

Біодизельне паливо на основі етанолу та соняшникової олії

*К.І. Патриляк¹, Л.К. Патриляк¹, М.В. Охріменко¹, А.М. Левтеров²,
В.Д. Савицький², Ю.Г. Волошина¹, І.А. Манза¹, В.В. Іваненко¹,
В.П. Мараховський², С.В. Коновалов¹, В.І. Храновська¹*

*¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044)559-98-00,
E-mail: lkr@ukrpost.net*

*²Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,
Україна, 61046 Харків, вул. Д. Пожарського, 2/10;
E-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua*

Доведено технологічну реальність отримання біодизельного палива (біодизелю) етанольною переестерифікацією соняшникової олії. Напрацьовано представницьку партію біодизелю, який досліджено за стандартними методиками, а також на спеціально обладнаному серійному тракторному двигуні. Основні фізико-хімічні характеристики синтезованого продукту знаходяться в межах значень стандартних показників. З погляду енергоекологічних характеристик, синтезований біодизель як такий та у сумішах з нафтовим дизпаливом у всьому діапазоні концентрацій не потребує корекції налаштування паливної системи двигуна.

Кліматичні зміни останніх десятиліть у поєднанні зі зростаючими вимогами до енергоносіїв та цінами на нафту загострюють питання активного пошуку альтернативних джерел енергії, які були б економічно ефективними, соціально й екологічно прийнятними.

Одним із таких можливих джерел є біопаливо – горючий матеріал, що одно- чи багатостадійно отримують з біомаси рослинного, тваринного чи мікробіологічного походження, а також з органічних відходів [1–3].

Біопаливо на основі тригліцеридів (олій та жирів) і низькомолекулярних спиртів вважається біопаливом першого покоління. На сьогодні його комерційно випускає цілий ряд європейських країн, серед яких найбільшим продуцентом є Німеччина. Якщо тригліце-ридами слугують жири та олії різної природи з явним, однак, креном у бік ріпакової олії, то як спиртовий сировинний компонент використовують виключно метанол.

При цьому незайвим буде зазначити, що більша частина використовуваної Європою ріпакової олії має українське походження, оскільки левову частку (95 %) цього продукту вітчизняні виробники експортують.

Необхідно також наголосити, що реалізовані метанольні технології мають дві істотних вади: високу токсичність метанолу та його фактичну біологічну невідновлювальність, оскільки товарний метанол отримують із природного газу, тобто сировинна база цих технологій в цілому є невідновлювальною.

Роботи, що ведуться в ІБОНХ НАН України, в тому числі в рамках цільової комплексної програми науко-

вих досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина”, спрямовано на створення вітчизняної технології отримання біопалива на основі повністю відновлювальної сировинної бази – олій різної природи та етанолу.

Доведено [4–7], що, всупереч існуючим уявленням, на основі етанолу можна забезпечити самочинне розшарування продуктів переестерифікації – естерового та гліцеринового шарів. З використанням ріпакової олії знайдено оптимальні умови проведення процесу з отриманням продукту високої якості [7]. На особливу увагу заслуговує той факт, що, на відміну від метилових естерів жирних кислот, які демонструють зростання викидів оксидів азоту порівняно з їх рівнем у продуктах згоряння дизпалива нафтового походження, етилові естери, навпаки, забезпечують зменшення цих викидів.

З урахуванням того, що Україна традиційно залишається відомим продуцентом і експортером соняшникової олії, метою цієї роботи було створення технології отримання біопалива етанольною переестерифікацією соняшникової олії, напрацювання укрупненої партії продукту й визначення його енергоекологічних характеристик.

Для дослідження було взято олію соняшкову (ДСТУ 4492:2005) виробництва ВАТ “Ніжинський жирокмбінат” та етанол (95 %).

У першу чергу було вивчено вплив концентрації етанолу чистотою від 95,4 до 99,9 % на перебіг процесу переестерифікації.

Встановлено, що чим глибше осушений спирт, тим менша чутливість реакції до інших параметрів, і,

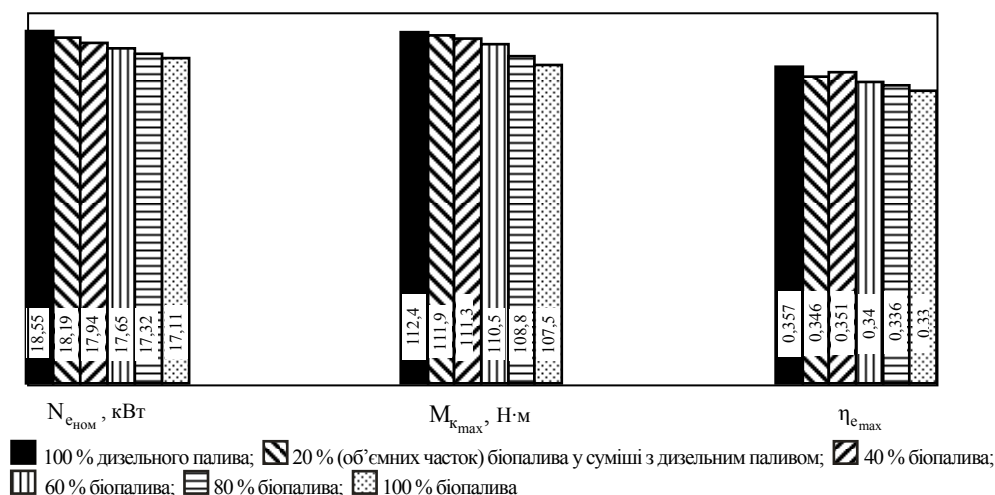


Рис. 1. Максимальні значення потужнісних та економічних показників для сумішевих палив з різними співвідношеннями між біопаливом та мінеральним дизельним паливом

відповідно, швидше й повніше відбувається самочинне розшарування реакційної суміші. Бажана мінімальна концентрація етанолу становить 99,0 %. Через певні технологічні труднощі підготовки та непросту проблему тривалого зберігання абсолютизованого етанолу в подальшому використовували спирт саме такої концентрації, маневруючи іншими параметрами процесу.

Відповідно до рівняння реакції переестерифікації, стехіометричне молярне співвідношення спирт:олія становить 3:1. Однак ця зворотна реакція потребує надлишку одного з реагентів для зсуву рівноваги в бік утворення цільових продуктів – моноалкілестерів. Як правило, вдаються до надлишку спирту, хоча надмірний його вміст, у свою чергу, недоцільний з технологічних і економічних міркувань. Отже, потрібен пошук оптимального.

Досліджено перетворення соняшникової олії в діапазоні її масових співвідношень зі спиртом 5:1 – 3,5:1. Встановлено, що зі збільшенням надлишку спирту однозначно зростає вихід етилових естерів, а з поглибленням осушування спирту однаковий вихід цільового продукту досягається за менших співвідношень реагентів.

Ступінь конверсії олії зростає з часом. У перші 5 хв реакція – на глибину до 80 % – відбувається дуже швидко, а оптимальна тривалість процесу становить від 15 до 30 хв.

У результаті накопичення великого масиву експериментального матеріалу знайдено такі оптимальні умови переестерифікації: масове співвідношення олія:спирт – 5:1÷4:1, температура – від 10 до 30 °С, тривалість процесу – 15–30 хв, масова частка каталізатора – 1,7–2,0 %. Ці умови є близькими до умов етанольної переестерифікації ріпакової олії.

Спираючись на напрацьований масив лабораторних даних, синтезовано представницьку партію (250 кг) продукту на пілотній установці.

Визначено основні показники якості продукту: його густина ($t = 20$ °С) становила 876 кг/м³ при нормі для метилових естерів 860–900 кг/м³, кінематична в'язкість ($t = 40$ °С) – 4,43 м²/с при нормі 3,5–5,0 м²/с за стандартом. Продукт відзначається вузьким фракційним складом – основна маса переганяється у температурному діапазоні 235–275 °С, що відбиває однорідність хімічного складу палива і свідчить про можливість його застосування в дизельних двигунах. До 350 °С випає вся суміш естерів, що повністю задовольняє вимогам стандартів як на біодизельне, так і на нафтове паливо.

Цетанове число синтезованого продукту розраховано теоретично, виходячи з даних фракційної розгонки і використовуючи відомі емпіричні залежності [8–10]. Його розрахункове значення становить 52 пункти при стандартному значенні цього показника для нафтового дизпалива 45 пунктів.

Для продукту характерна висока стабільність до окиснення: за 6 год випробувань при 110 °С (стандартні умови) видимих деструктивних змін не спостерігали. Йодне число отриманого продукту дорівнює 99 г йоду на 100 г проби при нормі до 120. Згідно з випробуваннями на мідній пластинці, корозійна активність палива є незначною.

З метою визначення енергоекологічних характеристик отриманого палива проведено порівняльні стендові випробування синтезованого продукту з використанням тракторного серійного дизельного двигуна широкого призначення моделі Д21А (2Ч 10,5/12). Паливом у цих випробуваннях слугували суміші синтезованого нами біопалива та стандартного дизпалива нафтового походження підвищеної якості (Євро) марки С виду П (ДСТУ 4840:2007) різного складу при вмісті біопаливної компоненти 100, 80, 60, 40, 20, 0 % відповідно.

Критеріями оцінки були такі показники: ефективна потужність двигуна N_e , крутний момент M_k , ефективний ККД η_e . Крім того, визначали вміст у відпрацьованих газах: оксидів азоту C_{NO_x} ; монооксиду вуглецю

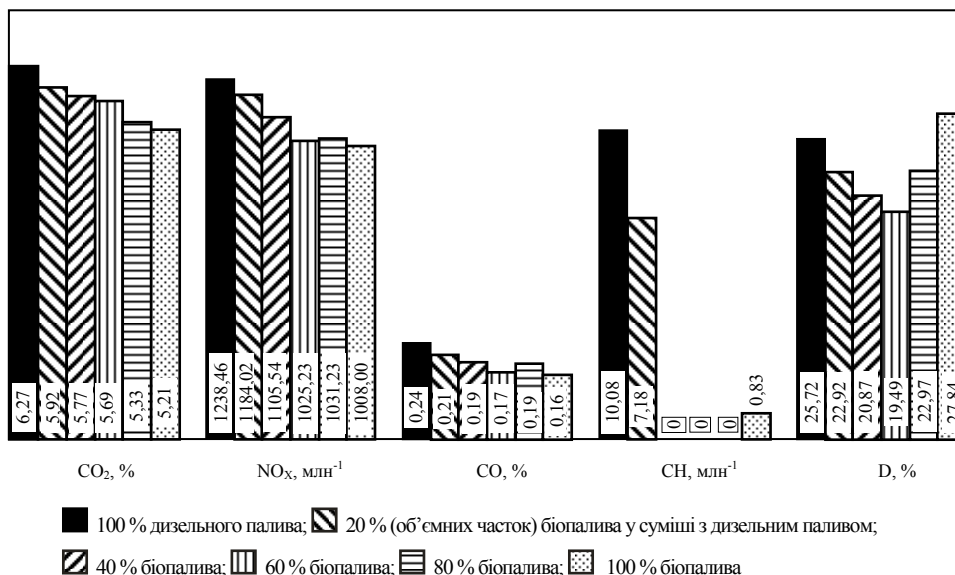


Рис. 2. Середні значення викидів діоксиду вуглецю, токсичних компонентів та димності відпрацьованих газів за цикл випробувань для сумішевих палив з різними співвідношеннями між біопаливом та мінеральним дизельним паливом

C_{CO_2} ; діоксиду вуглецю C_{CO_2} ; вуглеводнів, що не згоріли C_{CH} ; твердих часток (димність) D.

На рис. 1 наведено максимальні значення потужнісних й економічних показників двигуна для сумішевих палив. При переході з мінерального дизельного на сумішеві палива відбувається деяке зниження потужнісних показників дизеля, а саме, % відн.: номінальної ефективної потужності – до 8 %, максимального крутного моменту – до 4 %, ефективного ККД – до 7,5 % залежно від об'ємної частки біопалива у суміші. Таке падіння є цілком припустимим і не тягне за собою нестабільної роботи двигуна.

Оптимальний кут випередження впорскування палива у циліндри двигуна однаковий для стандартного нафтового палива, усіх сумішевих палив, а також для чистого біодизелю. Тобто з позицій енергоекологічних показників дизельний двигун можна експлуатувати на сумішевому паливі довільного складу, навіть на чистому біодизелі, без корекції налаштування паливної системи.

На рис. 2 наведено емісію діоксиду вуглецю, токсичних речовин і димність відпрацьованих газів, показників, які оцінені усередненням за цикл випробувань, до якого входять робота дизеля за зовнішньою швидкісною характеристикою, трьома навантажувальними характеристиками та характеристиками холостого ходу для кожного виду сумішевого палива. Видно, що під час роботи дизеля на сумішевих паливах спостерігається певне зниження рівня викидів діоксиду та монооксиду вуглецю (CO_2 , CO), а також рівня викидів оксидів азоту, яке сягає 19 % при роботі на чистому біопаливі.

На задовільну якість перебігу процесу в камері згорання працюючого на сумішевих паливах дизеля вказує значне зниження рівня викидів незгорілих

фрагментів молекул паливних сумішей (CH). У разі вмісту 20 % біопалива в суміші рівень викидів CH на 29 % нижчий, ніж при роботі на мінеральному паливі, а за подальшого збільшення частки біопалива в сумішах викиди вуглеводневих фрагментів практично відсутні. При роботі двигуна на сумішевих паливах спостерігається зменшення димності відпрацьованих газів (до 24 % для суміші з 60 %-м вмістом біологічної складової). Однак при роботі на 100 %-му біопаливі димність, навпаки, збільшується на 8 %, що може обмежувати використання чистого біодизелю.

Таким чином, етанольною переестерифікацією соняшникової олії можна отримати паливо, яке так само, як і паливо на основі ріпакової олії, демонструє належні технічні характеристики та є екологічно прийнятнішим, ніж мінеральне дизпаливо і метилові естери жирних кислот на основі будь-яких олій. Хоча з погляду енергоекологічних характеристик використання біодизельного палива у сумішах з нафтовим дизпаливом у всьому діапазоні концентрацій, із чистим біодизелем включно, не потребує жодних змін у паливній системі двигуна, однак для остаточного судження про правомірність цього твердження потрібні тривалі випробування двигуна на сумішевих паливах різного складу.

1. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2005.
2. Tyson K.S., *Biodiesel Handling and Use Guidelines*, DIANE Publ., 3 ed., 2009.
3. Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A. et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16** (4), 2070–2093.
4. Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І. та ін.,

Пат. 35913 Україна, опубл. 10.10.2008.

5. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., Пат. 85034 Україна, опубл. 10.12.2008.

6. Охріменко М.В., Іваненко В.В., Репецький І.А. та ін., Катализ и нефтехимия, 2009, (17), 112.

7. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., Там же, 2012, (20), 39–42.

8. Анисимов И.Г., Бадьштова К.М., Бнатов С.А. и др., Топливо, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник, изд. 2-е, Москва, Техинформ, 1999.

9. Гуреев А.А., Азев В.С., Камфер Г.М., Топливо для дизелей. Свойства и применение, Москва, Химия, 1993.

10. Кузнецов А.В., Кульчев М.А., Практикум по топливу и смазочным материалам, Москва, Агропромиздат, 1987.

Надійшла до редакції 29.10.2012 р.

Биодизельное топливо на основе этанола и подсолнечного масла

*К.И. Патриляк¹, Л.К. Патриляк¹, М.В. Охрименко¹, А.М. Левтеров², В.Д. Савицкий²,
Ю.Г. Волошина¹, И.А. Манза¹, В.В. Иваненко¹, В.П. Мараховский², С.В. Коновалов¹,
В.И. Храновская¹*

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044)559-98-00,
E-mail: lkp@ukrpost.net

²Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины,
Украина, 61046 Харьков, ул. Д. Пожарского, 2/10; E-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua

Доказана технологическая реальность получения биодизельного топлива (биодизеля) этанольной перестерификацией подсолнечного масла. Нарботана представителная партия биодизеля, который исследован по стандартным методикам, а также на специально оборудованном серийном тракторном двигателе. Основные физико-химические характеристики синтезированного продукта находятся в пределах значений стандартных показателей. С точки зрения энергоэкологических характеристик, синтезированный биодизель в чистом виде и в смесях с нефтяным дизтопливом во всем диапазоне концентраций не требует коррекции настройки топливной системы двигателя.

Biodiesel fuel on the base of ethanol and sunflower oil

*K.I. Patrylak¹, L.K. Patrylak¹, M.V. Okhrimenko¹, A.M. Levterov², V.D. Savytskyi²,
Yu.G. Voloshyna¹, I.A. Manza¹, V.V. Ivanenko¹, V.P. Marakhovskiy², S.V. Konovalov¹,
V.I. Khranovska¹*

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02094, Kyiv, Ukraine; E-mail: lkp@ukrpost.net

²A.M. Pidgorny Institute for Mechanical Engineering Problems
of National Academy of Sciences of Ukraine,
2/10, D. Pozharskyi Str., 61046 Kharkiv, Ukraine;
E-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua

Technological feasibility of biodiesel fuel (biodiesel) obtaining by ethanol transesterification of sunflower oil has been proved. The representative batch of biodiesel has been produced and investigated according to the standard methods and using a specially fitted mass-produced tractor engine. The main physicochemical properties of the product synthesized fit within the limits of standard indices. As to power-ecological characteristics, the biodiesel synthesized both in pure form and in the mixtures with the petroleum diesel fuel does not need any correction of the engine fuel system tuning within the entire concentrations range.