



(11) (21) **EA – 960058**

(13) **A2**

(51) 6 C 10 L 5/00

(19) Евразийское Патентное
Ведомство

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

1

(21) 960058 (22) 13.09.96
(31) МІ 95 А 001913
(32) 14.09.95 (33) IT
(43) 31.03.97 Бюл. № 1
(72) Гарибальди Пьерпаоло, Пеллегрини
Леонардо (IT)
(71) Эурон С.п.А. (IT)
(74) Поликарпов А.В. (RU)
(54) ТВЕРДОЕ СИНТЕТИЧЕСКОЕ ТОП-
ЛИВО И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВМЕ-
СТО ДРОВ
(57) Изобретение относится к твердому
топливу в форме поленьев, которое состоит
в основном из синтетического материала,
полученного путем смешивания в расплав-
ленном состоянии: а) термопластичной смолы
с высокой молекулярной массой, плотностью
от 0,8 до 1,0 г/см³ и точкой плавления,

2

равной или меньшей 230°C, в количестве от
70 до 97 мас.%, б) смолы с низкой
молекулярной массой в количестве от 3 до
30 мас.%, в) вспенивателя, выбранного из
органических или неорганических соедине-
ний в количестве от 0,02 до 0,5 молей на
кг термопластичной смолы (а), продавлива-
ния этой расплавленной смеси через матрицу
и разрезания продавленной массы на куски
цилиндрической формы. Топливо может
дополнительно содержать углеродсодержащий
материал, выбранный из отходов смол,
целлюлозы, древесины или углеродного
материала в количестве от 0 до 27 мас.%.
Твердое топливо, полученное таким спосо-
бом, имеет улучшенные характеристики
горения по сравнению с известными матери-
алами. 1 н.п., 10 з.п. ф-лы.

A2

960058

EA

EA

960058

A2

Настоящее изобретение относится к синтетическому продукту, заменяющему древесину.

Более конкретно настоящее изобретение относится к твердому топливу в форме бревен, состоящему в основном из синтетического материала, который может быть использован для замены древесины, а также к способу его получения.

Использование древесины в качестве топлива считается существенным фактором, хотя и не единственным, который наносит серьезный экологический и социальный ущерб и приводит к уничтожению лесов, разрушению почвы и водоемов, опустошению природы стран третьего мира. Повышенная потребность в дровах и другом твердом топливе также отмечается в более развитых странах вследствие обычая приготавливать пищу на открытом воздухе (например, барбекю).

Использование горючих продуктов, аналогичных древесине, но полученных из ископаемых источников, позволяет значительно сократить уничтожение лесов в зонах заготовки дров. Возможным средством, в том числе и для стран третьего мира, в особенности в тех случаях, когда сопротивление культурных традиций исключает применение такого более ценного топлива, как керосин и сжиженные нефтяные газы, а также в целях экономии времени может быть поиск дешевых материалов, поставка которых будет осуществляться на надежной и стабильной основе.

Искусственные дрова, получаемые из растительных отходов, хорошо известны и имеются на рынке (литература [1] - [4]).

Проблемы, связанные с этим твердым синтетическим топливом в общем вызваны тем, что оно характеризуется неполным сгоранием, быстро сгорает, обладая относительно низкой теплопроводной способностью и образует несгораемый остаток (золу).

Кроме того, использование восстанавливаемых компонентов, даже в виде отходов, создает ту же самую проблему, что и уничтожение лесов: ритм потребления восстанавливаемых источников энергии гораздо выше, чем их естественный рост, поэтому проблема становится заколдованным кругом.

Известно, что для решения этих проблем предлагаются искусственные горючие материалы в форме поленьев или гранул, состоящие из отходов целлюлозы, к которым добавлены различные количества термопластичных смол.

В частности, в литературе [5] описан состав, включающий термопластичный полимер в количестве от 1 до 10%.

В литературе [6] рассматривается возможность доведения содержания термопластичной смолы, предпочтительно полиолефинов до 60%, однако практическим примером иллюстрируется содержание от 15 до 30%.

В литературе [7] описан горючий материал, который в качестве основного компонента (66 - 76%) содержит переработанный полиэтилен. Однако использование материала из этих отходов имеет недостатки, которые связаны с выделением вредных и токсичных веществ в процессе горения.

В литературе [8] описан горючий материал, который содержит при комнатной температуре от 50 до 99% целлюлозы и от 1 до 50% частиц термопластичной смолы. Содержание термопластичной смолы предпочтительно составляет менее 25% мас., поскольку количество, превышающее данную величину, отрицательно влияет на горючие свойства конечного продукта.

Синтетические горючие материалы, которые состоят только из термопластичного вещества, непригодны для замены древесины, поскольку они не сгорают полностью и быстро гаснут, как указано в литературе [8].

Установлено, что твердое топливо, получаемое согласно настоящему изобретению путем добавления вспенивателя в расплавленный синтетический материал, позволяет устранить описанные выше недостатки.

В соответствии с этим в настоящем изобретении предложено твердое топливо, которое имеет формулу поленьев, состоит в основном из синтетического материала, позволяющего заменить древесину, и которое получено способом, отличающимся тем, что следующие продукты смешивают в расплавленном состоянии:

а) термопластичную смолу с высокой молекулярной массой, с плотностью от 0,8 до 1,0 г/см³ и температурой плавления, равной или меньшей 230°C, в количестве от 70 до 97% мас;

б) смолу с низкой молекулярной массой в количестве от 3 до 30% мас;

в) вспениватель, выбранный из неорганических или органических соединений в количестве от 0,02 до 0,5 молей на килограмм термопластичной смолы (а).

Указанную расплавленную смесь ekstrудируют через матрицу, и наконец, ekstrудированную массу разрезают на куски цилиндрической формы.

Термопластичные смолы, которые можно использовать в качестве основного компонента топлива согласно настоящему изобретению, в общем случае представляют собой полиолефины, в частности, полиэтилен, полипропилен, полибутен и их сополимеры.

В качестве термопластичной смолы предпочтительно используют смолы с точкой плавления, равной или меньшей 180°C , и плотностью от 0,85 до $0,97 \text{ г/см}^3$.

Термопластичные смолы, которые содержат ароматические группы, даже если они удовлетворяют критерию по температуре плавления, непригодны для получения топлива согласно настоящему изобретению, вследствие их тенденции выделять вредные вещества в случае неполного сгорания.

К смолам с низкой молекулярной массой от (268 до 2000), которые могут быть использованы согласно настоящему изобретению, относятся, например, парафины нефтяного происхождения или производные, полученные при синтезе типа Фишера-Тропша.

Эти смолы предпочтительно использовать в количестве от 5 до 15% по массе относительно термопластичной смолы.

Вспениватель, используемый для регулирования пористости, может быть либо неорганическим, в частности, CO_2 , N_2 , воздух, пар, Ar, либо неорганическим, выбранным из алифатических углеводородов с количеством атомов углерода от 1 до 9, либо химическим соединением, в частности, азодикарбонамидом, азодизобутиронитрилом, N,N'-диметил-N,N'-динитротерефталамидом и тригидразинотриазиним. Предпочтительно в качестве вспенивателя использовать CO_2 .

Количество вспенивателя, который используется для получения топлива согласно настоящему изобретению, в общем случае изменяется в пределах от 0,02 до 0,5 молей на килограмм термопластичной пластмассы, предпочтительно от 0,05 до 0,3.

Топливо согласно настоящему изобретению может дополнительно содержать углеродсодержащий материал, выбранный из отходов смол, целлюлозы, древесины или угля, в количестве до 27% по массе относительно термопластичной смолы.

Твердое топливо согласно настоящему изобретению может быть изготовлено с использованием обычного оборудования, поставляемого на рынок, в частности, экструдеров с продувкой или экструдерных смесителей.

Экструдеры с продувкой обычно содержат систему подачи твердой гранулированной смолы, систему нагрева, которая обеспечи-

вает плавление смолы или превращение смеси различных компонентов в расплавленную массу, систему подачи вспенивателя, смесительную систему для однородного распределения вспенивателя в расплавленной массе и охлаждающую систему для охлаждения расплавленной массы до температуры экструзии. Масса продавливается через матрицу из зоны высокого давления в зону низкого давления. Вспененная структура получается за счет расширения вспенивателя при снижении давления.

Особенно предпочтительным являются экструдеры тандемного типа, которые состоят из первичного экструдера с высокой скоростью подачи, обеспечивающего смешивание и гомогенное распределение вспенивателя в расплавленной массе, и вторичного экструдера с низкой скоростью подачи для выполнения операции охлаждения. Распределение температуры в экструдере относительно температуры плавления используемой термопластичной смолы характеризуется следующим образом: в зоне плавления - на $10 - 20^{\circ}\text{C}$ выше, в зоне смешивания и вдувания вспенивателя - на $20 - 40^{\circ}\text{C}$ и в зоне охлаждения - на $40 - 60^{\circ}$ ниже.

Давление в матрице экструдера составляет от 2 до 10 МПа.

При работе в предпочтительных условиях CO_2 подают в расплавленную смесь под давлением от 100 до 200 МПа и при температуре 31°C .

Экструдерную мельницу обычно применяют в тех случаях, когда к расплавленной полимерной смеси добавляется углеродсодержащий материал, который необходимо измельчить до состояния частиц с малыми размерами.

Твердое синтетическое топливо получают, подавая термопластичную смолу в форме гранул, парафины и углеродсодержащий материал в экструдерную мельницу одного из типов, имеющих на рынке, в частности, производства California Pellet Mill Company, при этом при трении материала о стенки мельницы выделяется тепло, необходимое для плавления смолы и парафинов, которые связывает и обволакивает углеводородсодержащий материал.

После этого в расплавленную полимерную массу, находящуюся в экструдерной мельнице, непрерывно подают вспениватель. Материал продавливают через матрицу и разрезают ножом на куски цилиндрической формы.

При изготовлении при предпочтительных условиях получают топливо с ячейками, которые содержат CO_2 и имеют размер от

0,11 до 0,076 мм, определяемый согласно литературе [9].

Вследствие хорошо известной проницаемости этиленовых полимеров для CO_2 в процессе старения этот агент постепенно проникает через стенки ячеек и заменяется воздухом, который распространяется внутри. Этот процесс достигает практического равновесия примерно через месяц.

Вспененная структура, содержащая воздух во внутренних ячейках, способствует развитию пиролиза только с внешней поверхности искусственного полена, при этом только продукты полного сгорания, а не продукты пиролиза, образующиеся внутри ячеек, могут выходить на поверхность. Таким образом, за счет увеличения времени пребывания при высокой температуре продуктов пиролиза и промежуточных продуктов горения обеспечивается полное сгорание до CO_2 и H_2O .

Такая структура обеспечивает продолжительное время горения с видимым пламенем и в то же время гарантирует полное сгорание без выделения продуктов неполного сгорания, в частности, золы, альдегидов, кетонов или многоядерных ароматических соединений.

Синтетическое топливо согласно настоящему изобретению имеет удельный вес (по сравнению с водой при 4°C) от 0,4 до 1,40, предпочтительно от 0,60 до 0,90 мм, и размер ячеек от 0,11 до 0,076 мм.

Теплотворная способность этого материала составляет от 16 до 32 ГДж/т, предпочтительно от 22 до 27 ГДж/т.

Содержание влаги, определяемое согласно литературе [10], составляет менее 2%.

Содержание золы (сухой остаток) - менее 3%, а для синтетического топлива, не содержащего повторно используемых материалов - менее 0,01% мас.

Содержание летучих веществ, определяемое согласно литературе [11], составляет от 80 до 90%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Твердое топливо в форме поленьев, состоящее в основном из синтетического материала, который можно использовать в качестве заменителя древесины, полученное способом, *отличающимся* тем, что:

- смешивают в расплавленном состоянии следующие продукты:

а) термопластичную смолу с высокой молекулярной массой, плотностью от 0,8 до 1,0 г/см³ и точкой плавления, равной или меньшей 230°C , в количестве от 70 до 97% по массе,

Содержание связанного углерода, рассчитанное по разности согласно литературе [12], составляет от 5 до 10%.

Содержание серы в случае чистого синтетического топлива без повторно используемых материалов - менее 0,01%.

По сравнению с известными горючими материалами синтетическое топливо согласно настоящему изобретению имеет следующие преимущества:

- гарантированное производство и поставка (не связанные с сезонными/биологическими циклами или с получением вторичных отходов),

- возможность организации крупномасштабного производства, соответствующего современному потреблению древесины в качестве источника энергии: более 600 миллионов тэн (эквивалентных тонн нефти), из которых 30% - в зонах истребления лесов, и, наконец,

- меньшее воздействие на окружающую среду, поскольку данный материал практически не содержит гетероатомов (хлора, серы, тяжелых металлов и т.д.), в особенности по сравнению с используемыми повторно пластмассами, производными углерода и материалами, которые классифицируются как биомассы.

Литература

1. Патент США N 5.393.310.
2. Патент США N 4.179.269.
3. Патент США N 4.333.783.
4. Патент США N 4.302.210.
5. Международная публикация WO 7900988.
6. Патент США N 5.342.418.
7. Патент США N 4.952.216.
8. Патент США N 4.236.897.
9. ASTM D3576.
10. Стандарт ISO 589-81.
11. Стандарт ISO 582-81.
12. ASTM D3172-73.

б) смолу с низкой молекулярной массой в количестве от 3 до 30% по массе,

в) вспениватель, выбранный из органических или неорганических соединений в количестве от 0,02 до 0,5 молей на кг термопластичной смолы (а),

- полученную расплавленную смесь экструдируют через матрицу и, наконец,

- экструдированную массу разрезают на куски цилиндрической формы.

2. Топливо по п.1, *отличающееся* тем что термопластичная смола является поли-

олефином, выбранным из группы, включающей полиэтилен, полипропилен, полибутен или их сополимеров.

3. Топливо по п.2, *отличающееся* тем, что термопластичная смола имеет точку плавления, равную или меньшую 180°C.

4. Топливо по п.1, *отличающееся* тем, что смола с низкой молекулярной массой выбрана из парафинов нефтяного происхождения или из производных, полученных при синтезе типа Фишера-Тропша.

5. Топливо по п.4, *отличающееся* тем, что смолу с низкой молекулярной массой используют в количестве от 5 до 15% по массе относительно термопластичной смолы.

6. Топливо по п.1, *отличающееся* тем, что вспениватель выбран из группы, включающей неорганические соединения, например CO_2 , N_2 , Ar, пар, органические соединения, например, алифатические углеводороды с количеством атомов углерода от 1 до 9, или такие химические вещества, как азодикарбонамид, азодибутиронитрил, N,

N'-диметил-N,N'-динитротерефталамид и тригидразинотриазин.

7. Топливо по п.6, *отличающееся* тем, что вспенивателем является CO_2 .

8. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что количество вспенивателя составляет от 0,05 до 0,3 моль на кг термопластичной смолы.

9. Топливо по п.7, *отличающееся* тем, что вспениватель вводят в смесь полимеров под давлением от 100 до 200 МПа.

10. Топливо по п.1, *отличающееся* тем, что оно дополнительно включает углеродосодержащий материал, выбранный из группы, включающей рециклированные пластмассы, целлюлозу, древесину или углеродный материал в количестве не более 27% мас. по отношению к термопластичной смоле.

11. Топливо по п.1, *отличающееся* тем, что оно имеет удельную массу от 0,60 до 0,90 г/см³ и содержит ячейки размером от 0,11 до 0,076 мм.