

(19)



(10)

LT 4606 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **4606**

(51) Int. Cl.⁶: **C10L 1/00**

(21) Paraiškos numeris: **99-013**

(22) Paraiškos padavimo data: **1999 02 11**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1999 10 25**

(45) Patento paskelbimo data: **2000 01 25**

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/EP97/03880**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1997 07 15**

(85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1999 02 11**

(31, 32, 33) Prioritetas: **96305214.7, 1996 07 16, EP**

(72) Išradėjas:

Paul Thomas McCombes, GB

(73) Patento savininkas:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ BV,
Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, NL**

(74) Patentinis patikėtinis:

Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Skystų angliavandenilių degalų kompozicija

(57) Referatas:

Išradimas skirtas skystų angliavandenilių degalų kompozicijoms ir skystų angliavandenilių degalų modifikavimo būdams.

Šiame išradime pateikta skystų angliavandenilių degalų kompozicija, kurios didesniąją dalį sudaro skysti angliavandenilių degalai, o taip pat aptinkamas kiekis mažiausiai vieno C7-20 angliavandenilio, pridėto į degalus kaip identifikuojamas ženklintuvas, turinčio mažiausiai vieną nearomatinį karbociklinį žiedą, susidedantį mažiausiai iš 7 anglies atomų.

Išradimas skirtas skystų angliavandenilių degalų kompozicijoms ir skystų angliavandenilių degalų modifikavimo būdams.

Kartais yra reikalinga nustatyti įvairių angliavandenilių degalų, tokių, kaip benzinas, žibalas, reaktyviniai degalai, dyzeliniai degalai, krosnių kuras ir sunkiosios alyvos, rūšį ir kilmę. Tokio poreikio pavyzdžiai yra išlietų skysčių kilmės nustatymas ir klastočių ar apgavysčių aptikimas.

JAV patente Nr. US 5234475 atskleista, kad ankstesni mėginimai naudoti fluorescentinius dažus turėjo tą trūkumą, kad benzinas ir kiti degalai stipriai švyti ir be pridėtų dažų. Be to, išsiliejus degalams, dažai adsorbuojami dirvožemio paviršiuje ir, tuo būdu, pašalinami iš išpiltų degalų.

Siekiant įveikti šias problemas, JAV patente Nr. US 5234475 pasiūlyta įjungti į angliavandenilių degalus vieną ar kelis fullereno darinius. Tokios medžiagos yra aprašytos dažniausiai kaip sferinės klasterizuotos anglies struktūros, kuriose anglies kiekis svyruoja nuo 50 iki 90 anglies atomų, ypač išskirtos tos, kurių struktūros yra C_{60} , C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{88} , C_{90} , C_{92} ir C_{94} (2 skiltis., 25-30 eil.). Identifikavimas gali būti atliktas masių spektroskopijos, ultravioletinės regimosios spektroskopijos ar aukšto slėgio skysčių chromatografijos būdais (2 skiltis, 50-60 eil.).

JAV patente Nr. US 5474937 aprašytas transportuojamos cheminės važtos, tokios, kaip nafta, šaltinio identifikavimo būdas. Jame naudojamas cheminis elementas ar organinis cheminis junginys su vienu ar keliais atomais, kurie yra neradioaktyvūs izotopai, paprastai nerandami gamtoje. Bandiniai kaip žymėtoji medžiaga identifikuojami, palyginant su autentišku žymėtosios medžiagos bandiniu. Tinkamiausi cheminiai junginiai yra deuterizuoti cheminiai junginiai arba sulydyti izotopiškai anglimi-13, fluorinu-19, azotu-15, deguonimi-17 ir deguonimi-18. Dujų chromatografija ir masių spektroskopija yra paminėtos kaip tinkami analizės būdai. Pavyzdžiai susiję su nafta. 1 pavyzdyje panaudotas deuterizuotas oktanas. 2 pavyzdyje – deuterizuotas acetonas. 3 pavyzdyje nepanaudotas joks specifinis izotopas, bet panaudotas tetrafluoretileno, chloroformo ir trichloretileno mišinys, paruoštas santykiu 1:3:7.

Kiekvienas iš šių išvardintų būdų turi tą trūkumą, kad arba jame naudojamas neįprastas ir nelengvai gaunamas priedas ar priedai, arba naudojamas vienas ar keli priedai, kurie chemiškai skiriasi nuo bet ko ir kurie, būdami identifikuojamame skystyje, gali nepalankiai sąveikauti su vienu ar keliais aktyviais priedais, įjungtais į identifikuojamą skystį, jei pastarasis yra angliavandenilių degalai.

Šiame išradime pateikta skystų angliavandenilių degalų kompozicija, kurios didesniąją dalį sudaro skysti angliavandenilių degalai, o tai pat aptinkamas kiekis mažiausiai vieno C_{7-20} angliavandenilio, pridėto į degalus kaip identifikuojamas ženklintuvas, turinčio mažiausiai vieną nearomatinį karbociklinį žiedą, susidedantį mažiausiai iš 7 anglies atomų.

Skysti angliavandenilių degalai yra benzinas, žibalas, reaktyviniai degalai, krosnių kuras ir sunkiosios alyvos. Tokius degalus gali didžiąja dalimi sudaryti angliavandeniliai arba jie gali turėti kupažo komponentų, tokių kaip alkoholiai ar eteriai. Į degalų sudėtį gali įeiti vienas ar keli priedai, tokie kaip takumo priedai, antistatikai, antioksidantai, agentai, neleidžiantys nusistoti vašku, korozijos inhibitoriai, bepeleniai plovikliai, antidetonatoriai, degimo priedai, degazatoriai, reodorantai, vamzdynų hidraulinio pasipriešinimo slopintuvai, aliejingumo agentai, heksadekano priedai, kibirkšties katalizatoriai, vožtuvo lizdo apsaugos cheminiai junginiai, sintetinių ar mineralinių alyvų nešiklių skysčiai ir priešpučiai.

Skysti benzino virimo diapazono angliavandenilių degalai paprastai yra angliavandenilių mišiniai, verdantys 25°C - 232°C temperatūroje, susidedantys iš sočiųjų angliavandenilių, alkeno angliavandenilių ir arenų mišinių. Tinkamiausios yra benzino rūšys, kuriose sočiųjų angliavandenilių kiekis svyruoja nuo 40 iki 80 tūrio %, alkeno angliavandenilių kiekis – nuo 0 iki 30 tūrio % ir arenų kiekis – nuo 10 iki 60 tūrio %. Baziniai degalai gaunami iš tiesioginės gamybos benzino, polimerinio benzino, gamtinio benzino, dimeruotų ar trimeruotų alkenų, sintetiškai pagamintų arenų mišinių, iš termiškai ar katalitiškai reformuotų angliavandenilių arba iš katalitinio ar terminio žalios naftos krekingo, ir jų mišinių. Angliavandenilių kompozicija ir bazinių degalų oktaninis lygis nėra kritiniai. Oktaninis lygis $(R+M)/2$ paprastai bus virš 85 (kur R yra tyrinėjamas oktaninis skaičius, o M – variklio oktaninis skaičius).

Skystų angliavandenilių degalų, kurie yra vidutinės distiliacinės alyvos, virimo temperatūra paprastai svyruoja nuo 100°C iki 500°C , pavyzdžiui, nuo 150°C iki 400°C . Gautos iš naftos distiliacinės alyvos gali savo sudėtyje turėti atmosferinio ar vakuuminio distiliato arba krekingo gazolio, arba bet kokios proporcijos tiesioginės gamybos ir termiškai ir/arba katalitiškai suskaidytų distiliatų mišinio. Distiliacinės alyvas sudaro žibalas, reaktyviniai degalai, dyzeliniai degalai, krosnių kuras ir sunkiosios alyvos. Dažniausiai dyzelinių degalų pradinė distiliavimo temperatūra yra apie 160°C , o galutinė – apie 290 – 360°C , priklausomai nuo degalų laipsnio ir paskirties. Tinkamiausi dyzeliniai degalai yra žemo sieringumo dyzeliniai degalai.

Naftos prigimtis ir degalų komponentų gamybos iš naftos proceso etapai yra tokie, kad skysti angliavandenilių degalai natūraliai neturi jokio cheminio junginio, į kurio molekulinę struktūrą įeina didesnis nei 6 anglies atomų karbociklinis žiedas. ("Karbociklinis žiedas" reiškia elementarų žiedą, todėl dekahidrohaftaleno biciklinis junginys yra cheminio junginio, į kurio molekulinę struktūrą įeina 6 anglies atomų karbociklinis žiedas, pavyzdys).

Toliau šiame išradime pateiktas skystų angliavandenilių degalų modifikavimo būdas, pridėdamas į degalus kaip identifikuojamą ženklintuvą aptinkamą kiekį mažiausiai vieno C_{7-20} angliavandenilio, turinčio mažiausiai vieną nearomatinį karbociklinį žiedą, susidedantį mažiausiai iš 7 anglies atomų.

Karbociklinis žiedas gali turėti vieną ar kelias alkilo ar alkenilo grupes, bet geriausia yra kuomet kiekvienas C_{7-20} angliavandenilis turi nearomatinį karbociklinį žiedą, susidedantį iš 7-12 anglies atomų, kurie gali būti pakeisti 1-3 metilo grupėmis.

Šie C_{7-20} angliavandeniliai yra arba jau žinomi cheminiai junginiai, arba gali būti susintetinti žinomais būdais, pavyzdžiui, aprašytuoju Theilheimer Synthetic Methods of Organic Chemistry, Theilheimer, ISBN 0-318-55594-8, Bowker.

Tokiu būdu, pavyzdžiui, ciklododekatrienas gali būti paruoštas butadieno trimerinimu, ir ciklododekatrienas gali būti hidrintas, išgaunant ciklododekaną, kaip tai aprašė Morikawa, Hydrocarbon Process, 1972, 51(8), 102-104.

Cikloheptanas, 1,3-cikloheptadienas, cikloheptatrienas, ciklooktanas, ciklooktenas, 1,3-ciklooktadienas, 1,5-ciklooktadienas, 1,5-dimetil-1,5-ciklooktadienas, ciklodekanas, ciklododekanas, ciklododecenas ir ciklododekatrienas yra komerciškai randamas ex Aldrich.

Dažniausiai ženklinuvą sudaro nuo 1 iki 4 C_{7-20} angliavandenilių, geriau, kuomet ji sudaro nuo 1 iki 4 nearomatinių angliavandenilių, parinktų iš cikloheptano, 1,3-cikloheptadieno, cikloheptatrieno, ciklooktano, ciklookteno, 1,3-ciklooktadieno, 1,5-ciklooktadieno, 1,5-dimetilciklooktadieno, ciklodekano, ciklododekano, ciklododeceno ir ciklododekatrieno.

Jei angliavandenilių yra daugiau nei vienas, identifikavimas gali būti pagrįstas šių angliavandenilių ar jų santykinų kiekių deriniu, o ne tik elementaraus cheminio junginio koncentracija.

Pavyzdžiui, jei iš pagrindinio septynių skirtingų C_{7-20} angliavandenilių rinkinio buvo parinkti trys kiekvienam atvejui ir jei kiekvienas angliavandenilis yra skirtas įjungimui į vieną iš keturių skirtingų koncentracijos lygių, galimi 2240 skirtingi deriniai (35 būdai, parenkant 3 iš 7, padauginę iš 64 skirtingų koncentracijos derinių).

Kad būtų patogiau ir lengviau aptikti, kiekvieno C_{7-20} angliavandenilio skystuose angliavandenilio degaluose yra nuo 10 iki 1000 milijoninių masės dalių.

Geriausiu atveju skysti angliavandenilių degalai yra benzinas ar dyzeliniai degalai, todėl skystų angliavandenilių degalų kompozicija yra benzino ar dyzelinių degalų kompozicija.

Aukščiau aprašytieji C_{7-20} angliavandeniliai yra chemiškai panašūs į komponentus, natūraliai esančius skystuose angliavandenilių degaluose, bei turi panašius anglies atomų kiekius jų molekulėse kaip ir pastarieji. Vienas ar keli šie C_{7-20} angliavandeniliai neturi didelės reikšmės degalų kompozicijos savybėms. Dėl tos pačios priežasties neįtariantis klastotojas negalėtų aptikti C_{7-20} angliavandenilio(ių) autentiškose degalų kompozicijose.

Nearomatinis(iai) angliavandenilis(iai) gali būti aptikti skystuose angliavandenilių degaluose vienu ar keliais žinomais būdais, pavyzdžiui, kombinuojant dujų chromatografiją su masių spektrometrija (GC-MS) arba su

liepsninės jonizacijos detekcija (GC-FID). GC-FID ypatingai tinka tuo atveju, kuomet nearomatinis(iai) angliavandenilis(iai) yra nesotusis(ieji) angliavandenilis(iai), ypač jei atskirų angliavandenilių koncentracijos siekia 1 milijoninių masės dalių.

Toliau išradimas bus aprašytas detaliau pagal pateiktą pavyzdį.

PAVYZDYS

I bazinį benziną buvo įjungtas ciklododekanas, gaunant 1 mg/ml (apie 1000 milijoninių masės dalių), 100 µg/ml (apie 100 milijoninių masės dalių) ir 10 µg/ml (apie 10 milijoninių masės dalių) koncentracijas.

Dujų chromatografija buvo kombinuota su masių spektroskopija, naudojant "VG TRIO-1" (prekės ženklas) įtaisą ex VG Masslab. Buvo panaudota Hewlett Packard 50 x 0,21 "PONA" (prekės ženklas) (skersinio ryšio metilo silikonas) dujų chromatografijos kolonėlė, nešiklis - helis (1055 g/cm²) (10,3 x 10⁴ Pa), purkštuvo tūris – nuo 0,5 iki 1 µl, purkštuvo temperatūra – 300°C.

Nagrinėjant M/Z 168 (M+) piką, ciklododekano buvimas benzine buvo stebimas visose trijose koncentracijose.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Skystų angliavandenilio degalų kompozicija, kurios didesniąją dalį sudaro skysti angliavandenilių degalai, besiskirianti tuo, kad turi aptinkamą kiekį mažiausiai vieno C_{7-20} angliavandenilio, pridėto į degalus kaip identifikuojamas ženklintuvas, turinčio mažiausiai vieną nearomatinių karbociklinį žiedą, susidedantį mažiausiai iš 7 anglies atomų.
2. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad kiekvienas C_{7-20} angliavandenilis turi nearomatinių karbociklinį žiedą, susidedantį iš 7-12 anglies atomų, kurie gali būti pakeisti 1-3 metilo grupėmis.
3. Kompozicija pagal 2 punktą, besiskirianti tuo, kad ženklintuvas susideda iš 1-4 nearomatinių angliavandenilių, parinktų iš cikloheptano, 1,3-cikloheptadieno, cikloheptatrieno, ciklooktano, ciklookteno, 1,3-ciklooktadieno, 1,5-ciklooktadieno, 1,5-dimetil-1,5-ciklooktadieno, ciklodekano, ciklododekano, ciklododeceno ir ciklododekatrieno.
4. Kompozicija pagal bet kurį vieną 1-3 punktą, besiskirianti tuo, kad kiekvieno nearomatinio angliavandenilio skystuose angliavandenilių degaluose yra nuo 10 iki 1000 milijoninių masės dalių.
5. Kompozicija pagal bet kurį vieną 1-4 punktą, besiskirianti tuo, kad ji yra benzino arba dyzelinių degalų kompozicija.
6. Skystų angliavandenilio degalų modifikavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad pridėda į degalus kaip identifikuojamą ženklintuvą aptinkamą kiekį mažiausiai vieno C_{7-20} angliavandenilio, turinčio mažiausiai vieną nearomatinių karbociklinį žiedą, susidedantį mažiausiai iš 7 anglies atomų.

7. Būdas pagal 6 punktą, besiskiriantis tuo, kad kiekvieną C_{7-20} angliavandenilį sudaro nearomatinis karbociklinis žiedas, sudarytas iš 7-12 anglies atomų, kurie gali būti pakeisti 1-3 metilo grupėmis.
8. Būdas pagal 6, ar 7 punktą, besiskiriantis tuo, kad ženklintuvą sudaro iš 1-4 nearomatinių angliavandenilių, parinktų iš cikloheptano, 1,3-cikloheptadieno, cikloheptatrieno, ciklooktano, ciklookteno, 1,3-ciklooktadieno, 1,5-ciklooktadieno, 1,5-dimetil-ciklooktadieno, ciklodekano, ciklododekano, ciklododeceno ir ciklododekatrieno.
9. Būdas pagal bet kurį vieną 6-8 punktą, besiskiriantis tuo, kad prideda į degalus nuo 10 iki 1000 milijoninių masės dalių vieno arba kiekvieno nearomatinio angliavandenilio.
10. Būdas pagal bet kurį vieną 6-9 punktą, besiskiriantis tuo, kad naudoja skystus angliavandenilių degalus, kurie yra benzinai arba dyzeliniai degalai.