



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00804

(22) Data de depozit: 12.11.2012

(41) Data publicării cererii:
30.09.2013 BOPI nr. 9/2013

(71) Solicitant:
• TESO SPEC S.R.L., STR. MUNCII NR. 53,
PARTER, FUNDULEA, CL, RO

(72) Inventatori:
• CRISTEA TIBERIU, STR. PREDEAL
NR. 6, AP. 4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) ADITIVI ANTIDETONAȚI PENTRU SCĂDEREA
SENZITIVITĂȚII ÎN BENZINE ȘI BENZINE OBȚINUTE CU
ACEȘTIA

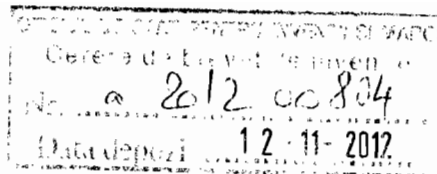
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aditiv antidetonant și la utilizarea acestuia în compoziții de benzină. Aditivul conform invenției este constituit dintr-un nitroderivat ales dintre 3-nitrotoluen sau 4-nitrotoluen, eventual în amestec într-un raport de 10:1 cu un solvent aromatic și/sau alifatic, respectiv, într-un raport de 8:1 cu un polialcoxic alcan ales dintre 1, 1-dihidroxietan și 2, 2-dietoxipropan, într-un raport de 15:1, cu un compus antidetonant oxigenat ales dintre alcooli alifatici $C_{1...8}H_{2...16}O$ și alchil-alchileteri $C_{1...6}H_{3...13}OC_{4...6}H_{9...3}$, ca atare sau în amestec,

într-un raport de 30:1 cu o amină aromatică aleasă dintre N-metilanilină, 3- toluidină și 4-toluidină, cu un compus organometalic antidetonant, de tip ferocen, și un compus oxigenat de tip metil-*terț*- butileter, rapoartele fiind exprimate volumetric. Aditivul conform invenției se utilizează în formulări de benzină cu cifre octanice RON de 94...98 și MON de 83...87, având un raport al acestora de 0,8...1,5.

Revendicări: 7





84

ADITIVI ANTIDETONAȚI PENTRU SCADEREA SENZITIVITĂȚII ÎN BENZINE ȘI BENZINE OBTINUTE CU ACEȘTIA

Prezenta invenția se referă la un procedeu de obținere a aditivilor antidetonanți și a benzinelor additivate aferente, care asigură un raport $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$ între 0,8 și 1,5 (unde ΔRON și ΔMON reprezintă creșterea cifrelor octanice datorate acțiunii aditivilor) și în a căror alcătuire intră cel puțin un compus nitro sau polinitroaromatic sau derivați ai acestora, individual sau ca amestecurile ale lor, la care se pot adauga: un solvent din clasele hidrocarburilor alifactice; aromatice sau amestecurile acestora, polialchiloxialcani, aditivi antidetonanți organometalici din clasele ciclopentadienil Mn(II) sau ferocenui; anilină și derivați, alchilalcooli sau aditivi antidetonanți oxigenați cum ar fi eteri de tipul: MTBE; ETBE; TAME.

Este știut că, motoarele cu aprindere prin scânteie din generația actuală, funcționează corespunzător atunci când benzina are un număr octanic minim. Numărul octanic ON este definit prin RON (research octane number) și MON (motor octane number, $\text{ON} = (\text{RON} + \text{MON})/2$ fiind denumit și index mediu de detonație (AKI) sau număr de pompă. Condiția minimă pentru benzinele comerciale EU destinate autoturismelor, stabilită prin standardul EU 228 este: $\text{ON} > 90.1$; $\text{RON} \geq 95.2$ și $\text{MON} \geq 85.2$. Senzitivitate $S = \text{RON} - \text{MON}$ este o măsură a calității benzinei, valoarea recomandată fiind $S \leq 10$.

Benzinele brute, rezultate din procesarea țițeiului, au în mod obișnuit, la cele mai multe dintre rafinării valori mai mici ale ON față de valoarea impusă benzinelor comerciale. Soluția problemei este utilizarea aditivilor antidetonanți. Primul aditiv antidetonant, utilizat pe scară industrială a fost tetraetilplumb (TEL). Acesta este însă interzis în marea majoritate a lumii din pricina toxicității. Aditivii cu plumb au fost înlocuit de către alți aditivi antidetonanți. Cei mai utilizați cantitativ sunt aditivii „oxigenați”, cum ar fi: alchilalcooli, în primul rând etanolul și mult mai puțin metanolul, precum și izoalchileterii, cum ar fi: MTBE, ETBE, TAME. Apoi se mai utilizează aditivi antidetonanți organometalici, cei mai întâlniți fiind MMT și ferocenui, precum și cei pe bază de arilamine, în special N-metilaniлина și anilina. Toate aceste aplicații sunt foarte bine cunoscute astfel încât, nu este necesar să fie dezvoltate aici.

O deficiență majoră, mai ales în cazul aditivilor antidetonanți pe bază de compuși organometalici, alcooli și arilamine este dată de faptul că au „deficit de MON”, deficit care se transferă și în benzina additivată. Conform US4104036, dacă se adaugă 0,3g/gal ferocen în benzina brută ($\text{RON} 82,7$; $\text{MON} 82,1$), creșterea este $\Delta\text{RON} 3,3$; $\Delta\text{MON} 1,9$, rezultând $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON} 0,56$. Din exemplele cuprinse în US4139349 se poate calcula un raport mediu $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON} 0,63$ atât pentru ferocen cât și pentru MMT. Comportarea aditivului HiTEC 3000 bazat pe MMT (Afton Chemicals) arată o valoare medie $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON} 0,63$ (tabelulul 1)

Tabelulul 1. Comportarea aditivului antidetonant HiTEC 3000 (Afton Chemicals)

mg Mn/L	5	10	15	20
ΔRON	1,0	1,6	1,9	2,2
ΔMON	0,6	0,9	1,2	1,4
$\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$	0,60	0,56	0,63	0,64

Valori similare pentru raportul $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$ în cazul ferocenui și MMT –ului pot fi găsite și în WO20050879.

Cei mai utilizați alcooli la fabricarea benzinei, atât etanolul cât și metanolul, au ambii o valoare mare a sensibilității, pe care o transferă în benzina comercială. În SUA ca și în UE există concentrații obligatorii pentru etanol în benzină – în UE, conținutul impus este de 4,3 %m bioetanol sau echivalent biocomponent. Utilizarea biometanolului chiar de tip bio este mai puțin agreeată datorită toxicității. Un studiu experimental exhaustiv asupra comportării etanolului în benzine se găsește în: FUEL SPECIFICATIONS AND FUEL PROPERTY ISSUES AND THEIR POTENTIAL IMPACT ON THE USE OF ETHANOL AS A TRANSPORTATION FUEL; Phase III Project;

Deliverable Report; Oak Ridge National Laboratory; December 16. 2002. In conformitate cu acest studiu, numerele octanice aparente (BOV – blending octane value) sunt RON = 129; MON = 96 pentru un conținut de 10%v etanol în benzină, deci sensibilitatea este etanolului este S = 34. Prin urmare, dacă se adaugă etanol (până la 10%v) într-o benzină brută cu RON = 89; MON = 80; (sensibilitate S=9), rezultă o benzină aditivată având RON 93; MON 81,6; sensibilitatea crescând la 11,6. Metanolul manifestă un comportament similar. După studiul Methanol Gasoline Blends; Alternative Fuel for Today's Automobiles and Cleaner Burning; Octane for Today's Oil Refinery; edited by Methanol Institute, numerele octanice aparente ale metanolului sunt 129 – 134; MON 97 – 104, corespunzând unei sensibilități S= 25 – 37.

Aminele aromatice, desi au o putere antidetonantă mare, au asemănător cu alcoolii, o sensibilitate mare. Ilustrative sunt valorile raportului $\Delta\text{RON}/\Delta\text{MON}$ calculate din datele prezentate în WO2010077161, privind aditivarea unei benzine brute cu N-metilanelină cu 3% m N,N'-dimetilanelină. Valoarea medie a raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$ este 0,63 (v.tabelului 2).

Tabelul 2. Efectul în benzină a N-metilanelinei cu 3% m N,N'-dimetilanelina (WO 2010077161)

aditiv %m	0,5	1,0	1,5	2,0
RON	1,2	2,3	3,3	3,9
MON	0,8	1,6	2,0	2,4
$\Delta\text{RON}/\Delta\text{MON}$	0,67	0,70	0,61	0,62

O valoare a raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$ 0,61 este dată și în RO 127197, pentru aditivarea cu N-metilanelină. Valori similare referitoare la comportarea N-metilanelinei se găsesc în WO2005087901.

Valorile medii uzuale ale raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$, pentru mai multe tipuri de aditivi antidetonanți, sunt sumarizate în tabelul 3.

Tabelul 3. Raportul $\Delta\text{RON}/\Delta\text{MON}$ pentru câteva tipuri de aditivi antidetonanți

aditiv	$\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$
MMT	0,6-0,7
ferocen	0,6-0,7
metanol	0,40- 0, 50
etanol	0,40 - 0,50
Amine aromatice	0,45-0,70
MTBE	1,0-1,1
ETBE	0,9 -1,1

Valori similare ale valorilor raportului $\Delta\text{RON}/\Delta\text{MON}$, prezentate anterior, sunt raportate pentru amestecuri între arilamine și anisidină în US2010162982 și pentru cele dintre arilamine și dicitopentadienă în US2010258071.

Se mai citează în literatura de specialitate și testarea altor compuși chimici în scopul utilizării ca aditivi antidetonanți, precum: fulvene în WO2006076020; aminofulvene și derivați în US5118325; aminofenoli și derivați în WO2007117176; o-azidofenoli și derivați în US4280458; o-azidoanilină și derivați în US4266947. Valorile calculate din datele raportate arată în marea majoritate a cazurilor valori ale raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$

< 0,6. Printre derivații aminofulvenelor, conform US5118325, numai 3-carbometoxi-6-dimetilaminofulvena arată, la o concentrație de 1g/L în benzină, un raport $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON} = 1,1$. Dintre aminofenolii raportați în WO2007105982, după calcularea valorilor raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$, a reieșit că numai cei trei, prezentați în tabelul 4, prezintă valori > 0,75 la adăugarea lor în benzine..

Tabelul 4. Aminofenoli care determină valori ale raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON} > 0,75$ (WO2007105982).

Compus chimic	%m	ΔMON	ΔRON	$\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$
p-etoxianilină	1,3	5,5	7,0	0,79
N-metil-p-etoxianilină	1,3	6,0	8,0	0,75
N-metil-p-etoxianilineă	5,0	18,0	21,0	0,86

Din calculul valorilor raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$, pe baza datelor prezentate în WO2005087901, referitoare la utilizarea amestecurilor N-metilnilină + ferocen; N – metilanilină + ferocen + carboxilat de potasiu; ferocen + carboxilat de potasiu, se pot găsi valoriale raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON} > 0,85$ (v. tabelul 5).

Tabelul 5. Efectul N-metylanilinei, Fe și K asupra valorilor raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$ (WO2005087901).

N-metilnilină v%	Fe mg/L	K mg/L	ΔRON	ΔMON	$\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$
0,225	9		1,2	1,1	0,92
0,3	12		1,4	1,2	0,86
0,225	9	3,4	1,1	1,1	1,00
	12		0,7	0,8	1,14
	12	4,5	0,7	0,9	1,29
0,3	12	4,5	1,4	1,2	0,86
		4,5	-0,1	1,1	

Deficiență soluției tehnice, prezentată în WO200508790, constă în faptul că, aditivii bazați pe metale sunt prohibiți or permiși în limite strânse, datorită efectelor lor negative asupra motorului (depuneri de oxizi metalici) și asupra converorului catalitic al emisiilor de noxe.

Se poate afirma că, în general nu există aditivi uzuali cu putere antidetonantă apreciabilă, capabili să țină constantă sau să scadă sensibilitatea benzinelor și în aceleași timp să mențină compoziția acestei în raport cu reglementările specifice. Metilizoalchileterii, precum MTBE, ETBE, TAME au această proprietate, dar au în general putere antidetonantă mică ($\text{RON} < 118$ în amestec). Utilizarea lor este limitată de cerința standardului EN 228 de menținerea conținutului de oxigen în benzină $\leq 2,7$ % m.

Tendința de impunerea în benzine, în special a etanolului ca bioaditiv a determinat creșterea sensibilității acestora. Prezența etanolului determină deasemenea un conținut crescut de oxigen în benzină și limitează și mai strâns utilizarea metilizoalchileterilor (MTBE, ETBE, TAME). Înlocuirea bioetanolului cu bio – ETBE rezolvă problema sensibilității dar mărește sensibil costul benzinei. În plus mărește și cantitatea de benzină produsă, ceea ce poate fi un dezavantaj. De exemplu, în Europa, există în momentul de față un surplus al producției de benzină.

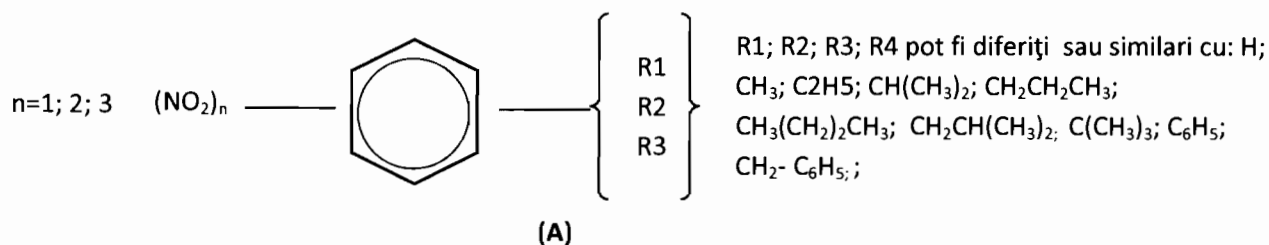
Principalele dezavantaje ale soluțiilor tehnice existente pentru menținerea sau scăderea sensibilității benzinelor sunt:

- i. În cazul aditivilor organometalici – recomandarea OICA - The International Organization of Motor Vehicle Manufacturers privind evitarea totală a aditivilor cu conținut de metale în combustibilii pentru autovehicule. Această condiție este impusă prin lege în Cehia și Germania. În alte zone geografice, concentrația metalelor în benzine este limitată (2 mg/L Mn în UE; 8 mg/L Mn în SUA). ferocenul mai este folosit în China și unele țări din Asia, cu toate că efectele sale asupra componentelor motorului și a convertorului catalitic sunt mult mai agresive.
- ii. Puterea antidetonantă redusă a aditivilor din clasa metilizoalchileterilor determină:
 - concentrații mari de aditivare și în consecință costuri ridicate,
 - creșterea excesivă a cantității de benzină aditivată în raport cu benzina brută, în condițiile în care cererea de benzină este în scădere iar producția rafinării este excedentară, cel puțin în Europa
 - limitarea conținutului de oxigen în benzină, de exemplu la 2,7 %v în standardul EN 228, limitează la rândul ei concentrația maximă admisă de metilizoalchil eteri.

Prezenta invenție prezintă o soluție tehnică pentru menținerea sau scăderea sensibilității benzinelor **caracterizată prin aceea că** aditivii antidetonanți se prepară prin utilizarea nitroderivaților aromatici individuali sau în amestec, adăugând opțional: un solvent ca: hidrocarburile alifatiche sau aromatice sau amestecurile acestora, dialchiloxialcani sau amestecurile acestora, aditivi antidetonanți metalici din clasa ciclopentadienil Mn(II) sau ferocen, sau amestecuri ale acestora; N-alkilbenzenamine, toluidine, xilidine, alchilalcooli sau amestecuri ale acestora sau aditivi oxigenați cum ar fi eteri de tipul: MTBE; ETBE; TAME. Autorul a găsit că, prezența nitroderivaților aromatici în benzine, începând de la 0,03% m, determină păstrarea sau scăderea sensibilității benzinelor, obținând valorii ale raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$ cuprinse între 0,8 - 1, . Autorul a găsit de asemenea că prezența în amestec cu nitroderivații a acetalilor din clasa polialcoialcanilor potențează efectul acestora.

Deși se cunosc în literatura tehnică de specialitate aplicații ale nitroderivați organici la aditivarea combustibililor pentru autovehicule, aceste aplicații se referă la alte obiective decât cele urmărite în prezenta invenție. Astfel în: US3434814; US3434814; EP0420581 se raportează efectul nitroderivaților aromatici asupra scăderii noxelor eliminate de motor. Alchilnitrații sunt citați în WO0210316 ca aditivi pentru creșterea sensibilității, un efect contrar celui urmărit în prezenta invenție. În RO127197 sunt prezentate diferite compoziții de aditivi antidetonanți cu conținut de arilamine, MMT și arilnitroderivați, dar scopul introducerii arilnitraților a fost de reducerea costurilor aditivilor prin înlocuirea parțială a arilaminelor. Dealtfel problema valorii sensibilității nu este pusă în discuție iar valorile MON nici nu sunt raportate. Utilizarea unor acetali din clasa polialcoialcanilor este raportată în US6514299, însă aplicația se referă la efectul sinergic cu etanolul, luând în considerație numai numărul octanic $(\text{RON}+\text{MON})/2$, fără a studia influența asupra sensibilității, respectiv asupra valorilor MON.

În primul rând, prezenta invenție prevede prepararea unor aditivi antidetonanți care să aibă ca efect păstrarea sau descreșterea sensibilității benzinelor, aditivi conținând cel puțin un aditiv antidetonant bazat pe nitroderivați aromatici cu formula generală (A), de preferință 3 – nitrotoluen și 4 – nitrotoluen:



În al doilea rând, această invenție prevede utilizarea opțională a unui solvent hidrocarbonat (B) în raport masic de până la 10/1 față de cantitatea de componentă nitroaromatică:

- (B1) Un solvent aromatic precum SOLVESSO sau alții similari
- (B2) Un solvent alifatic precum EXXOL FLUID D sau alții similari
- (B3) Un amestec de hidrocarburi aromatice – alipatice precum VARSOL FLUID sau alții similari

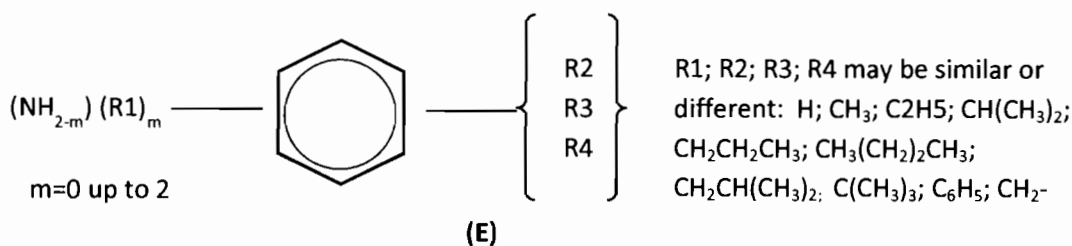
În al treilea rând, prezenta invenție prevede utilizarea opțională unui polialcoxilcan (C), cu formula generală: $(C_nH_{2n}O)_mC_pH_{2p+2-m}$; sau a amestecurilor lor, unde $n=1$ până la 6; $m=1$ până la 4 iar $p=1$ până la 4, de preferință 1,1 – dihidroxietan sau 2,2 – dietoxipropan, în raport masic de până la 8/1 față de cantitatea de componentă nitroaromatică.

În al patrulea rând prezenta invenție prevede utilizarea unui aditiv oxigenat (D), care poate fi:

- (D1) Alcoolii alifatici $C_nH_{2n}O$ ($n=1$ până la 8) și izomerii lor, individuali sau în amestec
- (D2) Alchilalchil eteri, inclusiv izomerii lor, cu formula generală $C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}$ unde $n=1$ până la 6 și $m=4$ până la 6, individuali sau în amestec

În raport masic de până la 15/1 față de cantitatea de componentă nitroaromatică.

În al cincilea rând, prezenta invenție prevede utilizarea unei amine aromatice cu formula generală (E), individual sau în amestec cu alți compuși cu aceeași formulă generală, de preferință: N-metilamină, 3-toluidină și 4-toluidină:



În raport masic de până la 30/1 față de cantitatea de componentă nitroaromatică.

În al șaselea rând, prezenta invenție prevede utilizarea unui aditiv organometalic antidetonant (F):

- (F1) aditiv antidetonant din clasa ferocenuului și a picraților ferici, de preferință feroceno
- (F2) ciclopentadienil mangan (II) și a derivaților săi, de preferință MMT

compușii din clasele (F1) și (F2) putând fi utilizați individual sau ca amestec de compuși din aceeași clasă sau din clasele (F1) și (F2).

Avantajele prezentei invenții sunt:

- i. soluție tehnică ieftină și accesibilă pentru îmbunătățirea calității benzinelor prin scăderea sensibilității benzinelor
- ii. Micșorarea costurilor prin diminuarea concentrației de aditiv necesară atingerii limitei impuse pentru valoarea MON – efectul secundar fiind reducerea sau eliminarea excesului de număr octanic definit ca:

$$E_{ON} = ON - [ON]_s$$

Sunt date în continuare cinci exemple în conformitate cu prezenta invenție:

Exemplul 1:

Comportarea generală a aditivilor obținuți în conformitate cu prezenta invenție: Benzina brută cu compoziția prezentată în tabelul 6 a fost amestecată cu etanol 99.7% până la realizarea unei concentrații de 4,3 %m în amestec, nivel cerut de standardul EN 228 pentru benzina EU 5. Acest prim amestec a fost considerat probă de referință.

Tabelul 6. Caracteristicile benzinei brute

Carcateristică	Unitate	Valuare	Standard
Densitate la 15 C	kg/m ³	0,737	SR EN ISO 3675:03
RON		93,4	SR EN ISO 5164:06
MON		82,6	SR EN ISO 5163:06
olefine	%v	16,4	SR 1347:02
aromatice	%v	32,8	SR EN 14517:05
Conținut de sulf	g/kg	7,9	SR EN ISO 20486:04
Evaporate la 100C	%v	59,7	SR EN ISO 3405:03
Punct final de fierbere	C	207	SR EN ISO 3405:03
Reziduu la distilare	%v	1,2	SR EN ISO 3405:03
Gume actuale	mg/100 mL	1,1	SR EN ISO 6246:00

Tot pentru comparație au mai fost făcute și testele no. 2 și no.3, în care benzina brută a fost aditivată numai cu 4,3 %m etanol și MTBE și 4,3 %m etanol și N –metilanilină (v. tabelul 7). Pentru verificarea comportării nitroderivaților aromatici sau preparat aditivii numerotați I – IX în tabelul 7 care au fost adăugați în benzina brută împreună cu bioetanol (4,4 %m în benzina aditivată). Concentrațiile MTBE, N-metilanilinei și aditivilor I – IX în benzina aditivată au fost evaluate astfel încât să se obțină valori ale numeralor octanice în apropierea celor impuse de standardul EN 228, pentru benzina premium, în primul rând a valorii MON 85,2. Numerele octanice au fost măsurate în conformitate cu standardele SR EN ISO 5163 și SR EN ISO 5164., rezultatele obținute și interpretarea lor fiind readate în tabelul 7.

Introducerea etanolului în benzina brută, determină, așa cum era de așteptat, creșterea sensibilității benzinei brute de la 10,8 la 11,5 (test no. 0). Adăugând MTBE (test no. 1), sensibilitate scade dar se depășește limita conținutului de oxigen; 3,1% față de 2,7% (EN 228). 1. Adăugarea de N-metilanilină (test no.2) duce, deasemenea conform așteptărilor, la inducerea unei creșteri suplimentare a sensibilității de la 11,5 la 12,3; valoarea raportului $\Delta[MON]/[\Delta RON]$ cu referință la test no. 0 fiind 0,52 (test no.3). În cazul adăugării aditivilor

cu conținut de nitroderivați aromatici, sensibilitatea față de test no.0 rămâne constantă sau scade cu excepția testului no.3. În același timp valoarea raportului $\Delta[\text{MON}]/[\Delta\text{RON}]$ cu referință la test no. 0 este $> 0,95$ cu excepția testului no.8 unde se suprapune influența solventului alifatic. Combinația MTBE – 4-nitrotoluen (test no. 10) păstrează valoarea sensibilității precum și a conținutul de oxigen sub limita maximă admisă. Combinația N-metilanilină - 4-nitrotoluen corectează deficitul de MON al aminei aromatice, scăzând sensibilitatea (test no. 11)

Tabelul 7 – exemplul 1

Test no	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
aditive	Compoziția benzinei aditivate %m – rest benzină brută											
ethanol	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
MTBE		9,0										
N-metilaniлина			2,0									
Aditiv I				1,5								
Aditiv II					5,0							
Aditiv III						2,0						
Aditiv IV							2,5					
Aditiv V								4,0				
Aditiv VI									5,0			
Aditiv VII										2,0		
Aditiv VIII											1,8	
Aditiv IX												1,0
Valori măsurate / calculate din măsurători												
RON	94,8	96,7	98,6	97,1	97,3	96,6	97,3	96,0	93,8	96,8	96,8	96,8
MON	83,3	85,3	85,3	85,5	85,8	85,1	85,8	85,1	82,7	85,6	85,3	85,6
ON = (RON + MON)/2	89,1	91,0	92,0	91,3	91,6	90,9	91,6	90,6	88,3	91,2	91,1	91,2
ΔRON	1,4	3,3	5,2	3,7	3,9	3,2	3,9	2,6	0,4	3,4	3,4	3,4
ΔMON	0,50	0,82	0,52	0,78	0,82	0,78	0,82	0,96	0,25	0,88	0,79	0,88
ΔMON/ΔRON	0,5	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	1,0	0,3	0,9	0,8	0,9
S senzitivitate	11,5	11,4	13,3	11,6	11,5	11,5	11,5	10,9	11,1	11,2	11,5	11,2
Oxigen %m	1,5	3,1	1,5	1,7	1,5	1,6	1,5	1,5	1,6	2,1	1,8	1,5
Creșterea cantității de benzină aditivată față de cea de benzină brută (%m)	4,5	15,3	6,7	6,2	6,2	6,7	7,3	9,1	10,3	6,7	6,5	5,6
[ΔRON]: variația comparată cu test no. 0	0	1,9	3,8	2,3	2,5	1,8	2,5	1,2	-1,0	2,0	2,0	2,0
[ΔMON]: variația comparată cu test no. 0	0	2,0	2,0	2,2	2,5	1,8	2,5	1,8	-0,6	2,3	2,0	2,3
[ΔMON]/[ΔRON]: raport comparat cu test no. 0		1,05	0,53	0,96	1,00	1,00	1,00	1,50	0,60	1,15	1,00	1,15
ΔS: variația senzitivității comparată cu test no. 0	0	-0,1	1,8	0,1	0,0	0,0	0,0	-0,6	-0,4	-0,3	0,0	-0,3

Exemplul 2

Influență polioxicianilor: Benzina brută cu compoziția prezentată în tabelul 6 din exemplul 1 a fost amestecată cu bioetanol (concentrație 4,3% în benzina aditivată) și unul dintre aditivii X, XI și XII a căror compoziție este prezentată în tabelul 8, la o valoare a concentrației de 0,8 % în benzina aditivată. Rezultatele determinărilor parametrilor antidetonanți ai benzinelor aditate este prezentată în tabelul 8, relevând efectul 1,1 – dietoxietanului asupra creșterii valorii raportului $\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$.

Tabelul 8 – exemplul 2

test no,	0	12	13	14
Aditiv	Compoziția benzinei aditate (%m)			
	Compoziție aditiv %m			
	Etanol (99,7)	4,3	4,3	4,3
X	3 –nitrotoluen (>98)		0,8	X
XI	Nitrobenzen (37,5) rest 1,1-dietoxietane			0,8 XI
XII	4 - Nitrobenzen (37,5) rest 1,1-dietoxietane			XII
Caracteristicile benzinei aditate				
RON	94,8	96,1	96,2	96,4
MON	83,3	85,1	85,6	85,9
ON = (RON + MON)/2	89,1	90,6	90,9	91,2
ΔRON	1,4	2,7	2,8	3,0
ΔMON	0,7	2,5	3,0	3,3
$\Delta\text{MON}/\Delta\text{RON}$	0,50	0,93	1,07	1,10
S senzitivitate	11,5	11,0	10,6	10,5
$[\Delta\text{RON}]$: variația comparată cu test no, 0	0,0	1,3	1,4	1,6
$[\Delta\text{MON}]$: variația comparată cu test no, 0	0,0	1,8	2,3	2,6
$[\Delta\text{MON}]/[\Delta\text{RON}]$: raport comparat cu test no, 0		1,38	1,64	1,63
ΔS : variația senzitivității comparată cu test no, 0	0,0	-0,5	-0,9	-1,0

Exemplul 3

Efectul compușilor organometalici: Efectul nitroderivaților aromatic a fost testat în prezență N-metilanelinei și MMT (tabelul 9) și a ferocenui (tabelul 10). Benzina brută având RON 90,1; MON 81,0 a fost aditivată conform compozițiilor redată în tabelulele 9 și 10, tabelule în care sunt prezentate și rezultatele testărilor.

Tabelul 9 – exemplul 3

Compoziție benzină aditivată: 1,7% <i>m</i> N-metilanelină ; MMT					
Test no.	15	16	17	18	19
Mn	0	2	5	8	12
RON	94,6	95,4	96,4	96,7	97,2
MON	83,7	84,2	84,8	85,0	85,4
Δ RON	4,1	4,9	5,9	6,2	6,7
Δ MON	2,7	3,2	3,8	4,0	4,4
Δ RON/ Δ MON	0,66	0,65	0,64	0,65	0,66
S - senzitivitate	10,9	11,2	11,6	11,7	11,8
Compoziție benzină aditivată (% <i>m</i>): soluție 15% <i>m</i> 4-nitrotoluen in N-metilanelină (1,7) ; MMT					
Aditiv	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
Mn	0	2	5	8	12
RON	94,5	95,5	96,2	96,4	96,8
MON	84,7	85,8	86,7	86,6	87,3
Δ RON	4,0	5,0	5,7	5,9	6,3
Δ MON	3,7	4,8	5,7	5,6	6,3
Δ RON/ Δ MON	0,93	0,96	1,00	0,95	1,00
S - senzitivitate	9,8	9,7	9,5	9,8	9,5

Tabelul 10 – exemplul 3

RON	MON	RON	MON	senzitivitate
Test no, 20: Benzină aditivată (% <i>m</i>),				
3 -toluidină (2); ferocen (0,003)				
95,6	83,8	5,5	2,8	11,8
Test no, 21: Benzină aditivată (% <i>m</i>),				
Soluție: 4 - nitrotoluen 15 % <i>m</i> ; ferrocene 0,15 % <i>m</i> in p-toluidină (2) – aditiv XVIII				
95,2	85,3	5,1	4,3	9,9

Conform rezultatelor experimentale prezentate, nitroderivații pot corecta deficitul de senzitivitate indus de N-metilanelina + MMT și ferocen în benzina aditivată.

Exemplul 4

Efectul comparativ al diferiților nitroderivați aromatici: Au fost preparate o soluții în N-metilanelină (puritate 93%), conținând diferiți nitroderivați aromatici individuali, la concentrații între 0 și 20%*m* rezultând aditivii numerotați de la XIX la XXXVIII în tabelul 11. Fiecare dintre acești aditivi a fost dozat la o concentrație de 1,5

%m în benzina brută cu caracteristicile RON 93; MON 83,4. Compoziția și rezultatele determinărilor numerelor octanice sunt prezentate deasemenea în tabelul 11.

Tabelul 11– exemplul 4

Concentrația nitroderivatului aromatic în N-metilaniilină					
%m	0	5	10	15	20
nitrobenzen					
aditiv		XIX	XX	XXI	XXII
Test no.	22	23	24	25	26
RON	96,1	96,0	96,0	96,0	95,8
MON	85,0	86,0	86,0	85,8	85,6
2 - nitrotoluen					
aditiv		XXIII	XXIV	XXV	XXVI
Test no.	22	27	28	29	30
RON	96,1	96,2	95,8	96,0	95,9
MON	85,0	86,2	86,0	85,6	85,6
3 - nitrotoluen					
aditiv		XXVII	XXVIII	XXIX	XXX
Test no.	22	31	32	33	34
RON	96,1	96,0	95,7	95,5	95,5
MON	85,0	85,9	86,0	85,7	85,7
4 - nitrotoluen					
aditiv		XXXI	XXXII	XXXIII	XXXIV
Test no.	22	35	36	37	38
RON	96,1	96,0	95,8	95,8	96,0
MON	85,0	85,8	86,3	86,4	86,5
1.2 - dinitrobenzen					
aditiv		XXXV	XXXVI	XXXVII	XXXVIII
Test no.	22	39	40	41	42
RON	96,1	95,7	95,7	95,0	95,1
MON	85,0	85,4	85,3	85,2	85,3

Pe baza rezultatelor din tabelul 11 au fost calculate valorile medii ale parametrilor Δ RON, Δ MON, Δ ON, Δ MON/ Δ RON, sensibilitate pentru a evalua eficiența nitroderivaților aromatici testați (tabelul 12)

Tabelul 12 – exemplul 4: Comparație între efectele antidetonante pentru diferiți nitroderivați

Efect antidetonant	Δ RON	Δ MON	Δ ON	Δ MON/ Δ RON	Senzitivitate
Valoare de referință					
N-metilnilina	3,10	1,60	2,35	0,52	11,1
Valori medii: 5 -20 %m nitroderivați organici în N-metilnilina					
nitrobenzen	2,95	2,45	2,70	0,83	10,1
2-nitrotoluen	2,98	2,45	2,71	0,82	10,1
3-nitrotoluen	2,68	2,43	2,55	0,91	9,9
4-nitrotoluen	2,90	2,85	2,88	0,98	9,7
1,2-dinitrobenzen	2,38	1,90	2,14	0,80	10,1
Diferența față de referință					
nitrobenzen	-0,15	0,85	0,35	0,21	-1,0
2-nitrotoluen	-0,12	0,85	0,36	0,21	-1,0
3-nitrotoluen	-0,42	0,82	0,20	0,29	-1,2
4-nitrotoluen	-0,20	1,25	0,52	0,37	-1,4
1,2-dinitrobenzen	-0,73	0,30	-0,21	0,18	-1

Valorile medii comparate cu referința (N-metilnilina), permit să se observe referitor la efectul nitroderivaților aromatici funcție de natura lor:

- i. Toți cresc valoarea MON și a raportului Δ MON/ Δ RON
- ii. Toți scad sensibilitatea benzinei aditivate
- iii. Cu excepția 1,2 – dinitrobenzenului, toți ceilalți cresc valoarea ON – eficiență referitor la aceasta este: 4 – nitrotoluen > 2 – nitrotoluen \approx nitrobenzen > 3 – nitrotoluen.

Utilizarea 4-nitrotoluenului este preferabilă, dar se poate folosi și 3-nitrotoluenul, ambii fiind mai puțin toxici ca nitrobenzenul și 2-nitrotoluenul.

Exemplul 5

Scăderea supradozării și a excesului de număr octanic: S-au preparat compoziția de referință cuprinzând N-metilnilină, 3-toluidină și anisol precum și compoziția aditivului XXXIX, ilustrate în tabelul 13.

Tabelul 13 – exemplul 5: compoziția aditivilor

component		aditiv A	aditiv XXXIX
4 - nitrotoluen	%m	0	25
N-metilnilina		90	65
3 - toluidină		7	7
anisol		3	3

Compozițiile preparate au fost folosite pentru aditivarea unei benzene brute având RON 94,0; MON 83,5 la diferite concentrații (test no. 43 - 57). Valorile măsurate pentru RON și MON sunt prezentate în figurile 1 și 2. Din cauza deficitului de MON a benzinei brute, pentru obținerea benzinei premium (EN228) condiția limită

devine MON $\geq 85,2$ și aceasta va determina diferența de dozaj a celor doi aditivi. Concentrațiile aditivilor A și XXXIX necesare atingerii valorii MON $\geq 85,2$; au fost extrapolate din figura 2, valorile obținute și interpretarea lor fiind redată în tabelul 14.

Tabelul 14 – exemplul 5 – performanțele comparative ale aditivilor A și XXXIX

aditiv	conc. %m	RON	MON	ON	Senzitivitate	Consum relativ	Exces ON
A	0,9	95,6	85,2	90,4	10,4	1,0	0,2
XIV	2,4	96,9	85,2	91,1	11,7	2,7	0,9

figura 1 RON functie de concentratia aditivului(exemplul 5)

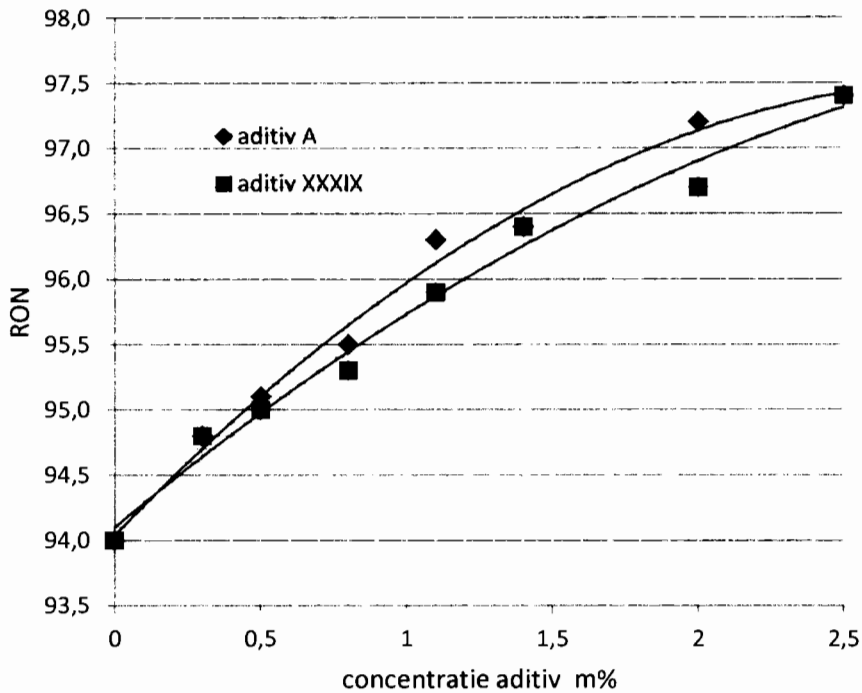
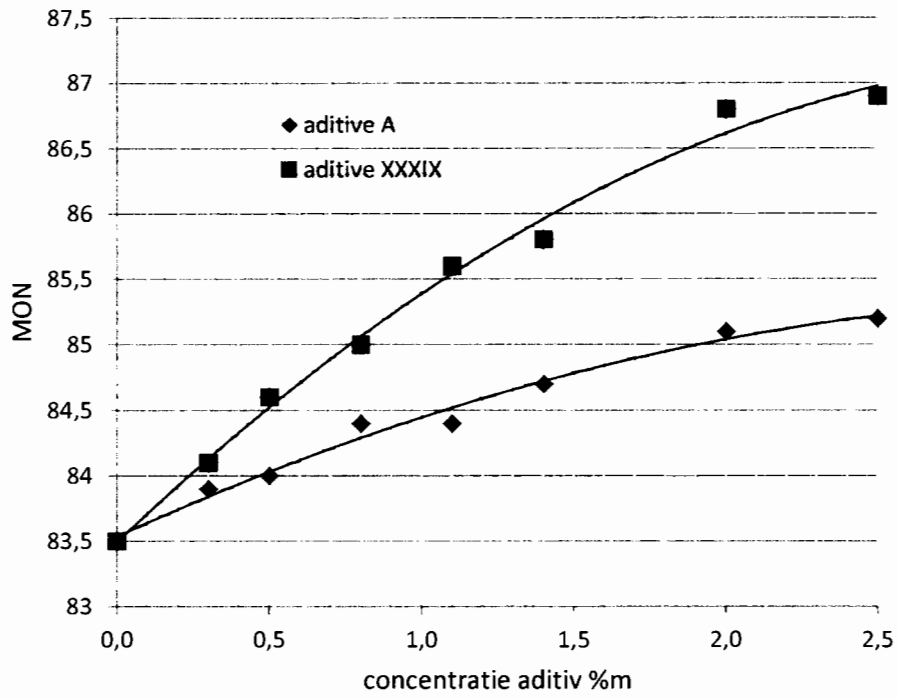
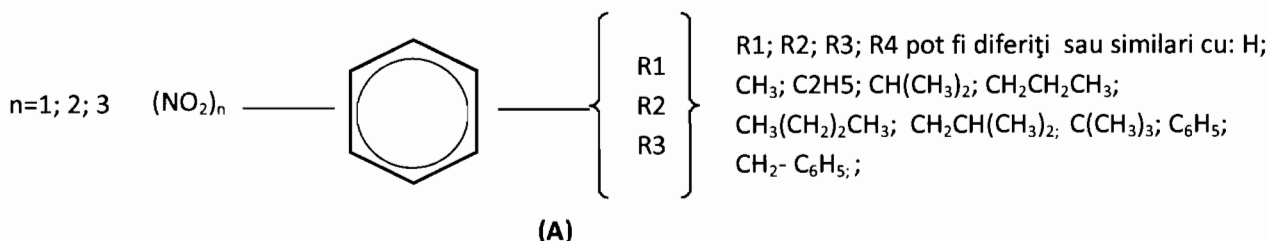


figure 2 MON functie de concentratia aditivului (exemplul 5)



REVENDICĂRI

1. Procedeu privind obținerea unor aditivi antidetonanți cu efect asupra păstrării sau descreșterii sensibilității benzinelor, **caracterizat prin aceea că** are în compoziție cel puțin un aditiv antidetonant bazat pe nitroderivați aromatici cu formula generală (A), de preferință 3 – nitrotoluen și 4 – nitrotoluen.



2. Procedeu în acord cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** nitroderivatii aromatici cu formula (A) sunt amestecați, în raport masic de până la 10/1 față de cantitatea de componentă nitroaromatică, cu un solvent pe bază de hidrocarburi (B) care poate fi:

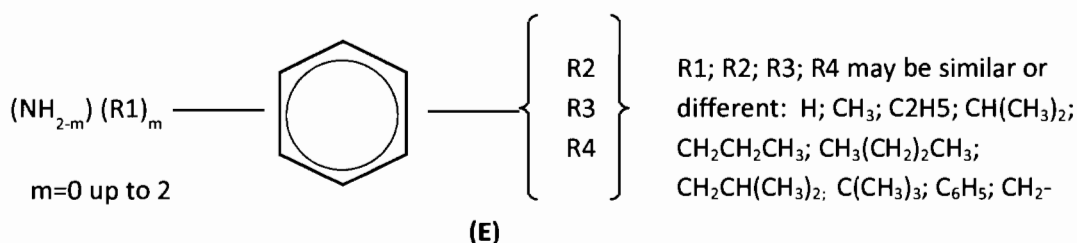
- (B1) Un solvent aromatic precum SOLVESSO sau alții similari
- (B2) Un solvent aliphatic precum EXXOL FLUID D sau alții similari
- (B3) Un amestec de hidrocarburi aromatice – alifatică precum VARSOL FLUID sau alții similari

3. Procedeu în acord cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** nitroderivatii aromatici cu formula (A) sunt amestecați, în raport masic de până la 8/1 față de cantitatea de componentă nitroaromatică, cu polialcoialcan (C), cu formula generală: $(C_nH_{2n}O)_mC_pH_{2p+2-m}$; unde $n=1$ până la 6; $m=1$ până la 4 iar $p=1$ până la 4, de preferință 1,1 – dihidroxietan sau 2,2 – dietoxipropan sau a amestecuri ale acestora.

4. Procedeu în acord cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** nitroderivatii aromatici cu formula (A) sunt amestecați, în raport masic de până la 15/1 față de cantitatea de componentă nitroaromatică, cu un aditiv antidetonat oxigenat (D), care poate fi:

- (D1) Alcoolii alifatici $C_nH_{2n}O$ ($n=1$ - up to 8) și izomerii lor, individuali sau în amestec
- (D2) Alchilalchil eteri, inclusiv izomerii lor, cu formula generală $C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}$ unde $n=1$ până la 6 și $m=4$ până la 6, individuali sau în amestec

5. Procedeu în acord cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** nitroderivatii aromatici cu formula (A) sunt amestecați în raport masic de până la 30/1 față de cantitatea de componentă nitroaromatică, cu o amină aromatică cu formula generală (E), isingură sau în amestec cu alți compuși cu aceeași formulă generală, de



preferință: N-metilanilină, 3-toluidină și 4-toluidină.

6. Procedeu în acord cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** nitroderivatii aromatici cu formula (A) sunt amestecați cu un aditiv organometalic antidetonant (F):

- (F1) aditiv antidetonant din clasa ferocenui și a picraților ferici, de preferință feroce
- (F2) ciclopentadienil mangan (II) și a derivaților săi, de preferință MMT

compușii din clasele (F1) și (F2) putând fi utilizați individual sau ca amestec de compuși din aceeași clasă sau din clasele (F1) și (F2).

7. Procedeu în acord cu revendicările 1 - 6 **caracterizat prin aceea că** benzina cu sensibilitate îmbunătățită se obține prin amestec între benzina brută și un aditiv antidetonant care conține cel puțin un component cu formula generală (A) și opțional unul sau mai mulți componenți din aceeași clasă sau/și din oricare dintre clasele (B), (C), (D), (E), (F), enumerate la revendicările 2 -6.