

УДК 665.753.5

DOI: 10.15372/ChUR2020211

Использование биодизеля в качестве смесового компонента товарных дизельных топлив

Н. Е. БЕЛОЗЕРЦЕВА, И. А. БОГДАНОВ, А. Т. БАЛЬЖАНОВА, О. М. ТОРЧАКОВА, Д. В. СОСНИНА,
Н. С. БЕЛИНСКАЯ, М. В. КИРГИНА

Томский политехнический университет,
Томск (Россия)

E-mail: belozertsevanatasha@mail.ru

(Поступила 02.08.19; после доработки 24.10.19)

Аннотация

Синтезировано биодизельное топливо из пяти различных видов растительных масел (подсолнечное, горчиное, льняное, кукурузное и рыжиковое). Определены выходы целевого продукта, физико-химические и низкотемпературные свойства полученных биодизельных топлив. Исследовано влияние присадки на низкотемпературные свойства биодизеля и его смесей с нефтяным дизельным топливом. Показано, что низкотемпературная присадка для нефтяных дизельных топлив малоэффективна для улучшения низкотемпературных свойств биодизеля. Установлено, что с увеличением доли биодизельного топлива в смеси с нефтяным дизельным топливом эффективность действия низкотемпературной присадки снижается. Показана целесообразность использования биодизельного топлива в качестве смесового компонента товарных дизельных топлив. Выработаны рекомендации по использованию смесей “биодизельное топливо/нефтяное дизельное топливо/низкотемпературная присадка” в качестве товарных дизельных топлив марок Л и Е согласно ГОСТ 305–2013 “Топливо дизельное. Технические условия”.

Ключевые слова: биодизельное топливо, растительные масла, физико-химические свойства, низкотемпературные характеристики, дизельное топливо, низкотемпературная присадка

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущие мировые потребности в энергии и глобальные изменения климата вследствие выбросов парниковых газов привели к необходимости поиска решений в области возобновляемых и устойчивых источников энергии. Биодизельное топливо (БиоДТ) является одним из наиболее перспективных заменителей дизельного топлива (ДТ) и может быть произведено из растительных масел, животных жиров, отработанных масел и других сырьевых ресурсов путем проведения реакции переэтерификации в присутствии спирта и катализатора [1, 2].

Основные страны, лидирующие в производстве биодизеля, – это США, Бразилия, Германия, Индонезия и Аргентина. Страны Евро-

пейского союза в свою очередь являются основными потребителями данного вида топлива, спрос на который растет с каждым годом. В связи с этим повышается интерес к теме модернизации и оптимизации технологий производства альтернативных топлив и улучшению их эксплуатационных характеристик.

К несомненным преимуществам БиоДТ в качестве моторного топлива относятся: возобновляемость сырья для производства, а также возможность использования в качестве сырья различных бытовых и промышленных отходов; уменьшение загрязняющих окружающую среду выбросов и отсутствие в составе серы; продление срока службы двигателя за счет хорошей смазывающей способности [3]. Однако, несмотря на множество преимуществ БиоДТ, препятствия-

ми к его использованию в качестве топлива в чистом виде являются высокая вязкость, более низкая теплотворная способность, коррозионная активность и проблемы прокачки через топливный фильтр при низких температурах [4].

В настоящее время особое внимание уделяется смесям “нефтяное дизельное топливо (НДТ)/БиодТ”, так как их применение не требует внесения изменений в конструкцию дизельного двигателя внутреннего сгорания (до определенного содержания биодизеля в смеси). Во многих странах на данный момент введены нормы обязательного содержания БиодТ в смеси с НДТ от 1–2 до 20 об. % [5]. Использование биодизеля в качестве смесового компонента позволит существенно расширить сырьевую базу для производства ДТ.

Анализ литературы показал, что большое количество работ посвящено исследованию влияния добавления биодизеля к НДТ на характеристики работы двигателя, а также состав выхлопных газов, образующихся при сгорании смесей. Так, авторами работы [6] исследованы выбросы твердых частиц, общего количества углерода и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) дизельного генератора, работающего на смесях БиодТ, полученного из соевых бобов, и ДТ с содержанием биодизеля 0, 10, 20, 50 об. %. Отмечено, что топливные смеси с содержанием биодизеля 10 и 20 об. % характеризовались наименьшими выбросами твердых частиц и общего количества углерода при различных нагрузках генератора (0, 5, 7, 10 кВт). Кроме того, при всех исследуемых нагрузках генератора среднее содержание ПАУ в выбросах при использовании смесей с содержанием биодизеля 10 и 20 об. % было ниже на 38 и 26 % соответственно по сравнению с таковым при работе генератора на “чистом” НДТ [6].

Авторы работы [7] проводили аналогичное исследование влияния добавления биодизеля, полученного из отработанных растительных масел, к НДТ на содержание в выбросах твердых частиц, ПАУ и стойких органических загрязнителей (СОЗ). На стандартном дизельном двигателе были исследованы смеси БиодТ/НДТ с содержанием биодизеля 0, 20, 40, 60, 80 и 100 об. %. Результаты исследования показали, что наблюдается снижение выбросов твердых частиц и СОЗ с увеличением содержания биодизеля в смеси до 60 об. % (по сравнению с “чистым” НДТ), однако добавление более 60 об. % биодизеля приводит к увеличению выбросов из-за его

высокой вязкости, которая негативно сказывается на процессе сгорания топливной смеси [7].

Работы исследователей по всему миру показывают, что добавление БиодТ к НДТ позволяет существенно повысить экологичность данного моторного топлива, однако влияние на большинство регламентируемых эксплуатационных показателей товарного топлива оказывается не столь положительным. Для Российской Федерации, а также других стран, имеющих северные и арктические территории, первостепенное значение имеют низкотемпературные свойства композиций БиодТ/НДТ и возможность их улучшения с помощью присадок.

Цель данной работы – оценка целесообразности использования БиодТ в качестве смесового компонента товарных ДТ и выбор оптимальных соотношений БиодТ/НДТ.

Для достижения обозначенной цели поставлены следующие задачи:

- синтезировать БиодТ из различных растительных масел;
- определить выход целевого продукта, физико-химические и низкотемпературные свойства полученных БиодТ;
- исследовать влияние присадки на низкотемпературные свойства БиодТ и его смесей с НДТ;
- выработать рекомендации по использованию композиций БиодТ/НДТ/низкотемпературная присадка в качестве товарных топлив различных марок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выступили БиодТ, синтезированные из масел пяти различных масличных культур – подсолнечника масличного, горчицы, льна, кукурузы, рыжика посевного. Для синтезированных БиодТ принята следующая маркировка: продукт, получен-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика низкотемпературной присадки

Параметр	Значение
Состав	Дистилляты нефти, действующие вещества
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.811
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4.394
Молекулярная масса, г/моль	167.975

ный из подсолнечного масла – $\Pi_{\text{БиодТ}}$, из горчичного – $\Gamma_{\text{БиодТ}}$, из льняного – $\Lambda_{\text{БиодТ}}$, из кукурузного – $\text{К}_{\text{БиодТ}}$, из рыжикового – $\text{Р}_{\text{БиодТ}}$.

Для приготовления смесей БиодТ/НДТ использован образец НДТ марки Л (летнее).

Для улучшения низкотемпературных свойств полученных продуктов использовали низкотемпературную присадку к ДТ исходя из соотношения 0,22 мл присадки на 100 мл топлива. Характеристики присадки представлены в табл. 1.

Синтез биодизельного топлива

Синтез БиодТ проводили с использованием этилового спирта в качестве переэтерифицирующего агента (молярное соотношение растительное масло/спирт = 1 : 9) и гидроксида калия (КОН) в качестве катализатора (спиртовой раствор КОН готовили исходя из соотношения 1 % сухого КОН от общей массы растительного масла и этилового спирта).

Реактором для синтеза БиодТ выступил термостойкий стакан, нагревание реакционной смеси проводилось на электрической плите, для поддержания однородности смеси использовалась мешалка. Верх стакана был изолирован от окружающей среды для предотвращения улетучивания этилового спирта во время проведения реакции переэтерификации с помощью металлической фольги.

Синтез БиодТ осуществляли по следующему алгоритму:

1) растительное масло помещали в термостойкий стакан и нагревали до 75 °С при постоянном перемешивании;

2) после достижения маслом установленной температуры добавляли приготовленный спиртовой раствор КОН;

3) выдерживали реакционную смесь при постоянной температуре и перемешивании в течение 6 ч;

4) после окончания синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры;

5) добавляли к смеси глицерин в количестве 25 % от массы растительного масла (для облегчения отделения БиодТ от остатков непрореагировавших компонентов);

6) полученную после проведения реакции смесь выдерживали в делительной воронке до образования видимых границ раздела фаз, где верхний слой – смесь продукта и остаточного спирта, средний слой – непрореагировавшие растительное масло и спиртовой раствор щелочи, нижний слой – глицериновая фаза;

7) остаточный спирт из целевого продукта отгоняли с помощью роторного испарителя.

Методы определения состава и свойств

Состав и свойства полученных БиодТ, а также смесей БиодТ/НДТ изучали с использованием следующих методов:

– фракционный состав (ФС) определяли в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ ISO 3405–2013 “Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении” [8];

– плотность при 15 °С определяли с использованием вискозиметра Stanbinger SVM3000 (Anton Paar, Австрия) в соответствии с методикой, представленной в ISO 12185:1996 “Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением осциллирующей U-образной трубки” [9];

– вязкость при 20 °С определяли с использованием вискозиметра Stanbinger SVM3000 (Anton Paar, Австрия) в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ 33–2016 “Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости” [10];

– содержание серы определяли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора “СПЕКТРОСКАН S” (НПО “СПЕКТРОН”, Россия) в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ 32139–2013 “Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии” [11];

– цетановый индекс (ЦИ) был рассчитан по методике, представленной в ISO 4264:2018 “Petroleum products – Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four variable equation” [12]. Данная методика была выбрана как наиболее точная из расчетных [13];

– молекулярная масса определена с использованием установки для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН-1 (ООО “ТЕРМЭКС”, Россия) в соответствии с методикой, представленной в стандарте ASTM D2224-78 “Method of Test for Mean Molecular Weight of Mineral Insulating Oils by the Cryoscopic Method” [14];

– температура помутнения ($T_{\text{п}}$) определена с использованием термостата жидкостного низкотемпературного КРИО-Т-05-01 (ООО “ТЕРМЭКС”, Россия) согласно методике, представленной в ГОСТ 5066–91 “Топлива моторные.

Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации” [15];

– предельная температура фильтруемости (ПТФ) определена с использованием термостата жидкостного низкотемпературного КРИО-Т-05-01 и установки определения предельной температуры фильтруемости дизельных топлив на холодном фильтре согласно методике, представленной в ГОСТ EN 116–2013 “Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости” [16];

– температура застывания (T_3) определена с использованием термостата жидкостного низкотемпературного КРИО-Т-05-01 согласно методике, представленной в ГОСТ 20287–91 “Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания” [17].

Приготовление смесей биодизельное топливо/нефтяное дизельное топливо

Для оценки целесообразности использования БиодТ в качестве добавки к НДТ и исследования влияния добавления БиодТ на характеристики смесей БиодТ/НДТ приготовлены указанные смеси в различном соотношении смешиваемых компонентов.

Согласно данным [3, 4, 18], наиболее распространены следующие смеси композиции:

- 1) В5 – смесь 5 об. % БиодТ и 95 об. % НДТ;
- 2) В10 – смесь 10 об. % БиодТ и 90 об. % НДТ;
- 3) В20 – смесь 20 об. % БиодТ и 80 об. % НДТ.

Распространенность данных соотношений обусловлена тем, что использование смесей БиодТ/НДТ, в которых содержание БиодТ превышает 20 об. %, потребует внесения конструктивных изменений в дизельный двигатель внутреннего сгорания.

Смеси В5, В10, В20 приготовлены на основе полученных БиодТ, характеризующихся лучшими ($\Gamma_{\text{БиодТ}}$) и худшими ($\Pi_{\text{БиодТ}}$) низкотемпературными свойствами (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход и свойства полученных биодизельных топлив

По представленной методике проведен синтез БиодТ из различных растительных масел.

Для синтезированных БиодТ были определены ключевые эксплуатационные показатели (вязкость и плотность), которые обеспечивают нормальную подачу топлива, распыление топлива в камере сгорания и работоспособность топливных фильтров; низкотемпературные свойства, которые характеризуют работу топливной системы при отрицательных температурах окружающей среды. Плотность и вязкость топлива определяют процесс смесеобразования. Использование топлива с повышенными значениями плотности и вязкости приводит к перерасходу топлива, снижению мощности, повышению дымности отработавших газов [19]. Выходы целевого продукта, а также результаты определения физико-химических и низкотемпературных свойств полученных БиодТ представлены на рис. 1.

Видно, что наибольший выход БиодТ наблюдается для подсолнечного масла, наименьший – для рыжикового. Различие выходов продукта можно объяснить различным составом масел. Известно, что ненасыщенные жирные кислоты обладают большей реакционной способностью по сравнению с насыщенными [20]. Исследования показывают, что в составе подсолнечного и кукурузного масел содержится наибольшее количество ненасыщенных жирных кислот [20], что объясняет наиболее высокий выход БиодТ именно из этих масличных культур.

По данным, представленным на рис. 1, наибольшей вязкостью характеризуется БиодТ, полученное из рыжикового масла, наименьшей – БиодТ из подсолнечного масла. Наибольшей плотностью обладает БиодТ, полученное из льняного масла, наименьшей – БиодТ из кукурузного масла. Можно заметить, что плотность и вязкость БиодТ превышают допустимые значения данных показателей для НДТ (плотность – не более 863.4 кг/м³, кинематическая вязкость – 3–6 мм²/с [21]), что обуславливает невозможность использования БиодТ без смешения с НДТ в качестве товарного топлива.

Согласно полученным данным (см. рис. 1), наилучшими низкотемпературными свойствами характеризуется БиодТ, полученное из горчичного масла, наихудшими – БиодТ из подсолнечного масла. Для этих БиодТ проведена оценка целесообразности использования в качестве смеси компонента товарных дизельных топлив.

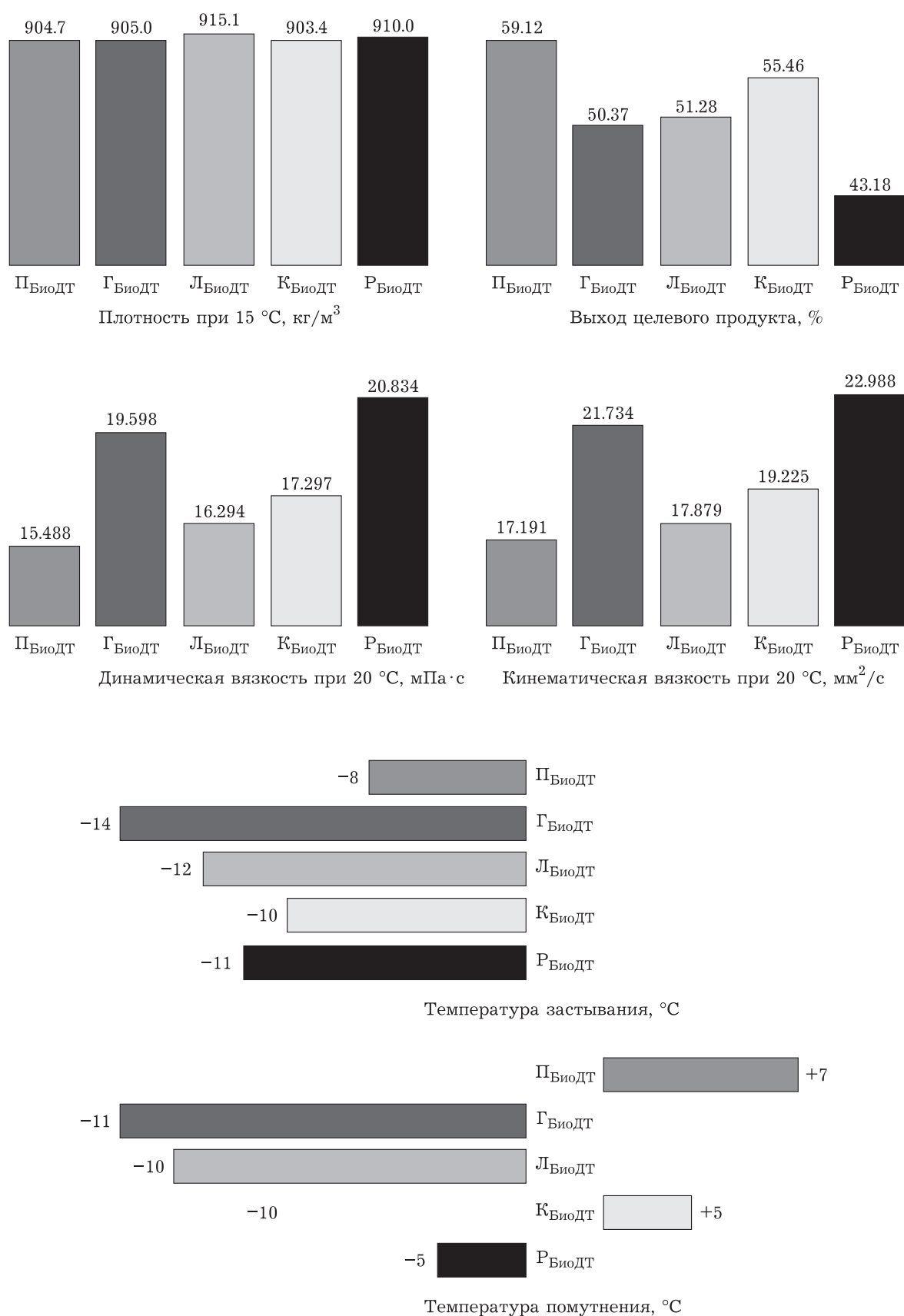


Рис. 1. Характеристики полученных БиодТ.

**Влияние присадки
на низкотемпературные свойства
биодизельного топлива**

В табл. 2 представлены результаты определения $T_{п}$ и $T_{з}$ смесей БиоДТ с присадкой, которые характеризуются наилучшими и наихудшими низкотемпературными свойствами ($\Gamma_{\text{БиоДТ}}$ и $\Pi_{\text{БиоДТ}}$ соответственно).

Видно, что присадка практически не оказала влияние на $T_{з}$ обоих видов БиоДТ, а также $T_{п}$ $\Gamma_{\text{БиоДТ}}$. Действие присадки на $T_{п}$ $\Pi_{\text{БиоДТ}}$ более результативно. По совокупности свойств следует отметить, что низкотемпературная присадка к НДТ оказалась малоэффективна для улучшения низкотемпературных свойств БиоДТ.

Данный эффект находит объяснение в механизме действия присадок: вещества, входящие в состав низкотемпературных присадок, призваны взаимодействовать с зарождающимися кристаллами *n*-парафинов, содержащимися в НДТ, адсорбируясь на их поверхности [22]. При отсутствии *n*-парафинов в составе топлива эффективность действия таких присадок незначительна. Следовательно, перспективным представляется разработка специальных низкотемпературных присадок для БиоДТ.

Полученные результаты позволяют также предположить, что эффективность действия низ-

котемпературной присадки по отношению к смесям БиоДТ/НДТ будет ниже по сравнению с использованием присадки для чистых НДТ в связи с присутствием БиоДТ.

**Состав и свойства образца
нефтяного дизельного топлива**

Результаты определения основных регламентируемых характеристик для образца НДТ, полученных с использованием описанных выше методик, представлены в табл. 3, 4, а также на рис. 2. Согласно полученным данным, образец НДТ соответствует требованиям ГОСТ 305–2013 “Топливо дизельное. Технические условия” [21], предъявляемым к ДТ марок Л (летнее) и Е (межсезонное), по таким свойствам, как плотность (не более 863.4 кг/м³), кинематическая вязкость (3–6 мм²/с), содержание серы (не более 2000 мг/кг), ЦИ (не менее 45 пунктов), $\Phi C_{50\%}$ (не выше 280 °С), ПТФ (не выше –5 °С для марки Л и не выше –15 °С для марки Е). Однако по параметру $\Phi C_{95\%}$ (не выше 360 °С) рассмотренный образец НДТ не соответствует требованиям [21].

Исходя из характеристик образца НДТ, смешение с БиоДТ представляется перспективным, так как НДТ имеет существенный запас качества по ЦИ и ПТФ, кроме того, смешение с БиоДТ позволит снизить $\Phi C_{95\%}$.

ТАБЛИЦА 2

Низкотемпературные свойства смесей БиоДТ с присадкой, °С

Маркировка	$T_{п}$	$\Delta T_{п}$	$T_{з}$	$\Delta T_{з}$
$\Pi_{\text{БиоДТ}}$	+1	6	–9	1
$\Gamma_{\text{БиоДТ}}$	–11	0	–14	0

ТАБЛИЦА 4

Фракционный состав образца НДТ

Доля отгона, об. %	Температура, °С	Доля отгона, об. %	Температура, °С
н. к.	137	50	268
10	186	60	279
20	228	70	292
30	243	80	308
40	254	90	369

Примечание. Здесь и в табл. 5: н. к. – начало кипения.

ТАБЛИЦА 3

Характеристика образца НДТ

Параметр	Значение
Плотность при 15 °С, кг/м ³	844.8
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа · с	3.825
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4.546
Содержание серы, мг/кг	238
ЦИ, пункты	47.18

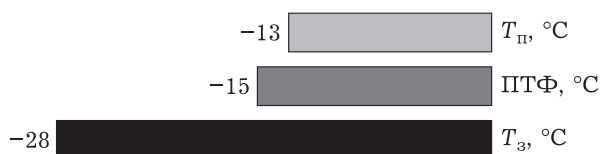


Рис. 2. Низкотемпературные свойства образца НДТ.

Состав и свойства смесей биодизельное топливо/нефтяное дизельное топливо

Применение БиодТ в качестве смесевых компонентов ДТ в первую очередь ограничивают неудовлетворительные низкотемпературные свойства БиодТ, поэтому для приготовления смесей БиодТ/НДТ выбраны продукты с наилучшими и наихудшими низкотемпературными характеристиками (см. рис. 1): БиодТ, полученные из горчичного и подсолнечного масел ($\Gamma_{\text{БиодТ}}$ и $\Pi_{\text{БиодТ}}$ соответственно).

Результаты определения ФС приготовленных смесей БиодТ/НДТ В5, В10, В20 на основе $\Pi_{\text{БиодТ}}$ и $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ представлены в табл. 5.

При сравнении ФС образца летнего НДТ (см. табл. 4) и приготовленных смесей БиодТ/НДТ (см. табл. 5) можно отметить, что добавление БиодТ значительно снижает температуру начала кипения (н. к.) фракции (в среднем почти в два раза), однако это не влияет на возможность использования смесей БиодТ/НДТ в качестве топлива для дизельных двигателей внутреннего сгорания. Кроме того, добавление БиодТ к НДТ повышает $\text{ФС}_{50\%}$ на 8–11 и 11–18 °С, снижает $\text{ФС}_{90\%}$ на 35–83 и 46–49 °С для $\Pi_{\text{БиодТ}}$ и $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ соответственно. Можно предположить, что все

полученные смеси соответствуют требованиям [21] по $\text{ФС}_{95\%}$ (не выше 360 °С), однако видно, что смесь В20 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ не соответствует требованиям [21] по $\text{ФС}_{50\%}$ (не выше 280 °С).

Для приготовленных смесей БиодТ/НДТ помимо плотности и вязкости определены другие ключевые регламентируемые эксплуатационные показатели: содержание серы, определяющее коррозионную активность ДТ и токсичность выбросов при его сгорании; ЦИ, характеризующий мощностные и экономические показатели работы двигателя. Результаты определения основных регламентируемых характеристик для смесей БиодТ/НДТ представлены на рис. 3, 4.

Видно, что добавление БиодТ к образцу НДТ повышает плотность последнего на 3.0–12.4 и 3.3–13.6 кг/м³, а также кинематическую вязкость на 0.299–1.442 и 0.302–1.892 мм²/с для $\Pi_{\text{БиодТ}}$ и $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ соответственно. По плотности все полученные смеси соответствуют требованиям [21] (не более 863.4 кг/м³) для марок Л и Е; по кинематической вязкости все смеси, кроме В20 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$, соответствуют требованиям [21] (3–6 мм²/с).

Добавление БиодТ к НДТ приводит к снижению содержания серы (на 12–48 мг/кг) в связи с отсутствием серы в составе БиодТ. Все смеси соответствуют требованиям [21] по содержанию серы (не более 2000 мг/кг).

Цетановый индекс ДТ при добавлении к нему 5, 10 и 20 об. % БиодТ изменяется нелинейно: добавление небольшого количества БиодТ (5 об. %) позволяет повысить ЦИ ДТ на 1.6 и 1.2 пункта для $\Pi_{\text{БиодТ}}$ и $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ соответственно. Однако дальнейшее увеличение доли БиодТ в смеси приводит к снижению ЦИ, что связано с

ТАБЛИЦА 5

Фракционный состав смесей $\Pi_{\text{БиодТ}}$ /НДТ и $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ /НДТ

Доля отгона, об. %	Температура, °С					
	В5 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	В10 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	В20 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	В5 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$	В10 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$	В20 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$
н.к.	70	71	73	70	71	73
10	210	196	207	201	196	200
20	231	227	227	222	214	229
30	250	244	251	246	249	254
40	263	262	267	264	266	271
50	276	276	279	279	274	286
60	288	288	285	283	291	302
70	301	304	300	303	301	313
80	319	318	302	320	314	323
90	334	329	304	323	328	325

Примечание. См. табл. 4.

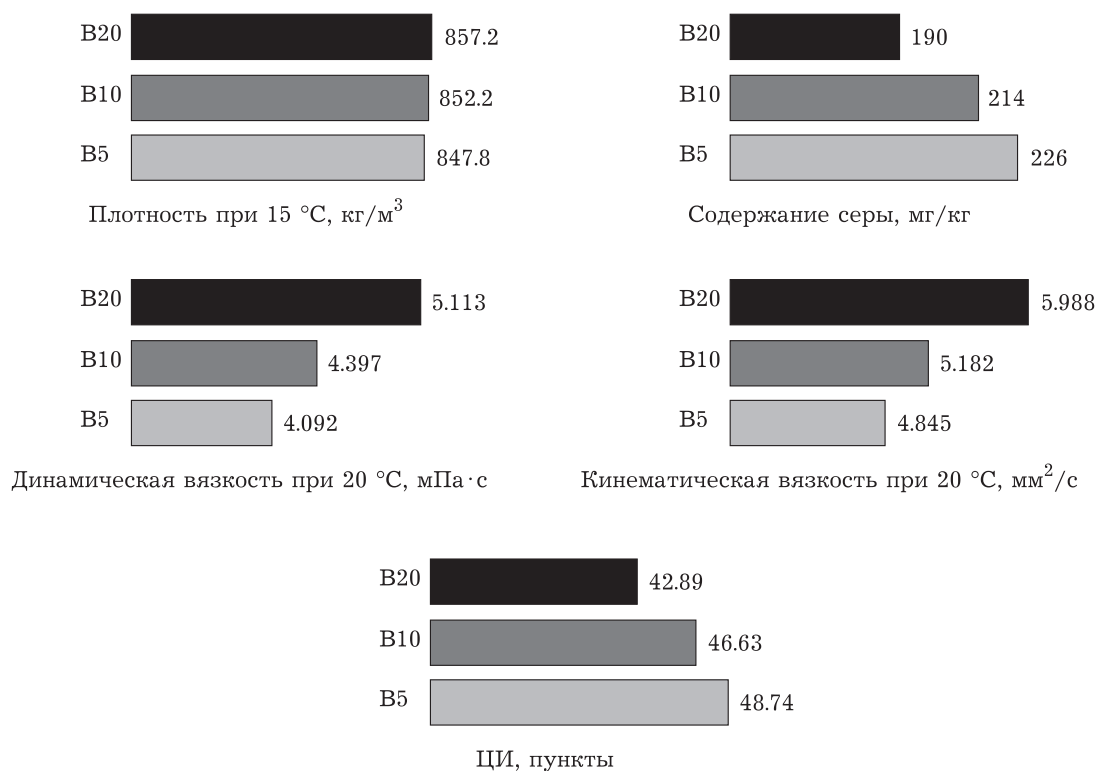
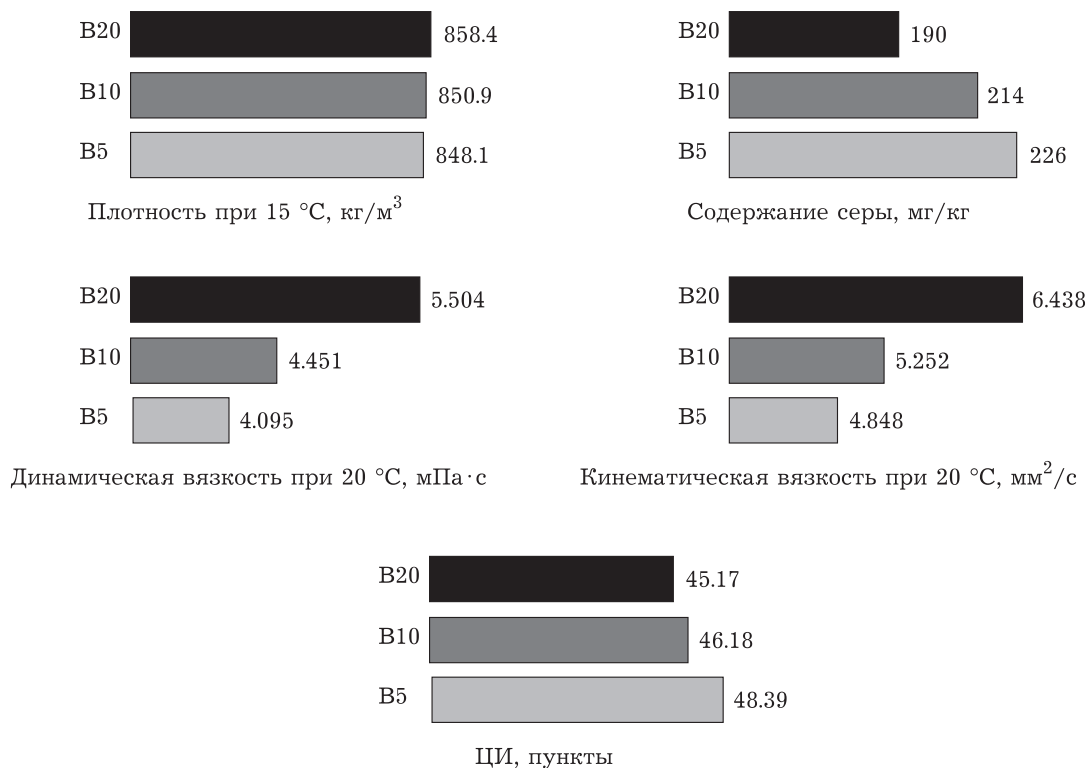
Рис. 3. Характеристики смесей $\Pi_{\text{БиодТ}}/\text{НДТ}$.Рис. 4. Характеристики смесей $\Gamma_{\text{БиодТ}}/\text{НДТ}$.

ТАБЛИЦА 6

Низкотемпературные свойства смесей $\Pi_{\text{БиодТ}}/\text{НДТ}$ и $\Gamma_{\text{БиодТ}}/\text{НДТ}$

Показатель	V5 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	V10 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	V20 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	V5 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$	V10 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$	V20 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$
ПТФ, °С	-13	-13	-13	-14	-14	-14
Δ ПТФ, °С	2	2	2	1	1	1
T_3 , °С	-26	-24	-17	-24	-23	-20
ΔT_3 , °С	2	4	11	4	5	8

влиянием БиодТ на ФС ДТ. Вместе с тем все смеси кроме V20 $\Pi_{\text{БиодТ}}$ соответствуют требованиям [21] по ЦИ (не менее 45 пунктов).

Результаты определения низкотемпературных свойств (ПТФ и T_3) смесей БиодТ/НДТ представлены в табл. 6. Символом Δ обозначено изменение низкотемпературных свойств относительно “чистого” НДТ.

Видно, что добавление БиодТ негативно влияет на низкотемпературные характеристики ДТ, при этом ПТФ смесей не зависит от концентрации БиодТ (увеличивается на 2 и на 1 °С для $\Pi_{\text{БиодТ}}$ и $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ соответственно), в то время как T_3 увеличивается на 2–11 и на 4–8 °С (для $\Pi_{\text{БиодТ}}$ и $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ соответственно) при увеличении содержания БиодТ в смеси с 5 до 20 об. %. В целом, добавление $\Pi_{\text{БиодТ}}$ ухудшает низкотемпературные свойства ДТ значительно, чем добавление $\Gamma_{\text{БиодТ}}$, что обусловлено худшими низкотемпературными свойствами БиодТ, полученного из подсолнечного масла.

Также следует отметить, что значение ПТФ, регламентируемое [21], для всех смесей БиодТ/НДТ соответствует требованиям для марки Л (не более -5 °С).

Исходя из полученных результатов, можно предложить следующие соотношения БиодТ/НДТ для производства товарных ДТ марки Л:

– 90 об. % НДТ и 10 об. % $\Pi_{\text{БиодТ}}$ (увеличение содержания $\Pi_{\text{БиодТ}}$ невозможно в связи с несоответствием требованиям [21] по значению ЦИ);

– 90 об. % НДТ и 10 об. % $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ (увеличение содержания $\Gamma_{\text{БиодТ}}$ невозможно в связи с несоответствием требованиям [21] по вязкости и ФС_{50%}).

Производство товарных ДТ марок Е (межсезонное) и З (зимнее) возможно только при использовании низкотемпературных присадок.

Влияние присадки на низкотемпературные свойства смесей биодизельное топливо/нефтяное дизельное топливо

Результаты определения ПТФ (как основного регламентируемого низкотемпературного свойства) смесей БиодТ/НДТ и “чистого” НДТ с

ТАБЛИЦА 7

Значения ПТФ смесей БиодТ/НДТ/низкотемпературная присадка

Смесь	ПТФ, °С	Δ ПТФ, °С
НДТ	-30	15
V5 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	-18	5
V5 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$	-20	6
V10 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	-17	4
V10 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$	-18	4
V20 $\Pi_{\text{БиодТ}}$	-13	0
V20 $\Gamma_{\text{БиодТ}}$	-14	0

низкотемпературной присадкой представлены в табл. 7. Символом Δ обозначено изменение ПТФ относительно смесей без добавления присадки.

Видно, что с увеличением доли БиодТ в смеси эффективность действия низкотемпературной присадки снижается. Так, добавление присадки не изменяет ПТФ смесей, содержащих 20 об. % БиодТ.

Помимо низкой эффективности низкотемпературной присадки по отношению к БиодТ, полярные кислородсодержащие соединения, появляющиеся в смесях благодаря БиодТ, препятствуют их взаимодействию с *n*-парафинами, содержащимися в НДТ и определяющими низкотемпературные свойства композиции.

Снижение доли БиодТ повышает эффективность действия присадки. Действительно, уже при содержании БиодТ в смеси 10 об. % становится возможным получение товарного ДТ марки Е (ПТФ не более -15 °С) [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам синтеза БиодТ из пяти видов растительных масел (подсолнечного, горчичного, льняного, кукурузного и рыжикового) с использованием этанола в качестве переэтерифицирующего агента и гидроксида калия в качестве катализатора установлено, что наибольший выход БиодТ наблюдается для подсолнечного масла (59.12 %), наименьший – для

рыжикового (43.18 %), что обусловлено различным составом и реакционной способностью жирных кислот масел.

В ходе определения основных физико-химических и низкотемпературных свойств полученных БиоДТ выявлено, что наибольшей вязкостью характеризуется БиоДТ, полученное из рыжикового масла, наименьшей – из подсолнечного; наибольшей плотностью – БиоДТ из льняного масла, наименьшей – из кукурузного; наибольшей молекулярной массой – БиоДТ из рыжикового масла, наименьшей – из кукурузного. Также показано, что лучшими низкотемпературными свойствами обладает БиоДТ, полученное из горчичного масла, худшими – из подсолнечного.

Показано, что низкотемпературная присадка для НДТ оказалась малоэффективна для улучшения низкотемпературных свойств БиоДТ, что объясняется механизмом действия присадок, призванных взаимодействовать с *n*-парафинами нефти, отсутствующими в составе БиоДТ.

Установлено, что с увеличением доли БиоДТ в смеси с НДТ эффективность действия низкотемпературной присадки снижается, что, по-видимому, обусловлено присутствием полярных кислородсодержащих соединений в составе БиоДТ.

Выработаны рекомендации по использованию смесей БиоДТ/НДТ/низкотемпературная присадка в качестве товарных ДТ. Для производства топлива марки Л (летнее) рекомендуется использовать смесь 90 об. % НДТ и 10 об. % БиоДТ. Для производства топлива марки Е (межсезонное) рекомендуется применять смесь 90 об. % НДТ и 10 об. % БиоДТ, а также низкотемпературной присадки.

Работа выполнена в Томском политехническом университете в рамках программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и в рамках государственного задания № 10.13268.2018/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Demirbas A. Biodiesel: a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Springer-Verlag London Limited, 2008. 208 p.
- 2 Марков В. А., Девянин С. Н., Семенов В. Г., Шахов А. В., Багров В. В. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях. М.: ООО НИЦ “Инженер” (Союз НИО), ООО “Онико-М”, 2011. 536 с.
- 3 Erdiwansyah, Mamat R., Sani M. S. M., Sudhakar K., Kadarohman A., Sardjono R. E. An overview of higher alcohol and biodiesel as alternative fuels in engines // *Energy Reports*. 2019. No. 5. P. 467–479.
- 4 Singh D., Sharma D., Soni S. L., Sharma S., Kumari D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review // *Fuel*. 2019. No. 253. P. 60–71.
- 5 Левтеров А. М., Савицкий В. Д., Левтерова Л. И. Экспериментальные исследования моторных качеств смесового биодизельного топлива // *Автомобильный транспорт*. 2011. № 28. С. 81–84.
- 6 Tsai J. H., Chen S. J., Huang K. L., Lin Y. C., Lee W. J., Lin C. C., Lin W. Y. PM, carbon, and PAH emissions from a diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 179, No. 1–3. P. 237–243.
- 7 Cheruiyot N. K., Hou W. C., Wang L. C., Chen C. Y. The impact of low to high waste cooking oil-based biodiesel blends on toxic organic pollutant emissions from heavy-duty diesel engines // *Chemosphere*. 2019. Vol. 235. P. 726–733.
- 8 ГОСТ ISO 3405–2013. Нефтепродукты. Определения фракционного состава при атмосферном давлении. М.: Стандартинформ, 2014. 30 с.
- 9 ISO 12185:1996. Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением осциллирующей U-образной трубки. М.: Стандартинформ, 1996. 12 с.
- 10 ГОСТ 33–2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. М.: Стандартинформ, 2017. 34 с.
- 11 ГОСТ 32139–2013. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. М.: Стандартинформ, 2014. 18 с.
- 12 ISO 4264:2018. Petroleum products – Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four variable equation. ISO, 2018. 9 p.
- 13 Алтынов А. А., Богданов И. А., Киргина М. В. Разработка расчетных методов определения эксплуатационных характеристик и низкотемпературных свойств дизельных топлив // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2018. № 2. С. 5–12.
- 14 ASTM D2224-78. Method of Test for Mean Molecular Weight of Mineral Insulating Oils by the Cryoscopic Method. ASTM, 1983.
- 15 ГОСТ 066–91 (ИСО 3013–74). Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации. М.: Изд-во стандартов, 1992. 8 с.
- 16 ГОСТ EN 116–2013. Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости. М.: Стандартинформ, 2016. 28 с.
- 17 ГОСТ 20287–91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. М.: Стандартинформ, 2006. 9 с.
- 18 Rochelle D., Najafi H. A review of the effect of biodiesel on gas turbine emissions and performance // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2019. Vol. 105. P. 129–137.
- 19 Кузнецов А. В. Топливо и смазочные материалы. М.: КолосС, 2007. 199 с.
- 20 Graboski M. S., McCormick R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1998. Vol. 24, Issue 2. P. 125–164.
- 21 ГОСТ 305–2013. Топливо дизельное. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 10 с.
- 22 Богданов И. А., Алтынов А. А., Белинская Н. С., Киргина М. В. Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2018. № 11. С. 37–42.