



21-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminės konferencijos
TRANSPORTO INŽINERIJA IR VADYBA,
vykusios 2018 m. gegužės 4-5 d. Vilniuje, straipsnių rinkinys

Proceedings of the 21th Conference for Junior Researchers 'Science – Future of Lithuania'
TRANSPORT ENGINEERING AND MANAGEMENT, 4-5 May 2018, Vilnius, Lithuania

Сборник статей 21-й конференции молодых ученых «Наука – будущее Литвы»
ИНЖЕНЕРИЯ ТРАНСПОРТА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПЕРЕВОЗОК, 4-5 мая 2018 г., Вильнюс, Литва

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Алина Гудзь, Анна Яковлева

Національний авіаційний університет, Україна, Київ,
E-mail: algudz@ukr.net; anna.yakovlieva@nau.edu.ua

Аннотация. В данной работе показано современное состояние развития биотопливной отрасли, а именно перспектив и потенциала использования биодизельных топлив для транспортных средств. Показано, что одной из проблем, связанных с применением данных топлив в двигателях является их склонность к окислению, другими словами низкая химическая стабильность. В работе проанализировано влияние состава и качества сырья, а именно соевого масла, на химическую стабильность биодизельного топлива. Показано, каким образом способ очистки сырья влияет на стабильность топлива к окислению.

Ключевые слова: биодизель, переэтерификация, окисление, окислительная стабильность, химическая стабильность, соевое масло

Введение

Растет интерес к альтернативным источникам энергии, поскольку основная часть потребляемой в мире энергии поступает из нефти, угля и природного газа. Эти источники ограничены и будут исчерпаны в ближайшем будущем (Schuchardt *et al.* 1998; Encinar *et al.* 1999; Nascimento *et al.* 2001).

Существующая необходимость развивать альтернативные источники энергии внутри страны связана с острыми проблемами современности — высокой зависимостью от импорта энергоносителей, что влияет на нестабильность цен, и сказывается на благосостоянии населения страны, а также с обострением экологической ситуации в связи с ежегодным увеличением выбросов вредных веществ в атмосферу.

Исторически сложилось так, что многие виды биомассы, в том числе и сельскохозяйственные материалы, были предложены в качестве альтернативы традиционным источникам энергии. Использование биодизеля в качестве замены нефтяного дизельного топлива является достаточно перспективным (Al-Widyan, Al-Shyoukh 2002; Mushrush *et al.* 2001b); сегодня ассортимент и доля биодизельных топлив на мировом рынке постоянно растет (Harten 2003). Это связано с его потенциалом минимизации влияния транспорта на окружающую среду (Bagley *et al.* 1998; Antolín *et al.* 2002), а также его ролью в качестве стратегического источника возобновляемой энергии в

замене дизельного топлива и других нефтепродуктов (Wu *et al.* 1998; Cardone *et al.* 2002).

Химическая стабильность нефтяных и биодизельных топлив

Биодизелем сегодня принято называть топливо, которое состоит из сложных эфиров жирных кислот с длинной цепью (Haas *et al.* 2001; Abreu *et al.* 2004), полученных реакцией переэтерификации растительных масел с простыми спиртами (Noureddini *et al.* 1998; Encinar *et al.* 2002). Благодаря своим физико-химическим свойствам биодизель совместим с традиционным дизельным топливом и такое смешанное топливо получило широкое распространение на Европейском рынке (Knothe *et al.* 2003; Dorado *et al.* 2003; Serdari *et al.* 1999).

Однако на некоторые эксплуатационные характеристики биодизеля может влиять процесс окисления топлива во время хранения (Monyem *et al.* 2001). Одним из недостатков биодизеля является то, что он более подвержен окислению, чем топливо на нефтяной основе, и на стадиях его хранения это может вызвать рост кислотности топлива, а также образование нерастворимых смол и отложений, которые могут в дальнейшем блокировать топливные фильтры (Monyem, Van Gerpen 2001).

Таким образом, исследования стабильности биодизельных топлив, а также разработка методов ее улучшения являются достаточно актуальными.

Целью данной работы является анализ влияния состава и свойств сырья для производства биодизеля на его окислительную стабильность.

Химическая стабильность топлива – это показатель, характеризующий способность топлива сохранять свои свойства и состав при длительном хранении, перекачке, транспортировке или при нагревании впускной системы двигателя. Химические изменения в топливе, происходящие в условиях транспортировки или хранения связаны с окислением углеводородов, входящих в его состав.

Как известно, скорости реакций в схемах автоокисления топлива зависят от структуры углеводородов, концентрации гетероатомов, видообразования гетероатомов, концентрации кислорода и температуры. Проблемы нестабильности топлива могут быть двух типов: краткосрочная окислительная нестабильность и долгосрочная нестабильность при хранении (Mushrush *et al.* 2000). Нестабильность при хранении определяется с точки зрения образования твердых соединений, которые могут забивать сопла, фильтры и ухудшать работу двигателя (Mushrush *et al.* 2001a).

Физические и химические свойства эфиров жирных кислот, входящих в состав биодизеля, обусловлены количеством двойных связей, числом атомов углерода, позиционной и геометрической изомерией. Ненасыщенные жирные кислоты в отличие от насыщенных имеют низкую химическую стабильность. Они легко окисляются кислородом, полимеризируются, восстанавливаются водородом. Реакционная способность эфиров ненасыщенных жирных кислот повышается с увеличением числа двойных связей. Однако вместе с этим, ненасыщенные жирные кислоты имеют более низкую температуру плавления и жиры, остаются жидкими даже при температурах ниже минус 10 °С.

В нефтяных топливах низкую химическую стабильность имеют олефиновые углеводороды, особенно диолефины с сопряженными двойными связями. Наиболее устойчивы к окислению парафиновые углеводороды нормального строения и ароматические углеводороды.

Химическая стабильность дизельного топлива зависит от наличия в нем различных углеводородов и других компонентов. Нестабильным считаются те топлива, где есть ненасыщенные соединения (алкены) и смолы. При окислении топлива происходит накопление в них смолистых веществ, образующихся в результате окислительной полимеризации и конденсации продуктов окисления в зависимости от температуры и катализаторов. Смолы откладываются на горячих поверхностях и мощность двигателя падает на 15–20 %. Согласно нормативным документам на дизельные топлива количество смол не должно превышать 5 мг/100 мл топлива.

Таким образом, химическая стабильность топлива определяется скоростью реакций окисления, которая зависит, в первую очередь, от строения углеводородов, а также от условий процесса окисления.

Дизельное топливо, которое получают путем перегонки малосернистой нефти, характеризуется высокой химической стабильностью. При хранении его в течение пяти и более лет оно практически не изменяет своих свойств. В то же время дизельное топливо со значительным количеством олефинов и меркаптанов (серосодержащих гетероатомных соединений) значительно изменяет свои свойства при тех же условиях.

Химическая стабильность биотоплив, в частности биодизеля, в определенной степени может быть охарактеризована йодным числом, которое является показателем наличия в топливе непредельных углеводородов. Йодное число характеризует количество ненасыщенных связей: чем выше йодное число, тем большее количество ненасыщенных углеводородов содержится в топливе и тем ниже его химическая стабильность. Согласно нормативным документам на биодизельные топлива йодное число не должно превышать 6 г йода/100 г топлива.

Химическая стабильность оценивается по количеству образовавшегося в топливе осадка (мг/100 мл) согласно стандарту ASTM D2274.

Влияние жирнокислотного состава сырья на химическую стабильность биодизельных топлив

Состав жирных кислот в маслах, играет важную роль при эксплуатации биодизеля в дизельном двигателе (Dorado *et al.* 2004). Принимая во внимание состав жирных кислот и многие другие параметры, спецификации, определяющие качество биодизеля на территории ЕС, обязательно содержат требования к окислительной стабильности. Это связано с тем, что данный параметр является одним из ключевых для определения производительности впрыска топлива в камеру сгорания (Mittelbach, Gangl 2001; Agência Nacional de Petróleo 2003). В результате изучения работ в области производства и применения биодизеля было проанализировано состав жирных кислот различных соевых масел; результаты приведено в таблице 1.

Растительные масла представляют собой природные продукты, состоящие из сложноэфирных смесей, полученных из триглицерида – молекулы глицерина, спиртовые радикалы которого, замещены цепочками жирных кислот с числом атомов углерода от 14 до 20 и с разной степенью ненасыщенности. Химическая реакция получения биодизеля представляет собой реакцию переэтерификации – превращение молекул триглицеридов посредством действия короткоцепочечного спирта (чаще всего метанола или этанола) в соответствующие эфиры жирных кислот. В зависимости от сырья, то есть вида масличных культур, изменения в химическом составе масла выражаются изменениями молярного соотношения между различными жирными кислотами в структуре.

Относительное соотношение жирных кислот, присутствующих в исходном материале, остается относительно постоянным после реакции переэтерификации (Costa Neto *et al.* 2000). Поэтому, в общем, профиль эфиров жирных кислот, полученных переэтерификацией, может быть достаточно точно охарактери-

зован количественным и качественным содержанием жирных кислот используемого сырья. Это может быть доказано путем сравнения композиций жирных кислот в используемых сырьевых материалах (таблица 1) с составом жирных кислот сложных эфиров полученного биодизеля (таблица 2).

Одним из методов исследования химической стабильности топлив является определение индукционного периода. Длительность индукционного периода является мерой его устойчивости к окислению. Метод основан на том факте, что в окисленных маслах или жирах летучие компоненты образуются в конце периода индукции. В этом способе окисление индуцируется прохождением постоянного потока воздуха через образец, который поддерживается при постоянной температуре. Летучие продукты реакции собирают в дистиллированной или деионизированной воде и измеряют через электропроводность этих жидкостей. Во время развития реакции из-за увеличения проводимости получается кривая, исходя из периода индукции.

Наиболее значительным и нежелательным изменением нестабильности в жидком топливе со временем является образование твердых веществ, также называемых фильтруемые осадками (Mushrush *et al.*

2001a). При длительном хранении окисление, вызванное контактом с воздухом (автоокисление), представляет собой опасность в отношении качества биодизельного топлива (Dunn 2002). В таблице 3 приведены результаты окислительной стабильности биодизеля из нейтрализованных, очищенных, соевых отработанных отходов и частично гидрогенизированных образцов отработанного масла.

Биодизель из нейтрализованного соевого масла демонстрирует большую стабильность, за которым следуют биодизель из рафинированного масла и из жарочных отходов. Это можно объяснить тем, что нейтрализованное соевое масло имеет в своем составе природные антиоксиданты, например, токоферол (Hartman, Esteves 1981), который повышает стабильность масла и также оказывает благотворное влияние на замедление окислительной деградации во время производства биодизеля из данного вида масла. В противном случае очищенное соевое масло из-за процесса рафинирования, главным образом в стадии дезодорации, теряет часть своих естественных антиоксидантов, что также снижает стабильность биодизеля (Erickson 1995).

Таблица 1. Состав жирных кислот различных соевых масел, используемых для производства биодизеля [% м / м]

Жирные кислоты	Соевые масла			Частично гидрированные фритюрные отходы
	Нейтрализованные	Рафинированные	Очищенные отходы	
C 12:0	не обн.*	не обн.	обн.	обн.
C 14:0	обн.**	не обн.	0.36	0.60
C 16:0	11.22	11.76	12.40	21.48
C 16:1	не обн.	не обн.	0.72	обн.
C 18:0	4.61	4.04	4.53	8.80
C 18:1 цис	22.75	24.98	24.30	62.01
C 18:1 транс	не обн.	не обн.	не обн.	1.83
C 18:2	54.45	55.41	51.97	5.28
C 18:3	6.97	3.80	5.48	обн.
C 20:0	обн.	обн.	0.23	обн.
C 22:0	не обн.	обн.	не обн.	не обн.
∑ насыщенных	15.83	15.80	17.52	30.88
∑ ненасыщенных	84.17	84.19	82.47	69.12
значение йодного числа	129.50	133.13	131.60	66.92

* не обн. – не обнаружено, ** обн. – обнаружено < 0.1 % ,

Таблица 2. Состав кислотных кислот биодизеля из различных источников соевых масел [% м / м]

Жирные кислоты	Биодизель на основе соевого масла			Биодизель на основе отходов фритюрного масла
	Нейтрализованные	Рафинированные	Очищенные отходы	
C 12:0	не обн.*	не обн.	0.38	0.53
C 14:0	не обн.	не обн.	0.16	0.66
C 16:0	11.29	11.62	12.67	20.81
C 16:1	не обн.	не обн.	0.95	0.11
C 18:0	3.54	3.39	3.56	9.83
C 18:1 цис	22.45	23.73	23.48	60.53
C 18:1 транс	не обн.	не обн.	не обн.	2.18
C 18:2	54.62	54.36	51.27	5.36
C 18:3	8.11	6.10	6.80	Обн
C 20:0	обн.**	0.64	0.37	0.35
C 22:0	не обн.	0.15	не обн.	не обн.
∑ насыщенных	14.83	15.80	17.14	32.19
∑ ненасыщенных	85.18	84.19	82.86	68.18
значение йода	141.22	136.40	133.76	66.16

* не обн. – не обнаружено, ** обн. – обнаружено < 0.1 % ,

Таблица 3. Индукционный период биодизеля из различных растительных масел

Биодизель	Период индукции (мин)*	
	105°C	100°C
Нейтрализованное соевое масло	277	488
Рафинированное соевое масло	132	238
Очищенные отходы соевого масла	20	32
Частично гидрированные фритюрные отходы	48	80

Из-за процесса нагревания отходы соевого масла от жарки подвергаются окислительным и гидролитическим разрушениям, которые ускоряются высокой температурой. Это вызывает образование продуктов окисления, которые снижают стабильность полученных эфиров.

Уровень насыщенности жирных кислот на самом деле оказывается выгодным с точки зрения стабильности при хранении по сравнению с более ненасыщенными растительными маслами, которые сильнее подвержены химическому окислению (например, автоокислению и полимеризации) при определенных условиях температуры хранения, влаги, ультрафиолетового излучения и упаковочных материалов (Wu *et al.* 1998). Анализ данных о частично гидрированных отходах фритюрного масла, свидетельствует о том, что оно имеет больший процент ненасыщенных кислот в своем составе, а также представляет более низкое значение йодного числа, что должно было бы обеспечить более высокую окислительную стабильность. Однако, когда частично перегранные отходы

фритюрного масла используются для переэтерификации, полученное биодизельное топливо не обеспечивает высокой стабильности, вероятно, из-за процесса жарки, к которому масло подвергалось ранее.

Выводы

Биодизель из нейтрализованного соевого масла демонстрирует большую окислительную стабильность, возможно, из-за наличия в его составе природных антиоксидантов. Биодизель из рафинированного соевого масла из-за процесса дезодорации, когда часть этих антиоксидантов теряется, демонстрирует меньшую стабильность. Из-за термического процесса, который деградирует антиоксиданты, присутствующие в масле, биодизель из отходов соевого обжаривания масла демонстрирует более низкую стабильность. Биодизель, полученный из частично гидрированных отходов отработанного масла, хотя и имеет низкое йодное число по сравнению с другими, демонстрирует низкую окислительную стабильность, из-за термического процесса, к которому он подвергался ранее.

Химическая стабильность характеризуется устойчивостью топлива в окисления, смоло- и нагарообразование и другими химическими изменениями в двигателе, зависит от фракционного состава и содержания смол и смолоутворяющих веществ.

Химическая стабильность выражается продолжительностью индукционного периода – временем искусственного окисления в специальной лабораторной установке и определяется в атмосфере чистого кислорода при давлении 0,7 МПа и температуре 100 °С.

Литература

- Abreu, A.R.; Lima, D.G.; Hamú, C.W.; Suarez, P.A.Z. 2004. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.209, p.29-33.
- Agência Nacional De Petróleo - ANP. Portaria nº 255 de 15 de setembro de 2003.
- Al-Widyan, M.I.; Al-Shyoukh, A.O. 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology*, v.85, p.253-256.
- American Oil Chemists Society - AOCS. Official and tentative methods. 3.ed. Chicago: AOCS, 1997. v.1.
- Bagley, S.T.; Gratz, L.D.; Jonson, J.H.; McDonald, J.F. 1998. Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environmental Science & Technology*, v.32, p.1183-1191.
- Cardone, M.; Prati, M.V.; Rocco, V.; Seggiani, M.; Senatore, A.; Vitolo, S. 2002. Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions. *Environmental Science & Technology*, v.36, p.4656-4662.
- Costa Neto, P.R.; Rossi, L.F.S.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P. 2000. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v.23, p.531-537.
- Dorado, M.P.; Ballesteros, E.; Arnal, J.M.; Gómez, J.; Giménez, F.J.L. 2003. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. *Energy & Fuels*, v.17, p.1560-1565.
- Dorado, M.P.; Ballesteros, E.; López, F.J. 2004. Mittelbach. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production. *Energy & Fuels*, v.18, p.77-83.
- Du Plessis, L.M.; De Villiers, J.B.M.; Van Der Walt, W.H. 1985. Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflower seed oil. *Journal of the AOCS*, v.62, p.748-752.
- Dunn, R.O. 2002. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). *Journal of the AOCS*, v.79, p.915-920.
- Erickson, D.R. 1995. *Practical handbook of soybean processing and utilization*. Champaign: AOCS Press, 584p.
- Hartman, L.; Esteves, W. 1981. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. São Paulo: SICCT, 167p. (Série Tecnologia Industrial).
- Noureddini, H.; Harkey, D.; Medikonduru, V.A. 1998. Continuous process for the conversion of vegetable oil into methyl esters of fatty acids. *Journal of the AOCS*, v.75, p.1775-1783.
- Wu, W.H.; Foglia, T.A.; Marmer, W.N.; Dunn, R.O.; Goering, C.E.; Briggs, T.E. 1998. Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. *Journal of the AOCS*, v.75, p.1173-1178.