



УКРАЇНА

(19) UA (11) 92218 (13) C2
(51) МПК (2009)
C10L 1/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СТАБІЛЬНОГО ПРИ ЗБЕРІГАННІ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛЬНОГО

1

(21) а200813051
(22) 08.07.2003
(24) 11.10.2010
(31) 102 52714.8
(32) 13.11.2002
(33) DE
(31) 102 52715.6
(32) 13.11.2002
(33) DE
(62) а200505604, 08.07.2003
(46) 11.10.2010, Бюл.№ 19, 2010 р.
(72) ІНГЕНДО АКСЕЛЬ, DE, РОТЕР КРИСТІАН, DE,
ХАЙСЕ КЛАУС-ПЕТЕР, DE
(73) ЛАНГСЕСС ДОЙЧЛАНД ГМБХ, DE
(56) EP 0626442, A, 30.11.1994
US 5310493, A, 10.05.1994
Курамшин Э.М. и др. Стабилизация экологически
чистых дизельных топлив // Тез. докл. 1 Кирпични-
ковских чтений "Деструкция и стабилизация поли-
меров. Молодые ученые - третьему тысячелетию",
- Казань: Нов. Знание, 2000. - С. 75-77
Ржевская Ф.М. и др. Исследование условий ста-
билизации рыбных жиров с высоким содержанием

2

свободных жирных кислот // Технология рыбных
продуктов: Сб. науч. тр. ВНИИ мор. Рыб. Х-ва и
океаногр. - М. 1997. - С. 146-158, 309-310, 320-321
(57) 1. Спосіб одержання біодизельного пального,
стабільного при зберіганні, який **відрізняється**
тим, що до біодизельного пального, яке підлягає
стабілізуванню, додають рідкий основний розчин,
який містить від 15 до 60 мас. % 2,6-ди-трет-
бутилгідрокситолуолу, розчиненого у біодизель-
ному пальному, до досягнення концентрації від
0,005 до 2 мас. % 2,6-ди-трет-
бутилгідрокситолуолу, виходячи із усього розчину
біодизельного пального.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ос-
новний розчин додають до біодизельного пального
до досягнення концентрації від 0,1 до 1,0 мас. %
2,6-ди-трет-бутилгідрокситолуолу, виходячи із
усього розчину біодизельного пального.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим,
що біодизельним паливом є пальне, одержане
способом трансестерифікації метанолом рапсової,
соевої, пальмової олії, харчової рослинної олії або
жирів тваринного походження.

Винахід стосується біодизельного пального з
підвищеною стабільністю зберігання та способу
підвищення стабільності зберігання біодизельного
пального.

Біодизельне пальне, яке сьогодні все частіше
застосовують на заміну нафтовому як пальне для
дизельних двигунів та автомобілів, для електрос-
танцій із блочним опаленням, кораблів та човнів, а
також стаціонарних дизельних двигунів транспорт-
них засобів, з хімічної точки зору складається із
алкілових естерів жирних кислот. При цьому пере-
важно йдеться про метилові естери жирних кис-
лот. Одержують біодизельне пальне способом так
званої трансестерифікації, при якому рослинні олії,
такі як рапсова, соєва, пальмова олії та олії інших
рослин, а також харчові рослинні олії або жири
тваринного походження піддають взаємодії із ме-
танолом в присутності каталізатора (здебільшого
їдкого натру). При цьому поряд із метиловими ес-
терами жирних кислот, які можуть бути застосова-
ні як біодизельне пальне, одержують також гліце-
рин. Такі способи одержання біодизельного

пального, відомі також як CD-способи, описані у
багатьох патентних заявках (DE-A 4 209 779, US-A
5 354 878, EP-A-56 25 04).

Оскільки значення біодизельного пального як
альтернативного пального для дизельних двигунів
в останній час все більше зростає, його виробниц-
тво в останні роки відповідним чином постійно збі-
льшується. Недоліком біодизельного пального у
порівнянні із мінеральним паливом є низька стабі-
льність його зберігання. Це обумовлене високим
вмістом у біодизельному пальному ненасичених
естерів жирних кислот, які з часом розкладаються
на продукти з короткими ланцюгами, що ще біль-
ше знижує енергетичну цінність цього альтернати-
вного пального. Крім того внаслідок розкладення
естерів жирних кислот утворюється осад, який, як
можна помітити, робить біодизельне пальне мут-
ним. Інші наслідки розпаду метилових естерів жи-
рних кислот добре відомі, побічні речовини утво-
рюються за такою ж схемою розпаду, як у випадку
розпаду гліцеринових естерів жирних кислот на
жири та масла. Відповідними продуктами розпаду

(13) C2

(11) 92218

(19) UA

є пероксиди, альдегіди та вільні жирні кислоти із короткими ланцюгами, які, скоріше за все, і утворюють розчинні та нерозчинні полімери у вигляді осаду. Кислоти можуть легко руйнувати системи впорскування, насоси та сопла дизельних двигунів, які є чутливими деталями. Утворені у біодизельному пальному сітчасті нерозчинні полімери можуть засмічувати сопла та призводити до утворення важкорозчинних відкладень. Таким чином здатність до функціонування дизельних двигунів значно обмежується. Крім того утворені внаслідок окислювального розпаду розчинні та нерозчинні полімери із усіх продуктів розпаду спричиняють неповне згорання із утворенням сажі, що, в деяких випадках, може призводити до пошкодження двигуна. Тому всі ці продукти розпаду не повинні входити до складу біодизельного пального. Вільні жирні кислоти руйнують метали двигуна і систем впорскування та зменшують строк служби і працездатність двигуна. Застосування цього альтернативного енергоносія із відновлювальної сировини як пального для автомобілів вимагає підвищення стабільності зберігання біодизельного пального.

Таким чином задача даного винаходу полягає у підвищенні стабільності зберігання біодизельного пального, тобто алкілових естерів жирних кислот.

При цьому під "стабільністю зберігання" розуміють зменшення помутніння біодизельного пального, викликаного тим, що утворені у біодизельному пальному продукті розпаду вступають у реакцію, в результаті чого утворюються розчинні та нерозчинні полімери, які випадають в осад.

З'ясували, що 2,6-ди-трет-бутилгідрокситолуол (далі БГТ), значно підвищує стабільність зберігання біодизельного пального. (БГТ відомий також під назвою 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол).

Тому об'єктом даного винаходу є спосіб підвищення стабільності зберігання біодизельного пального, згідно з яким рідкий основний розчин, що, виходячи із основного розчину, містить 10-60 ваг. % БГТ, розчиненого у біодизельному пальному, додають до біодизельного пального, яке підлягає стабілізації, до досягнення концентрації від 0,005 до 2 ваг. % БГТ, виходячи із усього розчину біодизельного пального.

При цьому під "біодизельним паливом" розуміють усі алкілові естери насичених та ненасичених жирних кислот, зокрема метилові естери жирних кислот, які можуть бути застосовані як біодизельне паливо, які зазвичай доступні під назвою біодизельне пальне як пальне для дизельних двигунів та автомобілів, для електростанцій із блочним опаленням, кораблів та човнів, а також стаціонарних дизельних двигунів. Зазвичай метиловими естерами жирних кислот, які застосовують як біодизельне пальне, є метилові естери C_{14} - C_{24} жирних кислот, які можуть бути представлені як у чистому вигляді, так і у суміші. Біодизельне пальне, яке застосовують у спосіб згідно з винаходом, може також містити всі звичайні домішки, такі, що, наприклад, застосовують для підвищення морозостійкості біодизельного пального. Біодизельне пальне, стабільність зберігання якого покращена способом згідно з винаходом, одержують методом

трансестерифікації метанолу та рослинних олій, таких як рапсова, соєва, пальмова олії, або харчові рослинні олії та жирів або жирів тваринного походження. Переважно згідно з винаходом стабілізують біодизельне пальне, одержане зазначеним вище методом пере етерифікації із рапсової або соєвої олії.

Іншим об'єктом даного винаходу є спосіб одержання рідких основних розчинів, які застосовують у спосіб підвищення стабільності зберігання біодизельного пального, згідно з яким до біодизельного пального при температурі від 70 до 120 °C, переважно від 90 до 120 °C, при перемішуванні додають розріджений, в разі необхідності, дистильований БГТ до одержання концентрації від 15 до 60 ваг. % БГТ, виходячи із усього основного розчину.

БГТ при кімнатній температурі є твердою речовиною, яку можна додавати до біодизельного пального при кімнатній температурі лише із великими затратами. Основний розчин згідно з винаходом, який містить від 15 до 60 ваг. % БГТ, переважно від 20 до 40 ваг. % БГТ, є рідким висококонцентрованим розчином БГТ у біодизельному пальному, який можна дуже легко додавати до біодизельного пального, що підлягає стабілізації. Несподівано виявили, що навіть через тривалий час осадження БГТ із цього висококонцентрованого основного розчину непомітне.

Вказаний вище основний розчин зазвичай додають до біодизельного пального, яке підлягає стабілізації, до одержання концентрації від 0,005 до 2 ваг. %, переважно від 0,1 до 1 ваг. %, виходячи із усього розчину біодизельного пального. Можливо також додавати більш високі концентрації БГТ до біодизельного пального. Ефект підвищення стабільності спостерігається при концентрації до 2 ваг. %. У порівнянні із нестабілізованим біодизельним паливом стабілізоване біодизельне пальне згідно з винаходом характеризуються значно покращеною стабільністю зберігання, тобто у стабілізованому біодизельному пальному згідно з винаходом небажаний осад, утворений із нерозчинних полімерів внаслідок їх окислювального розпаду, не спостерігається. Крім того з'ясували, що БГТ вигідним чином сприяє підвищенню температури застигання біодизельного пального. При цьому під "температурою застигання" розуміють температуру, при якій біодизельне пальне починає викристалізовуватись.

Ще одним об'єктом даного винаходу є застосування БГТ для підвищення стабільності зберігання біодизельного пального за рахунок уникнення помутніння біодизельного пального внаслідок утворення продуктів розпаду при здійсненні процесів окислення. Помутніння проявляється у формі осаду. Згідно з винаходом можна запобігати засміченню двигунів цим осадом або утворенню небажаних відкладень у внутрішній камері двигуна (поршні, теплопроводи) внаслідок неповного згорання, що може призводити до пошкодження двигуна.

Іншим об'єктом даного винаходу є стабільне у зберіганні біодизельне пальне, яке містить від 0,005 до 2 ваг. % розчиненого БГТ.

Приклади

Приклад 1-5

Біодизельне пальне (із рапсової олії), яке містить значну кількість БГТ (торговий продукт фірми Bayer AG: Baynox®) піддають Ранцимат-тесту.

Здійснення Ранцимат-тесту:

Прилад Ранцимат 679 (фірми Metrohm) складається із блоку управління та робочого блоку.

У робочому блоці зразки нагрівають та у присутності міді продувають повітрям. Під час окислювального старіння утворюються леткі органічні кислоти із короткими ланцюгами, які поміщають у наповнену дистильованою водою вимірювальну камеру. Там постійно вимірюють та реєструють електропровідність.

Завершення старіння або окислювального стабілізування характеризується різким збільшенням електропровідності. Час до досягнення критичної точки називають індукційним періодом, він є показником стійкості до старіння.

У згаданих нижче прикладах всі зразки при проведенні дослідження поміщали у такі самі умови.

Тривалість: 120 хвилин, температура: 70 °C, швидкість пропускання повітря 60 мл/год.

Після цього зразки за допомогою газової хроматографії досліджують на предмет вмісту в них метилових естерів ненасичених жирних кислот. Результати вказані нижче в таблиці:

Метиловий естер жирної кислоти	Біодизельне пальне Маслоробка Порожн. Метиловий естер рапсової олії	Порівн. приклад БГТ 0,0 ваг. %	Прикл. 1 БГТ 0,02 ваг. %	Прикл. 2 БГТ 0,04 ваг. %	Прикл. 3 БГТ 0,06 ваг. %	Прикл. 4 БГТ 0,08 ваг. %	Прикл. 5 БГТ 0,1 ваг. %
C16/ 1 x подвійн. зв'язок		0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
C18/ 2 x подвійн. зв'язок	21,6	0,4	0,9	2,3	3,7	5,5	11,3
C18/ 1 x подвійн. зв'язок	67,4	43,7	50,8	58,0	60,5	62,7	64,9
C22/ 1 x подвійн. зв'язок	0,2	1,3	1,6	1,7	1,8	1,7	1,7
C24/ 1 x подвійн. зв'язок		0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2

На фіг. 1 результати дослідження зображені у графічній формі.

Результати показують:

Чим більше вміст БГТ у зразку, тим більше метилових естерів поліненасичених жирних кислот вона містить. У зразку, який не містить БГТ, спостерігається інтенсивне розкладення метилових естерів ненасичених жирних кислот. БГТ залежно від дозування здатний знижувати інтенсивність розкладення метилових естерів ненасичених жирних кислот у біодизельному пальному.

5 л колбу із вузьким горлом наповнюють 2 л біодизельного пального, а другу таку саму колбу наповнюють такою ж кількістю біодизельного пального, яке містить 0,05 % БГТ. Колби не закривають та залишають при кімнатній температурі, в разі необхідності, періодично струшуючи (2-3 рази на тиждень). Через приблизно 6 тижнів можна помітити помутніння продукту, який не містить БГТ. Ще через тиждень помутніння стає більш помітним в результаті осадження нерозчинних полімерів.

У продукті, який містить БГТ, навіть через 8 тижнів ніякого помутніння внаслідок осадження нерозчинних полімерів не спостерігається.

Приклади 6-8

Для оцінки стійкості біодизельного пального (із рапсової олії) до окислення застосовували такі методи вимірювання:

Методи вимірювання:

Біодизельне пальне досліджували із застосуванням кисню під тиском (10 бар) методом ДТА (диференційного термоаналізу згідно із стандартом DIN № 51007). З цією метою для дослідження застосовували чисте біодизельне пальне та біодизельне пальне із зростаючою кількістю БГТ.

Визначення теплового притоку до зразку, у порівнянні із контрольним зразком, причому обидва піддають певній температурній програмі, є основою динамічного диференційного термоаналізу (англ.: Differential-Scanning-Calorimetric, DSC). Такий метод дає можливість визначати специфічне тепло, склування, процеси плавлення та кристалізації, термічні ефекти, чистоту, поліморфізм, хімічні реакції та кінетику хімічних реакцій. У більшості випадків динамічна температурна програма є задовільною, тобто покриває весь температурний діапазон, що представляє інтерес.

Порівняльний приклад 2 та приклади 6-8

	Біодизельне пальне [мг]	БГТ [ваг. %]*	Кисень [мг]	Інтенсивність нагрівання [К/хв.]	Початок окислення [°C]	Вивільнена енергія [Дж/г]
Порівняльний приклад 2	100	-	10	1	59	490
Приклад 6	100	0,1	10	1	97	510
Приклад 7	100	1,0	10	1	104	580
Приклад 8	100	5,0	10	1	104	430

* виходячи із застосовуваної кількості біодизельного пального

Оцінка прикладів 6-8

Після додавання чистого кисню (приблизно 10 бар) у порівняльному прикладі 2 (біодизельне пальне без БГТ) при проведенні ДТА вже при температурі близько 60 °C розпочиналася інтенсивна екзотермічна реакція окислення.

У прикладах 1 - 3 оцінювали біодизельне пальне з різними домішками БГТ при додаванні кисню. При цьому навіть при додаванні 0,1 % БГТ реакція окислення розпочиналася лише при 97 °C, причому вона протікала із значно вищим рівнем теплоутворення. При збільшенні кількості БГТ до 1 % досягали лише незначної додаткової стабілізації, тобто окислення тут розпочиналося при 104 °C. Подальше збільшення кількості БГТ до 5 % не викликало підвищення стабільності.

Приклад 9

Одержання розчину БГТ у біодизельному пальному

У 2 л колбі з мішалкою при кімнатній температурі перемішують 1500 мл біодизельного пального. Протягом 10 хвилин через крапельну лійку, нагріту паром або водою до температури 80 - 90 °C, додають 300 г БГТ у рідкій формі таким чином, що БГТ відразу перетворюється на розчин.

Після цього реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури та пропускають через фільтр у 21,5 л металеву каністру

У 20 % розчині навіть після зберігання протягом 2 тижнів при температурі 0 °C не утворюється ні помутніння ні осаду.

Приклад 10

Запобігання утворенню осаду

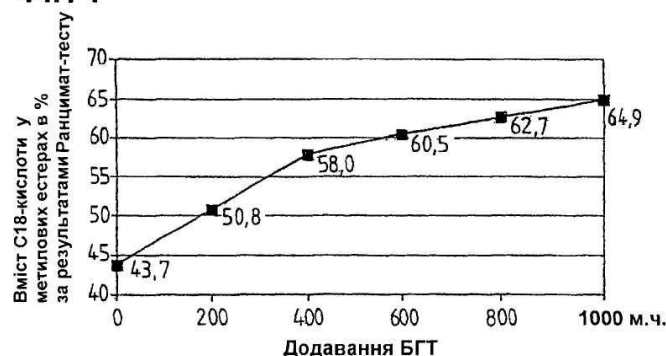
По 2 л однакових зразки біодизельного пального поміщають у дві різні 5 л колби, так що кожную із них заповнюють лише до половини, а біодизельне пальне має якомога більшу площу поверхні.

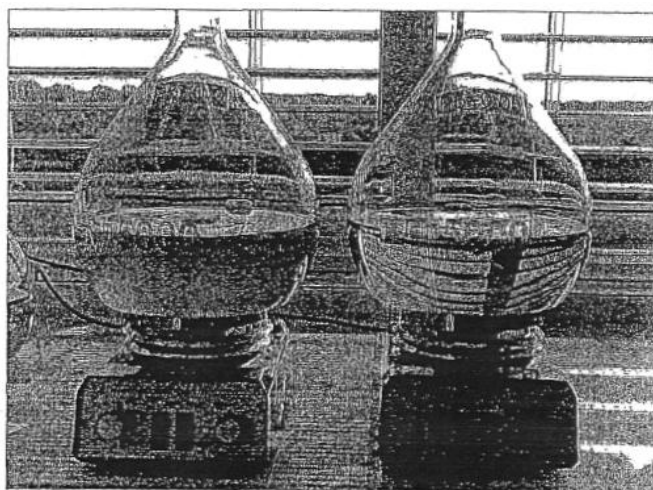
У колбу P5-0.0 не додають БГТ, а у колбу P5-0.05 додають 500 м.ч. БГТ.

Через 30 днів зберігання суміші при кімнатній температурі у закритих колбах у колбі P5-0.0, яка не містить БГТ, виразно помітне помутніння, викликане сітчастими нерозчинними полімерами біодизельного пального. А біодизельне пальне, яке містить 500 м.ч. БГТ, у колбі P5-0.05 залишається повністю чистим та прозорим, нерозчинні полімери в жодному разі не випадають в осад.

На фіг. 2 показаний результат дослідження.

Фіг. 1





Фіг. 2