



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **112379**

(13) **C2**

(51) МПК

C10L 10/14 (2006.01)

C10L 10/16 (2006.01)

C10L 1/224 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2015 04049**

(22) Дата подання заявки: **27.04.2015**

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: **25.08.2016**

(41) Публікація відомостей
про заявку: **10.12.2015, Бюл.№ 23**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.08.2016, Бюл.№ 16**

(72) Винахідник(и):

**Зубенко Степан Олександрович (UA),
Кирпач Костянтин Олексійович (UA),
Патриляк Любов Казимирівна (UA),
Охріменко Михайло Володимирович
(UA),
Коновалов Сергій Вікторович (UA)**

(73) Власник(и):

**ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА
НАФТОХІМІЇ НАН УКРАЇНИ,
вул. Мурманська, 1, м. Київ-94, 02660 (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

US 2007/0169407 A1, 26.07.2007

US 2004/0040202 A1, 04.03.2004

WO 02/088280 A2, 07.11.2002

CN 102041176 A, 04.05.2011

EP 0773279 A1, 14.05.1997

(54) ПРИСАДКА ДЛЯ ПОНИЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗАМЕРЗАННЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі нафтохімії, а саме до депресорних присадок до нафтопродуктів та їх аналогів. Присадка до біодизельного палива містить естер третинного алканоламіну та жирної кислоти, і додається до біопалива у кількості від 0,05 % мас. до 1,00 % мас. включно відносно вмісту естерів жирних кислот. Присадка застосовується для біодизельного палива з вмістом естерів жирних кислот від 99,0 до 99,5 %, причому естери жирних кислот складаються з метилових естерів жирних кислот та/чи з етилових естерів жирних кислот, та/чи з бутилових естерів жирних кислот.

UA 112379 C2

Винахід належить до галузі нафтохімії, а саме до присадок для пониження температури замерзання (депресорних присадок) нафтопродуктів та їх аналогів.

При застосуванні нафтопродуктів при понижених температурах в умовах зимового періоду часу виникає проблема кристалоутворення, внаслідок зменшення розчинності компонентів палива та укрупнення їх у кристали. Дані кристали забивають фільтраційну систему паливopодачі, що може призвести до зупинки паливopодачі до двигуна. Особливо це актуально під час холодного запуску двигуна.

При застосуванні дизельних палив нафтового походження основними компонентами кристалоутворення є вуглеводні з довгими боковими нерозгалуженими ланцюгами, які рівномірно упаковуються у кристалічні структури.

Вирішення даної задачі для нафтових палив є проведення процесів депарафінізації та додавання присадок.

Розвиток нафтохімічної галузі у сфері альтернативного палива на сьогоднішній день дозволяє виготовляти біодизельне паливо на основі естерів жирних кислот рослинного та тваринного походження. Дані продукти мають відмінний хімічний склад у порівнянні з продуктами нафтового походження.

Однак, проблема низьких температур є актуальною і для даного типу палива. Жирні кислоти тваринного і рослинного походження мають у своєму складі переважно сполуки з кількістю вуглецевих атомів 18. Низькотемпературні властивості метилових та етилових естерів стеаринової та олеїнової кислот не дозволяють використовувати їх у зимовий період в якості основних компонентів палива типу B100, з вмістом естерів жирних кислот 100 %, а змушує утворювати суміші з нафтовим паливом, або, взагалі, відмовитись від застосування даних продуктів у зимовий період.

Для вирішення даної проблеми необхідно виявити основну причину кристалоутворення у паливі. Даною причиною є зменшення розчинності компонентів біодизельного палива і їх агломерування у кристалічні структури.

При застосуванні правила розчинності необхідно, щоб присадка мала у своєму складі жирнокислотні структури та була просторово розподіленою таким чином, щоб ускладнювати кристалоутворення, виконуючи диспергуючу функцію.

Відомий спосіб [1] застосування третинних амінів з кислотними групами на кінцях молекул з числом атомів вуглецю у кислих ланцюгах від 2 до 20. Полярна кислотна група на кінцях молекул не дозволяє повно зайти ліпофільному ланцюгу естерів біодизеля і тому депресорні властивості даних структур знижені.

Відомий спосіб [2] застосування як депресорних присадок до біодизельного палива вторинних амінів з числом бокових аліфатичних ланцюгів від 8 до 22 атомів вуглецю. Їх ефективність також знижена через погану просторову розгалуженість даних структур.

Відомий спосіб [3] застосування продуктів конденсації триетаноламіну з стеариновою та олеїновою кислотами для покращення низькотемпературних властивостей паливних мазутів. Дані сполуки проявили низькі депресорні властивості у нафтових системах через відмінність будови кристалоутворюючих компонентів мазутів та жирних кислот.

Відомий спосіб [4] застосування амідів карбонових кислот для стабілізації суміші біодизельного палива з спиртами.

Відомий спосіб [5] застосування ді- та триалканоламінів, одержаних реакцією рослинних олій чи алкілестерів, для стабілізації біодизельного палива з спиртами.

Задача винаходу - знайти ефективну речовину, що має депресорну дію відносно біодизельного палива, а саме спрямована на покращення низькотемпературних властивостей метилових, етилових та бутилових естерів рослинних олій.

Поставлена задача вирішується шляхом застосування присадки для пониження температури замерзання біодизельного палива, яка відрізняється тим, що це продукт конденсації алканоламінів та жирних карбонових кислот C_8-C_{36} і є естером жирних кислот третинного алканоламіну загальної формули $N(R^1)_k(R^2)(R^3)(R^4)$ (де R^1 - C_1-C_{36} лінійна або розгалужена група, k - від 0 до 1, R^2, R^3, R^4 - незалежні $CH_2CH(R^5)-OH$, де R^5 - H або CH_3), і додається до біопалива у кількості від 0,05 % мас. до 1,00 % мас. включно відносно вмісту естерів жирних кислот та придатний до застосування для біодизельного палива з вмістом естерів жирних кислот від 99,0 до 99,95 %.

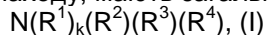
Новизною винаходу є те, що як депресорну присадку застосовують продукти конденсації алканоламінів та жирних карбонових кислот, які мають найближчу будову до метилових та етилових естерів жирних кислот рослинних олій, що було неочікуваним при розробці.

Жирні кислоти, які застосовуються у даному винаході для одержання складних ефірів алканоламінів, являють собою ненасичені, поліненасичені і насичені C_8-C_{36} -карбонові кислоти.

Зокрема, складні ефіри жирних кислот і третинні алканоламіни, які можна використовувати як депресорні присадки до біодизельного палива, являють собою моно-, ді- або триестери третинного алканоламіну або їх суміші у будь-якому співвідношенні.

Відповідні третинні алканоламіни включають, але не обмежуються ними, триетаноламін, н-пропанолдіетаноламін, ізопропанолдіетаноламін, етанолдіізопропаноламін, триізопропаноламін, метилдіетаноламін, етилдіетаноламін та їх суміші.

Третинні триалканоламіни, які є найбільш придатними для отримання естерів згідно винаходу, мають загальну формулу:



де

R^1 - C_1 - C_{36} лінійна або розгалужена група,

$k = 0-1$,

R^2, R^3, R^4 - незалежні $CH_2CH(R^5)-OH$, де R^5 - H або CH_3 .

Третинні триалканоламіни формули (I), де $k=0$, а $R^2, R^3, R^4=CH_2CH(R^5)-OH$, де R^5 - H, що відповідає формулі триетаноламіну, є найбільш придатними для використання.

Прикладами ненасичених, поліненасичених або насичених C_8 - C_{36} жирних кислот, придатні для формування естеру алканоламіну, є олеїнова, ерукова, ейкозанова, стеаринова, лінолева, ліноленова, пальмітинова, міристинова, лауринова, арахінова, бегенова, арахідонова кислоти, а також їх суміші.

Найбільш придатні жирні кислоти являють собою суміші жирних кислот, отриманих з природних джерел, таких як жирні кислоти з талевої, оливкової, соєвої, соняшnikової, гірчичної, бавовняної, льняної, пальмової, рапсової, кокосової, кукурудзяної, рисової, арахісової олій та риби'ячого жиру.

Найбільш придатні суміші жирних кислот, що містять щонайменше 80 % мас. суміші олеїнової, пальмітинової, стеаринової, ерукової кислот у будь-якому співвідношенні.

Естери жирних кислот і алканоламінів можуть бути легко отримані шляхом естерифікації третинних алканоламінів.

Процес естерифікації проводять за температури від 80 до 350 °C. Реакція може каталізуватися кислотами, в тому числі, але не обмежуючись ними, сульфатною, сульфоновою, фосфорною, п-толуолсульфоновою, бензолсульфоновою, метансульфоновою, бензолсульфоновою алкіл, щавлевою, гіпофосфорною кислотами або загальноприйнятими кислотами Льюїса; як правило, від 0,01 до 2,00 % за вагою, і більш переважно, від 0,1 до 0,5 % за вагою кислотного каталізатора, у перерахунку на масу жирної кислоти.

В основному, продукт конденсації алканоламінів та жирних карбонових кислот є естером жирних кислот третинного триалканоламіну формули (I), де $k=0$, а $R^2, R^3, R^4=CH_2CH(R^5)-OH$, де R^5 - H, що відповідає формулі триетаноламіну, який застосовується як добавка до палива для дизельних двигунів при найбільш придатній концентрації від 0,05 % мас. до 1,00 % мас. включно відносно вмісту естерів жирних кислот; застосовується для дизельного палива з вмістом естерів жирних кислот від 5 до 100 %, а естери жирних кислот складаються з метилових естерів жирних кислот та/чи з етилових естерів жирних кислот, та/чи з бутилових естерів жирних кислот.

Відмінністю є застосування продуктів конденсації триалканоламіну та жирних кислот у системах, кристалоутворюючими компонентами яких є метилові, етилові та бутилові естери жирних кислот, одержаних з рослинних олій та тваринних жирів.

Приклади застосування зазначених присадок.

Приклад 1

Приготування етилових естерів ріпакової олії (ЕЕР).

У конічну колбу, ємністю 500 cm^3 , вміщують 1,8 г KOH та розчиняють у 27,5 г абсолютного етилового спирту. У одержаний розчин вносять 100 г ріпакової олії і за допомогою магнітної мішалки перемішують 30 хв. при температурі 20 °C. Одержаний мутний розчин залишають в спокої на 20 год. Утворені два шари розділяють на ділильній воронці на гліцеринний (нижній) та естеровий (верхній) шари. Естеровий шар промивають від залишків спирту дистильованою водою декілька разів до утворення прозорого нижнього (водного) шару. Одержаний естеровий (мутний) шар вміщують у колбу з сухим карбонатом калію у співвідношенні естери/карбонат 4:1. Висушування естерів проводять періодично, струшуючи одержану суспензію протягом 4-5 днів. Після утворення прозорого верхнього естерового шару його обережно декантують і через паперовий фільтр фільтрують у ємність для зберігання етилових естерів жирних кислот ріпакової олії (ЕЕР). Хімічний склад одержаних естерів наведено у таблиці 1.

Приклад 2

Приготування метилових естерів олеїнової кислоти (метилолеат).

У круглодонну колбу, ємністю 500 см³, вміщують 200 мл олеїнової кислоти та 240 мл безводного метанолу, до суміші при перемішуванні магнітною мішалкою додають 4 г п-толуолсульфокислоти в якості каталізатора до повного його розчинення. Суміш кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 12 годин. Після закінчення реакції нижній шар метилолеату відділяється від залишків метанолу та каталізатора. Промивають теплим 3 % розчином карбонату натрію та двічі дистильованою водою до нейтрального значення рН \approx 7. Продукт сушать над сульфатом натрію протягом 3 діб, після чого відфільтровують через паперовий фільтр. Хімічний склад одержаного метилолеату наведено у таблиці 1.

Приклад 3

Приготування бутилових естерів ріпакової олії (БЕР).

У конічну колбу, ємністю 500 см³, вміщують 2,2 г КОН та розчиняють у 62,8 г н-бутилового спирту. У одержаний розчин вносять 100 г ріпакової олії і за допомогою магнітної мішалки перемішують 4 год. при температурі 20 °С. Бутанол з одержаної суміші відганяють під вакуумом при температурі бані 100 °С. Після охолодження відділяється гліцерин у вигляді нижньої фази, з якого декантацією відділяють бутилові естери ріпакової олії. Бутилові естери ріпакової олії відганяють під вакуумом за температури бані 220 °С та температури фракції 172-194 °С. З одержаного погону відмивають водорозчинні компоненти (акролеїн, гліцерин та ін.) за допомогою води. Вільні жирні кислоти відмивають за допомогою лужного водного розчину до лужної реакції прозорого розчину нижнього шару. Залишки лугу відмивають водою до нейтральної реакції індикатора. Одержаний естеровий (мутний) шар вміщують у колбу з сухим карбонатом калію у співвідношенні естери/карбонат 4:1. Висушування естерів проводять періодично, струшуючи одержану суспензію протягом 6-7 днів. Після утворення прозорого верхнього естерового шару його обережно декантують і через паперовий фільтр фільтрують у ємність для зберігання бутилових естерів жирних кислот ріпакової олії (БЕР). Хімічний склад одержаних естерів наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

	<C18	C18:1	C18:2	C18:3	>C18
Метилолеат	18,8	77,9	1,7	-	1,6
ЕЕР	6,6	89,1	-	1,9	2,4
БЕР	6,5	86,7	3,4	2,0	1,4

Приклад 4

Триолеат триетаноламіну (ТЕА-Ол). В круглодонну колбу з насадкою Діна-Старка та зворотнім холодильником при постійному перемішуванні вміщують спочатку 0,6 моль (169,5 г) олеїнової кислоти та додають 0,2 моль (29,8 г) триетаноламіну, до суміші додають 0,01 моль (1,72 г) п-толуолсульфокислоти у бензолі (50 мл). Реакцію проводять при постійному перемішуванні зі швидкістю 5000 об/хв. при температурі 130 °С протягом 10 год. Після закінчення синтезу надлишок бензолу відганяють.

Приклад 5

Тристеарат триетаноламіну (ТЕА-Ст). В круглодонну колбу з насадкою Діна-Старка та зворотнім холодильником при постійному перемішуванні вміщують спочатку 0,6 моль (170,7 г) стеаринової кислоти та додають 0,2 моль (29,8 г) триетаноламіну, до суміші додають 0,01 моль (1,72 г) п-толуолсульфокислоти у бензолі (50 мл). Реакцію проводять при постійному перемішуванні зі швидкістю 5000 об/хв. при температурі 130 °С протягом 10 год. Після закінчення синтезу надлишок бензолу відганяють.

Приклад 6

У продукт переестерифікації ріпакової олії етиловим спиртом (ЕЕР), попередньо промитий водою та висушений карбонатом калію, вносять 1,0 % мас. продукту конденсації триетаноламіну та олеїнової кислоти (ТЕА-Ол), що є рідиною. Далі, одержаний розчин розводять продуктами переестерифікації ріпакової олії до одержання розчинів з концентраціями 0,5 % мас, 0,1 % мас. та 0,05 % мас. Визначають температуру помутніння та застигання для продуктів переестерифікації ріпакової олії етиловим спиртом та одержаних сумішей. Результати визначення наведено у таблиці 2.

Приклад 7

У продукт переестерифікації ріпакової олії етиловим спиртом (ЕЕР), попередньо промитий водою та висушений карбонатом калію, вносять 1,0 % мас. продукту конденсації триетаноламіну та стеаринової кислоти (ТЕА-Ст), що є твердою речовиною. Далі, одержаний розчин розводять продуктами переестерифікації ріпакової олії до одержання розчинів з

концентраціями 0,5 % мас, 0,1 % мас. та 0,05 % мас. Визначають температуру помутніння та застигання для одержаних сумішей продуктів переестерифікації ріпакової олії етиловим спиртом. Результати визначення наведено у таблиці 2.

Приклад 8

- 5 У продукт естерифікації олеїнової кислоти метиловим спиртом (метилолеат), попередньо промитий водним розчином карбонату калію, водою та висушений карбонатом калію, вносять 1,0 % мас. продукту конденсації триетаноламіну та олеїнової кислоти (TEA-Ол). Далі, одержаний розчин розводять метилолеатом до одержання розчинів з концентраціями 0,5 % мас, 0,1 % мас. та 0,05 % мас. Визначають температуру помутніння та застигання для одержаних сумішей метилолеату. Результати визначення наведено у таблиці 2.

Приклад 9

- 10 У продукт естерифікації олеїнової кислоти метиловим спиртом (метилолеат), попередньо промитий водним розчином карбонату калію, водою та висушений карбонатом калію, вносять 1,0 % мас продукту конденсації триетаноламіну та стеаринової кислоти (TEA-Ст). Одержаний розчин мав зважені частинки, що не розчинились. Далі, одержаний розчин розводять метилолеатом до одержання розчинів з концентраціями 0,5 % мас, 0,1 % мас. та 0,05 % мас. Визначають температуру помутніння та застигання для одержаних сумішей метилолеату. Результати визначення наведено у таблиці 2.

Приклад 10

- 20 У продукт переестерифікації ріпакової олії бутиловим спиртом (БЕР), попередньо промитий водою та висушений карбонатом калію, вносять 1,0 % мас. продукту конденсації триетаноламіну та олеїнової кислоти (TEA-Ол). Далі, одержаний розчин розводять БЕР до одержання розчинів з концентраціями 0,5 % мас, 0,1 % мас. та 0,05 % мас. Визначають температуру помутніння та застигання для БЕР та одержаних сумішей. Всі одержані суміші мали частинки, що не розчиняються. Результати визначення наведено у таблиці 2.

Приклад 11

- 30 У продукт переестерифікації ріпакової олії бутиловим спиртом (БЕР), попередньо промитий водою та висушений карбонатом калію, вносять 0,5 % мас. продукту конденсації триетаноламіну та стеаринової кислоти (TEA-Ст), що є твердою речовиною. Далі, одержаний розчин розводять БЕР до одержання розчину з концентрацією 0,1 % мас. Визначають температуру помутніння та застигання для одержаних сумішей БЕР. Всі одержані суміші мали частинки, що не розчиняються. Результати визначення наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Система дослідження	Присадка	Кількість присадки, % мас.	Температура помутніння, °C	Температура застигання, °C
ЕЕР	-	-	+3	-15
ЕЕР	TEA-Ол	1,0	+2	-44
ЕЕР	TEA-Ол	0,5	0	-31
ЕЕР	TEA-Ол	0,1	-3	-23
ЕЕР	TEA-Ол	0,05	+3	-21
ЕЕР	TEA-Ст	1,0	-	-31
ЕЕР	TEA-Ст	0,5	+3	-33
ЕЕР	TEA-Ст	0,1	-5	-23
ЕЕР	TEA-Ст	0,05	+2	-21
Метилолеат	TEA-Ол	1,0	-6	-32
Метилолеат	TEA-Ол	0,5	-9	-24
Метилолеат	TEA-Ол	0,1	0	-22
Метилолеат	TEA-Ол	0,05	-8	-20
Метилолеат	TEA-Ст	1,0	-	-21
Метилолеат	TEA-Ст	0,5	-	-25
Метилолеат	TEA-Ст	0,1	-1	-37
Метилолеат	TEA-Ст	0,05	-1	-34
БЕР	TEA-Ол	1,0	-	-23
БЕР	TEA-Ол	0,5	-	-23
БЕР	TEA-Ол	0,1	-	-23
БЕР	TEA-Ол	0,05	-	-19
БЕР	TEA-Ст	0,5	-	-23
БЕР	TEA-Ст	0,1	-	-21

Таким чином, встановлено, що розроблені присадки проявляють депресорні властивості до біодизельного палива і додаються до біопалива у кількості від 0,05 % мас. до 1,00 % мас. включно відносно вмісту естерів жирних кислот та придатні до застосування для біодизельного палива з вмістом естерів жирних кислот від 99,0 % до 99,95 %, причому естери жирних кислот складаються з метилових естерів жирних кислот та/чи з етилових естерів жирних кислот та/чи з бутилових естерів жирних кислот.

Отже, за сукупністю корисних ознак, запропонована депресорна присадка переважає відомі присадки, що підтверджує новизну технічного рішення.

Джерела інформації:

1. Патент 2009/188159 US. C10L1/18. "Mixture from polar oil-soluble nitrogen compounds and acid amides as paraffin dispersant for fuels" / Eisenbeis A., Trotsch-Schallcr I., Annen U., Publ. 30.07.2009.

2. Патент 2013/0283677 US. C10L1/189. "Low-temperature fluidity improver for biodiesel fuel" / Sugiura Y., Namiki M., Publ. 31.10.2013.

3. Патент 4509954 US. C10L1/22. "Method for improving cold flow of fuel oils" / Ishizaki T., Kimura T., Yamazaki S., Publ. 9.04.1985.

4. Патент 2004/0040202 US. C10L1/22. "Alkoxylate and alcohol free fuel additives" / Bongart F., Hangson W.D., Rae A., Roder J., Publ. 4.03.20047

5. Патент 2007/0169407 US. C10L1/18. "Fuel composition" / Roeder J., Publ. 26.07.2007.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Присадка для пониження температури замерзання біодизельного палива, яка **відрізняється** тим, що це продукт конденсації алканоламінів та жирних карбонових кислот C_8-C_{36} і є естером жирних кислот третинного алканоламіну загальної формули $N(R^1)_k(R^2)(R^3)(R^4)$, де R^1 - C_1-C_{36} лінійна або розгалужена група, k - від 0 до 1, R^2 , R^3 , R^4 - незалежні $CH_2CH(R^5)-OH$, де R^5 - H або CH_3 , яка додається до біопалива у кількості від 0,05 % мас. до 1,00 % мас. включно відносно вмісту естерів жирних кислот та придатна до застосування для біодизельного палива з вмістом естерів жирних кислот від 99,0 % до 99,95 %, причому естери жирних кислот складаються з метилових естерів жирних кислот та/або етилових естерів жирних кислот, та/або бутилових естерів жирних кислот.

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601