

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490260 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.03.18

(22) Дата подачи заявки
2022.07.12

(51) Int. Cl. C10L 1/14 (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01)
C10L 1/18 (2006.01)
C10L 1/183 (2006.01)
C10L 1/198 (2006.01)
C10L 1/23 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)

(54) ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ ПРИСАДОК ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ
ДИЗЕЛЬНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

(31) FR2107753

(32) 2021.07.19

(33) FR

(86) PCT/FR2022/051401

(87) WO 2023/002108 2023.01.26

(71) Заявитель:

ТОТАЛЬЭНЕРЖИ УАНТЕК (FR)

(72) Изобретатель:

Декенн Бернар (FR)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к применению композиции присадок для сокращения выбросов оксидов азота и по меньшей мере одного типа загрязняющего вещества, выбираемого из монооксида углерода и несгоревших углеводородов, при сжигании жидкого топлива в двигателе внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, где указанная композиция содержит: (i) одну или несколько присадок, выбираемых из соединений, имеющих по меньшей мере одну алкилфенольную группу в своей структуре; и (ii) одну или несколько присадок, улучшающих цетановое число, выбираемых из алкилнитратов, арилпероксидов и алкил-пероксидов; где массовое отношение количества присадки(ок) (i) к количеству присадки(ок) (ii) находится в интервале от 1:3 до 3:1. Настоящее изобретение также относится к способу сокращения выбросов оксидов азота и по меньшей мере одного типа загрязняющего вещества, выбираемого из монооксида углерода и несгоревших углеводородов, за счёт использования такой композиции присадок.

A1

202490260

202490260

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-580347EA/042

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ ПРИСАДОК ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

Настоящее изобретение относится к использованию композиции определенных присадок для снижения выбросов загрязняющих веществ транспортными средствами, оснащенными двигателями с воспламенением от сжатия или дизельными двигателями.

Настоящее изобретение также относится к способу сокращения выбросов загрязняющих веществ транспортными средствами, оснащенными двигателями с воспламенением от сжатия или дизельными двигателями, реализующему эту композицию присадок в топливе.

Уровень техники

Европейские и общемировые стандарты по допустимым нормам загрязнения, применяемые как к легковым, так и к большегрузным транспортным средствам, налагают все более жесткие ограничения на уровни выбросов транспортных средств, оснащенных двигателями с воспламенением от сжатия (дизельными двигателями).

Известно, что, поскольку сгорание топлива в поршневом двигателе само по себе несовершенно, эти двигатели выделяют разные типы загрязняющих соединений во время циклов сгорания. В частности, есть четыре подлежащих регулированию загрязняющих вещества: три газообразных вещества (монооксид углерода, оксиды азота и несгоревшие углеводороды) и твердые частицы. Монооксид углерода (CO) является токсичным газом, который может привести к летальному исходу при вдыхании в определенных концентрациях, оксиды азота (NO_x), в свою очередь, часто связывают с проблемами загрязнения окружающей среды в городах, а несгоревшие углеводороды образуются в результате неполного сгорания некоторых соединений. Твердые частицы также являются результатом неполного сгорания топлива, начиная с богатых углеродом соединений (таких как ароматические соединения), на которых другие соединения конденсируются с образованием твердого нагара.

Современные требования по снижению и контролю этих выбросов побудили производителей двигателей и транспортных средств внедрять системы доочистки выхлопных газов. Эти системы доочистки включают ряд технологий, таких как:

- системы селективного каталитического восстановления (SCR), которые восстанавливают оксиды азота NO и NO_2 (широко известные как NO_x) на каталитическом устройстве, где их вводят в контакт с восстановителем;
- устройства-«ловушки NO_x » (LNT), которые действуют путем адсорбции и последующего восстановления NO_x при соблюдении условий (работа с обогащенной смесью);
- системы рециркуляции отработавших газов, известные как EGR; и
- системы сажевых фильтров, широко известные как DPF (дизельные сажевые фильтры). Существуют также системы SCRoF (SCR на фильтре) или SCRF или DPF,

которые сочетают в одном элементе функции восстановления NO_x с помощью SCR и фильтрации частиц. Эти различные устройства доочистки выхлопных газов могут быть установлены по отдельности или в комбинации, так как они не всегда действуют на одни и те же загрязняющие вещества, присутствующие в выхлопных газах.

Как следствие, решением проблемы сокращения выбросов загрязняющих веществ транспортными средствами в основном занимались производители. Однако следует подчеркнуть, что фактические уровни выбросов даже самых современных автомобилей, которые были подвергнуты самым строгим новым испытаниям после Дизельгейта, не равны нулю. Аналогично показано, что этот тип транспортных средств все еще может выделять высокие уровни загрязняющих веществ в определенных реальных условиях вождения (очень городских) или в зависимости от типа системы контроля загрязнения (исследование IFPEN для Министерства экологического перехода Франции в конце 2020 года на автомобилях Euro 6D-Temp). Исследования также показали, что в случае старых транспортных средств фактические уровни выбросов могут быть намного выше, чем ожидаемые, и находятся за рамками предыдущего Нового европейского ездового цикла (NEDC). Поэтому может оказаться особенно интересным снижение фактических уровней выбросов сверх обработок, проводимых в транспортных средствах.

Также известно о применении разных типов присадок в топливе, которым снабжают эти двигатели. Такие присадки представляют собой химические соединения, которые вводят в топливо в небольших количествах для улучшения его собственных характеристик. Примеры включают присадки для улучшения холодной текучести (предназначенные для улучшения характеристик топлива при низких температурах), противонагарные присадки (предназначенные для уменьшения эффекта образования нагара топлива в двигателях при сгорании), процетановые присадки (предназначенные для увеличения цетанового числа и, следовательно, энергоэффективности топлива) и т.д.

Однако производители присадок сделали очень немного для решения проблемы контроля выбросов загрязняющих веществ. Напротив, обычно считается, что присадки практически не влияют на выбросы загрязняющих веществ.

Например, в публикации под названием «The characteristics of performance and exhaust emissions of a diesel engine using a biodiesel with antioxidants» (Характеристики эффективности и выбросов выхлопных газов дизельного двигателя, использующего биодизель с антиоксидантами), Bioresource Technology 101 (2010), S78-82, приведены результаты исследования влияния известных антиоксидантных присадок на устойчивость к окислению, рабочие параметры двигателя и выбросы загрязняющих веществ (в частности, соединений, содержащих алкилфенольные группы) в топливе на основе биодизеля. Авторы делают вывод, что эти добавки оказывают очень незначительное влияние на выбросы.

Кроме того, загрязняющие вещества часто обрабатывают индивидуально, а это означает, что данная технология может уменьшить количество только одного типа загрязняющих веществ, например, NO_x , но не может сократить количество других

(например, монооксида углерода, твердых частиц, несгоревших углеводородов и т.д.). Поэтому разные технологии должны быть совмещены с другом, чтобы удовлетворить нормативные требования.

Например, публикация SAE 2000-01-1853 содержит информацию о преимуществах использования процетана в отношении CO и HC, но указывает на небольшое увеличение содержания NO_x. В публикации SAE 2009-01-2697 изучено влияние цетанового числа на двигатель Cummins объемом 6,7 л и подтверждено увеличение содержания NO_x, связанное с высоким цетановым числом (скорректированным за счет использования процетана).

Таким образом, по-прежнему есть необходимость в разработке комплексных решений, которые позволят справиться с выбросами загрязняющих веществ более глобально. Эти решения должны быть совместимы с существующими решениями. Они должны быть эффективны независимо от технологии двигателя, фактической эффективности системы доочистки и/или природы топлива, особенно его происхождения (нефть и/или биосисточники). Эти решения также не должны предоставляться в ущерб другим свойствам, ожидаемым от использования эксплуатационных присадок в топливах высшего качества (чистота двигателя, защита от коррозии, вспенивание и т.д.), которые необходимо поддерживать.

Цель изобретения

В настоящее время заявителем установлено, что использование определенной композиции присадок, основанной на комбинации присадки, содержащей алкилфенольную группу, с процетановой присадкой в четко определенных пропорциях, оказывает значительное и неожиданное влияние на снижение выбросов загрязняющих веществ от топлива, используемого в дизельных двигателях, и одновременно обеспечивает сокращение, по меньшей мере, двух типов загрязняющих веществ, включающих четыре основных типа загрязнителей: оксиды азота (NO_x), монооксид углерода (CO), несгоревшие углеводороды и твердые частицы.

Таким образом, одна цель настоящего изобретения состоит в использовании для снижения выбросов оксидов азота и, по меньшей мере, одного типа загрязняющих веществ, выбираемых из монооксида углерода и несгоревших углеводородов, при сжигании жидкого топлива в двигателе внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, композиции присадок, включающей:

(i) одну или несколько присадок, выбираемых из соединений, имеющих в своей структуре, по меньшей мере, одну алкилфенольную группу; и

(ii) одну или несколько присадок, улучшающих цетановое число, выбираемых из алкилнитратов, арилпероксидов и алкил-пероксидов;

где массовое отношение количества присадки(ок) (i) к количеству присадки(ок) (ii) лежит в интервале от 1:3 до 3:1.

Введение этой композиции добавок в топливо для дизельных двигателей дает возможность получать значительное сокращение уровней загрязняющих выбросов относительно того же самого топлива, не содержащего такие присадки. Особенно

неожиданно, что снижение достигается одновременно для нескольких типов загрязняющих веществ, включающих, по меньшей мере, оксиды азота, монооксид углерода и/или несгоревшие углеводороды.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления изобретение делает возможным одновременное сокращение выбросов оксидов азота, монооксида углерода и несгоревших углеводородов.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом изобретение также делает возможным снижение выбросов твердых частиц.

Композиция присадок по изобретению эффективна в разных типах топлива, предназначенного для дизельных двигателей, также известных как газойли, независимо от того, нефтяного происхождения они или нет, включая топливо, получаемое полностью или частично из биомассы.

Это также позволяет обеспечивать свойства, требуемые для дизельного топлива, и поддерживать отличные рабочие параметры с точки зрения чистоты двигателя и форсунок, цетанового числа и особенно антипенных и антикоррозийных свойств.

Другой целью изобретения является процесс или способ снижения выбросов оксидов азота и, по меньшей мере, одного типа загрязняющих веществ, выбираемых из монооксида углерода и несгоревших углеводородов, при сжигании жидкого топлива в двигателе внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, включающий добавление к указанному топливу композиции присадок, определенной выше.

Другие объекты, характеристики, аспекты и преимущества изобретения станут более понятны из приведенных ниже описания и примеров.

В дальнейшем, если не указано иное, конечные точки интервала значений включены в этот интервал, особенно в терминах «между» и «в интервале от... до...».

Кроме того, термины «по меньшей мере, один» и «по меньшей мере», используемые в настоящем описании, эквивалентны соответственно выражениям «один или несколько» и «больше или равно».

И, наконец, хорошо известно, что C_N -соединение или группа означают соединение или группу, содержащую N атомов углерода в химической структуре.

Подробное описание

Алкилфенольные соединения

В изобретении в качестве добавки (i) используют одно или несколько соединений, имеющих, по меньшей мере, одну алкил-фенольную группу в их структуре.

Это означает, что такое соединение или такие соединения имеют в их формуле, по меньшей мере, одно фенольное кольцо (то есть, бензольное кольцо, замещенное одной или несколькими гидрокси-группами -ОН), замещенное одной или несколькими алкильными группами.

В соответствии с первым вариантом осуществления добавку(и) (i) выбирают из соединений (i)a), содержащих одно или два фенольных кольца, замещенных одной или несколькими алкильными группами, выбираемыми из метильной и трет-бутильной групп.

Эти соединения (i)a) более конкретно могут быть выбраны из метил-трет-бутилфенолов, диметил-трет-бутилфенолов, этил-трет-бутилфенолов, трет-бутилфенолов, ди-трет-бутилфенолов, три-трет-бутилфенолов, ди-трет-бутил-диметилфенолов и их смесей.

Предпочтительные соединения выбирают из 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (ВНТ), 4,6-ди-трет-бутил-2-метилфенола, трет-бутилгидрохинона (ТВНҚ), 2,6- и 2,4-ди-трет-бутилфенола, 2,4-диметил-6-трет-бутилфенола, 2,4,6-три-трет-бутилфенола, 2,3,6-триметилфенола, 2,4,6-триметилфенола, 4,4'-метилен-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) (CAS № 1 18-82-1), отдельно или в виде смеси.

Особенно предпочтительные соединения выбирают из (ди)трет-бутилфенолов, метил-трет-бутилфенолов и ди-метил-трет-бутил-фенолов, их смесей, и их продуктов попарной конденсации, таких как, например, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ВНТ), 2,4-диметил-6-трет-бутилфенол, 2,5-диметил-4-трет-бутилфенол, 2,6- и 2,4-ди-трет-бутилфенол, 2,4,6-три-трет-бутилфенол, их смеси и их продукты попарной конденсации.

В соответствии со вторым вариантом осуществления присадку или присадки (i) выбирают из модифицированных алкилфенол-альдегидных смол (i)b), получаемых по реакции Манниха алкилфенол-альдегидной конденсационной смолы:

- по меньшей мере, с одним альдегидом и/или кетоном, имеющим от 1 до 8 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода; и

- по меньшей мере, одним углеводородным соединением, имеющим, по меньшей мере, одну алкилполиаминную группу, имеющую от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 30 атомов углерода,

причем указанная алкилфенол-альдегидная конденсационная смола сама может быть получена конденсацией:

- по меньшей мере, одного алкилфенола, замещенного, по меньшей мере, одной линейной или разветвленной алкильной группой, имеющей от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно моноалкилфенола,

- по меньшей мере, с одним альдегидом и/или кетоном, имеющим от 1 до 8 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

Алкилфенол-альдегидная конденсационная смола может быть выбрана из любой смолы этого типа, уже известной, и особенно из смол, описанных в документах EP857776 и EP1584673.

Модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы по изобретению преимущественно получают, по меньшей мере, из одного пара-замещенного алкилфенола. Предпочтительно используют нонилфенол.

Среднее число фенольных колец на молекулу нонилфенол-альдегидной смолы преимущественно лежит в интервале от 6 до 25, предпочтительно от 8 до 17 и более предпочтительно от 9 до 16.

Число фенольных колец может быть определено с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР (NMR)) или гелепроникающей хроматографии

(ГПХ (GPC)).

Предпочтительно модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы получают путем введения одного и того же альдегида или кетона на обеих стадиях ее получения.

Модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены, по меньшей мере, из одного альдегида и/или кетона, выбираемых из формальдегида, ацетальдегида, пропиональдегида, бутиральдегида, 2-этилгексаналя, бензальдегида и/или ацетона. Предпочтительно модифицированную алкилфенол-альдегидную смолу получают, по меньшей мере, из одного альдегида, предпочтительно, по меньшей мере, из формальдегида (или метанала).

Предпочтительно модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы получают из пара-нонилфенола, формальдегида и, по меньшей мере, одного углеводородного соединения, содержащего, по меньшей мере, одну алкилполиаминную группу.

Указанное углеводородное соединение может представлять собой алкилполиамин, имеющий, по меньшей мере, две первичные и/или вторичные аминогруппы. В частности, алкилполиамин преимущественно выбирают из первичных или вторичных полиаминов, замещенных, соответственно, одной или двумя алкильными группами, содержащими предпочтительно от 12 до 24 атомов углерода, более предпочтительно от 12 до 22 атомов углерода.

Предпочтительно модифицированную алкилфенол-альдегидную смолу получают, по меньшей мере, из одного алкилполиамин, имеющего, по меньшей мере, две первичные аминогруппы, предпочтительно три первичные аминогруппы.

В частности, модифицированная алкилфенол-альдегидная смола преимущественно может быть получена, по меньшей мере, из одного алкилполиамин, в котором все аминогруппы являются первичными аминами.

Предпочтительно модифицированную алкилфенол-альдегидную смолу получают, по меньшей мере, из одного алкилполиамин, содержащего, по меньшей мере, одну жирную цепочку, имеющую от 12 до 24 атомов углерода, предпочтительно от 12 до 22 атомов углерода.

Особенно предпочтительным алкилполиамином является талловый дипропилентриамин.

Промышленные алкилполиамины обычно не являются чистыми соединениями, а представляют собой смеси. Подходящие промышленные алкилполиамины включают жирноцепочечные алкил-полиамины, продаваемые под названиями Trinoram[®], Duomeen[®], Dinoram[®], Triameen[®], Armeen[®], Polyram[®], Lilamin[®] и Cemulcat[®].

Одним предпочтительным примером является Trinoram[®]S, который представляет собой талловый дипропилентриамин, также известный как N-(таллоуалкил)дипропилентриамин (CAS № 61791-57-9).

Конечно, можно объединять оба варианта осуществления и использовать комбинацию соединений (i)a) и (i)b), описанных выше.

Таким образом, в соответствии с одним предпочтительным вариантом

осуществления композиция присадок содержит одно или несколько соединений (i)a), содержащих одно или два фенольных кольца, замещенных одной или несколькими алкильными группами, выбираемыми из метильной и трет-бутильной групп, и одну или несколько модифицированных алкилфенол-альдегидных смол (i)b).

Присадки, улучшающие цетановое число

Изобретение предлагает в качестве присадок (ii) одну или несколько присадок, улучшающих цетановое число, также известных как процетановые присадки или присадки, повышающие октановое число.

Присадку или присадки (ii) выбирают из алкилнитратов и арил- или алкилпероксидов.

Среди арилпероксидов особо следует упомянуть бензоил-пероксид. Одним из примеров алкилпероксида является трет-бутил-пероксид.

Присадку или присадки (ii) предпочтительно выбирают из алкилнитратов и более предпочтительно нитратов формулы $R-NO_3$, где R означает алкильный радикал, содержащий от 2 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода.

Особенно предпочтительной присадкой (ii) является этил-гексилнитрат.

Композиция присадок

Композиция присадок, используемая в соответствии с настоящим изобретением, характеризуется тем, что массовое отношение количества присадки(ок) (i) к количеству присадки(ок) (ii) находится в интервале от 1:3 до 3:1.

Предпочтительно массовое отношение количества присадки(ок) (i) к количеству присадки(ок) (ii) находится в интервале от 1:2,5 до 2,5:1, предпочтительно от 1:2 до 2:1 и более предпочтительно от 1:1 до 1,5:1.

Противонагарные присадки

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления композиция присадок, используемая в изобретении, дополнительно содержит одну или несколько моющих присадок (iii), также называемых противонагарными присадками, отличных от соединений (i), имеющих в своей структуре, по меньшей мере, одну алкилфенольную группу, и присадок (ii), улучшающих цетановое число, описанных выше, и которые могут быть выбраны из обычно применяемых моющих присадок для дизельного топлива. Последние представляют собой соединения, хорошо известные специалистам в данной области техники.

Противонагарные присадки, в частности, могут быть выбраны (но без ограничения) из группы, состоящей из аминов, сукцинамидов, алкенилсукцинимидов, полиалкиламинов, полиалкил-полиаминов, полиэфираминов, четвертичных аммонийных солей и производных триазола, и более предпочтительно из четвертичных аммонийных солей и полиизобутилен(моно- или поли)аминов (или PIB-амины), даже более предпочтительно из числа полиизобутилен-сукцинимидов (замещенных или незамещенных триазольной группой), или четвертичных аммонийных солей, и даже более предпочтительно полиизобутиленсукцинимидов, функционализированных четвертичной

аммонийной группой, амидов жирных кислот, функционализированных четвертичной аммонийной группой, и их димеров, таких как ди-(четвертичные алкиламинопропиламмониевые) соединения, описанные, например, в публикации европейского патента № 18306589.5, жирноцепочечные алкиламидоалкилбетаины и производные триазола. Полиизобутиленсукцинимиды, функционализированные четвертичной аммонийной группой, и полиизобутиленсукцинимиды, функционализированные триазольной группой, особенно предпочтительны.

Примеры противонагарных присадок приведены в следующих документах: EP0938535, US2012/010112, WO2012/004300, US4171959 и WO2006/135881.

Также можно использовать блок-сополимеры, образованные, по меньшей мере, одним полярным звеном и одним неполярным звеном, такие как, например, описанные в патентной заявке Франции 1761700 (от имени заявителя).

В соответствии с одним вариантом осуществления композиция присадок содержит, по меньшей мере, одну противонагарную присадку, состоящую из четвертичной аммонийной соли, полученной по реакции с агентом кватернизации азотсодержащего соединения, содержащего третичную аминную функцию, причем это азотсодержащее соединение является продуктом реакции ацилирующего агента, замещенного углеводородной группой, и соединения, содержащего, по меньшей мере, одну третичную аминогруппу и, по меньшей мере, одну группу, выбираемую из первичных аминов, вторичных аминов и спиртов. Предпочтительно, указанное азотсодержащее соединение является продуктом реакции производного янтарной кислоты, замещенного углеводородной группой, предпочтительно полиизобутенилянтарного ангидрида, и спирта или первичного или вторичного амина, также содержащих третичную аминогруппу. Такие противонагарные присадки, а также содержащие их предпочтительные комбинации противонагарных присадок, описаны, например, в патентной заявке WO 2015/124584 (от имени заявителя).

Когда композиция присадок содержит одну или несколько противонагарных присадок, предпочтительно отношение общего массового содержания соединений (i), имеющих в своей структуре, по меньшей мере, одну алкилфенольную группу, с одной стороны, к общему массовому содержанию противонагарных присадок (iii), с другой стороны, находится в интервале от 1:60 до 1:2, предпочтительно от 1:20 до 1:3.

Предпочтительно общее содержание противонагарных присадок (iii) в топливе находится в интервале от 5 до 5000 массовых частей на миллион (масс.ч/млн), предпочтительно от 10 до 1000 масс.ч/млн и даже более предпочтительно от 20 до 500 масс.ч/млн относительно общей массы топлива.

Другие присадки

Композиция присадок также может содержать другие присадки помимо соединения(й) (i), имеющего(их), по меньшей мере, одну алкилфенольную группу в своей структуре, присадок (ii), улучшающих цетановое число, описанных выше, и противонагарных присадок (iii), описанных выше.

Эти другие присадки могут быть выбраны, например, но без ограничения, из противокоррозионных присадок, диспергирующих присадок, деэмульгирующих присадок, противопенных агентов, биоцидов, реодорантов, модификаторов трения, смазочных присадок, средств поддержания горения (катализаторы сжигания и промоторы снижения нагара), присадок для повышения стабильности при низких температурах и, в частности, средств, улучшающих температуру помутнения, температуру застывания, температуру закупоривания «холодных фильтров» (CFPP, «Colder Filter Plugging Point»), противоосаждающих средств, противоизносных присадок, индикаторов, растворителей/масел-носителей и модификаторов проводимости.

Примеры этих присадок включают:

а) противопенные присадки, особенно (но без ограничения) выбираемые из полисилоксанов, оксиалкилированных полисилоксанов, и амидов жирных кислот, полученных из растительных или животных масел. Примеры таких добавок приведены в документах EP861882, EP663000, EP736590;

б) присадки для улучшения текучести при низких температурах (CFI), выбираемые из сополимеров этилена и ненасыщенного сложного эфира, таких как сополимеры этилен/винилацетат (EVA), этилен/винилпропионат (EVP), этилен/винилэтанойат (EVA) и этилен/винилпропионат (EVP); сополимеры этилен/винилэтанойат (EVE), этилен/метилметакрилат (EMMA) и этилен/алкилфумарат, описанные, например, в документах US3048479, US3627838, US3790359, US3961961 и EP261957;

с) смазочные присадки или противоизносные присадки, особенно (но без ограничения) выбираемые из группы, состоящей из жирных кислот и их сложноэфирных или амидных производных, например, моноолеата глицерина, и производных моно- и полициклических карбоновых кислот. Примеры таких добавок приведены в документах EP680506, EP860494, WO98/04656, EP915944, FR2772783, FR2772784;

д) средства, улучшающие температуру помутнения, особенно (но без ограничения) выбираемые из группы, состоящей из терполимеров (длинноцепочечный олефин)/(метакриловый эфир)/малеимид и полимеров сложных эфиров фумаровой/малеиновой кислоты. Примеры таких добавок приведены в документах FR2528051, FR2528423, EP112195, EP172758, EP271385, EP291367;

е) полифункциональные присадки для улучшения технологичности в холодных условиях, выбираемые из группы, состоящей из полимеров на основе олефина и алкенилнитрата, описанных в документе EP573490;

ф) противокоррозионные присадки, такие как, например, димеры сложных эфиров жирных кислот и аминотриазолы.

Такие присадки могут присутствовать в количествах, лежащих в интервале от 5 до 1000 ч/млн (каждая), предпочтительно от 50 до 500 масс.ч/млн в пересчете на общую массу топлива.

Композиция присадок может с выгодой содержать органический растворитель, который можно выбрать, например, из ароматических углеводородных растворителей,

таких как растворитель, продаваемый под названием «SOLVESSO», спирты, простые эфиры и другие кислородсодержащие соединения, и парафиновых растворителей, таких как гексан, пентан или изопарафины, включая гидрированные растительные масла, известные как HVO, по отдельности или в смеси.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом композиция присадок содержит, по меньшей мере, один растворитель, выбираемый из спиртов. Особенно предпочтительно композиция присадок содержит, по меньшей мере, один C₁-C₈-одноатомный спирт, предпочтительно, выбираемый из этанола и 2-этилгексанола.

Жидкое топливо

Использование композиции присадок по изобретению применимо к топливу в жидкой форме при обычной температуре (20°C) и при атмосферном давлении (1,013×10⁵ Па). Это топливо предназначено для питания дизельного двигателя.

Такое топливо, как правило, содержит, по меньшей мере, одну фракцию жидких углеводородов из одного или нескольких источников, выбираемых из группы, состоящей из минеральных источников, растительных источников и синтетических источников.

Топливо преимущественно выбирают из углеводородного топлива и неуглеводородного по существу топлива и их смесей.

Под углеводородным топливом подразумевается топливо, состоящее из одного или нескольких соединений, содержащих только углерод и водород.

Под неуглеводородным по существу топливом подразумевается топливо, состоящее из одного или нескольких соединений, не состоящих по существу из углерода и водорода, то есть, которые также содержат другие атомы, в частности, атомы кислорода.

Углеводородное топливо включает средние дистилляты с температурой кипения в интервале от 100 до 500°C. Эти дистилляты, например, могут быть выбраны из дистиллятов, полученных прямой перегонкой сырых углеводородов, вакуумных дистиллятов, гидроочищенных дистиллятов, дистиллятов каталитического крекинга и/или гидрокрекинга вакуумных дистиллятов, дистиллятов, полученных в результате процессов конверсии, таких как ARDS (десульфуризация продуктов отгонки) и/или висбрекинг, дистиллятов, полученных в результате повторного использования фракций Фишера Тропша, биодизельного топлива, такого как дистилляты, образующиеся в результате преобразования биомассы растений и/или животных в жидкость, и гидроочищенные растительные масла, известные специалистам в данной области как HVO или HDRD (возобновляемое дизельное топливо, получаемое гидрогенизацией). Углеводородным топливом обычно являются газойли (также называются дизельным топливом).

Газойли включают, в частности, все коммерчески доступные топливные композиции для дизельных двигателей. Характерным примером являются газойли, соответствующие стандарту NF EN 590.

Неуглеводородное по существу топливо включает, например, растительные и/или животные масла и/или сложные эфиры масел.

Смеси углеводородного топлива и неуглеводородного по существу топлива обычно

представляют собой газойли типа Вх.

Газойль типа Вх для дизельного двигателя означает газойль, который содержит х% (об./об.) сложных эфиров растительных или животных масел (включая отработанные кулинарные масла), преобразованных с помощью химического процесса, называемого переэтерификацией, и получаемых при взаимодействии этого масла со спиртом для получения сложных эфиров жирных кислот (FAE). Соответственно метанол и этанол используют для получения метиловых эфиров жирных кислот (FAME) и этиловых эфиров жирных кислот (FAEE). За буквой «В» следует число х больше нуля и меньше чем или равное 100, которое указывает процентное содержание FAE, находящегося в газойле. Таким образом, В99 содержит 99% FAE и 1% средних дистиллятов ископаемого происхождения (минеральный источник), в то время как В20 содержит 20% FAE и 80% средних дистиллятов ископаемого происхождения и т.д. Следовательно, показано различие между газойлями типа В0, которые не содержат кислородсодержащих соединений, и газойлями типа Вх, которые содержат х% (об./об.) растительного масла или сложных эфиров жирных кислот, обычно метиловых эфиров (VOME или FAME), где х означает число в интервале от 0 до 100. Когда в двигателях используют только FAE, топливо обозначают как В100.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом топливо выбирают из газойлей, биодизелей, газойлей типа Вх, содержащих х% (об./об.) сложных эфиров растительных или животных масел, где х означает число больше чем ноль и меньше чем или равное 100, гидрированных растительных масел (HVO) и их смесей.

В соответствии с одним особенно предпочтительным вариантом осуществления топливо выбирают из газойлей типа Вх, содержащих х% (об./об.) сложных эфиров растительных или животных масел, где х означает число больше чем ноль и меньше чем или равное 100. Сложные эфиры растительных масел особенно предпочтительно выбирают из метиловых эфиров жирных кислот (FAME) и этиловых эфиров жирных кислот (FAEE).

Содержание серы в топливе предпочтительно меньше чем или равно 1000 ч/млн, предпочтительно меньше чем или равно 500 ч/млн, более предпочтительно меньше чем или равно 50 ч/млн, или даже составляет меньше 10 ч/млн, и преимущественно сера отсутствует.

Применение

Композицию присадок по изобретению используют для снижения выбросов оксидов азота, а также монооксида углерода и/или несгоревших углеводородов при сгорании жидкого топлива в двигателе внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия. Предпочтительно применение композиции также сокращает выбросы твердых частиц.

Под этим подразумевают, что введение композиции присадок по изобретению в жидкое топливо обеспечивает эффект снижения выбросов оксидов азота, а также монооксида углерода и/или несгоревших углеводородов, выделяемых двигателями с

воспламенением от сжатия, снабжаемыми указанным топливом, по сравнению с тем же топливом, которое не содержит композицию по изобретению. Предпочтительно эффект снижения достигается для всех трех типов выбросов, а именно оксидов азота, монооксида углерода и несгоревших углеводородов. Предпочтительно, чтобы эффект сокращения также был в отношении выбросов твердых частиц.

В соответствии с первым предпочтительным вариантом осуществления двигатель с воспламенением от сжатия или дизельный двигатель представляет собой гибридный дизельный двигатель или дизельный двигатель с непосредственным впрыском, предпочтительно дизельный двигатель с непосредственным впрыском и, в частности, дизельный двигатель с системой непосредственного впрыска Common Rail (CRDI).

В соответствии со вторым предпочтительным вариантом осуществления дизельный двигатель с воспламенением от сжатия является судовым двигателем.

Уровни выбросов оксидов азота, монооксида углерода, несгоревших углеводородов и твердых частиц измеряют в соответствии с методами, установленными в европейских правилах ECE-R83.05.

Эти правила определяют согласованную процедуру испытаний для официального одобрения типа транспортных средств в Европе и измерения разных типов выбросов. Эти правила определяют со ссылкой на стандартизированное испытание, известное как WLTP (World harmonised Light duty Test Procedure, «Всемирный цикл согласованных испытаний транспортных средств в облегченных условиях»), которое является согласованной на глобальном уровне процедурой испытаний. Этот тест включает измерение выбросов стандартизированного транспортного средства (Евро-6) в течение определенного цикла испытаний, известного как WLTC (World harmonised Light duty Test Cycle, «Всемирный цикл согласованных испытаний транспортных средств малой грузоподъемности»), с использованием высокоточных анализаторов выбросов.

Композицию присадок преимущественно используют в таком количестве, что:

- общее массовое количество присадок (i) находится в интервале от 10 до 2000 масс.ч/млн, предпочтительно от 20 до 1000 масс.ч/млн, более предпочтительно от 50 до 500 масс.ч/млн и еще более предпочтительно от 200 до 400 масс.ч/млн относительно общей массы топлива;

- общее массовое количество присадок (ii) находится в интервале от 10 до 1500 масс.ч/млн, предпочтительно от 20 до 1000 масс.ч/млн, более предпочтительно от 50 до 500 масс.ч/млн и еще лучше от 150 до 400 масс.ч/млн относительно общей массы топлива.

Применение в соответствии с изобретением совместимо с существующими устройствами доочистки выхлопных газов и позволяет дополнительно снизить уровни загрязняющих веществ, выделяемых транспортными средствами, оснащенными такими устройствами, и/или продлить срок службы этого оборудования и/или сократить операции по техническому обслуживанию этого оборудования.

Таким образом, согласно особенно предпочтительному варианту осуществления двигатель с воспламенением от сжатия оснащают одним или несколькими устройствами

последующей обработки отработавших газов, предпочтительно выбираемыми из числа устройств селективного каталитического восстановления, известных как SCR, устройств рециркуляции отработавших газов, известных как EGR, устройств типа сажевого фильтра, обычно известных как DPF, и устройств, известных как SCRoF (SCR на фильтре), SCRF или SDPF, которые сочетают в одном устройстве функции селективного каталитического восстановления и фильтрации частиц.

Процесс или способ

Процесс или способ сокращения выбросов оксидов азота и, по меньшей мере, одного типа загрязняющих веществ, выбираемых из монооксида углерода и несгоревших углеводородов при сгорании жидкого топлива в двигателе внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, заключается в добавлении композиции присадок, описанной выше, к указанной топливной композиции.

Предпочтительно способ является способом сокращения выбросов оксидов азота, монооксида углерода и несгоревших углеводородов. В соответствии с особенно предпочтительным вариантом способ также сокращает выбросы твердых частиц.

Присадки, составляющие композицию присадок, могут быть введены в жидкое топливо на нефтеперерабатывающем заводе и/или введены после нефтеперерабатывающего завода либо отдельно, либо в виде смеси, в данном случае возможно в виде дисперсии в органическом растворителе, например, в виде пакета присадок.

Сжигание топлива с такой присадкой в двигателе внутреннего сгорания приводит к снижению выбросов оксидов азота, монооксида углерода и твердых частиц, измеряемых в соответствии с методами, описанными ранее в контексте применения. Таким образом достигается одновременное снижение разных типов загрязняющих веществ.

Приведенное выше описание композиции присадок, топлива и ее применения в топливе, питающем двигатель с воспламенением от сжатия, полностью применимо к способу по изобретению.

Следующие примеры приведены в качестве иллюстрации изобретения, и их не следует рассматривать в качестве ограничивающих область применения.

Примеры

Описанные ниже испытания проведены с использованием австрийского газойля типа В7, соответствующего спецификациям стандарта EN 590.

Это первичное топливо обозначено как G0.

Первую топливную композицию G1 готовят путем добавления к топливу G0 пакета присадок A1, содержащего следующие соединения:

- процетановая добавка: этилгексилнитрат при содержании 300 масс.ч/млн в топливе G1;

- противонагарная присадка: полиизобутиленисукцинимид, функционализированный четвертичной аммонийной группой, при содержании 42 масс.ч/млн в топливе G1;

- противонагарная присадка: полиизобутиленсункцинимид, функционализированный триазольной группой, при содержании 30 масс.ч/млн в топливе G1.

Вторую топливную композицию G2 готовят путем добавления к топливной композиции G1 смеси соединений алкилфенольного типа (содержащей 15% масс. 2,6-дигрет-бутил-4-метилфенола и 85% масс. продукта конденсации 2,4-диметил-6-трет-бутилфенола и 2,5-диметил-4-трет-бутилфенола) при содержании 350 масс.ч/млн в топливе G2.

Три одинаковых испытания проводят в соответствии со стандартизированным протоколом испытаний WLTP с использованием Opel Crossland X, оборудованного дизельным двигателем с рабочим объемом 1560 см³ и мощностью 88 кВт. Автомобиль соответствует стандарту Euro 6b.

Ездовой цикл, связанный с протоколом WLTP, состоит в прохождении автомобилем на динамометрическом стенде заданного расстояния в 23 километра в течение 1800 секунд (30 минут) с первоначальным холодным запуском. Ездовой режим предусматривает чередование разных скоростей движения в течение четырех основных фаз, разделенных остановками (нулевая скорость).

Три теста отличаются только типом топлива, подаваемого в двигатель (G0, G1 и G2 соответственно).

Для каждого испытания проводят пять тестов (каждое топливо оценивают 5 раз, чтобы гарантировать надежность и статистическую достоверность результатов).

Уровни загрязняющих веществ, выпущенных во время каждого испытания, измеряют в соответствии с методами, определенными в Европейских правилах ECE-R83.05.

Полученные результаты (среднее по пяти циклам) представлены ниже в таблице I.

Таблица I

Загрязняющие вещества	G0	G1	G2
NO _x (мг/кг)	82,1	94,1	68
CO (мг/кг)	94,7	58	50
Несгоревшие углеводороды+NO _x (мг/кг)	84,4	97	70,9
Расчет общего объема выбросов газов (NO _x +CO+несгоревшие углеводороды, в мг/кг)	179,1	155	120,9
Твердые частицы (числовое значение, в мг/кг)	0,006	0,014	0,0007

Приведенные выше результаты показывают, что добавление пакета присадок A1 к исходному газойлю G0 приводит к существенному увеличению выбросов оксида азота (NO_x) и твердых частиц. Дизельная композиция G2, дополнительно содержащая алкилфенольные присадки по изобретению, позволяет весьма значительно сократить выбросы NO_x, на 28% относительно сравнительного газойля G1 и на 17% относительно исходного эталонного газойля G0. Что касается материала в форме частиц, то композиция G2 позволяет сократить выбросы на 95% относительно сравнительного газойля G1 и на 88% относительно исходного эталонного газойля G0.

Кроме того, общий уровень газообразных выбросов очень сильно сокращается при использовании топлива G2 по отношению к сравнительным видам топлива G1 и G0.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение для сокращения выбросов оксидов азота и, по меньшей мере, одного типа загрязняющего вещества, выбираемого из монооксида углерода и несгоревших углеводородов, при сжигании жидкого топлива в двигателе внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, композиции присадок, содержащей:

(i) одну или несколько присадок, выбираемых из соединений, имеющих, по меньшей мере, одну алкилфенольную группу в своей структуре; и

(ii) одну или несколько присадок, улучшающих цетановое число, выбираемых из алкилнитратов, арилпероксидов и алкил-пероксидов;

где массовое отношение количества присадки(ок) (i) к количеству присадки(ок) (ii) лежит в интервале от 1:3 до 3:1.

2. Применение по предыдущему пункту, отличающееся тем, что присадку(и) (i) выбирают из соединений (i)a), содержащих одно или два фенольных кольца, замещенных одной или несколькими алкильными группами, выбираемыми из метильной и трет-бутильной групп, и предпочтительно из метил-трет-бутилфенолов, диметил-трет-бутилфенолов, этил-трет-бутилфенолов, трет-бутилфенолов, ди-трет-бутилфенолов, три-трет-бутилфенолов, ди-трет-бутил-ди-метилфенолов и их смесей.

3. Применение по предыдущему пункту, отличающееся тем, что соединение(я) (i)a) выбирают из ди-трет-бутилфенолов, метил-трет-бутилфенолов и ди-метил-трет-бутилфенолов, их смесей и их продуктов попарной конденсации, таких как, например, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ВНТ), 2,4-диметил-6-трет-бутилфенол, 2,5-диметил-4-трет-бутилфенол, 2,6- и 2,4-ди-трет-бутилфенол, 2,4,6-три-трет-бутилфенол, их смеси и их продукты попарной конденсации.

4. Применение по п. 1, отличающееся тем, что присадку или присадки (i) выбирают из модифицированных алкилфенол-альдегидных смол (i)b), получаемых по реакции Манниха алкилфенол-формальдегидной конденсационной смолы:

- по меньшей мере, с одним альдегидом и/или кетоном, имеющим от 1 до 8 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода; и

- по меньшей мере, с одним углеводородным соединением, имеющим, по меньшей мере, одну алкилполиаминную группу, имеющую от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 30 атомов углерода,

причем указанная алкилфенол-альдегидная конденсационная смола сама может быть получена конденсацией:

- по меньшей мере, одного алкилфенола, замещенного, по меньшей мере, одной линейной или разветвленной алкильной группой, имеющей от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно моноалкилфенола,

- по меньшей мере, с одним альдегидом и/или кетоном, имеющим от 1 до 8 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

5. Применение по предыдущему пункту, отличающееся тем, что модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены из п-

нонилфенола, формальдегида и, по меньшей мере, одного углеводородного соединения, содержащего, по меньшей мере, одну алкилполиаминную группу.

6. Применение по любому из пп. 4 и 5, отличающееся тем, что модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены, по меньшей мере, из одного алкилполиаминна, имеющего, по меньшей мере, две первичные аминогруппы, и, по меньшей мере, одну жирную цепочку, имеющую от 12 до 24 атомов углерода, предпочтительно от 12 до 22 атомов углерода.

7. Применение по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что композиция присадок содержит одно или несколько соединений (i)a), содержащих одно или два фенольных кольца, замещенных одной или несколькими алкильными группами, выбираемыми из метильной и трет-бутильной групп, и одну или несколько модифицированных алкилфенол-альдегидных смол (i)b).

8. Применение по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что присадку или присадки (ii) выбирают из алкилнитратов формулы $R-NO_3$, где R представляет собой алкильный радикал, содержащий от 2 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода, и еще лучше добавкой (ii) является этилгексилнитрат.

9. Применение по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что массовое отношение количества присадки(ок) (i) к количеству присадки(ок) (ii) лежит в интервале от 1:2,5 до 2,5:1, предпочтительно от 1:2 до 2:1 и более предпочтительно от 1:1 до 1,5:1.

10. Применение по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что композиция присадок дополнительно содержит одну или несколько противонагарных присадок (iii), выбираемых из группы, состоящей из аминов, сукцинимидов, алкенилсукцинимидов, полиалкиламинов, полиалкилполиамины, полиэфираминов, четвертичных аммонийных солей и производных триазола; более предпочтительно из полиизобутиленсукцинимидов, функционализированных четвертичной аммонийной группой, амидов жирных кислот, функционализированных четвертичной аммонийной группой, и их димеров, таких как ди-(четвертичные алкиламидо-пропиламмонийные) соединения, жирноцепочечные алкиламидоалкил-бетаины и производные триазола; и даже более предпочтительно из полиизобутиленсукцинимидов, функционализированных четвертичной аммонийной группой, и полиизобутиленсукцинимидов, функционализированных триазольной группой.

11. Применение по предыдущему пункту, отличающееся тем, что отношение общего массового содержания соединений (i), имеющих, по меньшей мере, одну алкилфенольную группу в своей структуре, с одной стороны, к общему массовому содержанию противонагарных присадок (iii), с другой стороны, находится в интервале от 1:60 до 1:2, предпочтительно от 1:20 до 1:3.

12. Применение по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что топливо выбирают из газойлей, биодизелей, газойлей типа Vх, содержащих х% (об./об.)

сложных эфиров растительных или животных масел, где x означает число больше нуля и меньше чем или равное 100, гидрированных растительных масел (HVO) и их смесей; и предпочтительно из газойлей типа Вх, содержащих $x\%$ (об./об.) сложных эфиров растительных или животных масел, где x означает число больше нуля и меньше чем или равное 100, сложных эфиров растительных масел, предпочтительно выбираемых из метиловых эфиров жирных кислот и этиловых эфиров жирных кислот.

13. Применение по любому из предыдущих пунктов для снижения одновременно выбросов оксидов азота, монооксида углерода и несгоревших углеводородов.

14. Применение по любому из предыдущих пунктов для снижения дополнительно выбросов твердых частиц.

15. Применение по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что двигатель с воспламенением от сжатия представляет собой гибридный дизельный двигатель или дизельный двигатель с непосредственным впрыском, предпочтительно дизельный двигатель с непосредственным впрыском и более предпочтительно дизельный двигатель с системой впрыска «common-rail».

16. Применение по любому из пп. 1-14, отличающееся тем, что дизельный двигатель с воспламенением от сжатия является судовым двигателем.

17. Способ сокращения выбросов оксидов азота и, по меньшей мере, одного типа загрязняющего вещества, выбираемого из монооксида углерода и несгоревших углеводородов, при сгорании жидкого топлива в двигателе внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, включающий добавление композиции присадок по любому из пп. 1-12, к указанному топливу.