kwasu tetrapropylenobursztynowego o średniej masie cząsteczkowej 350 Daltonów oraz 10 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 5

Do mieszalnika zaopatrzonego w układ grzewczy i obieg cyrkulacyjny wprowadzono, 40 g produktu z przykładu 2 o zawartości żelaza 14,5 % (*m/m*), 6 g estru n-propyloвого kwasu alkenylobursztynowego o średniej masie cząsteczkowej 430 Daltonów 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 6

Do mieszalnika zaopatrzonego w układ grzewczy i obieg cyrkulacyjny wprowadzono, 40 g produktu z przykładu 3 o zawartości żelaza 14,1 % (*m/m*), 5 g estru n-butyłowego kwasu tetrapropylenobursztynowego o średniej masie cząsteczkowej 350 Daltonów 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 7

Do 43 g produktu z przykładu 4 wprowadzono 57 g uprzednio przygotowanej mieszaniny składającej się z 26 g nasyconego kwasu monokarboksylowego o rozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym zawierającym 8 atomów węgla w cząsteczce o masie cząsteczkowej 144 Daltonów, 5 g N-acylosarkozyny - pochodnej kwasu oleinowego, 16 g 2,6-ditert-butylo-4-metylofenolu oraz 10 g

wysokoaromatycznej frakcji naftowej o temperaturze punktu końca wrzenia 225°C. Produkt podgrzewano do temperatury 50°C i mieszano do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy.

Przykład 8

- 5 Do 21,5 g produktu z przykładu 5 wprowadzono 28,5 g uprzednio przygotowanej mieszaniny składającej się z 12,5 g nasyconego kwasu dikarboksyłowego o podstawniku polialkenylowym i masie równej 440 Daltonów, 2,5 g produktu reakcji nienasyconego kwasu tłuszczowego o masie cząsteczkowej równej
- 10 bis-(4,6-ditert-butylofenolu) oraz 5,5 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o temperaturze punktu końca wrzenia 225°C. Produkt podgrzewano do temperatury 50°C i mieszano do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy.

Przykład 9

- 15 Do 44 g produktu z przykładu 6 wprowadzono 57 g uprzednio przygotowanej mieszaniny składającej się z 26 g monoestru będącego produktem reakcji bezwodnika alkenylobursztynowego o masie 600 Daltonów i alkoholu nonylowego, 5 g N-acylosarkozyny - pochodnej kwasu oleinowego, 16 g 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenolu oraz 10 g wysokoaromatycznej frakcji naftowej o temperaturze
- 20 punktu końca wrzenia 225°C. Produkt podgrzewano do temperatury 50°C i mieszano do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy.

Przykład 10

Produkt z przykładu 7 wprowadzono w ilości 500 mg/kg do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tabelicy 1.

Tablica 1

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 11

- 5 Produkt z przykładu 8 wprowadzono w ilości 500 mg/kg do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1.

Przykład 12

Produkt z przykładu 9 wprowadzono w ilości 500 mg/kg do lekkiego oleju opałowego o właściwościach przedstawionych w tablicy 1.

10 Przykład 13

Wykonano temperaturowoprogramowane testy utleniania modelowej sadzy (Printex U 25nm, 100m²/g) impregnowanej produktami z przykładów 4, 5 i 6. Badania wykonano z zastosowaniem aparatu Mettler Toledo TGA/DSC1.

Eksperyment wykonano w atmosferze powietrza w zakresie temperatur pomiarowych od temp. pokojowej do 800°C z szybkością ogrzewania 10°C/min. Obserwowano temperatury zainicjowania utleniania sadzy. Wyniki zaprezentowano w tablicy 2.

5

Tablica 2

Wyniki temperaturowoprogramowanych testów utleniania modelowej sadzy

	Badana próbka	Wynik badania:
		Temperatura inicjowania utleniania sadzy, °C
1	Modelowa sadza Printex U	800
2	Modelowa sadza Printex U impregnowana produktem z przykładu 4	500
3	Modelowa sadza Printex U impregnowana produktem z przykładu 5	390
4	Modelowa sadza Printex U impregnowana produktem z przykładu 6	180

Przykład 14

Lekki olej opałowy uszlachetniony jak w przykładach 10, 11, 12 poddano badaniu 10 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. Próbki, w których nie stwierdzono zmian w stosunku do wizualnej oceny próbek na początku testu, zakwalifikowano jako 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 10	kompatybilny
3	Lekki olej opałowy z przykładu 11	kompatybilny
4	Lekki olej opałowy z przykładu 12	kompatybilny

Przykład 15

- 5 Lekki olej opałowy uszlachetniony jak w przykładach 10, 11, 12 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
- 10 PN-89/Z-040014. Wyniki badań emisji składników spalin przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Wyniki badań emisji szkodliwych składników spalin.

Składnik emisji	Emisja			
	Lekki olej opałowy z tablicy 1	Lekki olej opałowy z przykładu 10	Lekki olej opałowy z przykładu 11	Lekki olej opałowy z przykładu 12
CO	0,0019	-52,6	-21,1	-60,0
NO _x	0,0161	+4,3	-0,6	-1,1
Węglowodory	0,2600	-7,7	+30,8	-61,5

Przykład 16

- 5 Uszlachetniony lekki olej opałowy jak w przykładach 10, 11, 12 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
- 10 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 1	566
2	Lekki olej opałowy z przykładu 10	385
3	Lekki olej opałowy z przykładu 11	364
4	Lekki olej opałowy z przykładu 12	377

Przykład 17

- 5 Lekki olej opałowy uszlachetniony jak w przykładach 10, 11, 12 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 1	B
2	Lekki olej opałowy z przykładu 10	B ⁺⁺
3	Lekki olej opałowy z przykładu 11	B ⁺⁺
4	Lekki olej opałowy z przykładu 12	A

Przykład 18

- 5 Lekki olej opałowy uszlachetniony jak w przykładach 10, 11, 12 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.

10

15

20

Tablica 7

Wyniki badań odporności na utlenianie wg PN ISO 12205

	Badane paliwo	Wynik badania:
		Całkowita zawartość osadów, mg/m ³
1	Lekki olej opałowy z tablicy 1	3,1
2	Lekki olej opałowy z przykładu 10	2,4
3	Lekki olej opałowy z przykładu 11	1,0
4	Lekki olej opałowy z przykładu 12	1,5

5

Pełnomocnik

Rzecznik Patentowy

mgr inż. Anna Doskoczyńska-Groyecka

Nr wpisu na listę rzeczników patentowych: 2706

10



15