



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034490

(51)⁷ C10L 1/223; C10L 10/06; C10L 10/00

(13) B

(21) 1-2019-01036

(22) 24/08/2017

(86) PCT/EP2017/071324 24/08/2017

(87) WO2018/041710 08/03/2018

(30) 10 2016 116 348.1 01/09/2016 DE

(45) 25/01/2023 418

(43) 27/05/2019 374A

(73) TUNAP GMBH & CO. KG (DE)

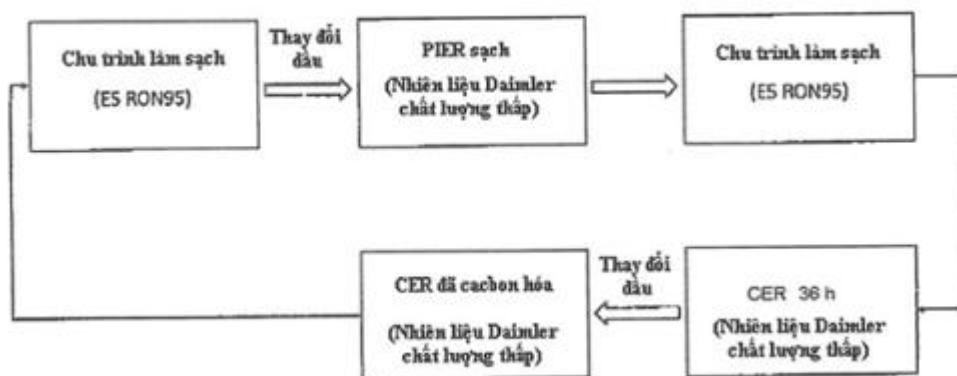
Bürgermeister-Seidl-Strasse 2, 82515 Wolfratshausen, Germany

(72) CONRAD Iris (DE); HOCHSTEIN Christoph (DE); URBAN Alfons (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP LÀM SẠCH BUỒNG ĐỐT CỦA ĐỘNG CƠ ĐỐT TRONG VÀ
NHIÊN LIỆU TRÊN CƠ SỞ DẦU MỎ

(57) Sáng chế mô tả việc sử dụng ít nhất một diarylamin tùy ý được alkyl hoá trong nhiên liệu hoặc chất phụ gia nhiên liệu để làm sạch buồng đốt của động cơ đốt trong, cụ thể là động cơ của ô tô. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp làm sạch buồng đốt của động cơ đốt trong trong quá trình vận hành động cơ đốt trong bằng cách đốt cháy nhiên liệu, trong đó nhiên liệu này chứa chất phụ gia nhiên liệu bao gồm ít nhất một diarylamin, tùy ý được alkyl hoá.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế mô tả việc sử dụng ít nhất một diarylamin, tùy ý được alkyl hóa trong nhiên liệu hoặc phụ gia nhiên liệu để làm sạch buồng đốt của động cơ đốt trong, đặc biệt là động cơ ô tô. Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến phương pháp làm sạch buồng đốt của động cơ đốt trong trong quá trình vận hành động cơ bằng cách đốt cháy nhiên liệu, trong đó nhiên liệu này chứa phụ gia nhiên liệu bao gồm ít nhất một diarylamin, tùy ý được alkyl hóa

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc thắt chặt luật pháp về khí thải trên toàn cầu và nhu cầu tiêu thụ nhiên liệu thấp hơn, trong việc phát triển các động cơ đốt trong như động cơ ô tô, đã dẫn đến việc làm giảm kích thước động cơ ("giảm kích thước"), phun trực tiếp và tăng cao áp suất. Luật pháp quốc tế khác nhau, công nghệ về động cơ rất tinh vi và tiêu chuẩn khí thải ngày càng khắt khe có nghĩa là nhiên liệu hiện có không còn đáp ứng được các yêu cầu của động cơ ô tô. Đặc biệt, các quá trình hóa học trong hệ thống nhiên liệu có thể dẫn đến việc tạo ra bụi bẩn, cặn, than cốc và các lớp phủ. Các yếu tố khác nữa ảnh hưởng đến sự tạo thành gia tăng cặn và tạp chất trong động cơ, ví dụ, chất lượng nhiên liệu thay đổi, bổ sung các thành phần sinh học và lượng kim loại trong nhiên liệu gia tăng. Điều này có thể dẫn đến việc lượng khí thải CO₂ gia tăng, mức tiêu thụ gia tăng, khả năng bị lỗi trong động cơ cao hơn và sửa chữa tốn kém.

Một vấn đề nữa của sự phát triển hiện nay là gia tăng nguy cơ xảy ra hiện tượng đánh lửa sớm trong quá trình vận hành động cơ. Hiện tượng đánh lửa sớm là hiện tượng tự đánh lửa xảy ra nhiều hơn khi tải trọng cao hoặc áp suất trung bình cao và điều kiện vận hành ở tốc độ động cơ thấp ("Hiện tượng đánh lửa sớm ở tốc độ thấp, LSPI"). Trong quá trình này, sự đốt cháy bắt đầu trước thời điểm đánh lửa thực tế.

Cần phân biệt giữa hiện tượng đánh lửa sớm và hiện tượng nổ đã biết trước đó. Trái ngược với hiện tượng nổ, hiện tượng đánh lửa sớm xảy ra độc lập với quá trình đốt cháy được khởi động bởi bugi. Do đó, hiện tượng nổ truyền thống trong động cơ phun trực tiếp xảy ra sau thời điểm đánh lửa, nhưng trong lần đánh lửa sớm, sự gia tăng áp suất là kết quả của việc giải phóng nhiệt bắt đầu trước thời điểm đánh lửa. Nói chung, hiện tượng đánh lửa sớm dẫn đến các đỉnh áp suất cực cao và, do kết quả của tốc độ cháy cao, các gradien áp suất cực cao và dao động áp suất tần số cao. Do đó, sự xuất hiện của hiện tượng đánh lửa sớm có thể nhanh chóng dẫn đến hư hỏng động cơ. Các trình tự với trình tự đốt xen kẽ có tác dụng gây hư hỏng đặc biệt. Khả năng thiệt hại của hiện tượng đánh lửa sớm cao hơn nhiều so với hiện tượng tự đánh lửa khác như hiện tượng nổ, vì ngay cả các sự cố riêng lẻ cũng có thể dẫn đến phá hủy động cơ, do các đỉnh áp suất cực cao. Điều này hạn chế rất nhiều tính năng của động cơ hiện đại.

Đã chứng minh được rằng không có mối quan hệ giữa chỉ số octan hoặc khả năng đánh lửa và xu hướng đánh lửa sớm, điều này khẳng định được rằng nổ và đánh lửa truyền thống là hai hiện tượng tự đánh lửa khác nhau (Kalghatgi G. "The outlook for fuels for internal combustion engines" International J of Engine Research 2014, vol. 15(4) pages 383-398).

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiện tượng đánh lửa sớm rất phức tạp và các cơ chế khởi động tạo ra đối tượng nghiên cứu hiện tại. Cụ thể, đã thảo luận các giọt nhiên liệu dầu đã tách hoặc các hạt cặn phát sáng có thể là nguyên nhân gây ra hiện tượng đánh lửa sớm (Lauer T. et al "Modellansatz zur Entstehung von Vorentflammungen" MTZ 01/2014 pages 64-70; Yasueda, S. et al "Abnormal Combustion caused by Lubricating Oil in High BMEP Gas Engines", MTZ Industrial 3 (2013), pages 34-39; Dahnz, C. et al "Irregular combustion in supercharged spark ignition engines – pre-ignition and other phenomena", International Journal of Engine Research 11 (2010), pages 485-498; Zahdeh, A. et al. "Fundamental Approach to Investigate Pre-ignition in Boosted SI Engines" SAE Technical Paper 2011-01-0340).

Các hạt phát sáng hoặc cặn phát sáng đã tách được xác định vừa là chất khởi động đánh lửa sớm ban đầu vừa là chất khởi động đánh lửa sớm tiếp theo. Cụ thể, cặn được tách bằng cách nổ mạnh, và do đó một lượng lớn cặn hoặc hạt đã tách bay tự do trong buồng đốt khi kết thúc hiện tượng đánh lửa sớm, do đó có thể dẫn đến hiện tượng đánh lửa sớm khác nữa trong các chu kỳ đốt tiếp theo.

Vì lý do này, cặn của buồng đốt được đặc biệt quan tâm. Yếu tố quyết định đến sự tạo thành cặn ở ống dẫn đầu vào và trong buồng đốt là thành phần nhiên liệu, dầu động cơ, thiết kế động cơ và điều kiện vận hành của động cơ.

Phụ gia nhiên liệu cũng có ảnh hưởng quan trọng đến sự tạo thành cặn. Đã cho thấy rằng các chất tẩy rửa truyền thống trên cơ sở polybutylenamin và polyeteamin làm giảm cặn ở ống dẫn đầu vào nhưng đồng thời lại có thể làm tăng cặn trong buồng đốt (Stepien Z. "Intake valve and combustion chamber deposit formation – the engine and fuel related factors that impacts their growth", NAFTA-GAZ, ROK LXX, No. 4/2014; Cheng S. S. "The Impact of Engine Operating Conditions and Fuel Compositions on the Formation of Combustion Chamber Deposits" SAE Paper 2000-01-2025; Kalghatgi G. T. "Fuel and Additive Effects on the Rates of Growth of Combustion Chamber Deposits in a Spark Ignition Engine" SAE Paper 972841).

Patent Mỹ số 5,536,280 đề cập đến các thành phần nhiên liệu chứa điphenylamin. Cụ thể, tài liệu này đề cập đến việc bổ sung điphenylamin, dẫn đến làm giảm hiện tượng nổ của động cơ đốt trong do hệ số octan của nhiên liệu tăng.

WO 2015/042337 đề cập đến phương pháp làm giảm khả năng đánh lửa sớm trong động cơ đốt trong phun trực tiếp, trong đó chế phẩm bôi trơn chứa dầu bazơ và chất chống oxy hóa không chứa tro được cung cấp cho động cơ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì các lý do nêu trên, mục đích của sáng chế là làm giảm sự tạo thành cặn trong động cơ đốt trong, đặc biệt là ở ô tô, và làm sạch động cơ chứa cặn hiện nay. Cụ thể, cần có chất phụ gia nhiên liệu để làm sạch động cơ chứa cặn trong quá trình vận hành và làm giảm tiếp sự tạo thành cặn. Bất ngờ là, mục đích của

sáng chế có thể đạt được bằng cách sử dụng ít nhất một diarylamin tùy ý được alkyl hoá trong nhiên liệu hoặc chất phụ gia nhiên liệu để làm sạch buồng đốt của động cơ đốt trong.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp làm sạch buồng đốt của động cơ đốt trong trong quá trình vận hành chúng bằng cách đốt cháy nhiên liệu, trong đó nhiên liệu này chứa chất phụ gia nhiên liệu bao gồm ít nhất một diarylamin tùy ý được alkyl hoá.

Các khía cạnh khác nữa theo sáng chế được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1: Sơ đồ thể hiện việc chạy thử nghiệm động cơ mẫu để xác định hiệu suất làm sạch của phụ gia nhiên liệu theo sáng chế.

Fig. 2: Đồ thị thể hiện xu hướng đánh lửa sớm của động cơ khi sử dụng và không sử dụng phụ gia nhiên liệu theo sáng chế trong buồng đốt sạch.

Fig. 3: Đồ thị thể hiện xu hướng đánh lửa sớm của động cơ khi sử dụng và không sử dụng phụ gia nhiên liệu theo sáng chế sau khi chạy thử nghiệm cacbon hóa.

Fig. 4: Hình ảnh buồng đốt của động cơ trước khi và sau khi sử dụng phụ gia nhiên liệu theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Bất ngờ là, theo sáng chế có thể thấy được rằng nhờ việc sử dụng ít nhất một diarylamin, có thể tùy ý được alkyl hóa, trong nhiên liệu hoặc phụ gia nhiên liệu, buồng đốt của động cơ đốt trong có thể được làm sạch bằng cách đốt cháy nhiên liệu chứa phụ gia mà không gây ảnh hưởng bất lợi đến tính năng động cơ. Việc sử dụng theo sáng chế cũng làm giảm hoặc ngăn ngừa cặn tạo thành trở lại. Thuật ngữ "làm sạch" như được sử dụng trong sáng chế bao gồm cả việc loại bỏ cặn và bụi bẩn đang có (được gọi là hiệu ứng làm sạch) như cacbon hóa và lớp

phủ, và ngăn ngừa hoặc tránh sự xuất hiện của cặn và bụi bẩn mới (được gọi là hiệu ứng giữ sạch).

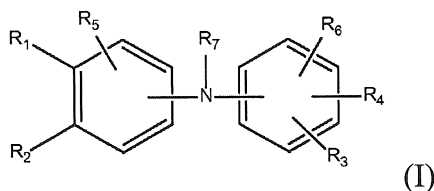
Việc làm sạch buồng cháy theo sáng chế bao gồm, cụ thể là, làm sạch bề mặt pít-tông và/hoặc làm sạch vòi phun của động cơ đốt trong. Việc làm sạch như vậy diễn ra trong quá trình đốt cháy nhiên liệu chứa ít nhất một chất phụ gia nhiên liệu chứa diarylamin.

Việc sử dụng ít nhất một diarylamin trong nhiên liệu hoặc chất phụ gia nhiên liệu theo sáng chế không những làm sạch động cơ đốt trong chứa cặn mà đồng thời còn làm giảm khả năng đánh lửa sớm của nhiên liệu. Nhờ đó, động cơ có thể có lợi là được bảo vệ tránh bị tổn hại, và do đó tuổi thọ tối đa của động cơ có thể được gia tăng và tính năng của chúng có thể được duy trì lâu dài.

Cụ thể, động cơ đốt trong bao gồm động cơ ô tô và động cơ máy bay, tốt nhất là động cơ ô tô, nhưng không chỉ giới hạn ở đó. Ngoài ra, động cơ đốt trong cũng có thể là động cơ đốt trong được sử dụng thông thường trong máy móc, hệ thống và thiết bị công nghiệp và nông nghiệp, như động cơ máy cắt cỏ. Theo một phương án được ưu tiên, động cơ đốt trong là động cơ ô tô, cụ thể là động cơ xăng.

Đặc biệt, nhiên liệu là nhiên liệu được sử dụng thông thường trong các động cơ đốt trong nêu trên, tốt hơn là nhiên liệu xăng như xăng thông thường hoặc siêu xăng có bán trên thị trường. Diarylamin có thể được bổ sung trực tiếp vào nhiên liệu hoặc chứa trong phụ gia nhiên liệu, cụ thể là kết hợp với các chất phụ gia khác.

Cụ thể, diarylamin để sử dụng theo sáng chế bao gồm ít nhất một diarylamin có công thức chung (I):



trong đó R₁ đến R₇ độc lập với nhau được chọn từ hydro, C₁₋₁₄ alkyl, C₂₋₁₄ alkenyl hoặc C₅₋₁₂ aryl. Các diarylamin như vậy được mô tả, ví dụ, trong WO

2015/042337, toàn bộ nội dung của tài liệu này được đưa vào bản mô tả bằng cách viện dẫn.

Trong trường hợp này, thuật ngữ "alkyl" bao gồm hydrocacbon không thơm. Nhóm alkyl có thể là ("xycloalkyl") mạch thẳng hoặc mạch nhánh hoặc vòng. Cụ thể, nhóm alkyl bao gồm nhóm C_{1-10} alkyl, tốt hơn là C_{1-6} alkyl, tốt hơn nữa là C_{1-4} alkyl. Nhóm alkyl có thể được chọn cụ thể từ methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, và t-butyl, pentyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 3,3-dimethylpropyl, hexyl, 2-methylpentyl, 3,3-dimethylbutyl, và 2,3-dimethylbutyl. Nhóm alkyl cũng có thể được thế hoặc không được thế. Nhóm alkyl có thể còn chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại ("heteroalkyl"). Trong nhóm heteroalkyl, một hoặc nhiều nguyên tử C được thay thế bằng nguyên tử khác loại, ví dụ, bằng nitơ, oxy, lưu huỳnh và phospho.

Thuật ngữ "alkenyl" để chỉ nhóm alkyl chưa bão hoà chứa ít nhất một liên kết đôi C-C không phải là một phần của nhóm thơm. Nhóm alkenyl cũng có thể là ("xycloalkenyl") mạch thẳng, mạch nhánh hoặc vòng. Cụ thể, nhóm alkyl bao gồm C_{2-10} alkenyl, tốt hơn là C_{2-6} alkenyl, tốt hơn nữa là C_{2-4} alkenyl. Nhóm alkenyl có thể được chọn cụ thể từ $-C(CH_3)=CH_2$, $-CH=CH_2$, $-CH=C(CH_2CH_3)_2$, $-CH=CHCH_3$, $-C(CH_3)=CHCH_3$. Nhóm alkenyl cũng có thể được thế hoặc không được thế. Nhóm alkenyl có thể còn chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại.

Thuật ngữ "nhóm xycloalk(en)yl" để chỉ nhóm alk(en)yl một vòng hoặc đa vòng không phải là thơm và bao gồm ít nhất ba nguyên tử cacbon. Cụ thể, nhóm xycloalk(en)yl thông thường bao gồm xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopent(en)yl và xyclohex(en)yl, xyclohept(en)yl và xyclooct(en)yl. Nhóm xycloalk(en)yl có thể được thế hoặc không được thế.

Thuật ngữ "aryl" để chỉ nhóm có cấu trúc thơm và cụ thể bao gồm các vòng hai chiều với hệ điện tử $[pi]$ chuyển vị, chứa $4n+2$ $[pi]$ điện tử, trong đó n là số nguyên. Nhóm aryl có thể chứa 5, 6, 7, 8, 9 hoặc nhiều hơn 9 nguyên tử C, cũng có thể được thế và/hoặc chứa nguyên tử khác loại ("heteroaryl"). Nhóm aryl và nhóm heteroaryl có thể là một vòng hoặc dị vòng. Ví dụ về các nhóm aryl bao gồm phenyl, biphenyl, naphtyl, binaphtyl, pyrenyl, phenanthryl, anthracenyl,

fluorenyl và indenyl. Ví dụ về các nhóm heteroaryl bao gồm pyrolyl, imidazolyl, furyl, thienyl, oxazolyl, thiazolyl, tetrazolyl, pyridyl, triazolyl, indolyl, isoindolyl, benzofuranyl, dipenzofuranyl, benzothienyl và benzimidazolyl.

Theo một phương án ưu tiên, hai nhóm từ R_1 đến R_6 trên nguyên tử C liên kề cùng nhau tạo ra vòng có 5, 6 hoặc 7 cạnh. Ví dụ, R_1 và R_2 , R_1 và R_5 , R_2 và R_5 và/hoặc hai trong số R_4 , R_5 và R_6 tạo ra vòng có 5, 6 hoặc 7 cạnh.

Tốt hơn là, R_1 và R_2 cùng nhau tạo ra vòng có 5 hoặc 6 cạnh, R_3 đến R_6 độc lập với nhau được chọn từ hydro và C_{1-6} alkyl, và R_7 là hydro.

Đặc biệt tốt hơn, nếu ít nhất một diarylamin là diphenylamin. Tốt hơn là, diphenylamin được alkyl hoá một lần và hai lần như 4-tert-butylđiphenylamin, 4,4'-di-tert-butylđiphenylamin, 4-tert-octylđiphenylamin, 4,4'-di-tert-octylđiphenylamin, 4,4'-di-octylđiphenylamin hoặc 4,4'-di-(1-phenyletyl)điphenylamin và hỗn hợp của chúng được sử dụng. Các diphenylamin thông thường khác bao gồm một hoặc nhiều octyl-, dioctyl-, nonyl-, dinonyl-, dexyl và didexylđiphenylamin. Diphenylamin được ưu tiên hơn nữa là diphenylamin được styren hóa.

Nồng độ của ít nhất một diarylamin trong nhiên liệu thường nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,005 đến 2% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,2% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của nhiên liệu.

Theo một phương án ưu tiên, nhiên liệu hoặc chất phụ gia nhiên liệu còn bao gồm một hoặc nhiều polyeteamin. Polyeteamin thường được sử dụng trong động cơ xăng là, ví dụ, polyeteamin được bọc lộ trong DE 37 32 908 A1, toàn bộ nội dung của tài liệu này được đưa vào bản mô tả bằng cách viện dẫn.

Polyeteamin được ưu tiên có thể được đại diện bằng công thức $R(OCH_2CH(R^1))_nA$, trong đó R được chọn từ C_{1-14} alkyl, R^1 được chọn từ hydro và C_{1-14} alkyl, và n có thể là số nằm trong khoảng 2-40. Nhóm alkyl được ưu tiên là như được xác định trên đây đối với diarylamin. Cụ thể, A được chọn từ nhóm bao gồm $-OCH_2CH_2NR^2R^2$, $OCH_2CH_2NR^3(CH_2)_mOR^4$, hoặc $-NR^5R^5$, trong đó R^2 , R^3 , R^4 và R^5 có thể độc lập là hydro, C_{1-14} alkyl hoặc C_{1-14} alkenyl, và m có thể

là số nằm trong khoảng từ 2 đến 12. Polyeteamin được ưu tiên là poly-1,2-butylen oxit-3-aminopropyl- C_{11-14} -isoalkyl ete. Polyeteamin thường có khối lượng phân tử trung bình (M_w) nằm trong khoảng 500-3000, xác định được bằng sắc ký lọc gel (GPC).

Nhiên liệu chứa polyeteamin hoặc hỗn hợp của polyeteamin thường với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 700ppm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 400ppm, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 50 đến 200ppm. Tỷ lệ khối lượng giữa diarylamin và polyeteamin trong nhiên liệu hoặc trong chất phụ gia nhiên liệu thường nằm trong khoảng từ 1:1 đến 30:1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3:1 đến 16:1. Trong các khoảng lượng và tỷ lệ này, việc sử dụng polyeteamin có thể làm tăng tiếp tính năng làm sạch của diarylamin đồng thời làm giảm khả năng đánh lửa sớm, trong khi lượng polyeteamin cao hơn có thể làm suy giảm tính năng làm sạch và khả năng đánh lửa sớm so với nhiên liệu không có chất phụ gia.

Ngoài diarylamin được sử dụng theo sáng chế và tùy ý polyeteamin, nhiên liệu hoặc chất phụ gia nhiên liệu có thể còn chứa chất phụ gia thông thường khác nữa như chất ức chế ăn mòn, chất làm ổn định, chất chống oxy hoá hoặc chất tẩy rửa. Chất phụ gia tùy ý khác nữa bao gồm chất điều chỉnh độ ma sát, chất cải thiện độ nhớt, chất tăng chỉ số octan cho nhiên liệu xăng và chất tăng chỉ số xetan cho nhiên liệu diesel, và các chất tạo màu.

Chất ức chế ăn mòn thường là các muối amoni của axit carboxylic hữu cơ, axit carboxylic hoặc anhydrit của axit carboxylic có xu hướng tạo ra màng do cấu trúc tương ứng của hợp chất ban đầu. Chất ức chế ăn mòn cũng thường chứa amin để làm giảm độ pH. Dị vòng thơm thường được sử dụng để bảo vệ chống ăn mòn kim loại màu.

Chất chống oxy hoá hoặc chất làm ổn định cụ thể có thể là amin như para-phenylendiamin, dixyclohexylamin, morpholin hoặc dẫn xuất của các amin này. Chất chống oxy hoá phenol thông thường là phenol gây cản trở về mặt không gian như 2,6-đi-tert-butyl-4-metylphenol hoặc C_7 - C_9 -mạch nhánh alkyl-[3-(3,5-đi-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat.

Nhiên liệu có thể còn chứa amit và imit của anhydrit của axit polyisobutylen succinic, polybuten amin, polybuten polyamin và cacbonamit mạch dài và cacbonimit làm chất tẩy rửa bộ chế hòa khí, thiết bị phun và van (cái được gọi là "chất phụ gia kiểm soát cặn").

Chất điều chỉnh độ ma sát cụ thể bao gồm glyxerol monooleat. Tốt hơn, nếu chất cải thiện độ nhờn là axit béo, este của axit béo và amit của axit béo. Chất tăng chỉ số octan thông thường cụ thể bao gồm hợp chất hữu cơ như metyl tert-butyl ete (MTBE), etyl tert-butyl ete (ETBE), N-metylanilin và hợp chất hữu cơ kim loại như feroxen hoặc metylxyclopentadienyl mangan tricacbonyl (MMT). Chất tăng chỉ số xetan điển hình là, ví dụ, 2-ethylhexyl nitrat.

Đối với dầu mang dùng cho dạng cô đặc của chất phụ gia được sử dụng theo sáng chế, dầu khoáng, cả phân đoạn dầu cặn lẫn dầu tổng hợp như polyalphaolefin, este của axit trimellitic hoặc polyete, có thể được sử dụng.

Thời gian mà phụ gia nhiên liệu được bổ sung vào nhiên liệu không bị giới hạn bất kỳ. Thông thường, phụ gia nhiên liệu có thể được sử dụng với liều lượng thích hợp như đối với cái gọi là "gói tinh chế", trong đó phụ gia nhiên liệu được bổ sung vào nhiên liệu trước khi đưa ra thị trường và như đối với cái được gọi là "gói hậu mãi" trong đó phụ gia nhiên liệu thường không được bổ sung vào nhiên liệu cho đến một thời gian ngắn trước khi đốt cháy, ví dụ, ngay trước hoặc sau khi nạp đầy nhiên liệu cho phương tiện ô tô.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp làm sạch buồng đốt của động cơ đốt trong trong quá trình vận hành động cơ đốt trong bằng cách đốt cháy nhiên liệu, trong đó nhiên liệu này chứa chất phụ gia nhiên liệu bao gồm ít nhất một diarylamin, có thể được alkyl hoá. Đối với các phương án được ưu tiên của phương pháp theo sáng chế, tham khảo các phương án được mô tả trên đây sử dụng ít nhất một diarylamin theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được giải thích chi tiết hơn bằng các ví dụ sau.

Các chất phụ gia nhiên liệu sau được sử dụng:

Diarylamin: Hỗn hợp chứa sản phẩm phản ứng của diphenylamin và 2,4,4-trimethylpenten.

Polyeteamin: Poly-1,2-butylen oxit-3-aminopropyl- C_{11-14} -isoalkyl ete (Khối lượng phân tử: 2500).

Nồng độ cuối của dẫn xuất diphenylamin trong nhiên liệu là 0,14% khối lượng.

Ảnh hưởng của xu hướng đánh lửa sớm và tính năng làm sạch khi nhiên liệu được sử dụng được xác định theo ví dụ sau (các biến thể phụ gia). Nhiên liệu không có chất phụ gia được sử dụng làm ví dụ đối chứng.

Ví dụ 1: Biến thể phụ gia 1) 1400ppm dẫn xuất diphenylamin + 100ppm polyeteamin

Ví dụ 2: Biến thể phụ gia 2) 1400ppm dẫn xuất diphenylamin

Ví dụ 3: Biến thể phụ gia 3) 1400ppm dẫn xuất diphenylamin + 500ppm polyeteamin

Ví dụ đối chứng 1: Nhiên liệu không có chất phụ gia

Chạy thử nghiệm động cơ

Việc chạy thử nghiệm động cơ được thực hiện trên 2 l động cơ phun trực tiếp được nạp kiểu tua bin với đầu chỉ báo.

Nhiên liệu chất lượng thấp do Daimler AG chỉ định được sử dụng làm nhiên liệu thử nghiệm.

Trong bước thứ nhất, chu trình làm sạch được thực hiện với nhiên liệu E5 RON95. Chu trình làm sạch này nhằm làm sạch buồng cháy hoàn toàn và tạo ra "trạng thái zero".

Sau đó, việc chạy thử nghiệm độ bền đánh lửa sớm (PIER sạch) được thực hiện, với nhiên liệu thử nghiệm không có chất phụ gia và với nhiên liệu thử nghiệm đã được bổ sung chất phụ gia thử nghiệm, và số lần đánh lửa sớm được ghi lại bằng bộ cảm biến áp suất cho mỗi xi lanh. Thử nghiệm độ bền đánh lửa sớm bao gồm nhiều chu trình tương tự liên tiếp. Một chu trình kéo dài 20 phút,

trong đó 15 phút đã ở mức vận hành đầy tải trong các điều kiện điển hình cho đánh lửa sớm, tức là tốc độ động cơ < 2000 vòng/phút và van tiết lưu mở hoàn toàn, và 5 phút ở mức tải một phần với cùng tốc độ động cơ và van tiết lưu hầu như đóng. Trong mỗi trường hợp, 3 lần chạy thử nghiệm được thực hiện trong hơn 1 giờ. Lần chạy thử nghiệm này nhằm mục đích thấy được ảnh hưởng của chất phụ gia đến số lần đánh lửa sớm trong buồng đốt sạch so với nhiên liệu không có chất phụ gia.

Trong bước thứ ba, lần chạy thử nghiệm làm sạch với nhiên liệu E5 RON95 được thực hiện lại để khôi phục trạng thái zero. "Trạng thái zero" này được chứng minh bằng nội noi và sau đó được so sánh với các thử nghiệm khác.

Sau đó, thử nghiệm độ bền cacbon hóa (CER) trong 36 h được thực hiện. Với thử nghiệm độ bền này, chu trình thành phố điển hình được mô phỏng, trong đó nhiệt độ chất làm lạnh được giới hạn đến 70°C , để thiết lập quá trình cacbon hóa trong buồng cháy theo cách sử dụng lại. Thử nghiệm độ bền cacbon hóa này được thực hiện bằng cách sử dụng nhiên liệu thử nghiệm có chất phụ gia và sử dụng nhiên liệu không có chất phụ gia làm mẫu tham chiếu. Mức độ bẩn được đánh giá bằng trực quan bằng nội soi và được so sánh với hình ảnh trước khi chạy thử nghiệm độ bền cacbon hóa. Buồng cháy, bề mặt pít-tông và đầu vòi phun được kiểm tra.

Sau đó, thử nghiệm độ bền đánh lửa sớm (PIER cacbon hóa) khác nữa được thực hiện để xác định số lần đánh lửa sớm với buồng đốt cacbon hóa.

Sự thay đổi về mức dầu được thực hiện trước mỗi lần chạy thử nghiệm độ bền đánh lửa sớm để loại trừ ảnh hưởng bất kỳ của dầu động cơ.

Việc chạy thử nghiệm động cơ nhằm xác định tính năng làm sạch của chất phụ gia nhiên liệu theo sáng chế như được mô tả trên đây được thể hiện bằng sơ đồ trong Fig. 1.

Xác định xu hướng đánh lửa sớm với buồng đốt sạch

Số lần đánh lửa sớm với buồng đốt sạch được thể hiện trên Fig. 2. Đã thấy rằng số lần đánh lửa sớm là zero với buồng đốt sạch trong chu trình thứ nhất với

chất phụ gia của Ví dụ 1 và 2 và với nhiên liệu không có chất phụ gia, và chỉ với bộ lọc trong chu trình thứ hai với tất cả các chất phụ gia. Với chất phụ gia của Ví dụ 3, đã đếm được hai lần đánh lửa sớm trong quá trình đo thứ hai trong chu trình thứ nhất. Sau ba chu trình, đã đếm được một lần đánh lửa sớm với nhiên liệu không có chất phụ gia (Ví dụ đối chứng), 11 lần với chất phụ gia của Ví dụ 1, 4 lần với chất phụ gia của Ví dụ 2, và lên đến 15 lần với chất phụ gia của Ví dụ 3. Tỷ lệ của polyetamin càng cao thì số lần đánh lửa sớm được ghi lại càng nhiều, đặc biệt là trong chu trình thứ nhất. Tuy nhiên, số lần đánh lửa sớm gia tăng xảy ra trong buồng đốt sạch với tất cả các nhiên liệu có chất phụ gia, so với nhiên liệu không có chất phụ gia. Nghĩa là, polyetamin có xu hướng đánh lửa sớm cao hơn so với diphenylamin.

Xác định độ sạch buồng đốt

Hình ảnh nội soi buồng cháy trước khi và sau khi chạy thử nghiệm độ bền cacbon hóa (CER 36 h) đã thấy rằng cặn tạo thành rất ít trong buồng cháy khi sử dụng chất phụ gia chứa diphenylamin theo sáng chế so với khi không sử dụng chất phụ gia. Chất phụ gia của Ví dụ 1 và 2 xem ra là tương đương; trong Ví dụ 3, với tỷ lệ polyetamin cao nhất thì đã quan sát được nhiều cặn.

Việc so sánh giữa các đầu phun đã thấy cụ thể rằng chất phụ gia của Ví dụ 1 đã làm cho mức cặn giảm trên thiết bị phun.

Xác định xu hướng đánh lửa sớm sau khi cacbon hóa

Trong lần chạy thử nghiệm độ bền đánh lửa sớm thứ hai (PIER đã cacbon hóa sau 36 h CER), đã quan sát được số lần đánh lửa sớm giảm đáng kể với chất phụ gia của Ví dụ 1 và 2 (Fig. 3). Số lần đánh lửa sớm giảm được một nửa so với nhiên liệu thử nghiệm không có chất phụ gia. Việc giảm một nửa số lần đánh lửa sớm như vậy xác nhận hiệu quả làm sạch của hai chất phụ gia. Đã phát hiện được hiệu quả làm sạch được duy trì ở đây. Chất phụ gia của Ví dụ 3 làm cho lần đánh lửa sớm gia tăng, do hiệu quả làm sạch thấp hơn, và vì vậy tác dụng bất lợi đến việc đánh lửa sớm có thể không cần phải bù bằng việc làm sạch.

Tóm lại, đã bắt ngờ phát hiện ra rằng, bằng cách làm sạch hoặc làm giảm cặn trong buồng đốt của động cơ ô tô, cũng làm giảm được xu hướng đánh lửa sớm. Việc sử dụng dẫn xuất điphenylamin theo sáng chế dẫn đến việc làm tăng tính năng làm sạch đối với cặn buồng đốt mà không tác động đến tính năng động cơ. Tác động bất lợi chung của chất phụ gia đối với việc đánh lửa sớm được bù bằng việc làm sạch, và ngược lại. Khi được sử dụng với tỷ lệ khối lượng nhất định giữa điphenylamin hoặc dẫn xuất điphenylamin, polyeteamin có thể làm tăng tiếp tính năng làm sạch của chúng đối với cặn của thiết bị phun. Cụ thể, đã có thể chứng minh được rằng chất phụ gia của Ví dụ 1, với hàm lượng polyeteamin thấp bằng 100ppm, đạt được tính năng làm sạch tốt hơn đối với thiết bị phun so với điphenylamin tinh khiết (Ví dụ 2). Tuy nhiên, với tỷ lệ polyeteamin cao, cả cặn trên thiết bị phun lẫn cặn trong buồng cháy đều tăng, như được thể hiện bằng các kết quả với chất phụ gia của Ví dụ 3. Trong trường hợp này, việc làm sạch không đủ để bù cho tác dụng bất lợi đối với việc đánh lửa sớm.

Với các ví dụ được mô tả trên đây, mặc dù đã có thể thấy rằng việc sử dụng dẫn xuất điphenylamin theo sáng chế dẫn đến việc làm tăng tính năng làm sạch, tốt hơn là sử dụng kết hợp dẫn xuất điphenylamin và polyeteamin như được mô tả trên đây, do việc kết hợp này cho phép kết hợp được hiệu quả làm sạch tốt trong buồng cháy và trên thiết bị phun đồng thời làm giảm được hiện tượng đánh lửa sớm.

Ví dụ 4:

Ví dụ 4, chất phụ gia nhiên liệu (biến thể phụ gia 4) sau được sử dụng:

Diarylamin: Điphenylamin được styren hóa

Polyeteamin: Poly-1,2-butylen oxit-3-aminopropyl- C_{11-14} -isoalkyl etc

(Khối lượng phân tử: 2500).

Nồng độ cuối của dẫn xuất điphenylamin trong nhiên liệu là 1600ppm, của polyeteamin là 100ppm.

Tính năng làm sạch của biến thể phụ gia 4 được thử nghiệm ở phương tiện sau khi lái với nhiên liệu chứa chất phụ gia.

Thực hiện thử nghiệm:

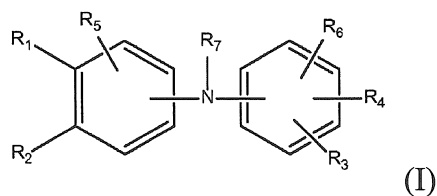
Thử nghiệm làm sạch trong ứng dụng thực tế được thực hiện với Volkswagen VW Polo 4 xi lanh TSI 1,2 lít động cơ phun trực tiếp. Chỉ số đo đường ban đầu là 40,986 km. Phương tiện này được vận hành bằng nhiên liệu E5 RON95 bán trên thị trường có bổ sung biến thể phụ gia 4 ở nồng độ thích hợp. Buồng đốt của phương tiện được đánh giá bằng nội soi và được chứng minh trước khi bắt đầu thử nghiệm này (Fig. 4a: Hình ảnh buồng đốt trước khi thử nghiệm trong ứng dụng thực tế, của một xi lanh bằng cách ví dụ). Sau khi chạy 764 km với biên dạng hỗn hợp (thành phố, việt dã, cao tốc) với nhiên liệu chứa chất phụ gia, buồng cháy được kiểm tra lại bằng nội soi.

Xác định việc làm sạch buồng đốt:

Các hình ảnh nội soi cho thấy rằng có thể thiết lập được mức cặn giảm ở đầu pít-tông trong tất cả các xi lanh. Hơn thế nữa, sau khi sử dụng nhiên liệu chứa chất phụ gia, bất ngờ là đã quan sát được rằng cặn đã được loại bỏ hoàn toàn trong khu vực nhất định của đầu pít-tông của tất cả các xi lanh (Fig. 4b: Hình ảnh buồng đốt sau khi sử dụng chất phụ gia trong thử nghiệm thực tế). Điều này được cho là do đây là khu vực có bề mặt được thấm ướt bởi tia phun.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp làm sạch buồng đốt của động cơ đốt trong trong quá trình vận hành động cơ, phương pháp này bao gồm các bước:
cung cấp nhiên liệu; và
đốt cháy nhiên liệu, trong đó nhiên liệu này chứa chất phụ gia nhiên liệu chứa ít nhất một diarylamin, mà có thể được alkyl hóa,
trong đó ít nhất một diarylamin này được chọn từ các diarylamin công thức chung (I):



trong đó R_1 đến R_7 độc lập với nhau được chọn từ hydro, C_{1-14} alkyl, C_{2-14} alkenyl hoặc C_{5-12} aryl,
trong đó hai nhóm từ R_1 đến R_6 trên nguyên tử C liên kế cùng nhau tạo ra vòng có 5, 6 hoặc 7 cạnh.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó động cơ đốt trong này là động cơ ô tô.
3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc cung cấp nhiên liệu này còn đồng thời làm giảm khả năng đánh lửa sớm của nhiên liệu.
4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó R_1 và R_2 cùng nhau tạo ra vòng có 5 hoặc 6 cạnh, R_3 đến R_6 độc lập với nhau được chọn từ hydro và C_{1-6} alkyl, và R_7 là hydro.
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một diarylamin được chọn từ diphenylamin, bao gồm một hoặc nhiều octyl-, dioctyl-, nonyl-, dinonyl-, dexyl và didexyldiphenylamin.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nồng độ của ít nhất một diarylamin là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% khối lượng so với tổng khối lượng của nhiên liệu.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiên liệu này là nhiên liệu xăng dầu.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bề mặt pít-tông và/hoặc vòi phun được làm sạch.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất phụ gia nhiên liệu còn chứa một hoặc nhiều polyeteamin.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa diarylamin so với polyeteamin trong chất phụ gia nhiên liệu là nằm trong khoảng từ 3:1 đến 16:1.

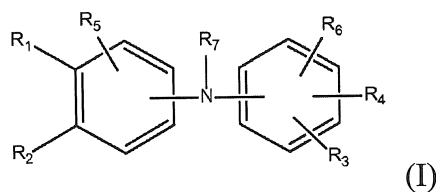
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nồng độ của ít nhất một diarylamin là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng so với tổng khối lượng của nhiên liệu.

12. Nhiên liệu trên cơ sở dầu mỏ, nhiên liệu này chứa:

hợp chất hữu cơ thu được bằng cách chưng cất; và

ít nhất một diarylamin, mà có thể được alkyl hóa,

trong đó ít nhất một diarylamin này được chọn từ các diarylamin công thức chung



trong đó R_1 đến R_7 độc lập với nhau được chọn từ hydro, C_{1-14} alkyl, C_{2-14} alkenyl hoặc C_{5-12} aryl,

trong đó hai nhóm từ R_1 đến R_6 trên nguyên tử C liền kề cùng nhau tạo ra vòng có 5, 6 hoặc 7 cạnh.

Fig 1:

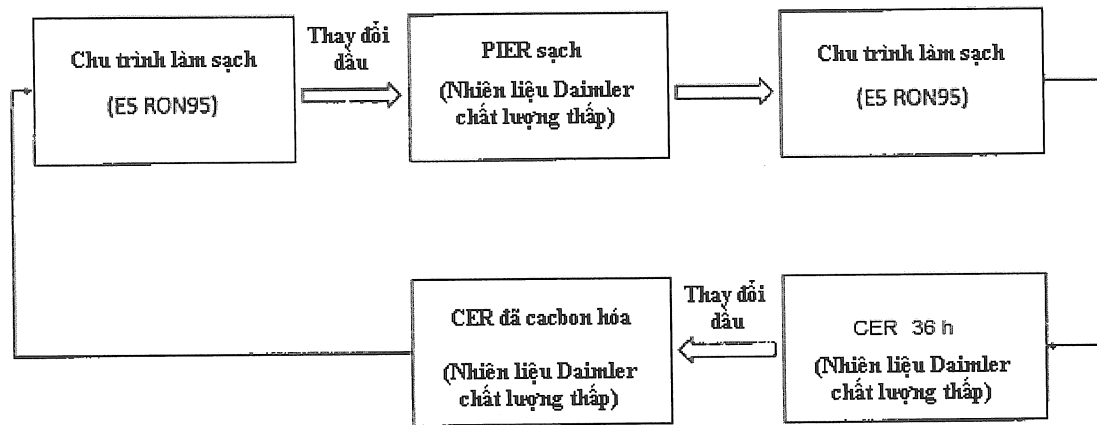


Fig 2:

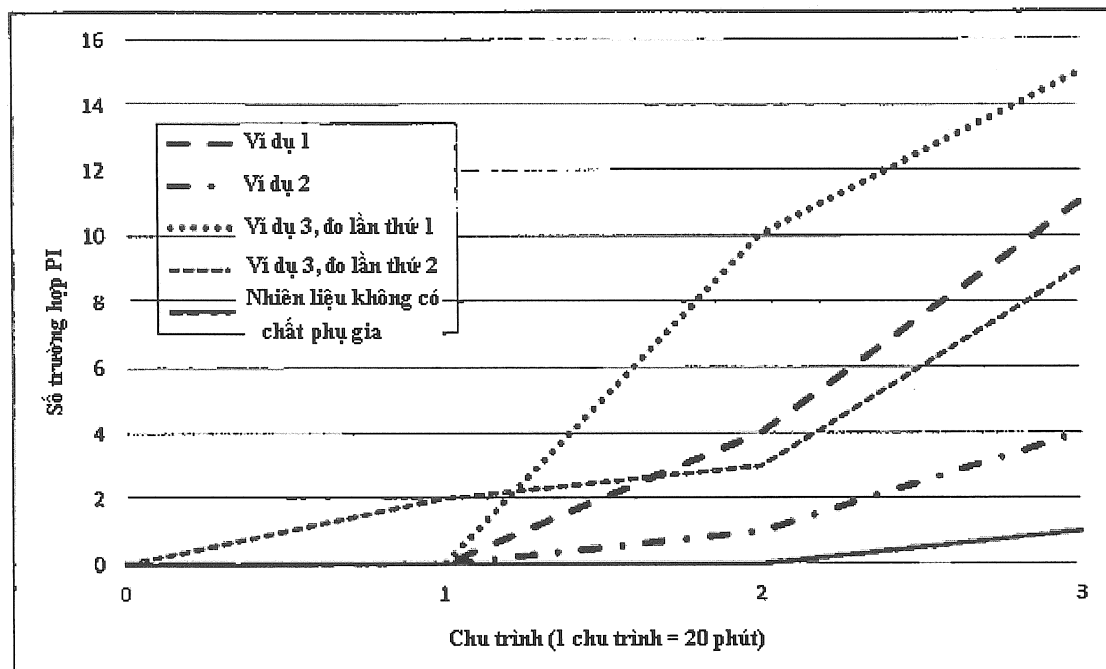


Fig 3:

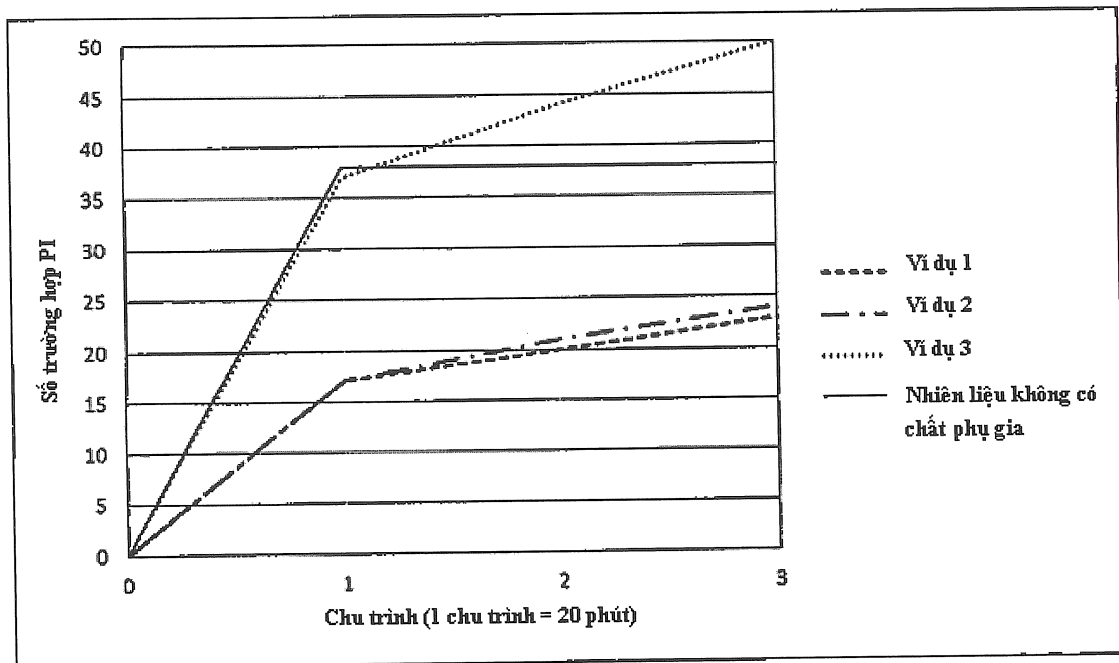


Fig 4a:

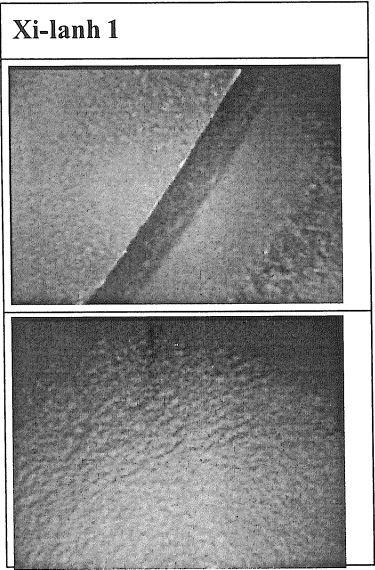


Fig 4b:

