



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223981

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 L 1/18

- (22) Přihlášeno 28 05 80
(21) (PV 3762-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 28 05 79
(2198/79) Dánsko
(40) Zveřejněno 25 02 83
(45) Vydáno 15 12 85

- (72) Autor vynálezu MADSEN RUD ERIK, NIELSEN WERNER KOFOD, HANSEN OLE, NAKSKOV (Dánsko)
(73) Majitel patentu AKTIESELSKABET DE DANSKE SUKKERFABRIKKER, KODANĚ (Dánsko)

(54) Kapalná palivová směs

1

Vynález se týká kapalně palivové směsi na bázi kapalného minerálního paliva a neminerální spalitelné kapalně složky.

Vzrůstající potřeba kapalných minerálních pohonných látek a stále vzrůstající cena surové ropy a nafty, vyžadovaná zeměmi produkujícími tyto suroviny, během posledních let, vytváří požadavek vývoje nových pohonných hmot, ve kterých by byla část drahých minerálních pohonných látek nahrazena spalitelnými materiály, získanými z jiných zdrojů než surová ropa.

Tyto plnicí látky pro kapalná minerální paliva musí být schopné smísení s kapalným minerálním olejem za účelem přípravy stabilní směsi, to znamená například emulze, to je směsi, která může být po dlouhou dobu skladována při relativně nízkých teplotách, aniž by nastalo fázové rozdělení. Kromě toho je třeba poznamenat, že tato směs musí mít viskozitu ve stejném rozsahu jako je viskozita minerálního kapalného paliva.

V německém patentu č. 719 723 je uváděna směs motorové nafty, která obsahuje motorovou naftu a sulfitový odpadní louh. Použití odpadního sulfitového louhu ovšem nebylo vhodné, neboť tato látka způsobuje celou řadu problémů s korozí.

Podle uvedeného vynálezu bylo zcela neočekávatelně zjištěno, že je možno kombinovat produkty přírodní povahy s kapalným minerálním olejem za použití polymerního emulgačního činidla, přičemž se získá stabilní emulze, která zcela uspokojuje požadavky na použití v dieselových motorech a v zařízeních na spalování nafty.

Podstata kapalně palivové směsi obsahující kapalně minerální palivo a neminerální spalitelnou kapalnou složku podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že je tvořena stabilní

223981

emulzí obsahující 48 % až 79 % hmotnostních kapalného minerálního oleje jako paliva, dále vodný roztok látky vybrané ze skupiny zahrnující sacharózu, produkty štěpení škrobu a směsi těchto látek v množství od 10 % do 50 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost emulze, a přinejmenším jedno neionogenní polymerní emulgační činidlo v množství v rozmezí od 1 % do 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost uvedeného vodného roztoku.

Výhodou kapalných palivových směsí podle uvedeného vynálezu je to, že jsou tyto emulze stabilní a že viskozita těchto emulzí podle vynálezu je ve stejném rozmezí jako je viskozita kapalné motorové nafty, i přesto, že je všeobecně známo, že emulze získané emulgováním vodných roztoků v těchto olejových látkách jsou nestabilní, a že jejich viskozita je obvykle velmi vysoká.

Překvapivě nízká viskozita emulzí podle uvedeného vynálezu je zřejmá ze skutečnosti, že emulze tvořená 73 % hmotnostními motorové nafty, která má viskozitu při teplotě 25 °C 0,0031 Pa.s, 25 % hmotnostními glukózového sirupu, který má při teplotě 25 °C viskozitu 0,325 Pa.s, a 2 % hmotnostními emulgačního činidla, má viskozitu při teplotě 25 °C 0,0048 Pa.s.

Neočekávatelně nízká viskozita emulze podle uvedeného vynálezu je ještě více evidentnější v případě, kdy se emulze připraví z následujících složek a v uvedených relativních množstvích:

48 % hmotnostních motorové nafty, 50 % hmotnostních glukózového sirupu a 2 % hmotnostní emulgačního činidla. Viskozita takto získané emulze při teplotě 25 °C je 0,0151 Pa.s.

Termínem "emulze", použitým ve shora uvedeném textu se míní oba druhy emulzí, to znamená prostředí, ve kterém jsou částice vodného roztoku o takové velikosti, že mohou být patrné v minerálním palivu, stejně jako prostředí, ve kterém jsou uvedené částice tak malých rozměrů, že toto prostředí má povahu roztoku.

Ve výhodném provedení podle vynálezu obsahuje kapalná palivová směs emulzi glukózového sirupu v kapalném minerálním palivu, přičemž je rovněž výhodné, jestliže uvedený glukózový sirup obsahuje přinejmenším 65 % hmotnostních sušiny. Tyto roztoky obsahují relativně malé množství popelovin a jsou vhodné pro použití v dieselových motorech a v zařízeních na spalování nafty, zvláště v zařízeních na spalování topné nafty, používaných v domácnostech.

Tímto způsobem je možno glukózový sirup, který obsahuje asi 70 % hmotnostních uhlohydrátů (sacharidů) a asi 30 % hmotnostních vody, emulgovat v motorové naftě v poměru 1:1, úspěšně využít pro dieselové motory, přičemž se provede pouze malá úprava vstřikování paliva.

Ve výhodném provedení podle vynálezu používá jako kapalného minerálního paliva motorové nafty.

Ekonomičnost spalování emulze podle uvedeného vynálezu, které obsahuje sirup výše uvedeného typu, je vyjimečně dobrá. Tak například bylo zjištěno, že automobil s dieselovým motorem, který se pohyboval konstantní rychlostí 100 km/h, spotřeboval na 17,8 kilometrovou vzdálenost 1 kilogram paliva, které bylo tvořeno 20 % hmotnostními vodného glukózového sirupu o obsahu sušiny 70 %, dále 79 % hmotnostními motorové nafty a 1 % hmotnostním emulgačním činidlem, přičemž při použití běžné motorové nafty byl spotřebován 1 kilogram této suroviny na 18,1 kilometru.

Tento fakt je zcela neočekávatelný z toho důvodu, že kalorická hodnota běžné motorové nafty je 42 404 kJ/kg, přičemž hodnota kalorické emulze výše uvedeného typu je pouze 36 543 kJ/kg.

Z výše uvedeného je možno vyvodit, že kalorické využití běžné motorové nafty se zlepší jako výsledek přidavku sirupu. Toto zlepšení nevyplývá pouze z přítomnosti vody, neboť emulze motorové nafty a vody v koncentraci 10 % je méně účinná než emulze obsahující výše uvedený sirup.

Rovněž u zařízení na spalování nafty, jako jsou například spalovací zařízení na topnou naftu pro systémy ústředního vytápění bytů, bylo zjištěno, že pracují zcela uspokojivě a s výborným hořením, v případě použití palivové směsi podle uvedeného vynálezu.

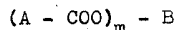
Jak již bylo uvedeno používá se pro kapalné palivové směsi podle uvedeného vynálezu produktů štěpení škrobu, které se připraví kyselinovým nebo enzymatickým rozkladem škrobu.

Stupeň konverze (DE-hodnota) těchto sirupů, získaných přeměnou škrobu, není rozhodujícím kritériem, ovšem při praktickém použití bylo zjištěno, že je výhodné použít sirupů, které mají DE-hodnotu asi 40, jako například 42.

Sirupy, které mají vyšší hodnotu DE, jako například 90, je možno samozřejmě rovněž použít, ovšem tyto sirupy jsou podstatně dražší.

Podle uvedeného vynálezu je možno připravit palivové kapalné směsi, které obsahují až 60 % hmotnostních sirupu, získaného štěpením škrobu, ovšem obvykle je výhodné, jak již bylo uvedeno, použít sirupu v množství pohybujícím se v rozmezí od 10 do 50 % hmotnostních, a ještě výhodněji v množství asi 25 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství minerálního paliva a sirupu.

Použitá polymerní emulgační činidla pro kapalné palivové směsi podle vynálezu jsou neionogenního typu. Výhodný typ emulgačního činidla pro potřeby uvedeného vynálezu je běžně dostupný pod obchodním označením ("Rapisol"), což je polymerní povrchově aktivní činidlo B 246 a B 261. Rapisol B 246 a B 261 jsou blokové kopolymery nebo roubované kopolymery rozpuštěné v xylenu. Tyto kopolymery mají obecný vzorec:



ve kterém znamená

m celé číslo, přinejmenším 2, každá polymerní složka A má molekulovou hmotnost přinejmenším 500, a tato složka je zbytkem v oleji rozpustného komplexu monokarboxylové kyseliny, přičemž každá polymerní složka B má molekulovou hmotnost přinejmenším 500, a v případě, že m má hodnotu 2, potom je touto složkou dvojmocný zbytek ve vodě rozpustného polyalkylenglykolu, a v případě, kdy hodnota m je vyšší než 2, potom je tato složka zbytkem ve vodě rozpustného polyéterglykolu s mocností m .

Jako povrchově aktivních činidel, které jsou zvláště výhodné jako emulgační činidla pro palivové kapalné směsi podle uvedeného vynálezu, se používá zvláštních polymerů. Tyto polymery se získají esterifikací v přírodě se vyskytujícími polymerů, které obsahují volné hydroxy skupiny, jako jsou například škrob, dextriny, celulóza a hemicelulóza, a produkty rozkladu těchto látek, s mastnou kyselinou, jako je například kyselina stearová a kyselina olejová nebo s kondenzačními produkty mastných hydroxy kyselin, jako je například kyselina 12-hydroxystearová a kyselina ricinoleová, nebo s odpovídajícími chloridy kyselin nebo anhydridy kyselin.

V případech, kdy se použije pro kapalné palivové směsi podle uvedeného vynálezu roztoků sacharózy a sirupů, získaných rozkladem škrobu, je možno přidat do emulze látku, která inhibuje krystalizaci cukrů.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu obsahuje palivová směs vodný roztok obsahující jak sacharózový sirup, tak i glukózový sirup. V tomto provedení obsahuje palivo-

vá směs sloučeniny, které inhibují krystalizaci sacharózy. Do emulze podle uvedeného vynálezu je možno přidávat další přídavné látky. Jako příklad těchto přídavných látek je možno uvést antioxidační činidla, přídavná činidla zabráňující bakteriálnímu růstu, jako jsou například toluen, a přídavná povrchově aktivní činidla. Jako příklad těchto povrchově aktivních činidel může být uveden stearat vápenatý, kollidon, polyetylénoxid a lignin.

Kapalné palivové směsi podle uvedeného vynálezu se připraví tak, že se metanol nebo vodný roztok látky vybrané ze skupiny zahrnující metanol, sacharózu, produkty štěpení škrobu a směsi těchto látek, emulguje v kapalném minerálním oleji v přítomnosti přinejmenším jednoho polymerního emulgačního činidla.

Příprava této emulze podle vynálezu může být provedena v homogenizéru a ve výhodném provedení se použije vysokotlakého čerpadla, které obsahuje homogenizační hlavici stejného typu, která je používána pro homogenizaci mléka. Uvedené tlakové čerpadlo pracuje ve výhodném provedení s tlakem v rozmezí od 30 MPa do 40 MPa.

Podle dalšího možného provedení postupu přípravy emulze podle vynálezu, se metanol nebo vodný roztok emulguje v minerálním oleji tak, že se tato směs tří složek tvořících emulzi, podrobí působení ultrazvukových vln. Výkon produkovaný ultrazvukovým generátorem převyšuje ve výhodném provedení 600 W.

Použití ultrazvukových vln pro homogenizaci směsi uvedených tří složek představuje několik výhod. V tomto provedení může být postup proveden při atmosférickém tlaku nebo mírně zvýšeném tlaku, zabrání se vstupu vzduchu do emulze a vzniklé teplotní zvýšení je nepodstatné.

Vynález bude v dalším popsán detailněji pomocí následujících příkladů provedení, které rozsah vynálezu nijak neomezuje.

P ř í k l a d 1

Podle tohoto provedení se vodný glukózový sirup, získaný hydrolyzou škrobu, který má obsah sušiny asi 70 % hmotnostních, emulguje v běžné motorové naftě v přítomnosti polymerního emulgačního činidla za vzniku emulze, která obsahuje 25 % hmotnostních uvedeného glukózového sirupu, 72,75 % hmotnostních motorové nafty a 2,25 % hmotnostních emulgačního činidla ("Rapisol" B 261).

P ř í k l a d 2

Podle tohoto provedení se vodný glukózový sirup podle příkladu 1 emulguje v motorové naftě za vzniku emulze, která obsahuje 50 % hmotnostních uvedeného glukózového sirupu, 48 % hmotnostních motorové nafty a 2 % hmotnostní emulgačního činidla ("Rapisol" B 261).

Emulze připravené podle shora uvedených příkladů 1 a 2 se použijí jako palivo pro diesellový motor "Bukh" o výkonu 7,355 W, přičemž byl pouze mírně upraven vstřikovací systém. Motor pracoval uspokojivě s oběma palivy, přičemž se nevyskytly žádné škodlivé usazeniny v motoru.

Stabilita emulzí, připravených podle příkladů 1 a 2 byla zkoumána tak, že tyto suspenze byly ponechány státi ve skleněné zásobní nádrži s rozšiřujícím se průměrem po dobu jednoho týdne, přičemž po tomto intervalu nebylo zaznamenáno žádné fázové rozdělení, byť i jen nepatrné.

Po 14denním intervalu byla u dna uvedené zásobní nádrže zpozorována tenká vrstva kon-

centrované emulze v emulzi podle vynálezu. Tato vrstva je ovšem lehce odstranitelná mícháním emulze, což naznačuje, že nenastalo fázové rozdělení jako takové, přičemž tato vzniklá vrstva pouze obsahovala větší kapky glukóзовého sirupu.

P ř í k l a d 3

Podle tohoto provedení se glukóзовý sirup, který má DE-hodnotu 42, smísí se sacharóзовým roztokem za vzniku vodného roztoku, který obsahuje asi 70 % hmotnostních sušiny, ze které 10 % hmotnostních pochází z glukóзовého sirupu.

Tato směs se potom emulguje v motorové naftě v přítomnosti polymerního emulgačního činidla za vzniku emulze obsahující 79 % hmotnostních motorové nafty, 20 % hmotnostních uvedené směsi a 1 % hmotnostní emulgačního činidla ("Rapisol" B 246). Stabilita emulze takto získané byla uspokojivá, což bylo potvrzeno skutečností, že nastalo pouze mírné fázové rozdělení po skladování emulze po dobu jednoho týdne.

P ř í k l a d 4

Podle tohoto provedení se připraví emulze emulgováním 20 % hmotnostních metanolu v 79 % hmotnostních motorové nafty v přítomnosti 1 % hmotnostních polymerního emulgačního činidla ("Rapisol" B 261).

Potom se ponechá takto připravená směs stát po dobu jednoho týdne, přičemž je možno zaznamenat pouze nepatrné fázové rozdělení.

P ř í k l a d 5

Podle tohoto provedení se do reakce uvede 5 gramů dextrinu s 5 gramy chloridu kyseliny stearové v přítomnosti p-toluensulfonové kyseliny, která zde působí jako katalyzátor v rozpouštědle obsahující N-metylpyrrolidon. Tyto reakce se provádějí při teplotě 60 °C po dobu 24 hodin. Výše uvedené rozpouštědlo se odstraní odpařováním, přičemž se získá asi 4 gramy zbytku. V dalším postupu se 20 % hmotnostních glukóзовého sirupu o hodnotě DE 42 emulguje v 78 % hmotnostních motorové nafty v přítomnosti 2 % hmotnostních výše uvedeného polymerního reakčního produktu. Tato směs se potom ponechá v klidu po dobu jednoho týdne, přičemž je možno zaznamenat pouze nepatrné fázové rozdělení.

P ř í k l a d 6

Podle tohoto provedení se nejdříve připraví polyester kondenzací 12-hydroxystearové kyseliny při teplotě 150 °C po dobu dostatečnou k získání produktu o kyselinovém čísle menším než 40 KOH/g. Potom se 5 gramů takto získaného polyesteru uvede do reakce s 5 gramy dextrinu, přičemž reakce probíhá po dobu 24 hodin při teplotě 70 °C. Výtěžek takto získaného reakčního produktu je 3 gramy. V dalším postupu se 20 % hmotnostních glukóзовého sirupu o DE-hodnotě 42 emulguje v 78 % hmotnostních motorové nafty v přítomnosti 2 % hmotnostních polymerního reakčního produktu, který se získá shora uvedeným postupem. Poté se tato směs ponechá v klidu skladovat, přičemž po uplynutí této doby je možno pozorovat pouze nepatrné fázové rozdělení.

P ř í k l a d 7

Podle tohoto příkladu provedení byly testovány různé směsi podle uvedeného vynálezu

a běžná motorová nafta na dieslovém motoru. Všechny palivové směsi podle uvedeného vynálezu byly tvořeny motorovou naftou, glukózovým sirupem o DE-hodnotě 42 a polymerním emulgačním činidlem ("Rapisol" B 246). Palivové směsi podle uvedeného vynálezu byly připraveny protlačováním složek směsi homogenizačním uzávěrem. Všechny směsi podle uvedeného vynálezu obsahovaly 5 % hmotnostních emulgačního činidla, vztaženo na hmotnost glukózového sirupu. Z toho vyplývá, že 30% emulze sestávala ze 30 % hmotnostních sirupu, 1,5 % hmotnostního emulgačního činidla a 68,5 % motorové nafty. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

T a b u l k a

Palivo	Zatížení motoru (kp)	Výkon (W)	Spotřeba paliva (kg/h)	Wh — kg	Účinná kalorická hodnota (1 000 kJ/kg)	Wh/účinná kalorická hodnota	Δ %
motorová nafta	1,5	1 307,7	0,647	2 021,0	42,41	47,65	-
motorová nafta	1,0	875,2	0,480	1 823,3	42,41	42,99	-
motorová nafta	0,52	451,6	0,368	1 227,2	42,41	28,93	-
10 % emulze	1,5	1 297,4	0,678	1 913,6	39,81	48,06	0,8
10 % emulze	1,0	867,9	0,503	1 725,4	39,81	43,34	0,8
20 % emulze	1,5	1 307,7	0,712	1 836,6	36,55	50,25	5,5
20 % emulze	1,0	875,2	0,555	1 577,1	36,55	43,14	0,3
20 % emulze	0,52	450,1	0,414	1 087,2	36,55	29,74	2,7
30 % emulze	1,54	1 336,4	0,776	1 722,2	33,03	52,14	9,4
30 % emulze	0,98	850,2	0,559	1 520,9	33,03	46,04	7,1
30 % emulze	0,50	437,6	0,446	891,2	33,03	29,71	2,6
50 % emulze	1,5	1 296,7	0,821	1 579,4	27,09	58,30	22,3
50 % emulze	1,05	907,6	0,619	1 466,2	27,09	54,12	25,9

Poznámka: V uvedené tabulce je Δ % odchylka poměru HPh k účinné kalorické hodnotě od čisté motorové nafty, přičemž tato odchylka je vyjádřena v procentech.

Jelikož je účinnost uvedeného motoru nízká, je absolutní hodnota kalorického využití daného paliva méně zajímavá než relativní hodnota Δ %.

V případě, kdy je energetická hodnota karbohydrátů obsažených v palivových směsích podle uvedeného vynálezu plně využita, potom je hodnota Δ % rovná nule. Hodnota Δ %, která je vyšší než nula ukazuje, že kalorické využití paliva obsahující sirupy, je vyšší než u čisté motorové nafty. Jak je zřejmé z uvedené tabulky, využití paliva se zlepšilo emulgováním sirupu v motorové naftě, přičemž využití paliva je neobyčejně vysoké v případech, kdy se použije paliva, které obsahuje 50 % hmotnostních sirupu.

Účinnost spalování je možno rovněž zhodnotit měřením koncentrace částic sazí ve výfukových plynech odcházejících z dieslového motoru pomocí fotobuňky. Měřením bylo zjištěno, že uvedená koncentrace klesá se zvyšujícím se množstvím sirupu, které je emulgováno v motorové naftě.

Tento fakt rovněž naznačuje, že spalování paliva se zlepšilo se zvyšujícím se množstvím sirupu v emulzi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kapalná palivová směs, obsahující kapalné minerální palivo a neminerální spalitelnou kapalnou složku, vyznačující se tím, že je tvořena stabilní emulzí obsahující 48 % až 79 % hmotnostních kapalného minerálního oleje jako paliva, dále vodný roztok látky vybrané ze skupiny zahrnující sacharózu, produkty štěpení škrobu a směsi těchto látek v množství od 10 % do 50 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost emulze, a přinejmenším jedno neionogenní polymerní emulgační činidlo v množství v rozmezí od 1 % do 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost uvedeného vodného roztoku.

2. Kapalná palivová směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje emulzi glukózového sirupu v kapalném minerálním palivu.

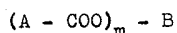
3. Kapalná palivová směs podle bodu 3, vyznačující se tím, že uvedený glukózový sirup obsahuje přinejmenším 65 % hmotnostních sušiny.

4. Kapalná palivová směs podle bodu 3, vyznačující se tím, že obsahuje 10 % až 50 % hmotnostních glukózového sirupu, vztaženo na celkovou hmotnost kapalného minerálního paliva a glukózového sirupu.

5. Kapalná palivová směs podle bodu 5, vyznačující se tím, že obsahuje 25 % hmotnostních glukózového sirupu, vztaženo na celkovou hmotnost kapalného minerálního paliva a glukózového sirupu.

6. Kapalná palivová směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedeným kapalným minerálním palivem je motorová nafta.

7. Kapalná palivová směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedeným polymerním emulgačním činidlem je blokový kopolymer nebo roubovaný kopolymer, přičemž kopolymer má obecný vzorec:



ve kterém znamená

m celé číslo, přinejmenším 2,

přičemž každá polymerní složka A má molekulovou hmotnost přinejmenším 500, a tato složka je zbytkem v oleji rozpustného komplexu monokarboxylové kyseliny, a každá polymerní složka B má molekulovou hmotnost přinejmenším 500, a v případě, že m má hodnotu 2, je touto složkou dvojmocný zbytek ve vodě rozpustného polyalkylenglykolu, a v případě, že hodnota m je vyšší než 2, potom je tato složka zbytkem ve vodě rozpustného polyéterglykolu s mocenstvím m .

8. Kapalná palivová směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedeným polymerním emulgačním činidlem je polymer získaný esterifikací v přírodě se vyskytujícího polymeru, který obsahuje volné hydroxy skupiny, s mastnou kyselinou, nebo s kondenzačním produktem mastné hydroxy kyseliny, nebo s odpovídajícími chloridy kyselin nebo anhydridy kyselin.

9. Kapalná palivová směs podle bodu 9, vyznačující se tím, že uvedeným v přírodě se vyskytujícím polymerem obsahujícím volné hydroxy skupiny je dextrin.