



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 141 995** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 10 L 1/02, 1/18**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97103509/04, 26.07.1995
(24) Дата начала действия патента: 26.07.1995
(30) Приоритет: 12.08.1994 US 08/289933
(46) Дата публикации: 27.11.1999
(56) Ссылки: DE 3307091 B1, 06.09.84. DE 3140382 A1, 21.04.83. SU 461512, 03.09.75.
(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 12.03.97
(86) Заявка PCT: US 95/09423 (26.07.95)
(87) Публикация PCT: WO 96/05274 (22.02.96)
(98) Адрес для переписки: 103104, Москва, Б.Палашевский пер., 3, кв.2 "Гаулинг, Страти и Хендерсон", Дементьеву В.Н.

(71) Заявитель: Амоко Корпорейшн (US), Хелдор Топсое A/C (DK)
(72) Изобретатель: Флеиш Теодор Х. (US), Макарти Кристофер И. (US), Миккелсен Сванд-Эрик (DK), Юдович Карл (US), Базу Арунадха (US)
(73) Патентообладатель: Амоко Корпорейшн (US), Хелдор Топсое A/C (DK)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, СОСТАВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

(57) Реферат:
Описывается композиция дизельного топлива, содержащая от 70 до 95 вес.% диметилового эфира, до 20 мас.% метанола и от 0,1 до 20 мас.% воды, причем минимальная концентрация метанола в мас.% (мин. мет. конц.), допустимая в композиции дизельного топлива, содержащей заданную концентрацию воды в мас.% (конц. воды), определяется зависимостью: $0 \leq \text{мин. мет. конц.} \geq 0,5$ (конц. воды) - 2,6 (l) и

максимальная концентрация метанола в мас.% (макс. мет. конц), допустимая в дизельном топливе, содержащем заданную концентрацию воды в мас. %, определяется зависимостью: макс. конц. мет. $\leq 20 - 0,6$ (конц. воды). Технический результат - создание улучшенной альтернативной композиции дизельного топлива, которая имеет высокое значение показателя БТЕ. 2 с. и 13 з. п.ф-лы.

RU 2 1 4 1 9 9 5 C 1

RU 2 1 4 1 9 9 5 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 141 995** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 10 L 1/02, 1/18**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97103509/04, 26.07.1995
 (24) Effective date for property rights: 26.07.1995
 (30) Priority: 12.08.1994 US 08/289933
 (46) Date of publication: 27.11.1999
 (85) Commencement of national phase: 12.03.97
 (86) PCT application:
 US 95/09423 (26.07.95)
 (87) PCT publication:
 WO 96/05274 (22.02.96)
 (98) Mail address:
 103104, Moskva, B.Palasheskij per., 3, kv.2
 "Gauling, Strati i Khenderson", Dement'evu V.N.

(71) Applicant:
 Amoko Korporejshn (US),
 Kheldor Topsoe A/S (DK)
 (72) Inventor: Fleish Teodor Kh. (US),
 Makarti Kristofer I. (US), Mikkelsen Svand-Ehrik
 (DK), Judovich Karl (US), Bazu Arunadkha (US)
 (73) Proprietor:
 Amoko Korporejshn (US),
 Kheldor Topsoe A/S (DK)

(54) **DIESEL FUEL COMPOSITION**

(57) Abstract:
 FIELD: motor fuels. SUBSTANCE:
 composition contains 70-95% dimethyl ether,
 up to 20% methanol, and 0.1 to 20% water,
 minimum allowable concentration of methanol
 in composition containing specified
 concentration of water being equal or

exceeding 0.5 water concentration minus 2.6
 (%) and maximum allowable methanol
 concentration being equal or below 20-0.6
 water concentration (%). EFFECT: improved
 alternative composition showing high Btu
 value. 16 cl

RU 2 1 4 1 9 9 5 C 1

RU 2 1 4 1 9 9 5 C 1

Настоящее изобретение в общем относится к композиции дизельного топлива, в частности, к композиции дизельного топлива, содержащей диметиловый эфир, метанол и воду.

Предшествующий уровень техники

В качестве альтернативы обычному углеводородному дизельному топливу, производимому путем переработки нефти, другие жидкие топлива, полученные из метана или угля, находились на рассмотрении начиная с 1920 г. В качестве одного такого альтернативного топлива для двигателей внутреннего сгорания был предложен метанол. Обычно метанол получают из оксида углерода и водорода, которые в свою очередь исторически получали в больших объемах либо из природного газа, либо из угля. Оксид углерода также может быть получен из почти любого углеродсодержащего соединения, включая сельскохозяйственные и древесные продукты, а также многие отходы. Наличие в больших количествах, а также широкое распространение материалов, пригодных для получения метанола, обусловило в большей степени рост его использования в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Однако метанол имеет очень низкую теплоту сгорания, т.е. низкий показатель БТЕ (Британская единица тепла, 1 БТЕ= 0,252 ккал).

В отличие от метанола родственный диметиловый эфир имеет более высокий показатель БТЕ и является нетоксичным. Кроме того, диметиловый эфир относится к топливам полного сгорания, чьи продукты горения в значительной степени свободны от твердых частиц. Было описано огромное количество способов производства диметилового эфира совместно с метанолом и водой из синтез-газа, полученного из различных источников, таких как природный газ, уголь и в особенности различные углеродсодержащие соединения. Примерами таких способов являются способы, описанные Bell и др., в US патенте N4341069, Van Dijk и др., US, патенте N 5177114, а также в описаниях к Европейским патентам N0324475 и 0409086 A1. В частности, Европейские Патентные описания N 0324475 и 0409086 A1 раскрывают, каким образом возможно проконтролировать условия проведения такого процесса для того, чтобы получить смеси диметилового эфира и метанола, имеющие мольные соотношения диметилового эфира и метанола в широком диапазоне.

В большом количестве способов производства диметилового эфира целевой продукт - диметиловый эфир получают в смеси, которая также содержит метанол и/или воду. Более того, отделение метанола и воды от диметилового эфира в такой смеси продуктов требует проведения дополнительных стадий процесса. Таким образом было бы желательно иметь возможность получать смеси диметилового эфира, метанола и воды или, другими словами, сырой, неочищенный диметиловый эфир непосредственно как дизельное топливо, для того чтобы избежать введения в процесс указанных выше дополнительных стадий, связанных с очисткой сырого диметилового эфира, и было бы идеально

создать такие условия проведения процесса, которые могли позволить получать указанные смеси непосредственно из синтез-газа. В этом случае было бы возможным избежать или, по крайней мере, сделать минимальной необходимость проведения дополнительных стадий процесса, таких как стадии очистки, и при этом получить высокоэффективное и экономически альтернативное дизельное топливо.

5 Был опубликован ряд изобретений, раскрывающих дизельное топливо, которое содержит либо смесь диметилового эфира и метанола, либо смесь диметилового эфира и метанола, либо смесь диметилового эфира и добавок, повышающих цетановое число. Например, в Германском патенте N 654470 (1937) раскрываются смеси диметилового эфира и метанола, содержащие от 5% до 45% метанола (и соответственно от 55% до 95% диметилового эфира), являющиеся топливом для двигателей внутреннего сгорания, которые позволяют родственному диметиловому эфиму, имеющему высокую теплоту сгорания, быть использованным и при этом избежать излишних проблем благодаря тенденции диметилового эфира детонировать в двигателе с искровым зажиганием.

10 Кроме того, Нортон, в патенте US, 4422412 раскрывает композицию дизельного топлива, содержащую смесь диметилового эфира, метанола и воды, в которой содержание диметилового эфира "доходит примерно до 50%, например, составляет 5-30%". Эту смесь получают каталитическим превращением метанола в диметиловый эфир и воду в реакторе, чей выход соединен с цилиндром двигателя внутреннего сгорания.

15 Также Нортон и др. в патенте US, 4603662 раскрывает композицию дизельного топлива, которая содержит смесь, по крайней мере, одного эфира и, по крайней мере, одного спирта и обычно дополнительные компоненты, такие как вода, или добавки, повышающие цетановое число, которые содержатся в количестве от 5 до 80%, обычно от 5 до 20% от объема эфиров в топливе. В патенте указывается, что наиболее приемлемым топливом является топливо, содержащее сочетание диметилового эфира и метанола, при этом указанное сочетание иллюстрируется с помощью конкретных составов: (a) 95% метанола и 5% диметилового эфира по объему в примерах 1 и 3 и (b) 78% метанола и 20% диметилового эфира в примере 5.1. Патент также содержит следующие характерные иллюстрации смесей спиртов и эфиров, которые содержат, по крайней мере, 50% эфиров и (a) 80% изоамилового эфира и 20% метанола в примере 5.9; (b) 60% ди-н- пропилового эфира и 40% метанола в примере 6.2; и (c) 60% ди-н- бутилового эфира и 40% метанола в примере 6.5.

20 Левин, в патенте US, 4892561, раскрывает первую дизельную топливную композицию, которая содержит 95-99,9 вес.% диметилового эфира и 0,1- 5 вес.% добавки, повышающей цетановое число. В этом патенте также раскрывается вторая дизельная топливная композиция, которая содержит, по крайней мере, 50 вес.% указанного первого дизельного топлива, а остальное - обычное углеводородное

дизельное топливо.

Однако тем не менее, ранее не были раскрыты композиции смесей диметилового эфира, метанола и воды, содержащие сбалансированный уровень концентраций диметилового эфира, метанола и воды, который необходим для производства экологичного дизельного топлива, имеющего хорошие свойства воспламеняемости, которое может быть произведено экономично, без проведения дорогих стадий очистки и при этом приводить к получению продукта, который может находиться в виде одной устойчивой жидкой фазы как при использовании, так и при хранении.

Цели изобретения

Таким образом основной целью настоящего изобретения является создание улучшенной альтернативной композиции дизельного топлива, которая позволяет решить поставленные выше задачи и дает возможность получить указанные выше преимущества.

Особенно целью настоящего изобретения является создание улучшенной альтернативной композиции дизельного топлива, которая имеет высокое значение показателя БТЕ.

Другой целью настоящего изобретения является создание улучшенной альтернативной композиции дизельного топлива, относящегося к топливам полного сгорания, у которого все выбросы ниже и чьи продукты горения практически не содержат твердых частиц.

Также целью настоящего изобретения является создание улучшенной альтернативной композиции дизельного топлива, которая обладает хорошими свойствами воспламеняемости.

Другой целью настоящего изобретения является создание улучшенной альтернативной композиции дизельного топлива, которая может быть получена экономически выгодно, не требуя дорогих стадий очистки.

Дополнительной целью настоящего изобретения является создание улучшенной альтернативной композиции дизельного топлива, которая находится в виде одной стабильной жидкой фазы как при использовании, так и при хранении.

Другие цели и преимущества настоящего изобретения станут ясными при ознакомлении со следующим детальным описанием и формулой изобретения.

Сущность изобретения

Эти цели выполняются с помощью улучшенной композиции дизельного топлива, которая содержит от приблизительно 70 до приблизительно 95 вес.% диметилового эфира, приблизительно от 0,1 до приблизительно 20 вес.% воды и приблизительно до 20 вес.% метанола, причем минимальная концентрация метанола в процентах весовых (мин. мет. конц.), допустимая в композиции дизельного топлива, содержащей данную концентрацию воды в процентах весовых (конц. воды), определяется зависимостью:

$0 < \text{мин. мет. конц.} > 0,5 (\text{конц. воды}) - 2,6,$

и максимальная концентрация метанола в процентах весовых (макс. мет. конц), допустимая в композиции дизельного топлива, содержащей данную концентрацию

воды в процентах весовых (конц. воды), определяется зависимостью:

$\text{макс. мет. конц.} < 20 - 0,6 (\text{конц. воды}).$

Подробное описание изобретения

Композиция по настоящему изобретению является композицией дизельного топлива, содержащей смесь диметилового эфира, метанола и воды. Диметиловый эфир присутствует в альтернативной композиции дизельного топлива в соответствии с настоящим изобретением на уровне от приблизительно 70 вес.%, предпочтительно от приблизительно 85 вес.% до приблизительно 95 вес.%, предпочтительно до приблизительно 93 вес.%. В случае, если альтернативная композиция дизельного топлива в соответствии с настоящим изобретением содержит менее чем приблизительно 70 вес.% диметилового эфира, возникают проблемы из-за низкой воспламеняемости, а также из-за расслоения дизельного топлива на две жидкие фазы, что препятствует эффективному использованию композиции в качестве дизельного топлива.

Вода присутствует в альтернативной композиции дизельного топлива в соответствии с настоящим изобретением на уровне от приблизительно 0,1 вес.%, предпочтительно от приблизительно 1 вес.%, более предпочтительно от 2 вес.% и выше до приблизительно 20 вес.%, предпочтительно выше приблизительно до 10 вес.%. В случае, если композиция в соответствии с настоящим изобретением содержит более чем 5,2 вес.% воды в смеси с одним диметиловым эфиром, она будет расслаиваться с образованием двух жидких фаз, до тех пор пока не будет добавлен метанол. В пределах указанных выше ограничений присутствие определенных количеств метанола в смеси с диметиловым эфиром и водой стабилизирует композицию, не давая разделяться на две жидкие фазы. Количество метанола, которое необходимо для обеспечения стабилизации, возрастает по мере возрастания концентрации воды в смеси с диметиловым эфиром. Однако если присутствует слишком большое количество метанола в смеси, содержащей определенную концентрацию воды, свойства воспламеняемости такой смеси ухудшаются. Таким образом для смеси диметилового эфира с данной концентрацией воды, концентрация метанола должна быть, по крайней мере, на определенном минимальном уровне для того, чтобы предотвратить расслоение, и должна быть ниже определенного максимального уровня для того, чтобы избежать ухудшения воспламеняемости. Характерные максимальная и минимальная концентрации метанола в смеси зависят от определенной концентрации в ней воды и при этом изменяются вместе с ней. Минимальная концентрация метанола в процентах вес. (мин. мет. конц.) в дизельном топливе зависит от концентрации в ней воды, выраженной в процентах вес. (конц. воды), содержащем данную концентрацию воды, и определяется приблизительно зависимостью:

$0 < \text{мин. мет. конц.} > 0,5 (\text{конц. воды}) - 2,6.$

Максимальная концентрация метанола в процентах вес. (макс. мет. конц.) в дизельном топливе, содержащем данную концентрацию воды, определяется

следующей приблизительной зависимостью:
 макс. мет. конц. <20-0,6 (конц. воды)

Обе эти приблизительные зависимости были определены эмпирическим путем, на основе реальных измерений воспламеняемости и фазовых расслоений, сделанных с использованием значительного числа различных смесей диметилового эфира, метанола и воды.

Как показывают эти зависимости, нет необходимости в присутствии метанола в альтернативной композиции дизельного топлива в соответствии с настоящим изобретением, до тех пор пока композиция содержит, по крайней мере, 5,2 вес. % воды. Кроме того, максимальная концентрация метанола, которая может присутствовать в альтернативной композиции дизельного топлива в соответствии с настоящим изобретением, при любых обстоятельствах составляет 20 вес.%. Далее, когда альтернативная композиция дизельного топлива в соответствии с настоящим изобретением содержит 20 вес.% воды, она также должна содержать, по крайней мере, 7,4 вес.% метанола для того, чтобы предотвратить разделение фаз, но не должна содержать более 8 вес.% метанола, поскольку это приводит к ухудшению воспламеняемости. Интервал приемлемых концентраций метанола настолько узок, что для всех практических целей верхний предел концентрации воды, которая может присутствовать в альтернативной композиции дизельного топлива в соответствии с настоящим изобретением, составляет 20 вес.%.

При другом предпочтительном осуществлении изобретения, если желательно улучшить воспламенительные характеристики альтернативной композиции дизельного топлива в соответствии с настоящим изобретением, любая обычная удобная добавка, повышающая цетановое число, может быть введена в количествах, повышающих цетановое число. Примерами таких добавок, повышающих цетановое число, которые могут быть добавлены к композиции дизельного топлива, являются неорганические перекиси, такие как пероксид водорода, органические перекиси, такие как этил, t-бутилпероксид и ди-t-бутилпероксид, алкилнитраты, такие как этилгексилнитрат, амилнитрат и нитрометан. Обычно добавки, повышающие цетановое число, применяются в составе композиции дизельного топлива в концентрации, находящейся в интервале от приблизительно 0,01, более предпочтительно от приблизительно 0,05, предпочтительно от приблизительно 3 вес. %, наиболее предпочтительно до приблизительно 1 вес.%.

При другом предпочтительном варианте осуществления изобретения альтернативная композиция дизельного топлива с соответствием с настоящим изобретением может дополнительно содержать в количестве вплоть до 50 вес.% либо обычного углеводородного дизельного топлива, либо биодизельного топлива, полученного из растений и овощей.

Настоящее изобретение будет более понятно из следующих характерных примеров. Была испытана композиция дизельного топлива, содержащая 94 вес.% диметилового эфира, 3 вес.% воды и 3 вес.%

метанола, в дизельном двигателе марки NavistarT 444E, который представляет V-образный (90 градусов) 8-цилиндровый двигатель со смещением 444 дюймов кубических, диаметром цилиндра 4,11 дюймов и ходом 4,18 дюймов. Дизельный двигатель был турбозагружаемым, оборудованным воздушной системой охлаждения, электронноконтролируемой системой прямого впрыскивания, а также оснащенный системой рециркулирования выхлопных газов. Для этих испытаний, поскольку должно быть впрыснуто большее количество диметилового эфира для того, чтобы достигнуть той же мощности на выходе, что для обычного углеводородного дизельного топлива, были применены инжекторы, имеющие несколько большие размеры. Кроме того, из-за большей летучести испытываемой композиции, содержащей диметиловый эфир, был применен насос с модифицированной подачей для предотвращения кавитации топлива в инжекторе. Испытания двигателя проводились с использованием 8-режимного установившегося тестового цикла, который соответствует US EPA переходному тестовому циклу. Были замерены выхлопные выбросы углеводородов, монооксида углерода, оксидов азота, дыма и частиц.

Результаты испытаний показывают, что расход топливной композиции, содержащей диметиловый эфир, практически равен расходу обычного дизельного топлива, когда уровень эмиссии (выброса) оксидов азота составлял 5 г/эм (эффективной мощности) в час и был значительно ниже, чем таковой для обычного дизельного топлива, когда уровень эмиссии оксидов азота составил менее 3,64 г/эм-час. Уровень эмиссии оксидов азота составлял только приблизительно 1,7 г/эм-час, что является заметным улучшением по сравнению с уровнем эмиссии для одного чистого диметилового эфира. Содержание сажи в выбросах составило только приблизительно 0,03 г/эм-час и уровень эмиссии углеводородов был приблизительно 0,3 г/эм-час, что только слегка превышает показатель для одного чистого диметилового эфира. Сочетание (1) суммы уровней эмиссии оксидов азота и углеводородов, составляющее, приблизительно 2,1 г/эм-час, и (2) уровня частиц в выбросах, составляющее приблизительно 0,034 г/эм-час, замеренное во время теста, показывает, что оно уже находится в пределах верхних ограничений, которые составляют 2,5 г/эм-час и 0,05 г/эм-час соответственно.

Из представленного описания ясно, что поставленные цели были достигнуты. В то время как только определенные формы выполнения изобретения были проиллюстрированы, специалисту ясно, что возможно существование и других его модификаций и вариантов, и следовательно, должно иметься в виду, что эти модификации и варианты считаются эквивалентными и входят в объем настоящего изобретения.

Формула изобретения:

1. Композиция дизельного топлива, содержащая диметиловый эфир, воду и метанол, отличающаяся тем, что она содержит 70 - 95 мас.% диметилового эфира, 0,1 - 20 мас. % воды и до 20 мас.% метанола, причем минимальная концентрация метанола в мас. % (мин. мет. конц.), допустимая в

композиции дизельного топлива, содержащей заданную концентрацию воды в мас.% (конц.воды) определяется зависимостью:

$$0 \leq \text{мин.мет.конц.} \geq 0,5 \text{ (конц.воды) - } 2,6$$

и максимальная концентрация метанола в мас.% (макс.мет.конц.), допустимая в дизельном топливе, содержащем заданную концентрацию воды в мас.%, определяется зависимостью:

$$\text{макс.конц.мет.} \leq 20 - 0,6 \text{ (конц.воды).}$$

2. Композиция дизельного топлива по п.1, отличающаяся тем, что она содержит от 85 до 95 мас.% диметилового эфира.

3. Композиция дизельного топлива по п.2, отличающаяся тем, что она содержит от 85 до 93 мас.% диметилового эфира.

4. Композиция дизельного топлива по п.1, отличающаяся тем, что она содержит от 1 до 20 мас.% метанола.

5. Композиция дизельного топлива по п.4, отличающаяся тем, что она содержит от 2 до 10 мас.% метанола.

6. Композиция дизельного топлива по п.1, отличающаяся тем, что она содержит от 1 до 20 мас.% воды.

7. Композиция дизельного топлива по п.6, отличающаяся тем, что она содержит от 2 до 20 мас.% воды.

8. Композиция дизельного топлива по п.7, отличающаяся тем, что она содержит от 2 до 10 мас.% воды.

9. Композиция дизельного топлива по п.1, отличающаяся тем, что она содержит от 85 до 95 мас.% диметилового эфира, от 1 до 20 мас.% метанола и от 2 до 20 мас.% воды.

10. Композиция дизельного топлива по п.9, отличающаяся тем, что она содержит от 85 до 93 мас.% диметилового эфира, от 2 до 10

мас.% метанола и от 2 до 10 мас.% воды.

11. Композиция дизельного топлива по п.1, отличающаяся тем, что она содержит от 70 до 95 мас.% диметилового эфира, от 1 до 20 мас.% воды и до 20 мас.% метанола, причем минимальная концентрация метанола в мас.% (мин.мет. конц.), допустимая в композиции дизельного топлива, содержащей заданную концентрацию воды в мас.% (конц.воды) определяется зависимостью:

$$0 \leq \text{мин.мет.конц.} \geq 0,5 \text{ (конц.воды) - } 2,6$$

и максимальная концентрация метанола в мас.% (макс.мет.конц.), допустимая в дизельном топливе, содержащем заданную концентрацию воды в мас.%, определяется зависимостью:

$$\text{макс.конц.мет.} \leq 20 - 0,6 \text{ (конц.воды).}$$

12. Композиция дизельного топлива по п.1, отличающаяся тем, что она содержит дополнительно по крайней мере одну добавку, повышающую цетановое число концентрации, повышающей цетановое число.

13. Композиция дизельного топлива по п.12, отличающаяся тем, что она содержит от 0,01 до 3 мас.%, по крайней мере одной добавки, повышающей цетановое число.

14. Композиция дизельного топлива по п.13, отличающаяся тем, что она содержит от 0,05 до 1 мас.% по крайней мере одной добавки, повышающей цетановое число.

15. Состав дизельного топлива, содержащий смесь композиций дизельного топлива по любому из предыдущих пунктов с обычным углеродным дизельным топливом или биодизельным топливом, полученным из растений или овощей, взятыми в количестве до 50 мас.%.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60