

УДК 665.666.4

О.Б. Шевченко, к. т. н.

О.В. Тертишна, к. т. н.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ СИРОВИНИ ТА ЕТЕРИФІКУЮЧИХ АГЕНТІВ НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Подано результати досліджень процесів отримання біодизельного палива на основі різних вихідних сировинних матеріалів й основні фізико-хімічні та експлуатаційні властивості метилових ефірних жирних кислот.

The researches results of synthesis processes of biodiesel oil on the basis of different raw materials and basic physical-chemical properties of MEFA are show.

Вступ

Протягом кількох наступних десятиліть двигуни внутрішнього згорання будуть домінувати у транспортних засобах, а відповідно збережеться і навіть продовжуватиме зростати потреба в моторних паливах.

На цьому фоні та у зв'язку з гострим нафтовим і газовим дефіцитом зростає роль альтернативних паливних ресурсів. Використання відновлюваних джерел енергії стає все більш актуальним.

Забруднення навколишнього середовища, виснаження запасів вуглеводнів, перевиробництво сільського господарства, енергетична залежність сприяють застосуванню моторних палив на основі біологічної маси.

Найпоширенішим і перспективним вважається біодизельне паливо, що складається з моноалкілових ефірів вищих карбонових кислот рослинного або тваринного походження.

У цьому напрямку діють також тенденції з посилення вимог до вмісту шкідливих речовин, а також обмеження емісії оксиду вуглецю та вуглеводневих радикалів у відпрацьованих газах двигунів.

Все це примушує більшість країн світової спільноти шукати альтернативу для традиційних моторних палив, тому все більш вагомими у загальному паливному балансі стають біопалива на основі рослинних масел.

За своїми фізико-хімічними характеристиками ефіри рослинних масел схожі на нафтові дизельні палива, що забезпечує їх повну сумісність. Ці види палив добре змішуються і не розшаровуються навіть за наявності розчиненої води.

Порівняно з нафтовими дизельними паливами, біодизельні мають ряд переваг не тільки за екологічними показниками. Вони характеризуються високим цетановим числом – в середньому 54–58 од., і високою температурою спалаху – вище 100 °С, що підвищує їх пожежонебезпечність, а також мають кращі змашувальні властивості.

За даними, отриманими з різних дослідницьких інститутів і технічних центрів США, у разі додавання ріпак-метилових ефірів понад 20 % гранична температура фільтрованості палива істотно знижувалася [1].

Водночас біодизельне паливо має ряд недоліків. Використання складних ефірів рослинного походження створює деяку несприятливу дію на роботу дизельного автомобіля.

Так, матеріали, що використовуються у звичайних ущільненнях автомобілів і паливних системах, можуть бути несумісні з ріпак-метиловими ефірами, особливо якщо їх концентрації перевищують 5 %.

У разі використання 100 %-го біодизельного палива в моделях автомобілів до 1993 р. необхідно замінювати гумові ущільнення.

Використання палива із вмістом ефірів рослинних масел понад 5 % може викликати такі проблеми:

- втрату потужності двигуна і погіршення його роботи;
- протікання палива через ущільнення;
- корозію паливної апаратури;
- засмічення паливних фільтрів;
- утворення нагару;
- утворення осаду в паливі;
- скорочення міжсервісного періоду.

При цьому моторне масло потрібно замінювати вдвічі частіше. Зважаючи на гігроскопічність складних ефірів масел, потрібні спеціальні запобіжні засоби для попередження потрапляння води і пов'язаної з цим небезпеки корозії.

Оскільки біодизельне паливо нестабільне і легко розкладається, під час його зберігання потрібно додавати антиокислювальні присадки. Для збереження оптимальних експлуатаційних характеристик дизельного автомобіля пропонується обмежити вміст ріпак-метилового ефіру в дизельному паливі.

Під час використання чистого масла ріпаку, його додавання до 5 % майже не впливає на фракційний склад і низькотемпературні властивості, і дещо збільшує такі показники якості, як в'язкість і густина.

Ріпакове масло має найбільший вплив на кислотність палива, яка залежить значною мірою від кислотного числа рослинного масла. Для дизельного палива з 5 % ріпакового масла і початковим значенням кислотного числа 4,1 мг КОН/100 г кислотність палива зростає з 0,06 до 9,32 мг КОН/100 г, а у разі додавання ріпакового масла (кислотне число 0,2 мг КОН/100 г) кислотність палива за такої самої ж концентрації ріпакового масла збільшилася до 1,01 мг КОН/100 г, що не перевищує встановленої норми – не більше 5 мг КОН/100 г. Тому кислотне число рослинного масла потрібно враховувати у разі додавання його у дизельне паливо [2].

Додавання ефірів ріпакового масла приводить до обваження фракційного складу, збільшення густини, кінематичної в'язкості і деякого підвищення коефіцієнта фільтрування. Як і у разі додавання ріпакових масел, збільшується кислотність біодизельного палива. Проте всі ці показники не перевищують граничнодопустимих значень державних стандартів.

Постановка проблеми

Якщо розглянути ситуацію, що склалась на ринку енергоносіїв України, не можна оминати проблеми забезпечення держави енергоресурсами власного видобутку. Україна покриває свої потреби в енергоспоживанні лише наполовину.

З огляду на ці факти, актуальним є пошук альтернативних видів палива, серед яких головним джерелом сконцентрованої енергії є рідке біологічне паливо. Згідно із Законом України „Про розвиток виробництва та споживання біологічних видів палива” від 27.11.2003 р. № 4444, під біологічними видами палива розуміють палива, які повністю виготовлені з відновлюваної біологічної сировини, продукції та відходів сільського господарства та промисловості і можуть використовуватись безпосередньо як паливо в чистому вигляді та як компонент у виробництві інших видів палив чи для змішування з традиційними видами палив у пропорціях, що не змінюють основних характеристик палив, які встановлено відповідно до державних стандартів.

З 1 червня 2007 р. введено в дію галузевий стандарт Міністерства аграрної політики України СОУ 24.14-37-561:2007 „Ефіри метилові жирних кислот для дизельних двигунів”, який встановлює вимоги та методи випробування метилових ефірів жирних кислот (МЕЖК), котрі використовують як паливо для дизельних двигунів або як домішку до палива для дизельних двигунів.

Традиційно біодизельне паливо, біодизель, отримували переетерифікацією ріпакової олії, метанолу та етанолу за наявності лужних каталізаторів. Але біодизель може вироблятися з більш ніж з п'ятдесятьох олійних культур.

За елементним складом рослинні олії близькі одна до одної, а від нафтового палива відрізняються наявністю в них кисню.

На основі аналізу даних про технологію виробництва біодизельного палива з ріпакової олії можна скласти узагальнену схему процесу, яка має багато особливостей.

Переетерифікація – процес зворотний. Для зміщення рівноваги в напрямі виходу кінцевих продуктів метиловий спирт додається з надлишком близько 1,8 разу до теоретично потрібної кількості. При цьому застосовують підігрів і постійне перемішування.

Застосування розбавленого метанолу значно зменшує глибину алкоголізу.

Негативно впливає на процес наявність в олії фосфатидів та слизу, підвищений вміст вільних жирних кислот і пігментів.

За наявності фосфатидів у процесі алкоголізу утворюються побічні речовини, які погіршують розділення метилових ефірів і гліцерину.

Вільні жирні кислоти нейтралізуються лугом, і таким чином зупиняється процес алкоголізу. Використання надлишку лугу веде до омилювання тріацигліцеринів з наступним диспергуванням МЕЖК у милі. Подібне явище спостерігається і за наявності надлишкової вологи. Пігменти, сполуки групи хлорофілів характеризуються прооксидантними властивостями і дезактивують каталізатори.

Якщо взяти до уваги складність процесів попередньої підготовки олії до процесу переетерифікації, а також коливання складу рослинних олій залежно від регіону вирощування олійних культур, залишається актуальним питання більш глибокого вивчення процесів одержання біологічного палива. Важливою залишається проблема заміни токсичного метанолу іншим компонентом, а також розширення сировинної бази для виробництва біодизеля.

Таблиця 1 Мета і завдання експерименту

Характеристики вихідної сировини

Зразок	Вид олії	Каталізатор
1	Рафінована соняшникова олія	NaOH
2	Рафінована соняшникова олія	KOH
3	Олія ріпаку	NaOH
4	Нерафінована соняшникова олія	NaOH
5	Нерафінована соняшникова олія	KOH
6	Олія льону	KOH
7	Олія льону	NaOH
8	Рафінована соняшникова олія	KF
9	Курячий жир	NaOH
10	Пальмова олія	NaOH

Під час експериментальних досліджень, як вихідну сировину було використано:

- рафіновану соняшкову олію;
- нерафіновану соняшкову олію;
- олію ріпаку;
- олію льону;
- пальмову олію;
- курячий жир.

Було синтезовано 10 зразків МЕЖК, характеристики вихідної сировини яких подано в табл. 1.

Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості МЕЖК визначались згідно зі стандартними методиками.

Усі результати цих випробувань занесено в табл. 2, де також вказано значення показників за вимогами СОУ 24.14-37-561:2007.

Таблиця 2

Результати досліджень фізико-хімічних властивостей біодизельних палив

Показник	Вимоги СОУ 24.14-37-561:07	Зразок									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Густина ρ_4^{20} , кг/м ³	860-900	888,4	890,4	893,4	889,5	898,0	895,2	900,0	897,4	881,4	879,5
В'язкість, мм ² /с	3,5-5,0	6,27	6,32	7,05	6,88	7,42	7,22	6,87	6,9	8,48	8,83
Йодне число, 1 г йоду/100 г палива	120	51,25	37,27	55,41	57,62	44,48	45,45	57,6	37,7	47,6	38,4
Кислотне число, мг КОН/100 г	0,5	2,3	–	–	2,86	–	11,4	6,9	–	–	–
Вміст ефірів, %	96,5	92,41	92,13	92,40	90,87	97,28	93,39	93,92	99,10	87,14	95,08
Цетанове число, н/м	51	48	50	58	49	57	44	47	56	47	48
Температура спалаху, °С	120	140	133	143	120	127	143	143	119	120	128
Температура застигання, °С	–	-12	-10	-12	-15	-15	-18	-19	-9	-2	+9
Коксівність 10 %-го залишку, %	0,3	2,6	4,32	4,08	5,32	6,6	7,71	7,58	6,08	4,1	3,6
Зольність, %	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,20	0,09	0,07
Вміст сірки, %		0,001		0,05-0,50				Немає			
Вміст води, %		0,05		Немає				Немає			
Вміст механічних домішок, %		Немає		Немає				Немає			
Випробування на мідній пластинці		Витримує		Витримує				Витримує			

Як показали результати випробувань, зразки біодизельних палив взагалі відповідають вимогам до таких палив.

Зразки, отримані із соняшникової рафінованої та нерафінованої олій, ріпакової олії, за вмістом метилових ефірів жирних кислот перебувають у межах 91,66–99,23 %.

Температура спалаху у межах 135–143 °С у всіх зразків відповідає вимогам до біодизельних палив (не менше 120).

Сірки в дослідних зразках немає.

Цетанове число отриманих палив дорівнює 48–58, що відповідає вимогам до сучасних дизельних палив.

Одержані зразки не містять води, механічних домішок, а оскільки в них немає сірки, витримують випробування на мідній пластинці.

За фракційним складом усі отримані зразки відповідають вимогам до дизельних палив.

Висновки

Дослідження фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива проводилися щодо пошуку альтернативної і більш дешевої заміни традиційних нафтових палив. Результати досліджень показали, що біодизельні палива могли б замінити звичайні дизельні палива. Але їх виробництво дорожче, ніж нафтового дизельного палива, проте використання біодизельного палива стає економічно все більш вигідним, якщо враховувати податкові пільги, які надаються урядами різних країн.

Література

1. *Виннер А.Б., Евдокимов А.Ю.* Дизельные топлива на базе растительного сырья за рубежом // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2004. – № 6. – С. 11–14.
2. *Кобец Н.В.* Перспективы производства и переработки семян рапса в Украине // Масложировая промышленность.– 2005. – № 7. – С. 46–52.

Стаття надійшла до редакції 11.12.08.