



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85188 (13) C2

(51) МПК

C10L 1/18 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C07D 317/22 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) ОКСИГЕНАТ ЯК ПРИСАДКА ДО ПАЛИВА, НАСАМПЕРЕД ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА, БЕНЗИНУ ТА МЕТИЛОВОГО ЕФІРУ РАПСОВОЇ ОЛІЇ, СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ ТА ПАЛИВО З НИМ**

1

(21) а200600615  
(22) 13.05.2004  
(24) 12.01.2009  
(86) РСТ/DE2004/000999, 13.05.2004  
(31) 103 28 159.2  
(32) 24.06.2003  
(33) DE  
(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.  
(72) КОЗЕМАКЕР МІХІЕЛЬ АР'ЯН, ТІЛЕ КЛАУС ДІТЕР  
(73) КОЗЕМАКЕР МІХІЕЛЬ АР'ЯН, ТІЛЕ КЛАУС ДІТЕР  
(56) EP 0718270, А, 26.06.1996  
FR 2833607, А, 20.06.2003  
US 2619493, А, 25.11.1952  
US 6113661, А, 05.09.2000  
Padmakumari J. Amma and Stille J.K.//J. Org. Chem. 1982, V.47, n.3, p.468-473  
(57) 1. Спосіб одержання оксигенату як присадки до палива, насамперед до дизельного палива, бензину та метилового ефіру рапсової олії, який **відрізняється** тим, що на першій реакційній стадії а) гліцерин піддають взаємодії з альдегідом, діальдегідом або кетоном з одержанням ацеталю та на другій реакційній стадії б) гідроксильні групи одержаного на першій реакційній стадії а) ацеталю, що ще не прореагували, етерифікують третинними олефінами.  
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовуваний на стадії а) альдегід, діальдегід або кетон містить від 3 до 7 атомів вуглецю, при цьому переважно використовують оцтовий альдегід, ацетон або масляний альдегід.  
3. Спосіб за пп. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що використовуваний на стадії б) третинний олефін вибирають із групи: ізобутен, 2-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, ізомер гексену з третинним атомом вуглецю при подвійному зв'язку, ізомер гептену з третинним атомом вуглецю при подвійному зв'язку, найкраще C4- та/або C5-трет-алкени.  
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що вихідні речовини для одержання оксигенату вибирають з таким розрахунком, щоб одержаний оксигенат повністю розчинявся в паливі,

2

насамперед у дизельному паливі, бензині та метиловому ефірі рапсової олії.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що вихідні речовини для одержання оксигенату вибирають з таким розрахунком, щоб додавання одержаного оксигенату до палива, насамперед до дизельного палива, бензину та метилового ефіру рапсової олії, не впливало негативно на температуру спалаху палива, насамперед дизельного палива, бензину та метилового ефіру рапсової олії.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що вихідні речовини для одержання оксигенату вибирають з таким розрахунком, щоб додавання одержаного оксигенату до палива, насамперед до дизельного палива, бензину та метилового ефіру рапсової олії, не підвищувало водорозчинність палива, насамперед дизельного палива, бензину та метилового ефіру рапсової олії.

7. Оксигенат, одержаний способом за будь-яким з пп. 1-6.

8. Оксигенат за п. 7, який **відрізняється** тим, що одержаний

а) взаємодією гліцерину з альдегідом або кетоном з одержанням ацеталю та

б) етерифікацією гідроксильних груп одержаного на стадії а) ацеталю, що ще не прореагували, третинними олефінами, причому всі гідроксильні групи після стадії б) є етерифікованими,

і є повністю розчинним в паливі, насамперед у дизельному паливі, бензині та метиловому ефірі рапсової олії.

9. Оксигенат за п. 7 або 8, який **відрізняється** тим, що має чистоту більше ніж 95%.

10. Оксигенат за будь-яким з пп. 7-9, який **відрізняється** тим, що кетоном є ацетон, а третинним олефіном є ізобутен.

11. Оксигенат за п. 10, який **відрізняється** тим, що є трет-бутиловим ефіром 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолану.

12. Спосіб одержання композиції палива шляхом домішування оксигенату за будь-яким з пп. 7-11 як присадки до палива, насамперед до дизельного

(13) C2

(11) 85188

(19) UA

палива, бензину та метилового ефіру рапсової олії, у кількості від 0,1 до максимум 30 об. %.

13. Паливо, насамперед дизельне паливо, бензин та метиловий ефір рапсової олії, що містить від

0,1 до максимум 30 об. % повністю розчинного оксигенату за будь-яким з пп. 7-11.

Даний винахід стосується способу одержання оксигенату (кисневмісної сполуки) та його застосування в дизельному паливі, бензині та метиловому ефірі рапсової олії для підвищення їх займистості та зменшення викиду твердих частинок. Досягаються подібні поліпшення, наприклад, за рахунок а) одержання 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолану з гліцерину та ацетону та б) взаємодії одержаного на стадії а) 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолану з ізобуеном з метою етерифікації залишкової ОН-групи.

Додавання до палива кисневмісних сполук у вигляді спиртів і простих ефірів добре зарекомендувало себе на практиці. Застосування таких сполук дозволило відмовитися від використання екологічно небезпечних сполук свинцю як антидетонаційних присадок до палива. Задача при цьому полягала в тому, щоб шляхом дериватизації молекули гліцерину одержати сполуку, яку можна було б використовувати як компонент палива.

Як приклад придатних для застосування у зазначених вище цілях сполук, які почасти вже відомі з різних публікацій та захищені патентами, можна назвати сполуки, які належать до наступних їх класів:

- прості ефіри гліцерину,
- складні ефіри гліцерину,
- ацеталі гліцерину.

Прості ефіри гліцерину

Способи одержання простих ефірів гліцерину захищені різними патентами. Так, наприклад, у [US 1968033] описана етерифікація багатоатомних спиртів. Взаємодія багатоатомних спиртів із третинними олефінами захищена патентом [DE 4222183]. Один із способів промислового одержання простих ефірів гліцерину розглянутий в [EP 649829].

Поряд з цим загальним описом способів одержання простих ефірів гліцерину в різних патентах міститься інформація про дослідження особливих каталітичних систем, які використовуються для одержання продуктів цієї групи. Так, зокрема, у [DE 1224294] для такого перетворення пропонується використовувати кислі стаціонарні каталізатори.

Прості ефіри гліцерину утворюються як побічний продукт при виділенні третинних олефінів із фракції C4 у процесі перегонки нафти. Про це йдеться в [US 1968601].

У [US 4605787] описано одержання алкіл-трет-алкілових ефірів з використанням як каталітичної системи кислих цеолітів. Згідно з [DE 1224294] прості ефіри гліцерину використовують також як міжфазовий медіатор (посередник) при взаємодії гліцерину з ізобуеном.

У [WO 94/01389] описано одержання простих поліалкілових ефірів з полігідроксисполук з підвищеною молекулярною масою.

Патентами захищені не тільки окремі стадії одержання простих ефірів гліцерину, але і їх застосування як компоненти дизельного палива та бензину.

Так, наприклад, відомо, що додавання оксигенатів до палива поліпшує їх якість.

У [WO 81/00721] описана паливна суміш, модифікована додаванням спиртів, води, простих ефірів та рослинної олії. Модифікування дизельного палива простими та складними ефірами описано у [US 4353710].

Додавання простих ефірів до дизельного палива описано в [DE 3140382].

Інформацію, яка підтверджує поліпшення якості дизельного палива за рахунок додавання до них простих аліфатичних поліефірів, можна знайти в [US 2655440]. Для поліпшення якості бензину та дизельного палива у [US 4753661] було запропоновано використовувати суміш спирту та оксигенованих вуглеводнів з молекулярною масою від 250 до 500.

Заявлений в [US 5308365] винахід стосується зміни якості дизельного палива з малим вмістом сірки за рахунок додавання до нього діалкільних та триалкільних похідних гліцерину.

Мета застосування подібних простих ефірів гліцерину полягає в усуненні гідрофільності, зниженні температури кипіння до діапазону, у якому знаходиться діаграма кипіння паливного компонента, та зниженні густини при збереженні цетанового числа.

Недолік таких простих ефірів гліцерину полягає в тому, що при їх одержанні утворюється суміш, яка містить максимум 11% триефіру. Інша кількість припадає на моно- та діефіри, які через усе ще присутні гідроксильні групи частково не розчинні в окремих паливних компонентах.

Повне перетворення гліцеринів у їх триефіри неможливе через стеричне утруднення. Реакція утворення простих ефірів гліцерину протікає практично без теплового ефекту при значній зміні ентропії. З цієї причини підвищення температури реакції приводить до зниження її виходу і до олігомеризації. При зниженні ж температури реакції швидкість її протікання зменшується настільки, що не відбувається практично ніякого хімічного перетворення.

Складні ефіри гліцерину

Спосіб одержання складних ефірів гліцерину описаний у [DD 156803]. При цьому мова йде про синтез триацетину.

Хоча етерифікація до нижчих складних ефірів гліцерину і приводить до зміщення точки кипіння в

діапазон кипіння дизельного палива, проте без подовженого ацильного залишку не досягається задовільна характеристика спалахування палива. З іншого боку, триацетин має занадто високу випаровуваність, що виключає можливість його застосування в бензині. Крім цього у випадку складних ефірів гліцерину, температура кипіння яких знаходиться у діапазоні кипіння звичайних паливних компонентів, вже не забезпечується їх розчинність у паливі.

Недолік сполук цього класу полягає в наявності в них незадовільних фізичних властивостей, що виключають їх застосування в бензині, і в недостатній займистості при їх застосуванні в дизельному паливі.

#### Ацеталі гліцерину

Одержання ацеталей гліцерину описано в [публікаціях R.R. Tink, E.Y. Speneer, J.M. Roxburgh, Can. J. Techn., 29, 1951, с.243, та R.R. Tink, A.C. Neish, Can. J. Techn., 29, 1951, с.243], на прикладі взаємодії гліцерину з масляним альдегідом.

Діоксолани з більш довгими алкільними залишками, одержання яких описано в [C. Piantadosi (J. Org. Chem., 80, 1958, с 6613)], не розглядаються з економічних причин.

Вирішальне значення для додавання ацеталей гліцерину до дизельного палива, бензину та метилового ефіру рапсової олії має їх розчинність у цих паливних компонентах. Однак наявність гідроксильної групи в ацеталах гліцерину істотно утруднює їх розчинення в такому паливі. Навіть незважаючи на різке зниження точки кипіння гліцерину в його ацеталах їх густина при будь-яких умовах значно перевищує 1,02г/мл.

Використання цих ацеталей у дизельному паливі не виправдало себе через його незадовільну характеристику спалахування.

#### Стислий виклад суті винаходу

Гліцерин, будучи винятково гідрофільною речовиною, не змішується ні з бензином, ні з дизельним паливом (ДП), ні з метиловим ефіром рапсової олії (МЕРО). Виходячи з цього, в основу даного винаходу була покладена задача і дериватизувати гліцерин таким чином, щоб одержані в результаті продукти (похідні гліцерину) можна було б використовувати як паливні компоненти в ДП, бензині та МЕРО. З цією метою таким похідним гліцерину необхідно надати сумісності з паливом для дотримання стандартів на паливо.

Сумісність із ДП, бензином та МЕРО досягається за рахунок повного перетворення гідроксильних груп, які містяться в молекулі гліцерину. Дотримання цієї умови забезпечується шляхом перетворення гліцерину в ацеталь з наступною етерифікацією ще присутньої гідроксильної групи третинним олефіном.

Одержані таким чином похідні гліцерину можуть змішуватися з ДП, бензином та МЕРО у будь-якій пропорції.

Додавання подібних речовин до ДП, бензину та МЕРО дозволяє знизити викид твердих части-

нок і поліпшити займистість такого палива у порівнянні з чистим паливом цих же типів.

#### Приклади одержання

На першій реакційній стадії взаємодією, наприклад, гліцерину з ацетоном одержують 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолан. Потім цей 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолан при кислотному каталізі етерифікують ізобутеном.

Одержання 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолану

У 5-літровій колбі при інтенсивному перемішуванні змішували 600г гліцерину (безводного), 3600г ацетону та 2,5г и-толуолсульфонової кислоти. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі, після чого змішували з 60г карбонату калію (безводного). Після наступного перемішування протягом приблизно однієї години реакційну суміш фільтрували і фільтрат піддавали фракційній перегонці.

Після попереднього відгону ацетону, який можна використовувати в іншій реакції, при тиску 15 тор відганяли 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолан у діапазоні кипіння від 82 до 84°C.

Вихід продукту становив від 550 до 600г. За даними газохроматографічного аналізу продукт мав чистоту більш ніж 98% та показник заломлення  $n_D$ , що дорівнює 1,432.

Одержання трет-бутилового ефіру 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолану

300г 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолану змішували в автоклаві з 2,5г и-толуолсульфонової кислоти і охолоджували до -30°C. Потім додавали 600 г ізобутену. Цю суміш для ініціювання реакції нагрівали до 90°C при перемішуванні магнітною мішалкою. Потім автоклав охолоджували до кімнатної температури і після відкриття впускного клапана видаляли ізобутен, який не прореагував, який для його повторного використання конденсували і охолоджували до низької температури пастці. Реакційну суміш, що залишилася в автоклаві, змішували з трет-бушлатом натрію (5,0г) і перемішували протягом 3год при кімнатній температурі. Після цього суміш фільтрували і фільтрат піддавали фракційній перегонці.

Після відгону порівняно невеликої кількості головної фракції, кінцевий продукт відганяли при тиску 20 тор у діапазоні кипіння від 82 до 85°C.

Описані вище реакції повторювали декілька разів, одержуючи продукт із середнім виходом 300г.

За даними газохроматографічного аналізу одержаний описаною вище реакцією продукт мав чистоту більш ніж 95% і залежний від неї показник заломлення  $n_D$ , що дорівнює 1,4190-1,4260.

Для одержання продукту з чистотою більш ніж 99% дистилат змішували з фенілізоціанатом і одержану суміш нагрівали зі зворотним холодильником. Після цього суміш знову піддавали фракційній перегонці у вакуумі. За даними газохроматографічного аналізу одержаний у результаті цільовий продукт мав чистоту більш ніж 99%.

Застосування трет-бутилового ефіру 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолану (ТБЕД) як компонент палива

Зазначену вище речовину домішували як присадку до дизельного палива, бензину та метилово-

го ефіру рапсової олії. При цьому констатували зменшення викиду твердих частинок, що визначали за мутністю, та збільшення займистості, яку визначали за показником  $dp_{max}$ .

	Мутність, %	$dp_{max}$ , бар/°КПКВ
ДП, стандартне	2,20	6,68
ДП + 20% ТБЕД	1,16	8,13
МЕРО	1,03	5,61
МЕРО + 20% ТБЕД	0,00	6,43

Примітка: "КПКВ" означає "кут повороту колінчастого вала".