



22-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminės konferencijos
TRANSPORTO INŽINERIJA IR VADYBA,
vykusios 2019 m. lapkričio 22-23 d. Vilniuje, straipsnių rinkinys

Proceedings of the 22th Conference for Junior Researchers ‘Science – Future of Lithuania’
TRANSPORT ENGINEERING AND MANAGEMENT, 22-23 November 2019, Vilnius, Lithuania

Сборник статей 22-й конференции молодых ученых «Наука – будущее Литвы»
ИНЖЕНЕРИЯ ТРАНСПОРТА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПЕРЕВОЗОК, 22-23 ноябрь 2019 г., Вильнюс, Литва

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И СПИРТОВ

Алина Гудзь¹, Анна Яковлева²

Национальный авиационный университет, просп. Космонавта Комарова. 1, 03058 Киев, Украина

¹algudz@ukr.net, ²anna.yakovlieva@nau.edu.ua

Аннотация. Данная работа посвящена проведению анализа физико-химических и эксплуатационных свойств биодизельных топлив. Проанализированы физико-химические свойства биодизельного топлива и рассмотрено его влияние на рабочие процессы двигателя. Проведен сравнительный анализ образцов биодизельных топлив на основе широко известных метиловых и этиловых эфиров, а также достаточно новых бутиловых эфиров рапсового и рыжикового масел. Сформулированы и приведены преимущества использования рыжиковых эфиров перед рапсовыми, как альтернативы для производства биодизельного топлива. Кроме того, показано, что бутиловые эфиры владеют свойствами, которые не уступают, а по некоторым показателям превосходят известные метиловые и этиловые эфиры. Показано, что физико-химические и эксплуатационные свойства образцов исследованных биотоплив, в частности на основе рыжикового масла, полностью удовлетворяют требованиям стандартов на биодизельное топливо. В результате проведенного исследования сделан вывод, что рыжиковое масло может быть эффективно использовано для производства биодизельного топлива и использования для полной или частичной замены традиционного нефтяного дизельного топлива.

Ключевые слова: альтернативное топливо, биотопливо, биодизельное топливо, рапсовое масло, рыжиковое масло, эфиры жирных кислот, физико-химические свойства.

Введение

Стремительное развитие мировой экономики сопровождается высокими темпами потребления первичных источников энергии. За последние годы мировое потребление основных энергоносителей промышленного значения превысило 10 млрд. т н.э./г (Iakovlieva *et al.* 2014).

Значительное увеличение числа автомобильного транспорта в последние годы привело к большому спросу на нефтепродукты. Однако, по прогнозируемым оценкам, запасов нефти хватит лишь на несколько десятилетий. Как следствие, истощение запасов нефти вызовет существенное влияние на транспортный сектор. В связи с этим, сегодня в мире наблюдается активное использование альтернативных видов топлива. Кроме того, ученые активно работают над разработкой перспективных технологий производства альтернативных топлив, а также расширения сырьевой базы для их получения. Применение биотоплива, как альтернативы обычным видам топлива является весьма актуальным вопросом, в особенности для энергодефицитных государств, которые имеют сравнительно незначительные запасы ископаемых источни-

ков энергоресурсов – нефти и газа (Iakovlieva *et al.* 2014).

Современное состояние производства и использования биодизельного топлива

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; сегодня ассортимент и доля биодизельных топлив на мировом рынке постоянно растет (Iakovlieva *et al.* 2017). Это связано с его потенциалом для минимизации влияния транспорта на окружающую среду. В среднем, за последние 5 лет потребление масел и жирив на производство биодизеля увеличилось более чем на 2 миллионы тонн в год, что показано на Рис. 1. Производство биодизельного топлива во многих странах мира стимулируется предоставлением значительных дотаций, налоговых льгот и регламентированием обязательности использования биотоплива в определенных национальными нормативами пропорциях (BP Statistical Review of World Energy, 2016).

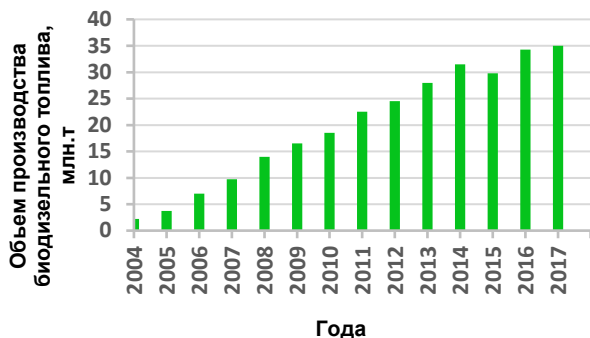


Рис. 1. Статистические данные по производству биодизельного топлива в мире, млн. т.

Под понятием биодизельное топливо понимают возобновляемый экологически чистый вид моторного топлива, который получают в результате реакции переэтерификации растительных масел и/или животных жиров в присутствии щелочного катализатора (Бойченко *et al.* 2016). По химическому составу биодизельное топливо представляет собой смесь эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот различного строения, содержащихся в растительных маслах / животных жирах. В зависимости от спирта, используемого для переэтерификации, выделяют метиловые эфиры (МЭ), а также этиловые эфиры (ЭЭ). В последнее время значительное внимание ученые уделяют разработке технологий получения биодизельного топлива на основе бутиловых эфиров (БЭ) (Зубенко 2019). В качестве сырья для получения такого биотоплива в странах Европы традиционно используют рапсовое масло, реже подсолнечное (Su, Wei 2014). Однако, учитывая известное негативное влияние жизненного цикла рапса на окружающую среду, возникает вопрос об использовании новых видов растительного сырья. Одним из таких перспективных источников растительного масла является рыжик.

Благодаря своим физико-химическим свойствам биодизельное топливо совместимо с традиционным дизельным топливом и такое смесевое топливо получило широкое распространение на Европейском рынке. Физико-химические показатели биодизельного топлива по большинству характеристик соответствуют товарному нефтяному дизельному топливу (Patrylak *et al.* 2015).

Стандарты на биодизельное топливо, определяющие требования к эфирам растительных масел показывают, что последние могут использоваться не только как самостоятельный вид топлива, но и как компонент смесевое дизельного топлива (например, в смеси с нефтяным дизельным топливом). Поскольку жирно-кислотный состав эфиров растительных масел может несколько меняться, то и характеристики биодизельного топлива также могут варьироваться.

Учитывая вышесказанное, целью данной работы является сравнительный анализ основных показателей качества образцов биодизельных топлив на основе широко известного сырья – рапсового масла метанольной и этанольной переэтерификации, а также

нового сырья – рыжикового масла этанольной и бутанольной переэтерификации (Lebedevas, Vaicekauskas 2006).

Технология получения биодизельного топлива

Образцы биодизельных топлив получали на базе отдела каталитического синтеза Института биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря Национальной Академии Наук Украины согласно схеме, приведенной на Рис. 2.

На первом этапе готовили исходное сырье – рыжиковое и рапсовое масла; они должны быть надлежащего качества: быть профильтрованными, не содержать механических примесей или загрязнений (Iakovlieva *et al.* 2017). Кроме того, готовили спирт в качестве агента переэтерификации. В рамках исследования использовали метиловый, этиловый и бутиловый спирты.

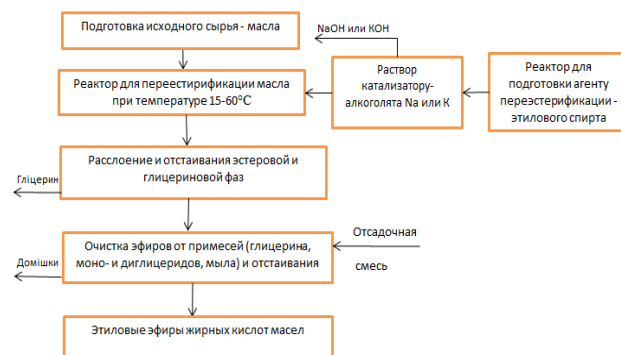


Рис. 2. Принципиальная блок-схема получения биодизельного топлива.

На втором этапе готовили раствор катализатора переэтерификации – алкоголята натрия, растворяя навеску щелочи во всем объеме исходного спирта.

Далее масло загружали в реактор, куда при постоянном перемешивании добавляется спирт с растворенным катализатором. Реакция эстерификации протекает при повышенной температуре, в зависимости от используемого спирта в диапазоне 15–60 °C (Wcislo *et al.* 2013). В результате образуются эфиры и глицерин.

Заключительным этапом является очищение эфиров, а также утилизация или дальнейшая переработка глицериновой фазы.

Сравнительный анализ показателей качества биодизельного топлива

Для исследования показателей качества использовали следующие образцы биодизельного топлива: МЭ рапсового масла, ЭЭ рапсового масла, ЭЭ подсолнечного масла, ЭЭ рыжикового масла, а также БЭ рыжикового масла. Качество образцов топлив определяли по следующим показателям: плотность, вязкость, температура вспышки, температура застывания, предельная температура фильтруемости, удельная теплота сгорания, смазывающая способность – нагрузка до задира, коррозия на медной пластинке. Исследования прово-

дили на базе лаборатории «Авиатест» Украинского научно-исследовательского и учебного центра химтологии и сертификации горюче-смазочных материалов и технических жидкостей согласно стандартным методикам.

Качество образцов топлива сравнивали с требованиями к качеству традиционного дизельного топлива DIN V 51606 и требованиями к биодизельным топливам (ASTM D 6751 и EN 14214:2013). Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика показателей качества образцов биодизельных топлив и нефтяного дизельного топлива

Характеристика	DIN V 51606	ASTM D 6751	EN 14214	МЭ рапсового масла	ЭЭ рапсового масла	ЭЭ подсолнечного масла	ЭЭ рыжикового масла	БЭ рыжикового масла
Плотность при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, кг/м ³	820–845	860-900	860–900	882,9	876,6	873,0	874,0	868
Вязкость, мм ² /с, при $t\ 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	2,00–4,50	н/о	3,5–5,0	4,5	4,6	4,7	4,1	4,9
Температура вспышки, $^{\circ}\text{C}$	не <55	не <120	не <101	130	170	>168	>175	>171
Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	н/о	н/о	н/о	- 15	-18,5	-14	-12	-19
Предельная температура фильтруемости, $^{\circ}\text{C}$	не >-5	н/о	н/о	- 13	- 7	- 10	-11	-16
Удельная теплота сгорания, кДж/кг	н/о	н/о	н/о	37131	37550	37420	37149	38061
Смазывающая способность: - нагрузка до задира, Н	н/о	н/о	н/о	961	763	-	2644	2590
Коррозия на медной пластинке	класс 1	н/о	класс 1	1	1	1	1	1

Из данных, приведенных в таблице 1, можно увидеть, что основные физико-химические свойства образцов биотоплива отличаются от товарного дизельного топлива. Это объясняется разным химическим строением молекул эфиров жирных кислот, входящих в состав биодизельного топлива, а также парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, составляющих минеральное дизельное топливо.

В частности, образцы биодизельного топлива имеют достаточно высокие значения плотности по сравнению с требованиями к дизельному топливу. В то же время, все исследованные образцы полностью удовлетворяют требования стандартов на эфиры жирных кислот. При этом для ЭЭ рыжикового масла характерно достаточно низкое значение плотности. Еще более низкие значения характерны для БЭ. Это объясняется наличием более длинного спиртового радикала в молекулах эфиров. Анализ вязкостных характеристик показывает, что вязкость образцов биодизельных топлив удовлетворяет требования стандартов на эфиры жирных кислот. При этом вязкость ЭЭ рыжикового масла является самой низкой и полностью удовлетворяет требования к нефтяному дизельному топливу.

Все из исследованных образцов биотоплива обладают высокой температурой вспышки, что характерно для эфиров жирных кислот. Такие значения температуры вспышки позволяют обеспечивать достаточный уровень пожарной безопасности при эксплуатации биодизельного топлива (Яковлева *et al.* 2019).

Низкотемпературные свойства образцов биодизельных топлив существенно отличаются от таковых

для нефтяного дизельного топлива (Бойченко *et al.* 2017). Значение температуры застывания и предельной температуры фильтрации являются типичными для эфиров жирных кислот и обусловлены химическим строением их молекул. В тоже время, самые низкие показатели наблюдаются для БЭ, что также объясняется наличием более длинного спиртового радикала в их молекулах. Увеличение спиртового радикала способствует снижению температуры застывания биодизельного топлива.

Учитывая требования к предельной температуре фильтрования летнего дизельного топлива, приходим к выводу, что все из исследованных образцов биотоплива могут использоваться как замена или дополнение к минеральному топливу.

Как известно, массовая теплота сгорания эфиров жирных кислот ниже чем у нефтяного дизельного топлива, что может негативно отражаться на мощности двигателя. В то же время, учитывая высокую плотность биотоплива, объемная теплота сгорания биодизельного и нефтяного дизельного топлива будет отличаться несущественно. Среди исследованных образцов высокой теплотой сгорания обладают БЭ рыжикового масла (Семенович *et al.* 2014). Это возможно объяснить снижением доли кислорода в молекулах эфиров за счет увеличения спиртового радикала.

Коррозия на медной пластине как для нефтяного дизельного топлива так и для образцов биотоплива относится к первому классу.

Известно, что одним из важных эксплуатационных показателей дизельного топлива является его смазывающие свойства. Для обеспечения высокой смазывающей способности нефтяные дизельные топлива содержат соединения серы, которая в то же время является источником вредных выбросов оксидов серы. В связи с этим сегодня содержание соединений серы в дизельных топливах жестко нормируется. Исследования биотоплива показали, что их смазывающая способность значительно выше по сравнению с нефтяными дизельными топливами. Среди исследованных образцов высокие значения отмечены именно для ЭЭ и БЭ рыжикового масла. Вследствие смазывания движущихся деталей двигателя, работающего на биотопливе, межремонтный срок его эксплуатации увеличивается примерно на 50 %. Но самым важным является тот факт, что переходя на биодизельное топливо, не нужно дополнительно переоборудовать ни сам двигатель, ни другие его системы.

Применение биодизельного топлива повлечет за собой и доработку топливной системы. Так, биодизельное топливо обладает относительно высокой химической агрессивностью. Обычные резиновые прокладки не выдержат работу с биодизелем. Их придется заменять на фторсодержащие изделия. Адаптируется и трубопроводная система: пластмассы и резина заменяются на фторопласт или нержавейку. Одновременно и преимуществом, и недостатком выступает биоразлагаемость биодизельного топлива (Бойченко *et al.* 2017).

С одной стороны, если случайно пролить его – оно не нанесет вред окружающей среде. С другой – при долгом хранении оно может испортиться, его попросту съедят бактерии. В принципе зарубежные исследования показывают, что биодизель никак не влияет на ресурс работы двигателя. Единственный минус – возможное закоксовывание форсунок. Влияет на это сырье, из которого получен биодизель: рапсовое масло, подсолнечное или рыжиковое, и технология получения биотоплива.

В конструкции топливной системы автомобилей находятся фильтры, в которых используется клей для соединения бумажных и металлических элементов. Биотопливо также может оказать негативное воздействие на него. Сейчас учеными отрабатывается технология использования бесклевого соединения. Соответственно такой фильтр будет устойчив к экогорючему. В Европе подобные фильтры уже выпускают серийно и имеют специальное обозначение. В зарубежных инструкциях к автомобилям обычно указывается, могут ли они использовать биотопливо, и какой процент его разрешен к эксплуатации. Используют биодизельное топливо чаще всего в странах, желающих снизить зависимость от традиционных источников энергии. К примеру, широкое распространение получили гибкие топливные системы в Бразилии. В такое транспортное средство можно заливать как бензин, так и этиловоспиртовую смесь. Машина оборудована датчиком состава топлива. С его помощью определяется процент спирта в горючем. Далее происхо-

дит корректировка подачи топлива в мотор. Для конечного пользователя работа датчика незаметна. Как правило, гибкие топливные системы более устойчивы к воздействию агрессивных составов. На рабочем состоянии мотора вид горючего не сказывается.

Биодизель в качестве моторного топлива имеет ряд ценных свойств. Его применение существенно продлевает «жизнь» двигателя, так как такое топливо имеет лучшую смазывающую способность, чем горючее из нефти.

Выводы

Проведен сравнительный анализ показателей качества образцов биодизельного топлива, полученного эстерификацией различными спиртами подсолнечного, рапсового и рыжикового масел, а также требований к качеству биодизельного топлива на основе метиловых и этиловых эфиров и нефтяного дизельного топлива марки Евро. В результате проведенных экспериментальных исследований впервые получены данные о характеристиках бутиловых эфиров рыжикового масла.

Показано, что физико-химические и эксплуатационные свойства образцов исследованных биотоплив, в частности на основе рыжикового масла, полностью удовлетворяют требования стандартов на биодизельное топливо. При этом биотопливо на основе бутиловых эфиров рыжикового масла по некоторым показателям превышает качество других исследованных образцов и удовлетворяет требования к качеству нефтяного дизельного топлива.

Показано, что применение бутилового спирта в процессе производства биодизельного топлива положительно сказывается на его свойствах (в частности плотности, температуре застывания и фильтруемости, а также на низшей теплоте сгорания). Такие свойства биотоплива объясняются химическим строением молекул, а также соотношением количества кислорода в молекулах бутиловых и других эфиров.

Таким образом, в результате проведенного исследования мы пришли к выводу, что рыжиковое масло может быть эффективно использовано для производства биодизельного топлива и использования для полной или частичной замены традиционного нефтяного дизельного топлива. При этом, использование рыжикового масла имеет ряд преимуществ перед рапсовым маслом с точки зрения качественных характеристик биотоплива на его основе.

Кроме того, сделано вывод, что бутиловый спирт может успешно использоваться для получения биодизельного топлива, обеспечивая его высокие показатели качества.

Таким образом, в результате данного исследования показано, что, не смотря на широкую популярность и достаточный уровень исследования биодизельного топлива, перспективным направлением для дальнейших исследований является изучение возможности использования новых видов сырья для его производства (в частности, бутилового спирта и новых видов масел, таких как рыжиковое масло).

Литература

- Iakovlieva, A.; Lejda, K.; Vovk, O.; Boichenko S. 2014. Improvement of technological scheme of fatty acids ethyl esters production for use as jet fuels. *International Journal of Theoretical and Applied Science*, Iss. 11(19). pp. 44 – 55. DOI: 10.15863/tas.2014.11.19.9
- Iakovlieva, A.; Lejda, K.; Vovk, O.; Boichenko S. 2017. Vacuum Distillation of Rapeseed Oil Esters for Production of Jet Fuel Bio-Additives. *Procedia Engineering*. Vol. 187, Pages 363-370.
- BP Statistical Review of World Energy, June 2016 Centre for Energy Economics Research and Policy, Heriot-Watt University 2016.
- Зубенко, С.О. 2019. *Лужний синтез, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості бутилових естерів жирних кислот на основі тригліцеридів олій*. – Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (02.00.13 «Нафтохімія та вуглехімія»). – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, 2019.
- Patrylak, L.; Patrylak, K.; Okhrimenko, M.; Zubenko, S.; Levterov, A.; Savytskyi, V. 2015. Comparison of power-ecological characteristics of diesel engine work on mixed diesel fuels on the basis of ethyl esters of rapeseed and sunflower oils. *Chemistry & Chemical Technology*. Vol.9, No 3. p. 383–390.
- Su, S.; Wei, D. 2014. Production of Fatty Acid Butyl Esters Using the Low Cost Naturally Immobilized *Carica papaya* Lipase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, No. 62 (27), p. 6375-6381.
- Lebedevas, S.; Vaicekauskas, A. 2006. Research into the application of biodiesel in the transport sector of Lithuania. *Transport*. Vol. 21, Iss. 2, p. 80–87.
- Wcisło, G. 2013. Determination of the impact of FAME bio-component on the fractional composition of diesel engine fuels. *Combustion Engines*. Iss. 154(3), p. 1098–1103.
- Бойченко, С. В.; Яковлева, А. В.; Бондарук, А. В.; 2016. Сировинний потенціал рижію для отримання компонентів модифікування складу авіаційного палива. *Наукоємні технології*. №1 (29), с. 123–127.
- Семенишин, Є. М.; Стадник, Р. В.; Онисько, Х. М. 2014. Кінетика екстрагування олії з насіння рижію посівного. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. № 787. с. 337–343.
- Яковлева, А. В.; Матвеева, І.В.; Зубенко, С.О. Гудзь, А.В. 2019. Перспективи розширення сировинної бази для виробництва біодизельного палива в Україні. *Наукоємні технології*. № 1 (41), с. 69 – 76. DOI 10.18372/2310-5461.41.13531
- Бойченко, С.; Пушак, А.; Топильницький, П.; Лейда, К. 2017. *Моторное топливо*. Центр учебной литературы, С. 245-248.