



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84492 (13) C2

(51) МПК

C10L 1/02 (2008.01)

C10L 1/08 (2006.01)

C10L 1/18 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД(54) КОМПОЗИЦІЯ АЛЬТЕРНАТИВНОГО РІДКОГО РОСЛИННОГО ПАЛИВА ДЛЯ ДИЗЕЛЬНИХ, ТУРБО-
РЕАКТИВНИХ ТА ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ

1

(21) а200703251

(22) 27.03.2007

(24) 27.10.2008

(46) 27.10.2008, Бюл.№ 20, 2008 р.

(72) ЗДРАВКО БРОНІСЛАВ ЙОСИФОВИЧ, UA,
ПИВОВАР ВАЛЕРІЙ ПАВЛОВИЧ, UA, ОЛЕКСІВ
ЙОСИП ДМИТРОВИЧ, UA

(73) ЗДРАВКО БРОНІСЛАВ ЙОСИФОВИЧ, UA

(56) UA 73744, C2, 15.09.2005

EP 0121089, A, 10.10.1984

US 4332594, A, 01.06.1982

KR 20020096675, 31.12.2002

KR 20030020013, 08.03.2003

CN 1667094, 14.09.2005

SI 1218472 T, 30.04.2006

GB 411904, A, 15.06.1934

FR 2135251, A, 15.12.1972

EP 0026794, A, 15.04.1984

Льотко В. Застосування альтернативних палив у
дизельних двигунах. 2000. С.35-46(57) 1. Композиція альтернативного рідкого рос-
линного палива для дизельних, турбореактивних
та газотурбінних двигунів на основі кисневмісних
вуглеводнів, яка відрізняється тим, що як кисне-
вмісні вуглеводні містить відходи спиртового ви-
робництва: фракцію вищих спиртів - оливу сивуш-
ну, очищену перед застосуванням шляхом
перегонки, аліфатичні спирти з ефірами і альдегі-
дами - водну або безводну фракцію головну ети-

2

лового спирту, та двох- або трьохатомний спирт,
або їх суміш, при такому співвідношенні компонен-
тів, об. %:

вищі спирти - олива сивушна 20-60

фракція головна етилового спирту 20-60

двох- або трьохатомний спирт, або їх
суміш 20-60.2. Композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що
як трьохатомний спирт містить очищений гліцерин
при такому співвідношенні компонентів, об. %:

вищі спирти - олива сивушна 20-60

фракція головна етилового спирту 20-60

очищений гліцерин 20-60.

3. Композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що
як двохатомний спирт містить етиленгліколь при
такому співвідношенні компонентів, об. %:

вищі спирти - олива сивушна 20-60

фракція головна етилового спирту 20-60

етиленгліколь 20-60.

4. Композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що
містить суміш очищеного гліцерину та етиленглі-
колю при такому співвідношенні компонентів, об.
%:

вищі спирти - олива сивушна 20-60

фракція головна етилового спирту 20-60

очищений гліцерин 10-30

етиленгліколь 10-30.

Винахід належить до галузі оборонної техніки,
до галузі промислової техніки, залізничного і авто-
мобільного транспорту, до галузі сільськогоспо-
дарської техніки.

Аналогом нашим винаходам є нафтове паливо
для двигунів внутрішнього згорання, турбореакти-
вних і газотурбінних двигунів, зокрема різні види
нафтового дизельного палива для дизельних дви-
гунів та газ для турбореактивних двигунів.

Загальновідомо, що світові запаси нафти ви-
черпні. За розрахунками вчених їх вистачить на

50-100 років. Тому науковці світу наполегливо шу-
кають альтернативу нафті. Ця альтернатива у
якійсь мірі нами вже знайдена. Знайдені щорічно
відтворювані джерела рідкого рослинного палива
для двигунів внутрішнього згорання, для турборе-
активних та газотурбінних двигунів. Наші розробки
є початковими кроками на цьому шляху.

Із літературних джерел відомо, що найближ-
чими аналогами до наших винаходів є спиртові
палива [Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В.
Моторные топлива из альтернативных сырьевых

(13) C2

(11) 84492

(19) UA

ресурсов. - Москва, «Химия», 1989, С. 149-154] і біодизельні палива [книга Дубровін В.О., Корчемний М.О., Масло І.П. та ін. Біопалива. Технології, машини і обладнання. - К.: ЦТІ „Енергетика і електрифікація”, 2004. - 8788; патент Росії №2058298, кл. C07C67/03. Спосіб получения сложных эфиров жирных кислот. 20.04.96, Бюл. №11; патент України №48615, кл. C10L1/00. Спосіб одержання біопалива для дизелів. 15.08.2002, Бюл. №8].

Метилловому і етиловому спиртовим паливам властиві серйозні недоліки: понижена теплота згорання, висока теплота випаровування і низький тиск насичених парів. Низький тиск насичених парів і висока теплота випаровування спиртів роблять неможливим запуск двигунів внутрішнього згорання при температурах нижче +10°C. Для покращання запуску карбюраторних двигунів встановлюють пускові підігрівачі, додають 4-6% ізопентану або 6-8% диметилового ефіру.

Аналогічні недоліки властиві і біодизельному паливу на основі метилового (етилового) ефірів вищих жирних кислот будь-якої рослинної олії. Для покращання запуску дизельних двигунів до біодизельного палива додають нафтове дизельне паливо або зріджений газовий конденсат, або етиловий спирт, або інші компоненти. Це паливо має малу температуру застигання (-8°C).

Крім того, при тривалому зберіганні метиловий або етиловий ефір вищих ненасичених жирних кислот будь-якої рослинної олії легко окислюються і полімеризуються з утворенням оліфи. Через рік роботи на метилловому (етилловому) ефірі ріпакової олії дизельні двигуни потребують капітального ремонту, бо біодизельне паливо містить велику кількість рослинних фактичних смол, які постійно забивають фільтри і форсунки розпилення біопалива. Ці факти у кожному патенті на біодизельне паливо замовчуються, приховуються або обходяться стороною.

Відомими є способи одержання моторних паливних композицій для дизельних, газотурбінних та турбореактивних двигунів, захищених [патентом України №73744, С2, кл. 7C10L1/02, 1/18; оп. 15.09.2005, Бюл. №9, 2005р.], який обраний нами як один із прототипів.

1. 18 способів одержання моторних паливних композицій для дизельних, газотурбінних та турбореактивних двигунів та 23 приклади моторних паливних композицій охопили майже третину органічної хімії.

2. Кожна з моторних паливних композицій 1-23 готувалася шляхом додавання необхідної кількості компонентів в один і той самий бак при однаковій температурі та при наперед визначеній послідовності, починаючи з компоненту, що має найменшу густину, закінчуючи компонентом з найбільшою густиною і перед використанням суміші витримувалися щонайменше одну годину.

3. Приклади 8, 9, 11 і 18 є найбільш близькими до наших композицій альтернативного рідкого рослинного палива для дизельних та турбореактивних двигунів, бо включають принаймні по два - чотири компоненти, які як індивідуальні речовини, знаходяться і в наших композиціях.

4. Об'ємний вміст компонентів у моторній паливній композиції 8 такий: метанол - 1,5%; етанол - 3%; формальдегід диметилацетат - 2%; формальдегід диетилацетат - 3%; ацетальдегід диетилацетат - 3%; метилацетат - 1%; етил формиат - 1%; складний метиловий ефір ріпакової олії - 5%; етилолеат - 5%; трет-бутил-пероксиацетат - 0,5%; вуглеводнева рідина (гас) - 75%. Ця композиція стабільна в діапазоні температур від -48°C до 52,5°C.

Із перелічених 11-ти інгредієнтів лише два з них: метанол - як домішка, а етанол - як основний інгредієнт знаходяться і в наших паливних композиціях не як присадки, не як домішки, а як основні інгредієнти у кількості 20-50%.

5. Із застосованих 10-ти інгредієнтів 9-ої композиції лише два з них: метанол і етанол знаходяться і в наших паливних композиціях.

6. Із застосованих 15-ти інгредієнтів 11-ої паливної композиції лише чотири з них: етанол, пропанол, 1-бутанол, ізобутанол знаходяться і в наших паливних композиціях у значно більших концентраціях.

7. Із застосованих 11-ти інгредієнтів 18-ої паливної композиції лише два з них: етанол і 1-бутанол знаходяться і в наших паливних композиціях як основні інгредієнти.

До недоліків наведених композицій слід віднести наступні факти:

1. У їх складі знаходиться велика кількість труднодоступних, дорогих, індивідуальних хімічних реактивів і у непрозорому металічному баку не видно, чи всі компоненти взаєморозчинні, чи всі вони добре змішуються між собою.

2. У вказаному патенті №73744 не приводиться собівартість запропонованих моторних паливних композицій.

3. У більшості наведених композицій, за виключенням лише 18, 19 і 20 композицій, як основний компонент все ж таки міститься одна з вуглеводневих рідин: нафтове дизельне паливо, синтетичний газ, вуглеводнева рідина з вугілля, гас, газойль, керосин у кількості від 39% до 95%. Лише у 18, 19 і 20 композиціях вуглеводнева рідина замінена іншими органічними сполуками.

4. Абсолютна більшість наведених у моторних композиціях хімічних інгредієнтів не відносяться до відтворюваної щорічно рослинної сировини.

5. У промисловому виробництві практично неможливо виготовити хоча б одну із приведених моторних композицій, яка б серійно виготовлялася у великих промислових масштабах.

В основу нашого винаходу покладена задача створити спосіб одержання справді альтернативного рідкого рослинного палива для дизельних, турбореактивних та газотурбінних двигунів, у яких повинні бути відсутні будь-які нафтопродукти, які були б енергетично потужним моторним паливом, які можна було би виготовляти у великих промислових масштабах, які б по собівартості не перевищували нафтові дизельні палива, які за рахунок технологічних особливостей були б екологічно чистим паливом і виготовлялися б із відновлюваної рослинної сировини.

Поставлена задача вирішується тим, що моторні паливні композиції як основу містять очищену дистильованою фракцією вищих спиртів (ФВС). У виробничій практиці фракцію вищих спиртів називають „оливою сивушною”. Крім ФВС до складу паливних композицій входить теж як основний інгредієнт водна або безводна фракція головна етилового спирту або інакше її ще називають ефіро-альдегідною фракцією. Із цих двох компонентів робиться суміш. І лише в цій суміші розчиняється гліцерин. З фракцією вищих спиртів гліцерин не змішується.

Фракція вищих спиртів („олива сивушна”) складається із пропілового, ізопропілового, бутилового, ізобутилового, амілового та ізоамілового спиртів. Олива сивушна є відходом спиртового виробництва на спиртових заводах згідно ГОСТ 17071-91 „Масло сивушное”. Вищеназвані високомолекулярні спирти практично не розчинні у воді і спливають над водою, утворюючи шар, який подібний на рослинну олію. Тому фракцію вищих спиртів у практиці спиртового виробництва називають „оливою сивушною” [Цирлин Ю. А. Ректифікация спирта и фурфуrola. - „Лесная промышленность”, Москва, 1972, С. 18-21].

Фракція вищих спиртів („олива сивушна”) відноситься до третього класу небезпечних речовин за ГОСТ 12.1.007. Гранично допустима концентрація парів оливи сивушної у повітрі робочої зони становить 10мг/м³.

Фракція головна етилового спирту згідно ТУ У 18.401-97, або інакше її ще називають ефіро-альдегідною фракцією, складається із етилового спирту (81%), ефірів (3,8%), альдегідів (4,5%), метанолу (1,5%) і води (8%). Ця фракція теж є відходом спиртового виробництва на спиртових заводах.

Фракція головна етилового спирту являє собою легкозаймисту рідину з температурою спалаху 18°C і температурою самозаймання 400°C. Ця фракція відноситься до четвертого класу небезпечних речовин за ГОСТ 12.1.007, як і етиловий спирт.

Гліцерин являє собою трьохатомний спирт. Хімічна назва 1, 2, 3-триоксіпропан. Гліцерин має $t_{пл.} 17,9^{\circ}C$, $t_{кип.} 290^{\circ}C$, $d_{4}^{20} 1,2604$, $n_{D}^{20} 1,4747$, розчиняється у воді і органічних розчинниках. Температура випаровування 198°C, температура самозапалювання 362°C, концентраційні границі вибуховості 2,6-11,3%. Міститься в природних рослинних оліях і тваринних жирах. Отримується омиленням природних тригліцеридів ріпакової чи будь-якої іншої рослинної олії з подальшим процесом переетерифікації і утворенням метилового або етилового ефіру вищих жирних кислот, які і використовуються як біодизельне паливо. Гліцерин є побічним продуктом при одержанні біопалива з ріпакової чи будь-якої іншої рослинної олії.

Нами розроблена своя технологія очищення чорного, технічного гліцерину, який і використовуємо як один із компонентів у нашій моторній паливній композиції.

Етиленгліколь (гліколь, 1, 2-діоксидетан, 1, 2-етандіол) має температуру плавлення -12,3°C, температуру кипіння 197,6°C, питому густину d_4 1Д

133, показник заломлення n_D^{20} 1,4319. Він змішується з водою, спиртами, ацетоном, гліцерином, льодяною оцтовою кислотою; є гіроскопічною речовиною. Етиленгліколь має температуру спалаху 120°C; температура самозаймання становить 380°C.

Інгредієнти наших паливних композицій використовуються у наступних оптимальних діапазонах і співвідношеннях між собою (об'ємні %):

- вищі спирти („олива сивушна”) 20-60об.%,
- аліфатичні спирти з ефірами і альдегідами (водна або безводна фракція головна етилового спирту) 20-60об.%,
- гліцерин очищений (трьохатомний спирт гліцерол) 20-60об.%. У паливну композицію замість гліцерину може бути доданий етиленгліколь (об'ємні %):
- вищі спирти („олива сивушна”) 20-60об.%,
- аліфатичні спирти з ефірами і альдегідами (водна або безводна фракція головна етилового спирту) 20-60об.%,
- етиленгліколь 20-60об.%. У паливній композиції може використовуватися суміш гліцерину і етиленгліколю (об'ємні %):
- вищі спирти („олива сивушна”) 20-60об.%,
- аліфатичні спирти з ефірами і альдегідами (водна або безводна фракція головна етилового спирту) 20-60об.%,
- гліцерин 10-20об.%,
- етиленгліколь 10-20об.%.

Обмежена взаємна розчинність компонентів не дозволяє створювати широкий діапазон сумішей із них. При приготуванні паливних композицій необхідно дотримуватися строгої технологічної послідовності.

Наші паливні композиції відрізняються від інших композицій наступними перевагами:

1. Спрощення і здешевлення процесу виготовлення та економічність самих композицій досягається за рахунок того, що можна використовувати у великих кількостях відходи спиртових заводів: водну або безводну фракцію головну етилового спирту та очищену перегонкою фракцію «оливи сивушної».

2. Для виготовлення моторних композицій використовується гліцерин, який є побічним продуктом при виробництві біопалива з рослинних олій. Також можна використовувати в якості інгредієнта паливних композицій технічний гліцерин жиркомбінатів, який одержують із тваринних жирів.

3. Наші моторні паливні композиції не містять інгредієнтів з ненасиченими зв'язками, які в процесі експлуатації двигунів можуть полімеризуватися і утворювати фактичні смоли на фільтрах і форсунках розпилення моторного палива.

4. Ступінь чистоти гліцерину, етиленгліколю і спиртових фракцій має велике значення при виготовленні рослинних паливних композицій. Шляхом дистильації (перегонки) спиртових фракцій позбавляємося від рослинних, альдегідних і інших смол, які здатні забивати форсунки розпилення палива, а також від домішок води.

5. Наші паливні композиції мають достатню температуру застигання: -30-36°C. Вони є гомогенними, прозорими рідинами і не потребують за-

стосування різних емульгаторів або спеціальних умов приготування. У процесі приготування наших паливних композицій необхідно дотримуватися лише технологічної послідовності.

6. Використовувані у наших паливних композиціях гліцерин, спирти, ефіри і альдегіди виробляються з рослинної вуглеводневмісної сировини, яка щорічно відтворюється. Тому при розвиненому виробництві рослинних олій, етилового спирту, вищих спиртів і ефірів із них Україна буде мати гарантовану енергетичну незалежність, буде мати повну альтернативу нафті.

7. Застосування наших паливних композицій не вимагає перероблення дизельних двигунів. Проте слід відмітити, що дані паливні композиції, до складу яких входить гліцерин і етиленгліколь, не змішуються з нафтовим дизельним паливом.

8. Розроблені паливні композиції повністю виключають вміст будь-яких нафтових продуктів; виключають вміст метилових чи етилових ефірів вищих жирних кислот рослинних олій з ненасиченими подвійними зв'язками і тим самим усувають можливість утворення різних полімерних конгломератів, олифи і інших фактичних смол у великих кількостях, які є шкідливими домішками в різних видах біодизельного палива.

9. Собівартість 1 літра наших паливних композицій з домішками гліцерину і етиленгліколю в даний період часу знаходиться в межах 3,34грн.-4,04грн.

Запропоновані паливні композиції готують шляхом певного і послідовного змішування очищеної шляхом перегонки фракції вищих спиртів («оливи сивушної») з водною або безводною фракцією головною етилового спирту (ефіро-альдегідною фракцією).

Нижче наведено склад деяких зразків наших паливних композицій.

Суміш 1. Шифр РДП 01-1-1Е-1Г.
Фракція вищих спиртів (очищена дистиляцією „олива сивушна“)
(ФВС) 33,3об.%,
Водна або безводна фракція го- 33,3об.%,

ловна етилового спирту (ефіро-альдегідна фракція) (ЕАФ) 33,3об. %.

Гліцерин очищений
Суміш 2. Шифр РДП 01-1-1Е-0,5Г.
Фракція вищих спиртів (очищена дистиляцією „олива сивушна“),
(ФВС) 40об.%,

Водна або безводна фракція головна етилового спирту (ефіро-альдегідна фракція) (ЕАФ) 40об.%,
Гліцерин очищений 20об. %.

Суміш 3. Шифр РДП 01-1-3Е-1Г.
Фракція вищих спиртів (очищена дистиляцією „олива сивушна“),
(ФВС) 20 об. %

Водна або безводна фракція головна етилового спирту (ефіро-альдегідна фракція) (ЕАФ) 60об.%,
Гліцерин очищений 20об. %.

Суміш 4. Шифр РДП 01-1-1Е-0,5ЕГ.
Фракція вищих спиртів (очищена дистиляцією „олива сивушна“),
(ФВС) 40об.%,

Водна або безводна фракція головна етилового спирту (ефіро-альдегідна фракція) (ЕАФ) 40об.%,
Етиленгліколь 20об.%,

Суміш 5. Шифр РДП 01-4-4Е-1Г-1ЕГ.
Фракція вищих спиртів (очищена дистиляцією „олива сивушна“),
(ФВС) 40об. %

Водна або безводна фракція головна етилового спирту (ефіро-альдегідна фракція) (ЕАФ) 40об. %,
Гліцерин очищений 10об.%,
Етиленгліколь 10об.%,

Стендові випробовування зразків альтернативного рідкого рослинного палива проводилися на стаціонарному дизельному двигуні Д-50.

Результати стендових випробувань суміші 1 приведені в таблиці і зображені на графіках, які додаються.

Протокол випробувань біопалива РДП 01-1-1Е-1Г

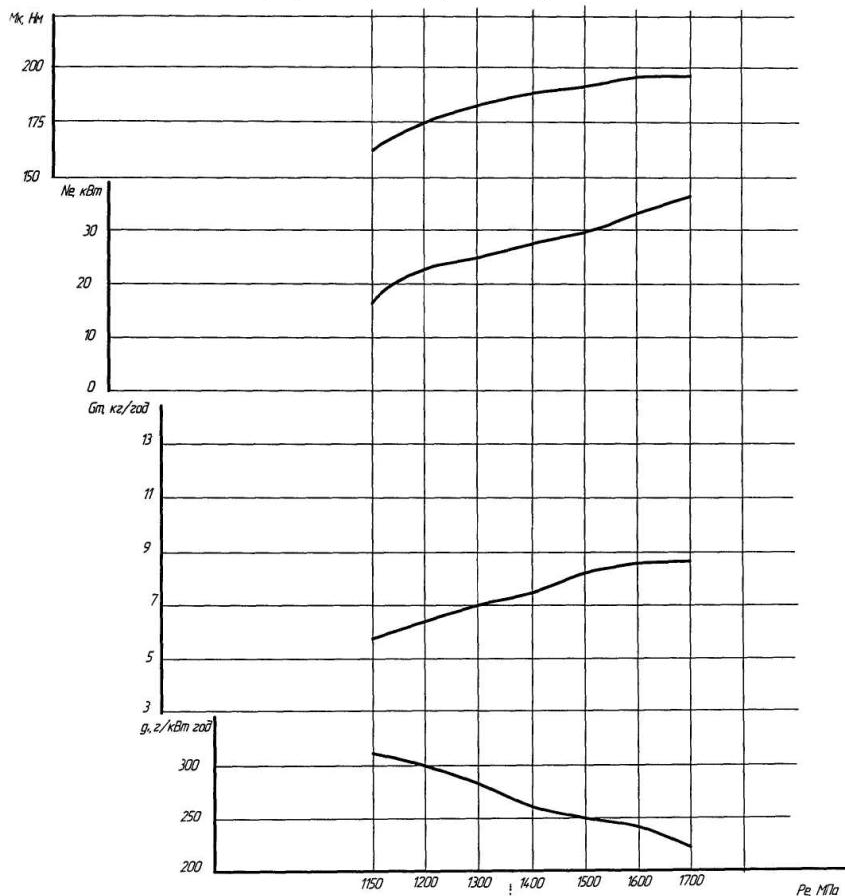
Гальмівна установка СТЗУ-40
Температура навколишнього повітря 22°C

Марка двигуна Д-50
Номер двигуна № 329202
Номинальна потужність $N_e = 55 \text{ кВт}$ (к.с.)
Номинальна частота
обертання колінчастого вала $n_n = 1700$ об/хв
Дата випробування 03.10.2006
Барометричний тиск $= 0,1 \text{ МПа}$

Швидкісна характеристика

№ дос- ліду	n , об/хв	$P_{\text{в}}$, кВт (н)	G_d , г	τ , сек	$t_{\text{в}}$, °C	$t_{\text{м}}$, °C	$P_{\text{м}}$, кВт/см ² (МПа)	z	G_b	N_b , кВт	M_b , нМ	P_b , МПа	$\frac{G_r}{\text{кВт}}$	$\frac{g_{\text{в}}}{\text{кВт} \cdot \text{г}}$	α	η	Димність
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1150	23	100	60	70	50	7	2780	118,1	19,44	161,4	6,40	6	308,6	1,3	0,61	
2	1200	25	100	54	75	55	6,5	2945	125,1	22,05	175,4	6,26	6,6	299,3	1,32	0,62	
3	1300	26	100	51	75	55	6,5	3150	133,8	24,8	182,5	6,15	7,0	281,6	1,32	0,61	
4	1400	27	100	50	80	60	6,3	3220	136,7	27,79	189,5	6,26	7,2	259,0	1,32	0,58	
5	1500	27	100	47	75	60	6	3560	151,2	29,77	189,5	5,88	7,6	255,2	1,38	0,60	
6	1600	28	100	44	77	65	5,8	3340	141,8	32,94	196,5	5,71	8,1	245,9	1,22	0,52	
7	1700	28	100	42	77	67	5,5	3390	144,0	35	196,6	5,46	8,5	242,8	1,18	0,50	Чорний дим

Швидкісна характеристика двигуна Д-50 при роботі на пальному РДП 01-1-1Е-1Г



Умовні позначення

1. № дослід;
2. n - частота обертання вала двигуна, об/хв;
3. P_n - покази вагового механізму гальма, кгс;
4. G_D - витрата палива за дослід, г;
5. τ - час витрати дози палива, сек;
6. t_n - температура води, °C;
7. t_m - температура оливи, °C;
8. p_m - тиск оливи, МПа (кгс/см²);
9. N_e - потужність двигуна, кВт;
10. N_{en} - номінальна потужність двигуна, кВт;
11. M_k - крутний момент, НМ;
12. p_e - середній ефективний тиск, МПа;
13. G_T - годинна витрата палива, кг/год;
14. $G_{год n}$ - номінальна годинна витрата палива, кг/год;
15. g_e - питома витрата палива, г/кВт·год.

Примітка: для двигуна Д-50 літраж двигуна $V_h=4,7$ л