



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005138061/04, 07.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.12.2005

(45) Опубликовано: 27.08.2007 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ДАНИЛОВ А.М. Применение присадок в топливах. - М.: Мир, 2005, с.46. Industrial & Engineering. Chemistry. Vol.47, Oktober 1955, 2006, p.2141-2146. US 4973336 A, 27.11.1990. RU 2184767 C1, 10.07.2002.

Адрес для переписки:

105554, Москва, ул. Первомайская, 66, кв.135,
Т.К. Широковой

(72) Автор(ы):

Иванов Юрий Александрович (RU),
Фролов Александр Юрьевич (RU),
Осинин Владимир Валерьевич (RU),
Перевезенцев Владимир Михайлович (RU)

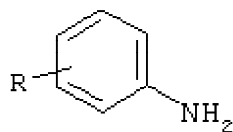
(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"ИФОХИМ" (RU),
Компания с ограниченной ответственностью (US)

(54) АНТИДЕТОНАЦИОННАЯ ДОБАВКА К БЕНЗИНУ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНОВ И ТОПЛИВНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ЕЕ СОДЕРЖАЩИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к добавкам, повышающим антидетонационную стойкость углеводородных топлив, в частности бензинов. Антидетонационная добавка к бензину содержит, по меньшей мере, два соединения алкоксисамещенных анилинов общей формулы (1)



(I)

при R=-OC₂H₅ в орто-, или мета-, или пара-положении означает соединение орто-, или мета-, или пара-этоксанилин соответственно, при R=-OCH₃ в орто-, или мета-, или пара-положении означает соединение орто-, или мета-, или параметоксианилин соответственно. Предложена также

антидетонационная добавка к бензину, содержащая один или смесь, по меньшей мере, двух алкоксисамещенных анилинов общей формулы (I) и оксигенатов. Описана также топливная композиция на основе бензина, включающая, по меньшей мере, два алкоксисамещенных анилина общей формулы (1), взятых в количестве 0,1-25 мас.% в расчете на бензин. Описана также топливная композиция на основе бензина, включающая один или смесь, по меньшей мере, двух алкоксисамещенных анилинов общей формулы (1) и оксигенатов, взятых в количестве 0,1-40 мас.% в расчете на бензин. Описана также топливная композиция на основе оксигенатов для двигателей внутреннего сгорания, включающая в качестве добавки алкоксисамещенные анилины общей формулы (1) или их смесь, взятую в количестве 0,1-40 мас.% в расчете на основу. Изобретение позволяет повысить октановые числа бензинов. 5 н.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005138061/04, 07.12.2005**(24) Effective date for property rights: **07.12.2005**(45) Date of publication: **27.08.2007 Bull. 24**

Mail address:

**105554, Moskva, ul. Pervomajskaja, 66,
kv.135, T.K. Shirokovoj**

(72) Inventor(s):

**Ivanov Jurij Aleksandrovich (RU),
Frolov Aleksandr Jur'evich (RU),
Osinin Vladimir Valer'evich (RU),
Perevezentsev Vladimir Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

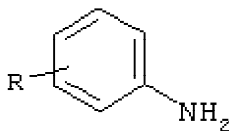
**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"IFOKHIM" (RU),
Kompanija s ogranichennoj otvetstvennost'ju (US)**

(54) **ANTI-KNOCK GASOLINE ADDITIVE BASED ON ALKOXY-SUBSTITUTED ANILINES AND FUEL COMPOSITIONS CONTAINING THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: liquid fuel additives.

SUBSTANCE: antiknock gasoline additive contains at least two alkoxy-substituted anilines having general formula: (I)



(I)

wherein R represents ethoxy or methoxy group in o-, m-, or p-positions. Proposed is also antiknock gasoline additive containing one or mixture of at least two alkoxy-substituted anilines of general

formula I and oxygenates. Gasoline-based fuel composition contains at least two alkoxy-substituted anilines of general formula I in amounts between 0.1 and 25% of the weight of gasoline. Described is also gasoline-based fuel composition containing one or mixture of at least two alkoxy-substituted anilines of general formula I and oxygenates used in amounts between 0.1 and 40% of the weight of gasoline. Described is further oxygenates-based fuel composition for internal combustion engines comprising, as additives, alkoxy-substituted anilines of general formula I or their mixture used in amounts between 0.1 and 40% of the weight of the base.

EFFECT: increased octane numbers of gasolines.
5 cl, 17 ex

Предлагаемое изобретение относится к добавкам, повышающим антидетонационную стойкость углеводородных горючих (топлив, бензинов), и может быть использовано в области нефтепереработки, переработке газа для создания высокооктановых топлив.

Известно, что бензины прямой гонки состоят из устойчивых углеводородов, которые
5 могут храниться в бензохранилищах без заметного смолообразования.

Однако использование таких бензинов в двигателях внутреннего сгорания вызывает детонацию, которая способствует преждевременному его износу, уменьшению мощности, увеличению расхода топлива и неполному его сгоранию, что приводит к образованию окиси углерода и водорода, при этом происходит большое выделение дыма.

Известными и распространенными беззольными антидетонационными добавками
10 (присадками) являются: низкомолекулярные ароматические амины [N-метиланилин (ММА), ксилидин, толуидин].

Так, известна присадка экстралин ТУ 6.02.571-90, содержащая в процентных массовых соотношениях диметиланилин до 4,5%, анилин до 6% и N-метиланилин до 100% [1].

Другой известной присадкой аналогичного типа является присадка АДА ТУ 38-401-58-61-
15 93, которая дополнительно содержит в своем составе антиокислительную добавку типа ионола [1].

Недостатками такого типа присадок являются: ограничение их по содержанию в связи с увеличением продуктов окисления, смолообразования в бензине при хранении и
20 нагарообразование во время эксплуатации в двигателе при повышенной их концентрации и относительно невысокий прирост октанового числа в топливах.

Известно использование в качестве антидетонаторов оксигенатов и их смеси этилового или метилового спирта с более высокомолекулярными спиртами: метил-трет-бутилового эфира и его смесь с изобутиловым спиртом в соотношениях 60-80% и 40-20%
25 соответственно [1].

Недостатками таких добавок (присадок) является незначительное поднятие октанового числа бензинов при высоком до 25% их содержании.

До настоящего времени имеется весьма ограниченный ассортимент беззольных антидетонационных добавок (присадок), что не позволяет создавать новые виды
30 высокооктановых углеводородных горючих (топлив) с требуемыми свойствами для каждого конкретного случая в зависимости от поставленных целей или универсальными свойствами.

Добиться такого результата можно в случае использования в качестве компонентов углеводородных горючих (топлив) ароматических аминов.

Ароматические амины могут в сочетании с углеводородными горючими (топливами), состоящими из смеси различных углеводородов, образовывать межмолекулярные связи с молекулами веществ, входящих в состав топлив, посредством возникновения комплексов, с переносом заряда, π -комплексов, σ -коплексов, а также свободных стабильных радикалов и других активных промежуточных продуктов с резонансным обменом энергии или новых
40 образований, что и определяет возможность проявления синергетического эффекта. Возбуждение системы может осуществляться различными и многочисленными факторами одновременно или избирательно только от какого-нибудь одного фактора, например от электрического разряда, что очень важно при протекании процессов определенной направленности, происходящих при данных условиях.

Аналогами заявленного изобретения могут быть оксигенаты, ароматические амины, смесевые добавки на основе ароматических аминов и оксигенатов и топливные композиции с их применением.

Недостатками оксигенатов является необходимость их добавления в бензин в больших количествах 10-25% для поднятия октанового числа на 3-8 единиц, при этом снижается
50 энергетика топлив и увеличивается отрицательное влияние на резинотехнические детали автомобилей [1].

Недостатками присадок, содержащих ароматические амины, является их нестабильность, необходимость их применения в сочетании с антиоксидантами, топливные

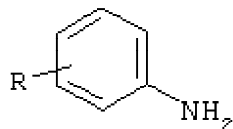
композиции с их применением отличаются повышенным смолообразованием, вследствие чего допустимые концентрации ароматических аминов в топливе ограничены 1-1,3 мас. %.

Недостатками смесевых добавок на основе ароматических аминов и оксигенатов является их низкая антидетонационная эффективность при высоких концентрациях, низкая стабильность компонентов, а топливные композиции с их применением обладают сниженной энергетикой, отрицательным влиянием на детали автомобиля и большим смолообразованием при повышенных ее концентрациях.

Наиболее близкой по технической сущности к предлагаемому решению является смесевая добавка на основе ароматических аминов с экстралином, содержащая в процентных массовых соотношениях: диметиланилин до 4,5%, анилин до 6% и N-метиланилин до 100% [2].

Недостатками данной добавки являются: ограничение их по содержанию в связи с увеличением продуктов окисления, смолообразования в бензине при хранении и нагарообразование во время эксплуатации в двигателе при повышенной их концентрации и относительно невысокий прирост октанового числа, причем сами компоненты данной добавки крайне нестабильны.

Эта задача решается использованием антидетонационной добавки к бензину, содержащей, по меньшей мере, два соединения алкоксисамещенных анилинов общей формулы (I)



(I)

при $R = -OC_2H_5$ в орто-, или мета-, или пара-положении означает соединение орто-, или мета-, или пара-этоксанилин соответственно при $R = -OCH_3$ в орто-, или мета-, или пара-положении означает соединение орто-, или мета-, или пара-метоксианилин соответственно.

Предложенная добавка позволяет увеличить возможное их количественное содержание в топливе, причем антидетонационная активность и стабильность самих компонентов превышает применяемые в настоящее время добавки аминного типа и не обладает их недостатками. Это связано с тем, что алкоксисамещенные анилины являются и ароматическими аминами и оксигенатами (имеют кислородосодержащую, эфирную группу) и обладают их общими свойствами.

Кроме того, введение алкоксисамещенных анилинов позволяет улучшать кислородный баланс топлив, повышать плотность, энергетiku и др. характеристики.

Известна смесевая присадка на основе ароматического амина и оксигената с содержанием этанола 80 мас. % и N-метиланилина до 9 мас. % [2].

Недостатком данной присадки является небольшое поднятие октанового числа на 4 ед. при введении 5 мас. % в эталонную смесь, нестабильность и повышенное смолообразование при введении ее в топливо в больших концентрациях, понижение энергетики и отрицательное влияние на детали автомобиля.

Эта задача решается использованием антидетонационной добавки к бензину, содержащей один или смесь, по меньшей мере, двух алкоксисамещенных анилинов общей формулы (I) и оксигенатов.

Технический результат достигается использованием антидетонационной добавки к бензину, содержащей один или смесь, по меньшей мере, двух алкоксисамещенных анилинов общей формулы (I) и оксигенатов, введение в бензин которых в связи с более высокой эффективностью позволяет достигать повышения октанового числа бензинов при более низких концентрациях.

Кроме того, использование алкоксисамещенных анилинов в смеси с оксигенатами позволило не только улучшить общую совместимость компонентов бензина, но и эффективнее повышать октановое число по сравнению с известными смесевыми

добавками и исключить их недостатки.

Наиболее близкой по технической сущности к предлагаемому решению является топливная композиция на основе бензина и ароматического амина, в которой в качестве антидетонационной присадки принята композиция с применением присадки АДА в количестве 1,5 мас.% к топливу (состав АДА-98 мас.% N-метиланилина, 0,1-0,2 мас.% Агидол-12) [3].

Недостатками данной топливной композиции являются высокое смолообразование и нагарообразование при хранении и работе двигателя, что связано с нестабильностью самой присадки, а также количеством входящих в нее компонентов.

Эта задача решается использованием топливной композиции на основе бензина, включающей антидетонационную добавку, которая в качестве добавки содержит, по меньшей мере, два алкоксизамещенных анилина общей формулы (I), взятых 0,1-25 мас.% в расчете на бензин.

Причем кроме устранения этих недостатков улучшается кислородный баланс и стабильность топлива.

Технический результат достигается путем создания топливных композиций с использованием антидетонационной присадки, которая в качестве добавки содержит, по меньшей мере, два алкоксизамещенных анилина общей формулы (I), взятых 0,1-25 мас.% в расчете на бензин.

За прототип топливной композиции на основе бензина и ароматического амина в смеси с оксигенатом в качестве антидетонационной присадки принята композиция с применением присадки ОДЭ-М марки А, в количестве 5 мас.% к топливу (состав ОДЭ-М марки А - 80 мас.% метанола и 8-16,6 мас.% N-метиланилина) [2].

Недостатками данной топливной композиции являются высокое смолообразование и нагарообразование при хранении и работе двигателя, что связано с нестабильностью самой присадки, а также снижение энергетики топлива, гигроскопичность и связанное с этим расслоение топлива.

Эта задача решается использованием топливной композиции на основе бензина, включающей антидетонационную добавку и оксигенат, которая в качестве добавки содержит один или смесь, по меньшей мере, двух алкоксизамещенных анилинов общей формулы (I) и оксигенатов, взятых в количестве 0,1-40 мас.% в расчете на бензин.

Причем кроме устранения этих недостатков улучшается плотность, кислородный баланс и стабильность топлива, улучшается общая совместимость компонентов в топливе.

Технический результат достигается путем создания топливной композиции на основе бензина, включающей антидетонационную добавку и оксигенат, которая в качестве добавки содержит один или смесь, по меньшей мере, двух алкоксизамещенных анилинов общей формулы (I) и оксигенатов, взятых в количестве 0,1-40 мас.% в расчете на бензин.

Наиболее близкой по технической сущности к предлагаемому решению является композиция на основе оксигената с добавками /4/.

Недостатками данной топливной композиции являются высокая агрессивность топлива по отношению к деталям двигателя, сниженная энергетика.

Эта задача решается путем создания топливной композиции на основе оксигенатов для двигателей внутреннего сгорания, включающей антидетонационную добавку, которая в качестве антидетонационной добавки содержит алкоксизамещенные анилины общей формулы (I) или их смесь, взятую в количестве 0,1-40 мас.% в расчете на основу.

Причем кроме устранения вышеуказанных недостатков улучшается их детонационная стойкость.

Технический результат достигается путем создания топливной композиции на основе оксигенатов для двигателей внутреннего сгорания, включающей антидетонационную добавку, которая в качестве антидетонационной добавки содержит алкоксизамещенные анилины общей формулы (I) или их смесь, взятую в количестве 0,1-40 мас.% в расчете на основу.

Эффективность смесевых сочетаний алкоксизамещенных анилинов, индивидуальных

алкоксизамещенных анилинов в сочетании с оксигенатами определялась по приросту октанового числа, определяемого моторным методом (ОЧМ) и исследовательским методом (ОЧИ) в эталонной топливной смеси изооктана и нормального гептана (70:30 объемных % соответственно) и бензинов прямой гонки из нефти, бензина газового стабильного, авиационного бензина, товарных бензинов марок АИ 76 АИ 80, АИ 92, АИ 95, АИ 98.

Примеры, иллюстрирующие изобретение.

Пример 1.

Смесь пара-этоксанилина и метанола в соотношении 90 мас.% к 10 мас.% соответственно, взятая в количестве 1,3 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 5,5 ед. (ОЧМ) и 7 ед. (ОЧИ).

Пример 2.

Смесь орто-этоксанилина и метил-трет.-бутилового эфира (МББЭ) в соотношении 90 мас.% к 10 мас.% соответственно, взятая в количестве 1,3 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 4 ед. (ОЧМ) и 6 ед. (ОЧИ)

Пример 3.

Смесь мета-этоксанилина и этанола в соотношении 90 мас.% к 10 мас.% соответственно, взятый в количестве 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 3,8 ед. (ОЧМ) и 5,6 ед. (ОЧИ).

Пример 4.

Смесь пара-метоксианилина и метанола в соотношении 90 мас.% к 10 мас.% соответственно, взятая в количестве 1,3 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 5,4 ед. (ОЧМ) и 7 ед. (ОЧИ).

Пример 5.

Смесь орто-метоксианилина и метил-трет.-бутилового эфира (МТБЭ) в соотношении 90 мас.% к 10 мас.% соответственно, взятая в количестве 1,3 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 4 ед. (ОЧМ) и 6 ед. (ОЧИ), взятый в количестве 1,3 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 3,1 ед. (ОЧМ) и 5 ед. (ОЧИ).

Пример 6.

Смесь мета-метоксианилина и этанола в соотношении 90 мас.% к 10 мас.% соответственно, взятая в количестве 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 3,2 ед. (ОЧМ) и 5,1 ед. (ОЧИ).

Пример 7.

Смесь пара-этоксанилина и орто-этоксанилина в соотношении 5:1, взятая в количестве 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 7 ед. (ОЧМ) и 9,5 ед. (ОЧИ).

Пример 8.

Смесь пара-этоксанилина, орто-этоксанилина и мета-этоксанилина в соотношении 1:1:1, взятая в количестве 2 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 7,5 ед. (ОЧМ) и 11 ед. (ОЧИ).

Пример 9.

Смесь пара-метоксианилина и орто-метоксианилина в соотношении 5:1, взятая в количестве 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 6,7 ед. (ОЧМ) и 9 ед. (ОЧИ).

Пример 10.

Смесь пара-метоксианилина, орто-метоксианилина и мета-метоксианилина в соотношении 1:1:1, взятая в количестве 2 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 7,3 ед. (ОЧМ) и 10,1 ед. (ОЧИ).

Пример 11.

Смесь пара-этоксанилина и орто-этоксанилина в соотношении 5:1 с кубовым остатком бутиловых спиртов (КОБС) в соотношении 1:2, взятая в количестве 4 мас.% по отношению к АИ 80, дала прирост ОЧ на 5 ед. (ОЧМ) и 6,2 ед. (ОЧИ).

Пример 12.

Смесь пара-этоксанилина и пара-метоксанилина в соотношении 3:1, взятая в количестве 1,3 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 8 ед. (ОЧМ) и 11 ед. (ОЧИ).

Пример 13.

5 Смесь пара-этоксанилина и изопропилового спирта (ИПС) в соотношении 1:5 соответственно, взятая в количестве 10 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 10 ед. (ОЧМ) и 14 ед. (ОЧИ).

Пример 14.

10 Смесь орто-метоксанилина и н-бутанола в соотношении 1:5 соответственно, взятая в количестве 10 мас.% по отношению к топливной смеси, дала прирост на 9 ед. (ОЧМ) и 12,5 ед. (ОЧИ).

Пример 15.

15 Смесь пара-метоксанилина и метилового спирта в соотношении 1:5 соответственно, взятая в количестве 5 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 9,5 ед. (ОЧМ) и 13,5 ед. (ОЧИ).

Пример 16

Пара-этоксанилин, взятый 2 мас.% по отношению к топливу на основе оксигената, состоящее из 60% этилового спирта, 40% прямогонного бензина (ОЧМ топлива 75 ед.), повысил ОЧМ на 11 ед.

20 Пример 17.

Пара-метоксанилин, взятый 2 мас.% по отношению к топливу на основе оксигената, состоящее из 60% этилового спирта, прямогонного бензина (ОЧМ топлива 75 ед.), повысил ОЧМ на 11 ед.

Пример 18.

25 Смесь орто-метоксанилина и мета-этоксанилина в соотношении 1:1, взятая 4% по отношению к топливу на основе оксигената, состоящему из 60% метилового спирта, 10% БГС (бензина газового стабильного) и 10% н-бутилового спирта (ОЧМ топлива 76 ед.), повысил ОЧМ на 9 ед.

30 Сходные результаты получены на образцах бензинов прямой гонки из нефти, бензина газового стабильного (БГС), авиационного бензина, авиационного керосина, метаноле и этаноле, товарных бензинов марок АИ 80, АИ 92, АИ 95, АИ 98.

35 В качестве оксигенатов были использованы метанол, этанол, изопропиловый спирт, н-бутанол, i-бутанол, втор-бутанол, трет-бутанол, метил-трет.-бутиловый эфир (МТБЭ), метил-трет.-амиловый эфир (МТАЭ), метил-втор.-пентиловый эфир (МВПЭ), этил-трет.-бутилового эфира (ЭТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ), кубовые остатки бутиловых спиртов (КОБС), кубовые остатки производства этилена и др. и их смеси и получены сходные результаты.

Источники информации

40 1. Патент 2078118, кл. С10L 1/18, 1/22. Многофункциональная присадка к углеводородным топливам для двигателей внутреннего сгорания и топливная композиция, ее содержащая. Ребров И.Ю. опубл. в БИ 27.04.1997, №12.

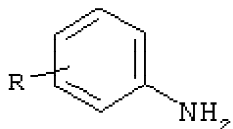
2. С.И.Онойченко. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. - Москва.: Издательство «Техника» ООО «Тума Групп». Стр 17, 2003.

45 3. А.М.Данилов. Применение присадок в топливах. - Москва.: Мир, стр.46, 2005.

4. US 46682245, кл. С10L 1/22, 26.05.87.

Формула изобретения

50 1. Антидетонационная добавка к бензину, содержащая, по меньшей мере, два соединения алкоксисамещенных анилинов общей формулы (I)



5

(I)

при $R = -OC_2H_5$ в орто-, или мета-, или параположении означает соединение орто-, или мета-, или параэтоксанилин соответственно,

10 при $R = -OCH_3$ в орто-, или мета-, или параположении означает соединение орто-, или мета-, или параметоксианилин соответственно.

2. Антидетонационная добавка к бензину, содержащая один или смесь, по меньшей мере, двух алкоксизамещенных анилинов общей формулы (I) по п.1 и оксигенатов.

3. Топливная композиция на основе бензина, включающая антидетонационную добавку, отличающаяся тем, что в качестве добавки содержит, по меньшей мере, два
15 алкоксизамещенных анилина общей формулы (I) по п.1, взятых в количестве 0,1-25 мас.% в расчете на бензин.

4. Топливная композиция на основе бензина, включающая антидетонационную добавку и оксигенат, отличающаяся тем, что в качестве добавки содержит один или смесь, по
20 меньшей мере, двух алкоксизамещенных анилинов общей формулы (I) по п.1 и оксигенатов, взятых в количестве 0,1-40 мас.% в расчете на бензин.

5. Топливная композиция на основе оксигенатов для двигателей внутреннего сгорания, включающая антидетонационную добавку, отличающаяся тем, что в качестве антидетонационной добавки содержит алкоксизамещенные анилины общей формулы (I) по
25 п.1 или их смесь, взятую в количестве 0,1-40 мас.% в расчете на основу.

25

30

35

40

45

50