

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 047890

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.09.26

(51) Int. Cl. C10L 1/182 (2006.01)
C10L 1/185 (2006.01)

(21) Номер заявки
202491090

(22) Дата подачи заявки
2022.12.21

(54) АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ТОПЛИВО ДЛЯ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

(31) 2022133362

(32) 2022.12.19

(33) RU

(43) 2024.07.12

(86) PCT/RU2022/000384

(87) WO 2024/136691 2024.06.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЦЕНТР
РАЗРАБОТКИ НИЗКОУГЛЕРОДНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Ершов Михаил Александрович,
Савеленко Всеволод Дмитриевич,
Климов Никита Александрович,
Буров Никита Олегович, Орлов Федор
Сергеевич (RU)**

(74) Представитель:

Левкин А.Ю. (RU)

(56) RU-C1-2723546
RU-C1-2068871
RU-C1-2605952
UA-C2-84490
CN-A-0102127471

(57) Изобретение раскрывает альтернативное топливо для бензиновых двигателей с октановым числом не менее 103 единиц и давлением насыщенных паров не менее 38 кПа, содержащее (мас. %): алифатический простой эфир 30-40, отходы спиртового производства до 100. Давление насыщенных паров алифатического простого эфира составляет не менее 40 кПа, а отходы спиртового производства содержат не менее 85 об.% этилового спирта и не более 0,5 об.% метилового спирта. Технический результат заключается в составе альтернативного топлива для бензиновых двигателей, с октановым числом по исследовательскому методу не менее 103 единиц и давлением насыщенных паров не менее 38 кПа, низким содержанием серы, высокой химической стабильностью, а также улучшенными антикоррозионными свойствами.

047890

B1

047890

B1

Изобретение относится к альтернативному автомобильному топливу, предназначенному для использования в автомобилях, оснащенных двигателями внутреннего сгорания с искровым зажиганием (бензиновыми) и способу его получения.

Этиловый спирт уже давно находит применение в качестве компонента различных видов моторных топлив. Его использование способствует уменьшению зависимости от ископаемых углеводородов и развитию сельского хозяйства или нефтехимии, снижению выбросов парниковых газов в жизненном цикле топлива. Важнейшим достоинством этанола является его высокая стойкость к детонации (октановое число), а также, благодаря наличию атома кислорода, способствует увеличению полноты сгорания содержащего его топлива, что приводит к снижению концентрации несгоревших углеводородов и монооксида углерода в отработавших газах, нормируемых стандартами для автомобилей Евро-5/6.

На данный момент существуют два основных пути использования биоэтанола в производстве моторных топлив: в качестве компонента низкоэтанольных (E5-E15), среднеэтанольных (E25-E40) и высокоэтанольных (E85-E100) топлив, а также в качестве сырья для производства другой высокооктановой добавки - этил-трет-бутилового эфира.

Высокоэтанольные топлива E85-E100 используют для специальных автомобилей с гибким выбором топлив (FFV). Данное направление применения биоэтанола имеет самую высокую перспективность, так как он позволяет максимально полно реализовывать октаноповышающий потенциал биоэтанола и вырабатывать качественное высокооктановое топливо при использовании практически любых промышленных углеводородных фракций и простых эфиров. Кроме того, применение этанола в высоких концентрациях (более 50%) позволяет добиться максимального положительного экологического эффекта, связанного как со снижением токсичности выхлопных газов, так и с уменьшением углеродного следа топлива.

Требования к альтернативному топливу E85 сформулированы в ASTM D 5798-20 "Топливные смеси этанола для автомобильных двигателей с воспламенением от искры и гибким выбором топлива". Согласно данной спецификации объемная доля этилового спирта в топливе должна находиться в пределах от 51% до 83%, оставшуюся часть должны занимать углеводороды и/или алифатические простые эфиры. Октановое число углеводородной фракции и топлива E85 не нормируется.

Американская спецификация не регламентирует состав углеводородов, вводимых в топливный этанол. Они должны обладать достаточной химической и фазовой стабильностью и быть совместимы с материалами топливных систем, а фракционный состав должен находиться в пределах, типичных для автомобильных двигателей с искровым зажиганием - температура конца кипения должна быть не выше 225°C.

В России имеется нормативно-техническая база для производства топлива E85: ГОСТ Р 54290-2010, разработанный на основе ASTM D 5798-09.

Известен состав высокооктанового автомобильного топлива (Патент РФ №2246526 "Способ получения высокооктанового автомобильного топлива"), содержащего прямогонный бензин или бензин А-76 и этиловую жидкость, в качестве которой используют этиловый спирт крепостью 92-96 мас.%, а соотношение компонентов составляет 75-85 об.% и 15-25 об.% или 15-25 об.% и 75-85 об.% соответственно. Недостатками состава является использование товарного бензина А-76, который в настоящее время не выпускается в России и очищенного от примесных соединений этанола, что значительно ограничивает доступность данной композиции. Кроме того, в изобретении предлагают использовать компоненты в широком интервале соотношений: этиловый спирт может составлять от 15-25 об.% до 75-85 об.% топлив, что должно привести к большому разбросу свойств топлива.

Известен также состав альтернативного топлива, (Патент Украина № 65983, 2011) состоящего из абсолютированного биоэтанола или других спиртов 27-60 мас.%, простых эфиров (МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ и ДИПЭ) 3-10 мас.%, комплекса многофункциональных присадок и добавок 0,01-69,99 мас.% и бензина нефтегазопереработки до 100 мас.%. Недостатком композиции является высокое содержание серы (120 мг/кг) и большой диапазон содержания нераскрытых многофункциональных присадок и добавок, что также может вызывать широкий разброс свойств такого топлива.

Наиболее близким составом топлива, выбранным в качестве прототипа, является композиция описанная в патенте РФ № 2549179 "Альтернативное автомобильное топливо", состоящая из 15-25 об.% углеводородной фракции (низкооктановой фракции прямой перегонки нефти или газового конденсата, выкипающей внутри интервала температур НК-200°C) и 75-85 об.% этилового спирта с содержанием воды до 4 об.%.

Недостатком топлива в соответствии с прототипом является необходимость использования очищенного от примесных соединений этанола, что значительно увеличивает стоимость. Кроме того, при указанном соотношении компонентов и допустимой доле воды может наблюдаться фазовая нестабильность топлива, особенно в условиях низких температур, что ограничивает применимость бензина зимой.

Технический результат, на который направлено создаваемое изобретение, заключается в составе альтернативного топлива для бензиновых двигателей, получаемого на основе доступных сырьевых компонентов, с октановым числом по исследовательскому методу не менее 103 единиц и давлением насыщенных паров не менее 38 кПа, низким содержанием серы, высокой химической стабильностью (индукционный период - более 360 мин), а также дополнительно улучшенными антикоррозионными свойствами.

ми.

Технический результат достигается тем, что альтернативное автомобильное топливо состоит из отходов спиртового производства и алифатического простого эфира при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алифатический простой эфир - 30-40;

отходы спиртового производства до 100.

При этом давление насыщенных паров алифатического простого эфира составляет не менее 40 кПа, а отходы спиртового производства содержат не менее 85 об. % этилового спирта и не более 0,5 об. % метилового спирта.

Альтернативное автомобильное топливо может дополнительно включать углеводородный компонент, выкипающий в пределах от 25 до 100°С, до 8 мас. %. В таком случае алифатический простой эфир может иметь давление насыщенных паров не менее 20 кПа.

Альтернативное автомобильное топливо для обеспечения антикоррозионных свойств может дополнительно содержать присадку с антикоррозионными свойствами в количестве от 10 до 600 мг/кг.

Отходы спиртового производства для использования в рамках данного изобретения должны содержать не менее 85 об. % этилового спирта, не более 0,5 об. % метилового спирта и могут быть представлены промышленно производимыми спиртосодержащими фракциями, например, фракция головная этилового спирта по ГОСТ Р 55983-2014 или концентраты головных примесей и головных и сивушных примесей, производимые по внутренней документации спиртовых заводов. Данные продукты получают в процессе очистки этилового спирта ректификацией. Помимо указанных компонентов (этанола и метанола) они содержат воду, сивушные масла, этилацетат, ацетальдегид и прочие примесные соединения (преимущественно эфиры высших спиртов). В качестве отходов спиртового производства могут также быть использованы продукты, полученные при химической обработке вышеописанных фракций, например, концентрат головных и сивушных примесей для этерификации, получаемый по методике, изложенной в патенте РФ № 2775964.

В качестве алифатического простого эфира с давлением насыщенных паров не менее 40 кПа в рамках данного изобретения использованы метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ). Для обоих веществ существует большой опыт применения в производстве бензинов в качестве высокооктановых добавок. МТБЭ получают метоксилированием изобутилена, а ДИПЭ либо прямой гидратацией пропилена, либо алкилированием изопропилового спирта пропиленом.

В качестве алифатического простого эфира с давлением насыщенных паров не менее 20 кПа в рамках данного изобретения используют метил-трет-амиловый эфир (ТАМЭ) и этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), а также описанные ранее эфиры с давлением насыщенных паров не менее 40 кПа - МТБЭ и ДИПЭ. ТАМЭ и ЭТБЭ также находят широкое применение в производстве бензинов в качестве высокооктановых добавок и компонентов. Оба эфира получают путем метоксилирования или этоксилирования третичных олефинов - изоамилена (изопентена) или изобутилена.

Отходы спиртового производства, используемые в рамках данного изобретения, содержат не менее 85 об. % этилового спирта, что делает их доступной альтернативой чистому этанолу. Содержание воды в отходах спиртового производства находится на уровне не более 10 об. %, что обеспечивает дополнительный прирост октанового числа, так как известно, что обводненный этиловый спирт имеет несколько более высокую детонационную стойкость.

Несмотря на некоторое улучшение детонационной стойкости, присутствие воды в отходах спиртового производства, предлагаемых в качестве компонента альтернативного топлива, является фактором снижающим его фазовую стабильность. Для решения данной проблемы в рамках данного изобретения предложено использовать в качестве смесового компонента алифатических простых эфиров, которые по сравнению с углеводородами обладают значительно более высокой растворяющей способностью по отношению к спиртам и воде, благодаря чему их смеси характеризуются лучшей фазовой стабильностью, в том числе и при отрицательных температурах. Дополнительно включение алифатических простых эфиров в отходы спиртового производства позволяет увеличить давление насыщенных паров до уровня не менее 38 кПа и тем самым привести свойства топливной композиции в соответствии с требованиями спецификации к этанольным топливам Е85. В ходе исследований было обнаружено, что при смешении отходов спиртового производства и алифатических простых эфиров наблюдается значительное отклонение давления насыщенных паров смеси от аддитивного значения, поэтому для достижения давления насыщенных паров этанольного топлива не менее 38 кПа при использовании алифатических простых эфиров с давлением насыщенных паров не менее 40 кПа достаточно ввести их в количестве 20-40 мас. %.

Дополнительно увеличить давление насыщенных паров при сохранении высокой фазовой стабильности топливных композиций можно путем ввода углеводородного компонента, выкипающего в пределах от 25 до 100°С, при нормировании его массовой доли - до 8%. Более высокая доля вовлечения углеводородов может повлиять на фазовую стабильность топлив, которая в рамках данного изобретения обеспечивается содержанием алифатических простых эфиров в количестве 30-40 мас. %. При использовании углеводородного компонента допустимое давление насыщенных паров алифатического эфира снижается до значений не менее 20 кПа.

Для приготовления примеров композиций альтернативного топлива были использованы отходы спиртового производства, характеристики которых представлены в табл. 1, углеводородные компоненты и алифатические простые эфиры, характеристики которых представлены в табл. 2. Приготовлено 7 образцов композиции альтернативного топлива согласно предлагаемому изобретению, результаты испытаний которых представлены в таблице 3, в которой также приведены нормы на показатели качества топливного этанола по ГОСТ Р 54290-2010 и ASTM D 5798-20.

Результаты испытаний показывают, что образцы соответствуют основным требованиям ГОСТ Р 54290 и ASTM D5798. Единственным показателем, по которому наблюдается значительное несоответствие, является содержание воды. Однако путем проведения дополнительных испытаний фазовой стабильности при пониженных температурах (температуры помутнения) было показано, что данный недостаток не является критическим и компенсируется уникальным компонентным составом топлива, в котором используются значительные количества алифатических простых эфиров, имеющих значительно более высокое сродство к воде, чем любой углеводород.

Октановое число образцов по исследовательскому методу составляет свыше 103 ед., что достигается крайне высокой детонационной стойкостью этанола в составе отходов спиртового производства, а также высоким октановым числом смесевых компонентов - алифатических простых эфиров.

Давление насыщенных паров для всех композиций выше 38 кПа, что достигается использованием алифатических простых эфиров с давлением насыщенных паров не менее 40 кПа или комбинации алифатических простых эфиров с давлением насыщенных паров не менее 20 кПа и углеводородных компонентов с температурой кипения от 25 до 100°C.

Для обеспечения приемлемого уровня антикоррозионных свойств, в состав предлагаемой топливной композиции включена антикоррозионная присадка. Необходимость ее добавления обусловлена наличием сильной коррозии стали в образцах без присадок (3 балла) и отсутствием коррозии в образцах с присадками (0 баллов). Испытание проводилось по методике на основе ASTM D665 и ASTM D7577. Полированные стальные стержни погружаются в смесь образца испытуемого топлива с водой в соотношении 10:1 и выдерживаются 4 часа при осевом вращении и температуре $38 \pm 1^\circ\text{C}$. Степень коррозии оценивается визуально по шкале от 0 до 3 баллов.

Таким образом, разработанное альтернативное топливо для бензиновых двигателей имеет октановое число не менее 103 ед., определенное по исследовательскому методу, давление насыщенных паров (не менее 38 кПа), низкое содержание смол (не более 5 мг/100 см³) и серы (не более 10 мг/кг), высокую химическую стабильность (индукционный период - более 360 мин) и дополнительно улучшенные антикоррозионные свойства, а также соответствует основным требованиям к характеристикам автомобильного бензина по ГОСТ Р 54290 и ASTM D5798.

Таблица 1
Характеристика отходов спиртового производства

№ п/п	Наименование показателя	Наименование компонента		
		Эфиروальдегидная фракция (ЭАФ)	Концентрат головных и сивушных примесей (КГСР)	КГСР для этерификации (КГСРэ)
1	Плотность раствора при 20 °С кг/м ³	809,0	821,6	814,3
2	Объемная доля этилового спирта, %	92,8	86,4	90,6
3	Объемная доля воды, %	5,9	9,5	6,2
4	Массовая концентрация уксусного альдегида, г/дм ³	1,2	0,9	0,1
5	Массовая концентрация сложных эфиров, г/дм ³	7,4	4,3	0,3
6	Массовая концентрация сивушного масла, г/дм ³	0,9	18,9	14,6
7	Массовая концентрация кетонов, г/дм ³	0,06	0,02	0,01
8	Объемная доля метилового спирта, в пересчете на безводный спирт, %	0,04	0,22	0,24

Таблица 2
Характеристика углеводородных компонентов и алифатических эфиров

№ п/п	Наименование показателя	Наименование компонента						Фракция прямогонная 28-62 °С
		МТБЭ	ДИПЭ	ТАМЭ	ЭТБЭ	Изопентан	Изомеризат пентан- гексановый	
1	Октановое число: исследовательскому методу	118,0	110,0	112,0	118,0	92,0	90,2	76,3
	по моторному методу	112,0	100,0	99,0	105,0	89,0	87,0	74,2
2	Плотность при 15 °С, кг/м ³	746,0	726,0	770,0	742,0	616,0	656,5	662,3
3	Фракционный состав: Т начала перегонки, °С	Т _{кип} = 55,2	Т _{кип} = 68,0	Т _{кип} = 86,3	Т _{кип} = 73,0	Т _{кип} = 27,7	52,0	34,0
	10% отгоняется при Т, °С						39,0	
	50% отгоняется при Т, °С						58,0	52,0
	90% отгоняется при Т, °С						63,0	61,0
	Т конца кипения, °С						65,0	64,0
	выход, %						99,0	99,0
	остаток, %						0,5	0,5
	потери, %						0,5	0,5
4	Давление насыщенных паров, кПа	61,0	47,0	22,0	20,7	143,0	110,0	106,0
5	Содержание серы, мг/кг	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	83

Таблица 3
Результаты испытаний

№	Наименование компонента	Содержание компонента, % масс.							Метод испытания		
		1	2	3	4	5	6	7			
1	Эфиروальдегидная фракция (ЭАФ)	–	–	60,0	–	–	–	76,0	–	Метод испытания	
2	Концентрат головных и сивушных примесей (КГСП)	70,0	–	–	65,0	–	–	–	60,0		
3	КГСП для этерификации (КГСПэ)	–	65,0	–	–	–	60,0	–	–		
4	Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)	30,0	35,0	–	17,5	–	–	20,0	–		
5	Динизопропиловый эфир (ДИПЭ)	–	–	40,0	17,5	–	–	–	–		
6	Метил-трет-амиловый эфир (ТАМЭ)	–	–	–	–	35,0	–	–	–		
7	Этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ)	–	–	–	–	–	–	–	32,0		
8	Изопентан	–	–	–	–	5,0	–	–	–		
9	Изомеризат пентан-гексановый	–	–	–	–	–	–	4,0	–		
10	Фракция прямогонная 28-62 °С	–	–	–	–	–	–	–	8,0		
ИТОГО компонентов		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		
№	Наименование присадки	Содержание присадки, мг/кг									
1	Антикоррозионная присадка DCI-11	–	–	15	–	–	–	10	–		
2	Многофункциональная присадка ЦРПП 3081	–	400	–	600	–	–	200	350		
№	Наименование показателя	ГОСТ Р 54290 ¹⁾	ASTM D5798 ²⁾	Результаты испытаний							
1	Октановое число:	–	–	109,0	107,6	106,8	108,0	107,0	107,8	106,0	ГОСТ 32339 ГОСТ 32340
	- по исследовательскому методу			94,2	92,8	92,5	93,2	92,1	92,4	94,0	
	- по моторному методу	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
2	Объемная доля этилового спирта, %	≥74	51-83	58,7	60,4	58,0	58,4	55,9	72,2	54,6	ГОСТ Р 53199 / ASTM D5501
3	Объемная доля углеводородов и алифатических простых эфиров, %	17-26	–	32,0	33,5	37,8	32,7	38,6	22,4	37,3	ASTM D4815
4	Давление насыщенных паров, кПа	38-65	38-62	38,7	40,4	39,0	39,8	42,5	41,9	46,3	ASTM D4953 / ASTM D5191
5	Массовая доля серы, мг/кг, не более	80	80	≤1	≤1	≤1	≤1	1,5	1,8	6,6	ГОСТ Р 53203 / ASTM D5453
6	Объемная доля метилового спирта, %, не более	0,5	0,5	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	ГОСТ Р 53199 / ASTM D5501

7	Объемная доля высших спиртов (C ₃ -C ₈), %, не более	2	–	1,6	1,2	0,1	1,6	1,1	0,1	1,5	ГОСТ Р 53199 / ASTM D5501
8	Массовая концентрация кислот (в пересчете на уксусную кислоту), % (мг/л), не более	0,005 (40)	0,005 (40)	0,002 (16)	0,001 (10)	0,001 (5)	0,002 (13)	0,002 (14)	0,001 (6)	0,002 (17)	ASTM D1613 / ASTM D7795
9	Массовая концентрация смол, мг/100см ³ - непромытых растворителем - промытых растворителем	≤20 ≤5	≤20 ≤5	4,0 1,0	3,5 <0,5	3,0 1,0	4,0 1,0	3,0 <0,5	4,5 1,0	4,0 1,0	ГОСТ 1567 / ASTM D381
10	Массовая концентрация неорганических хлоридов, мг/кг, не более	1	1	0	0	0	0	0	0	0	ASTM D7319 / ASTM D7328
11	Доля воды, % объемные (% массовые), не более	– (1,0)	0,8 (1,0)	6,5 (8,1)	4,1 (5,3)	3,7 (4,8)	6,4 (8,1)	3,8 (4,9)	4,6 (5,9)	6,0 (7,7)	ASTM D7923 / ASTM E203 / ASTM E1064
12	Температура конца кипения, °С, не выше	225	–	менее 100 °С						ГОСТ Р 53707	
13	Индукционный период, мин	240	–	выше 360						ГОСТ Р 52068	
14	Испытание на медной пластинке	Класс 1	–	Класс 1						ГОСТ 6321 / ГОСТ 32329	
15	Массовая концентрация меди, мг/л, не более	0,07	0,07	менее 0,07						ГОСТ Р 54276 / ASTM D1688	
16	Концентрация водородных ионов, рН, в пределах	6,5-9,0	6,5-9,0	7,1	7,5	7,4	7,6	7,0	7,2	7,4	ГОСТ Р 54267 / ASTM D6423
17	Температура помутнения, °С	–	–	ниже минус 60						ГОСТ 5066	
18	Степень коррозии стального стержня, баллы, не более	–	–	3	0	0	0	3	0	0	ASTM D665 / ASTM D7577
1) Требования ГОСТ Р 54290 для климатического класса 1.											
2) Требование ASTM D5798 для климатического класса 1.											

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Альтернативное топливо для бензиновых двигателей с октановым числом, определённым по исследовательскому методу, не менее 103 единиц и давлением насыщенных паров не менее 38 кПа, содержащее отходы спиртового производства и алифатический простой эфир при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алифатический простой эфир - 20-40;

отходы спиртового производства до 100,

при этом давление насыщенных паров алифатического простого эфира составляет не менее 40 кПа, а отходы спиртового производства содержат не менее 85 об.% этилового спирта и не более 0,5 об.% метилового спирта.

2. Альтернативное топливо для бензиновых двигателей по п.1, отличающееся тем, что дополнительно содержит присадку с антикоррозионными свойствами в количестве от 10 до 600 мг/кг.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2