

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

31 224

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-34191**

(22) Přihlášeno: **09.10.2017**

(47) Zapsáno: **21.11.2017**

(73) Majitel:
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Ústí
nad Labem, Ústí nad Labem-centrum, CZ

(72) Původce:
Ing. Aleš Vráblík, Teplice, Řetenice, CZ
Bc. Martin Pšenička, Ústí nad Labem, Severní
Terasa, CZ
Ing. Radek Černý, Želenice, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., tř. Budovatelů
2407/20, 434 01 Most

(54) Název užitého vzoru:
Aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva

CZ 31224 U1

Aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva

Oblast techniky

Technické řešení se týká aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva, projevující se především snížením obsahu sraženin a sedimentů.

5 Dosavadní stav techniky

Námořní a jiná paliva, např. topné oleje, se ve většině rafinérií vyrábí ze zbytkových frakcí ze sekundárních termických či katalytických procesů zpracování ropných destilačních zbytků. Často se jedná o poměrně složitou směs různých vakuových a atmosférických zbytkových frakcí, které je potřeba vhodným způsobem upravit tak, aby splňovaly normované [ISO 8217:2017 Petroleum products — Fuels (class F) — Specifications of marine fuels] či zákazníkem požadované parametry. Klíčovým a často diskutovaným parametrem námořního paliva je jeho stabilita.

10 Problematikou stability topných olejů se jednotlivá pracoviště zabývají dlouhou řadu let. Jednou z prvních zmínek této problematiky je patent US 2 737 452. Představované řešení by mělo zamezit tvorbě nežádoucího sedimentu (kalu) v topných olejích pomocí přítomnosti krátkého nenasyceného uhlovodíkového řetězce, který se snadno polymerizuje, jako je např. vinyl, allyl, etylen, propylen, atd.

20 Patent US 2 864 498 se zabývá metodou snižování tendence kapalných uhlovodíků tvořit stabilní emulze s vodou. V případě mísení vody s lodním palivem vznikají emulzní kaly, které komplikují následnou manipulaci a jejich odstranění před spalováním v lodních motorech je nezbytné. Tendence tvořit výše popsané kaly je do značné míry ovlivněna poměrem látek na bázi pryskyřic a asfaltenů. Cíleným nastavením hmotnostního poměru látek na bázi pryskyřic a asfaltenů lze předejít tendenci tvořit nežádoucí emulzní kaly. Podle tohoto řešení by se hmotnostní poměr pryskyřic ku asfaltenům měl pohybovat v rozmezí 1:1 až 4:1.

25 V patentu US 3 186 810 se pro ovlivnění stability topného oleje používá kopolymerní řetězce obsahující aminoskupiny.

V patentu US 3 490 882 je uvedena aplikace N,N-dimethylcyklohexylaminu v kombinaci s 1,2-alkylendiaminem pro stabilizaci destilačního topného oleje.

30 Patent FR 2431529 se zabývá stabilitou topného oleje ve vztahu k jeho složení, v tomto případě se jedná o přísadu aditiva pro zlepšení stability vznikajícího produktu, který zabraňuje nárůstu viskozity v čase a rovněž by měl zabránit tvorbě nežádoucího sedimentu. Strukturně lze použité aditivum definovat jako kopolymery na bázi methakrylonitrilů, případně akrylonitrilů.

Patent US 4 501 595 se zabývá stabilitou topného oleje na bázi středních destilátů, který je primárně určen pro vytápění domácností. Stabilita je v tomto případě zlepšována přísadou kondenzátu tzv. Mannichovy zásady a alkenyl succinic anhydridu.

35 Patent JP S612794 představuje způsob zlepšení skladovací stability topného oleje, který obsahuje krakové zbytky, spočívající v přísadce 10 až 500 mg·kg⁻¹ benzotriazolu, methylbenzotriazolu či methylbenzotriazolu aminové soli. Přidávané aditivum je rozpuštěno v acetonu, případně v methylethylketonu a je přímo dávkováno do paliva v teplotním rozmezí 10 až 200 °C před tím, než je upravované palivo v kontaktu se vzduchem.

40 Alkyl-dimethyl-amin je uveden jako účinné aditivum v patentu US 4 509 952. Alkylem je v tomto případě uhlovodíkový řetězec C4 až C20.

45 Patenty JP S6274995 a JP S6274996 představují aditiva využitelná pro zabránění srážení asfaltenických makromolekul a pro předcházení tvorbě nežádoucího sedimentu. Patenty se liší strukturou použitého aditiva, první patent využívá v hlavním řetězci rozvětvený alkohol společně s akrylonitrilem, druhý z uvedených patentů představuje využití substituované kyseliny fosforečné, kde jsou jednotlivé substituenty definovány jako nenasycené uhlovodíkové řetězce.

Patent JP S6330594 je zaměřen na zlepšení stability topného oleje, který obsahuje krakové zbytky sekundárního zpracování výševroucích frakcí. Zlepšení je podle technického řešení docíleno přidavkem 10 až 500 mg·kg⁻¹ aditiva obsahujícího bisfenolové struktury.

5 Patent JP S62250096 se zabývá aditivací zbytkového topného oleje, obsahujícího zbytky z termického krakování. Představené aditivum obsahuje ester kyseliny fosforečné, který je substituovaný dlouhými řetězci alkylů, které obsahují 8 až 30 uhlíků. Dávkování aditiva se odvíjí od obsahu asfaltenů v topném oleji, přidavek aditiva zvyšuje stabilitu a zabraňuje tvorbě nežádoucích sedimentů.

10 Patent US 4 648 885 jako aditivum představuje N-(2-aminoethyl)piperazin, triethyltetramin či N,N-diethylhydroxylamin. Přednostně je však toto aditivum určeno pro primární dieselové frakce.

15 Patent FR 2633935 zabezpečuje zvýšenou stabilitu topného oleje s ohledem na sníženou tendenci k flokulaci látek na bázi asfaltenů. Vhodného složení stabilního topného oleje je docíleno přidavkem anhydridu kyseliny maleinové a zároveň sloučeniny obsahující aminovou či hydroxylovou funkční skupinu.

Přídavek hydrazinu pro zlepšení stability topného oleje uvádí patent JP H03215595. Hydrazin je v tomto případě dávkován v množství 0,001 až 0,1 % hmotn., přičemž menší množství nevykazuje žádaný účinek a vyšší již nemá další pozitivní vliv na stabilitu produkovaného topného oleje, navíc by hrozilo jeho vysrážení. Hydrazin je možno přidávat až do teploty dosahující 200 °C.

20 Patent JP H04353597 představuje aditivum, upravující nízkoteplotní vlastnosti a skladovací stabilitu topného oleje, na bázi kopolymeru aromatické části reprezentované vinyl monomerem a monomerem olefinu nebo dienu. Aditivum je přidáváno obvykle v množství 100 mg·kg⁻¹ až 5 % hmotn., přičemž preferované rozmezí představuje 300 mg·kg⁻¹ až 2 % hmotn.

25 Patent US 4 985 160 uvádí aditivum využitelné pro zlepšení jak mazivostních vlastností, tak zlepšení stability. K tomuto účelu je zde použit rozvětvený polymer obsahující ethylenový řetězec, na kterém jsou navázány substituenty s uhlíkovým řetězcem 1 až 60 atomů uhlíku obsahující cykloalkylové skupiny a aminoskupiny.

30 Patent CA 2699862 využívá pro zlepšení skladovací stability aditivum na bázi alkyl fenolových pryskyřic. Toto aditivum má za úkol zabránit precipitaci asfaltenických makromolekul. Aditivum může obsahovat rovněž amidy mastných kyselin, případně tzv. Mannichovy pryskyřice.

Patent CN 102703140 popisuje aditivum zlepšující skladovací stabilitu topného oleje, které obsahuje oxidy vzácných zemin (lanthanoidy), naftenáty vzácných zemin, diterbutyl fenol, BHT a část dispergačního činidla.

35 Patent CN 102703142 uvádí multifunkční aditivum o složení 30 až 40 % hmotn. ředící složky, 10 až 20 % hmotn. katalyzátoru, 5 až 10 % hmotn. organického etheru, 3 až 5 % hmotn. cyklopentadienylu-tricarbonyl-manganu, 5 až 15 % hmotn. odstraňovače kouře, který zamezuje nežádoucímu klepání motoru, a 5 až 20 % hmotn. ethoxyethyl acetátu. Výhodou představovaného aditiva je zvýšení oktanového čísla, zlepšení skladovací stability, zlepšení oxidační stability, zabraňuje vzniku koksových úsad a snižuje množství škodlivých nežádoucích komponent výfukových plynů.

40 V posledních letech se aditivace námořních paliv (topných olejů) zaměřuje cíleně na úpravu vlastností tzv. LSFO (nízkosirných námořních paliv). V souvislosti s plánovaným snižováním obsahu síry v námořních palivech je pro dodržení požadovaných kvalitativních vlastností nezbytné upravovat nízkoteplotní (PP – Pour Point; CFPP – Cold Filter Plugging Point) a mazivostní vlastnosti paliva. Jednotliví výrobci aditiv nabízejí celou řadu komerčně dostupných produktů, jejichž chemické složení však není blíže zveřejněno.

45 Žádné z výše uvedených aditiv však není určeno pro potlačení vzniku kalů a sraženin, které se projevuje snížením sledovaného parametru TSA, během jehož stanovení je pro narušení koloidní stability a urychlení procesů vzniku sedimentů k analyzovanému vzorku přidáváno přesně definované množství n-hexadekanu a které by bylo založeno čistě na bázi diaromatických frakcí.

50

Celá řada výše uvedených aditiv představuje složité chemické sloučeniny, jejichž výroba ve velkém měřítku je značně nákladná. Zmiňovaná aditiva často obsahují atomy dusíku a síry, které jsou pro dnešní moderní paliva nežádoucí z důvodu redukce sledovaných emisních plynů.

Podstata technického řešení

- 5 Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva, charakterizované tím, že obsahuje 30 až 33 % hmotn. naftalenu a 67 až 70 % hmotn. tetralinu.

Aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva podle technického řešení se před vlastním použitím homogenizuje při teplotě 45 až 50 °C a pak se přidává k námořnímu a jinému palivu v množství 2 až 5 % hmotn. Přídavek aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení 10 snižuje hodnotu klíčového parametru TSA (Total Sediment Accelerated), tedy snižuje tendenci zejména námořního paliva k tvorbě sedimentů.

Tvorbě nežádoucích sedimentů v tomto případě brání diaromatické pryskyřice, které potlačují vznik shluků vysokomolekulárních a asfaltenických látek.

- 15 Aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva podle technického řešení je vhodné zejména pro námořní paliva a např. topné oleje.

Příklady uskutečnění technického řešení

Příklad 1

Aditivem zvyšujícím koloidní stabilitu paliva je roztok 30 % hmotn. naftalenu a 70 % hmotn. tetralinu.

- 20 2 % hmotn. aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení, obsahujícího 30 % hmotn. naftalenu a 70 % hmotn. tetralinu, byla přidána ke vzorku námořního paliva obsahujícího 70 % hmotn. zbytkové frakce ze sekundárního zpracování ropy a 30 % hmotn. ředící složky na bázi plynového oleje. Vzorek byl zahřán, homogenizován a byl u něj stanoven obsah celkových sedimentů (TS – Total Sediment) [ISO 10307-1:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 1: Determination by hot filtration] a celkových sedimentů po chemickém stárnutí (TSA – Total Sediment Accelerated) [ISO 10307-2:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for ageing]. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Pro porovnání jsou v tabulce 1 rovněž uvedeny výsledky TS a TSA vzorku neobsahujícího aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva podle 25 technického řešení.

Tabulka 1 – Složení vzorků námořního paliva a jejich parametry TS a TSA

Zbytková složka [% hmotn.]	Ředící složka [% hmotn.]	Aditivum [% hmotn.]	TS [% hmotn.]	TSA [% hmotn.]
70	30	0	0,03	> 0,50
69	29	2	0,02	0,07

- 35 Z uvedených výsledků je patrné, že bez přídavku aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení námořní palivo nespĺňuje předepsané parametry, neboť maximální hodnota TSA nesmí být vyšší než 0,10 % hmotn. v souladu s ISO 8217 [ISO 8217:2017 Petroleum products — Fuels (class F) — Specifications of marine fuels]. S přídavkem 2 % hmotn. aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení je tento parametr splněn.

Příklad 2

Aditivem zvyšujícím koloidní stabilitu paliva je nasycený roztok 31 % hmotn. naftalenu v 69 % hmotn. tetralinu.

- 40 3 % hmotn. aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení, obsahujícího 31 % hmotn. naftalenu a 69 % hmotn. tetralinu, byla přidána ke vzorku námořního paliva obsa-

5 hujícího 70 % hmotn. zbytkové frakce ze sekundárního zpracování ropy a 30 % hmotn. ředící složky na bázi plynového oleje. Vzorek byl zahřán, homogenizován a byl u něj stanoven obsah celkových sedimentů (TS) a celkových sedimentů po chemickém stárnutí (TSA). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Pro porovnání jsou v tabulce 2 rovněž uvedeny výsledky TS a TSA vzorku neobsahujícího aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva podle technického řešení.

Tabulka 2 – Složení vzorků námořního paliva a jejich parametry TS a TSA

Zbytková složka [% hmotn.]	Ředící složka [% hmotn.]	Aditivum [% hmotn.]	TS [% hmotn.]	TSA [% hmotn.]
70	30	0	0,04	> 0,50
68	29	3	0,01	0,06

10 Z uvedených výsledků je patrné, že bez přídavku aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení námořní palivo nesplňuje předepsané parametry, neboť maximální hodnota TSA nesmí být vyšší než 0,10 % hmotn. v souladu s ISO 8217. S přídavkem 3 % hmotn. aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení je tento parametr splněn.

Příklad 3

Aditivum zvyšujícím koloidní stabilitu paliva je nasycený roztok 33 % hmotn. naftalenu v 67 % hmotn. tetralinu.

15 5 % hmotn. aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení, obsahujícího 33 % hmotn. naftalenu a 67 % hmotn. tetralinu, bylo přidáno ke vzorku námořního paliva obsahujícího 70 % hmotn. zbytkové frakce ze sekundárního zpracování ropy a 30 % hmotn. ředící složky na bázi plynového oleje. Vzorek byl zahřán, homogenizován a byl u něj stanoven obsah celkových sedimentů (TS) a celkových sedimentů po chemickém stárnutí (TSA). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Pro porovnání jsou v tabulce 3 rovněž uvedeny výsledky TS a TSA vzorku
20 neobsahujícího aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva podle technického řešení.

Tabulka 3 – Složení vzorků námořního paliva a jejich parametry TS a TSA

Zbytková složka [% hmotn.]	Ředící složka [% hmotn.]	Aditivum [% hmotn.]	TS [% hmotn.]	TSA [% hmotn.]
70	30	0	0,03	> 0,50
67	28	5	0,01	0,05

25 Z uvedených výsledků je patrné, že bez přídavku aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení námořní palivo nesplňuje předepsané parametry, neboť maximální hodnota TSA nesmí být vyšší než 0,10 % hmotn. v souladu s ISO 8217. S přídavkem 5 % hmotn. aditiva zvyšujícího koloidní stabilitu paliva podle technického řešení je tento parametr splněn.

Průmyslová využitelnost

30 Aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva na bázi diaromatických struktur naftalenu a tetralinu podle technického řešení je průmyslově využitelné pro úpravu kvality a kompatibility zejména námořního paliva při výrobě, před expedicí, apod. Zvýšením stability námořních paliv lze předejít technologickým potížím, ke kterým dochází u nestabilních paliv během skladování, přepravy či použití v lodních motorech. Aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva podle technického řešení je též průmyslově využitelné např. pro topné oleje.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Aditivum zvyšující koloidní stabilitu paliva, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje 30 až 33 % hmotn. naftalenu a 67 až 70 % hmotn. tetralinu.

Konec dokumentu
