

Розділ 3. Технологічні та екологічні основи виробництва та використання біопалив

УДК 662.758.2

© 2012

Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів

*В.С. Пилявський¹, О.О. Гайдай¹, К.О. Кирпач¹, Є.В. Полункін¹,
П.А. Трошин², В.П. Мараховський³*

¹*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 583-06-15;*

²*Інститут проблем хімічної фізики РАН,
Росія, 143432 Черногловка, просп. Академіка Семенова, 1,
тел. (495) 785-70-46; e-mail: diricp@icp.ac.ru;*

³*Інститут проблем машинобудування (ІПМаш) ім. А.М. Підгорного НАН України,
Україна, 61046 Харків, вул. Д. Пожарського, 2/10;
тел. (0572) 94-55-14; e-mail: matcevit@ipmach.kharkov.ua*

Досліджено протизадирну ефективність сумішевих моторних палив. Виявлено, що вона змінюється лінійно з підвищенням концентрації оксигенатних додатків унаслідок молекулярної взаємної розчинності оксигенатних компонентів палива, а похідні фулерену, введені у мікрокількостях до складу моторних палив, істотно (у 3–5 разів) підвищують протизадирні властивості вуглеводневих і етанольних палив. У результаті стендових випробувань встановлено, що під час роботи двигуна на паливі Е-85 значно знижується токсичність відпрацьованих газів порівняно з їх токсичністю при роботі на бензині. Визначено, що ефективний коефіцієнт корисної дії двигуна на всіх режимах роботи на біоетанольному моторному паливі Е-85 вищий, ніж при роботі на бензині.

Асортимент і якість автомобільних бензинів, які використовують сьогодні, визначаються не лише технічними можливостями і досягненнями нафтопереробки та нафтохімії, а й складом автомобільного парку країни, екологічними вимогами, які останнім часом стали визначальними. Дедалі жорсткішають вимоги щодо вмісту сірки, ароматичних і олефінових вуглеводнів у бензинах, а також до випаровування бензинів. В Україні залишається актуальним питання виробництва автомобільних бензинів із поліпшеними екологічними властивостями, оскільки традиційних бензинових компонентів компаундування, таких, як алкілат, ізомеризати, оксигенати, недостатньо. Одним із шляхів вирішення проблеми розширення сировинної бази виробництва високоякісних автомобільних палив є використання етанолу.

Застосування чистого етанолу в двигунах внутрішнього згоряння можливе лише в тому разі, коли двигун і паливна система автомобіля розроблені або модифіковані саме для цього. Тому в наявних бензинових двигунах частіше використовують бензино-етанольні суміші з різними співвідношеннями бензину і спирту. У багатьох країнах світу ведуться дослідження зі створення сировинної бази спиртового виробництва, щоб використання біоетанолу, як палива, стало рентабельним [1].

Найважливішими експлуатаційними характеристиками моторних палив є їхня теплотворна здатність, повнота згоряння у двигунах, стабільність під час зберігання і транспортування (антиокислювальні властивості), змащувальні властивості.

Біоетанол придатний як автомобільне паливо, оскільки він однорідний, має сталу температуру кипіння, високі антидетонаційну стійкість і теплотворну здатність, екологічно чистий, повністю згорає, не утворює токсичних продуктів згоряння.

Біоетанол порівняно з бензином має такі переваги:

- пара етанолу розсіюється швидше, ніж пара бензину;
- етанол менш токсичний, ніж бензин, не містить канцерогенних компонентів;
- пара етанолу менш вогнебезпечна, ніж пара бензину через вищу температуру самозаймання;
- електропровідність етанолу значно вища, ніж у бензину, що знижує небезпеку накопичення статичної електрики під час руху палива, у тому числі і в паливній системі;
- октанове число етанолу істотно вище, ніж бензину.

Поліпшення мастильних властивостей моторних біопалив. Деякий час вирішення проблеми поліпшення змащувальних властивостей палив пов'язували з вико-

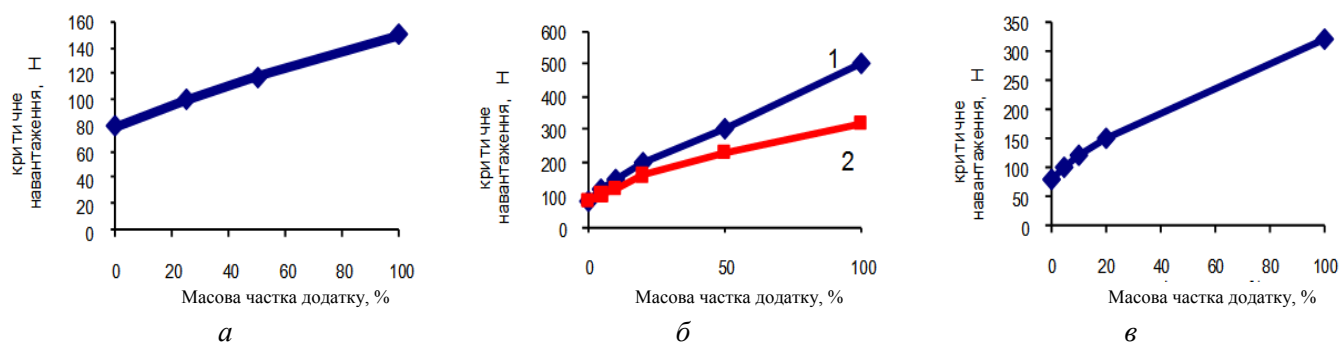


Рис. 1. Вплив різних додатків на протизадирні властивості етанольного палива E-85: а – спиртів C_3 – C_5 ; б – 2-фурилкарбінолу (1), бензилового спирту (2); в – *n*-октанолу.

ристанням протизношувальних і протизадирних додатків, які добре зарекомендували себе в оливах різного призначення. При цьому головну увагу приділяли хімічним сполукам, здатним модифікувати поверхні тертя внаслідок утворення адсорбованих плівок (поверхнево-активні речовини), або хімічної взаємодії з металом контактної поверхні (хімічно активні речовини). Однак використання таких додатків у сучасних моторних паливах безперспективне, оскільки поверхнево-активні й хімічно агресивні молекули збільшують утворення лаків і нагару на деталях двигунів. Мало-придатні для цього також додатки на основі металокомплексних сполук, бо вони підвищують токсичність відпрацьованих газів і кількість відкладень на свічках запалювання.

Будь-які додатки у складі палива впливають на процеси тертя (зокрема протизадирні властивості) за трьома механізмами:

- змінюють властивості рідкої фази;
- утворюють на контактній поверхні проміжну – “третю” фазу у вигляді плівки адсорбованих молекул або хімічних продуктів взаємодії з металом;
- змінюють властивості поверхні твердого тіла внаслідок дифузії компонентів при розкладанні додатку під дією тиску й температури в місці контакту.

Як додаткові оксигенатні компоненти до моторних біопалив, здатних поліпшувати мастильні властивості таких середовищ, досліджено аліфатичні спирти C_3 – C_5 , бензильовий спирт, 2-фурилкарбінол, *n*-октанол. Згідно

з отриманими нами результатами, несуча здатність палива з підвищенням концентрації в ньому вищих спиртів та циклоспиртів збільшується прямо пропорційно (рис. 1).

Таким чином, при дослідженні впливу різних оксигенатних додатків на трибологічні властивості етанольних моторних палив встановлено, що протизадирна ефективність сумішевих моторних палив змінюється лінійно з підвищенням концентрації оксигенатних додатків. Такий характер залежності “властивість – склад” є наслідком молекулярної взаємної розчинності оксигенатних компонентів палива.

Відоме застосування як протизадирних додатків до змащувальних матеріалів дисперсій різних функціональних нанорозмірних частинок (дисульфід і трисульфід молібдену, вольфраму, наночастинки купруму). Такі сполуки містять атоми важких металів, що призводить до утворення відкладень на деталях двигунів і підвищення токсичності викидних газів.

У літературі немає даних щодо впливу різних похідних фулерену на змащувальні властивості моторних палив. Це зумовлено поганою розчинністю нанорозмірних частинок фулеренів у малов'язких рідинах. Так, розчинність фулерену C_{60} в бензинах та етанолі не перевищує сотих часток відсотка за масою. Наведені в літературі [2, 3] ефекти поліпшення змащувальних властивостей у рідких оливах і пластичних мастилах спостерігали за набагато вищих концентрацій фулерену (мас. частка близько 0,1 %).

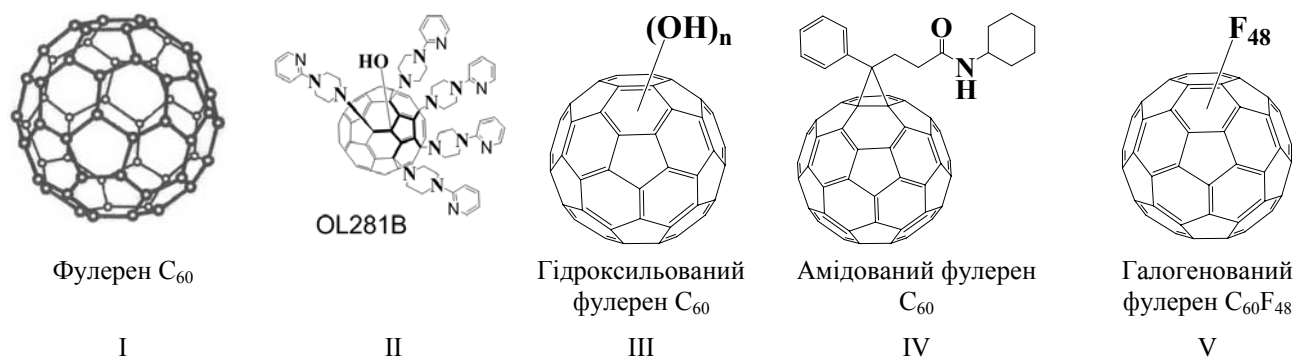


Рис. 2. Фулерен C_{60} та сполуки, синтезовані на його основі

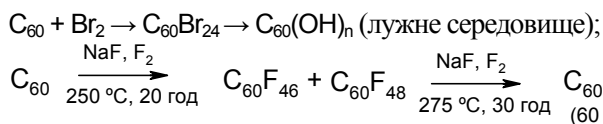
Вплив додатків на протизадирні властивості палив

Додаток	Концентрація додатку, % мас.	Критичне навантаження, Н	
		в ізооктані	в етанольному паливі Е-85
Фулерен І	0,001*	80	120
Фулерен ІІ	0,003*	150	120
Фулерен ІІІ	0,02*	–	100
Фулерен ІV	0,01*	200	200
Фулерен V	0,01	200	200
	0,02	500	300
	0,05	500	500
	0,1	–	500
ДФ-11	0,01	150	100
біс(О,О-діал- кідитіофос- фат) цинку	0,02	300	100
	0,05	400	100
	0,1	500	150
	0,5	600	300
	0,75	600	300
	1,0	550	230

* Гранична розчинність

Ми отримали різні похідні фулерену C_{60} (азосполуки, гідроксильовані й галогеновані похідні) з підвищеною розчинністю у вуглеводневому паливі та перспективному моторному паливі на основі етанолу (рис. 2) [4]. Для оцінювання перспективності їх використання як додатків до моторних палив проведено трибологічні випробування їх впливу на несучу здатність рідин (ГОСТ 9490-75) порівняно з відомими промисловими додатками – фулереном C_{60} та ДФ-11 (біс-(О,О-діалкідитіофосфат) цинку). Результати випробувань протизадирних властивостей відомих додатків і запропонованих похідних фулерену наведено в таблиці [5].

Нижче наведено реакції синтезу, за якими отримували сполуки (рис. 2):



Як видно з отриманих нами значень параметрів критичного навантаження вуглеводневих та етанольних палив (таблиця), за використання як додатків фулеренів IV, V та ДФ-11 протизадирні властивості палив істотно поліпшуються.

Відомий додаток І (фулерен C_{60}) не поліпшував протизадирних властивостей в обох середовищах унаслідок недостатньої розчинності.

Додаток ІІІ (гідроксильований фулерен) не впливав на протизадирні властивості палив.

Промисловий додаток ДФ-11 виявився малоефективним у полярному середовищі етанольного палива.

Найефективнішим був додаток V (галогенований фулерен) з підвищеною розчинністю у вуглеводневих та етанольних середовищах.

Таким чином, отримані похідні фулерену при введенні їх у мікрокількостях до складу моторних палив істотно (у 3–5 разів) поліпшують протизадирні властивості вуглеводневих та етанольних палив.

Крім того, безсумнівною перевагою додатків на основі запропонованих вуглеводневих сферичних кластерів є їх екологічність у зв'язку з відсутністю у складі таких сполук агресивних елементів (сірки, фосфору, важких металів), на відміну від стандартних протизадирних додатків до мастильних матеріалів.

Вплив моторного біопалива Е-85 на токсичність відпрацьованих газів. Основними забрудненнями, які викидають в атмосферу автомобілі, є відпрацьовані гази та пара самого палива. Одна з переваг етанолу як палива – зменшення шкідливих викидів у повітря.

Порівняно з бензиновими двигунами двигуни, що працюють на етанолі, викидають у повітря менше монооксиду (СО) й діоксиду (СО₂) вуглецю; рівні викидів вуглеводнів (СН), неметанових вуглеводнів знаходяться на тому ж рівні, або навіть нижче; оксидів азоту (NO_x) приблизно такі самі, або нижчі.

У результаті стендових випробувань, проведених в Інституті проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України (м. Харків), встановлено, що при роботі двигуна на паливі Е-85 істотно знижується токсичність відпрацьованих газів порівняно з його роботою на бензині: у викидних газах двигуна в режимі максимального крутного моменту в 2 рази зменшуються концентрації СО і С_nН_m, у режимі максимальної потужності більш, як у 10 разів, знижується вміст вуглеводнів С_nН_m, більш ніж в 5 разів – вміст оксидів азоту NO_x.

Рис. 3 ілюструє токсичність відпрацьованих газів (ВГ) автомобіля під час роботи двигуна на товарному автомобільному бензині А-95 і біологічному моторному паливі Е-85.

Потужнісні характеристики біопалива. Теплотворна здатність етанолу приблизно на 40 % нижча, ніж бензину [6], тому вважають, що для досягнення такої ж потужності двигуна під час роботи на етанольному паливі витрати палива автомобілем за однакового пробігу мають бути збільшені. Однак загальна ефективність використання палива визначається як його теплотворною здатністю, так і ефективною потужністю двигуна, тому оптимізацією роботи двигуна й використанням позитивних властивостей етанолу коефіцієнт корисної дії (ККД) можна підвищити, тобто знизити витрати палива.

ККД двигуна, що працює на спиртовому паливі, вищий за ККД двигуна, що працює на бензині, в усьому діапазоні робочих сумішей, тому питома витрата енергії на одиницю потужності знижується. Загальна ефективність палива поступово зростає зі збільшенням вмісту в ньому етанолу (рис. 3) [7].

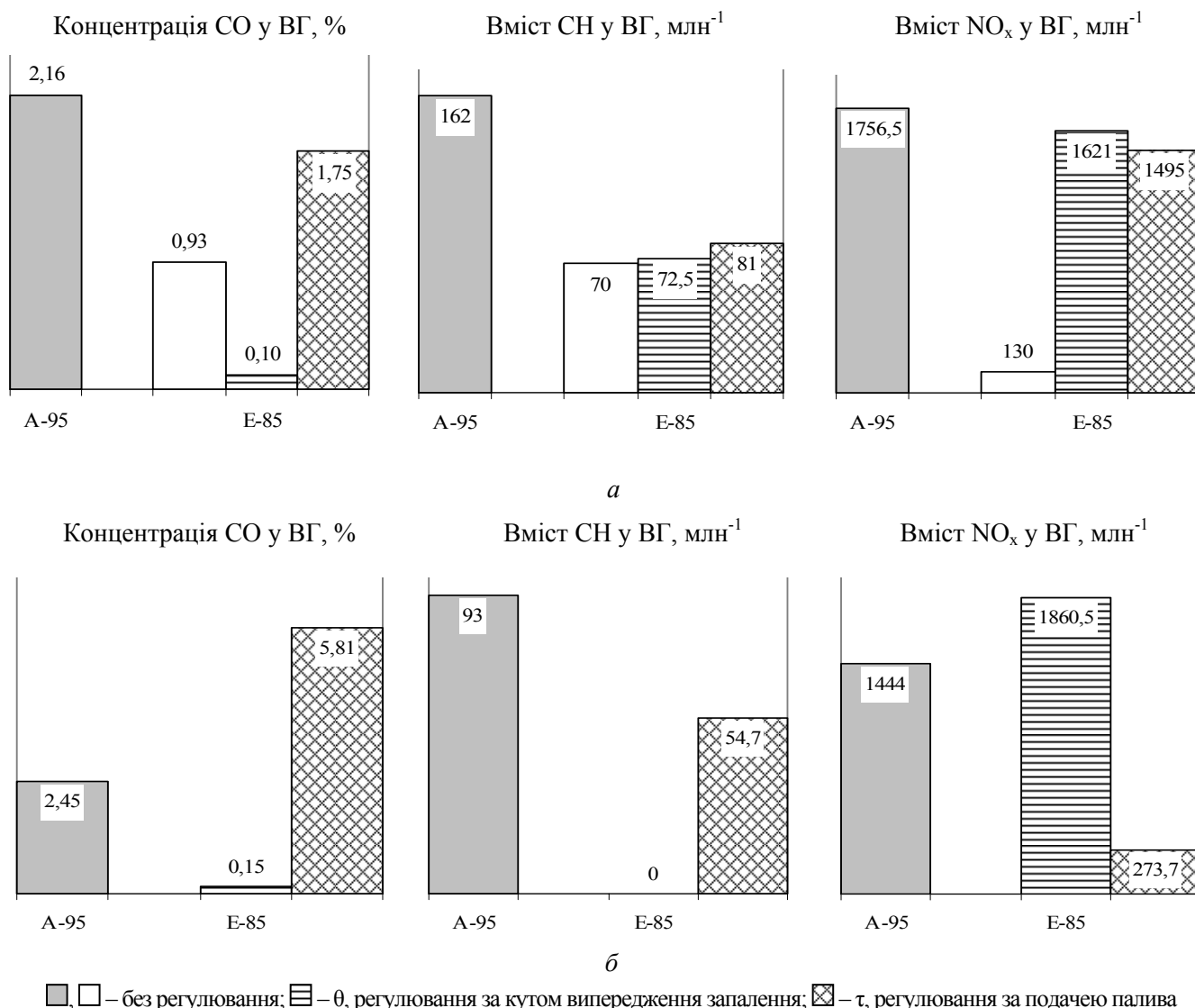


Рис. 3. Показники токсичності відпрацьованих газів двигуна MeM3-307.1 під час роботи на бензині А-95 і біологічному моторному паливі Е-85: а – режим номінального крутного моменту ($n = 5000 \text{ хв}^{-1}$); б – режим максимального крутного моменту ($n = 3200 \text{ хв}^{-1}$)

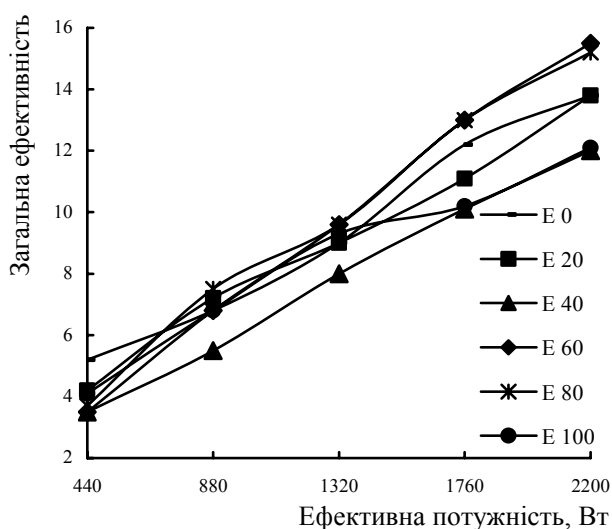


Рис. 4. Залежність загальної ефективності палива з різним вмістом етанолу від ефективної потужності двигуна

У ході порівняльних стендових випробувань за зовнішньою швидкісною характеристикою двигуна MeM3-307.1, що працював на бензині А-95 і біопаливі Е-85, визначено режими, які відповідають частотам обертання колінвала за максимального крутного моменту ($n = 3200 \text{ хв}^{-1}$) і номінальної потужності ($n = 5000 \text{ хв}^{-1}$) (рис. 4).

За режиму максимального крутного моменту 3200 хв^{-1} двигун, що працював на паливі Е-85, порівняно з його роботою на бензині А-95, досяг 65 % крутного моменту без проведення регулювань, 85 % – з регулюванням за кутом випередження запалення та 103 % – крутного моменту з регулюванням за тривалістю впорскування. Ефективний ККД для всіх режимів роботи на паливі Е-85 вищий, ніж при роботі на бензині А-95.

Згідно з отриманими результатами розроблене моторне біопаливо Е-85 за експлуатаційними показниками перевершує традиційне вуглеводневе па-

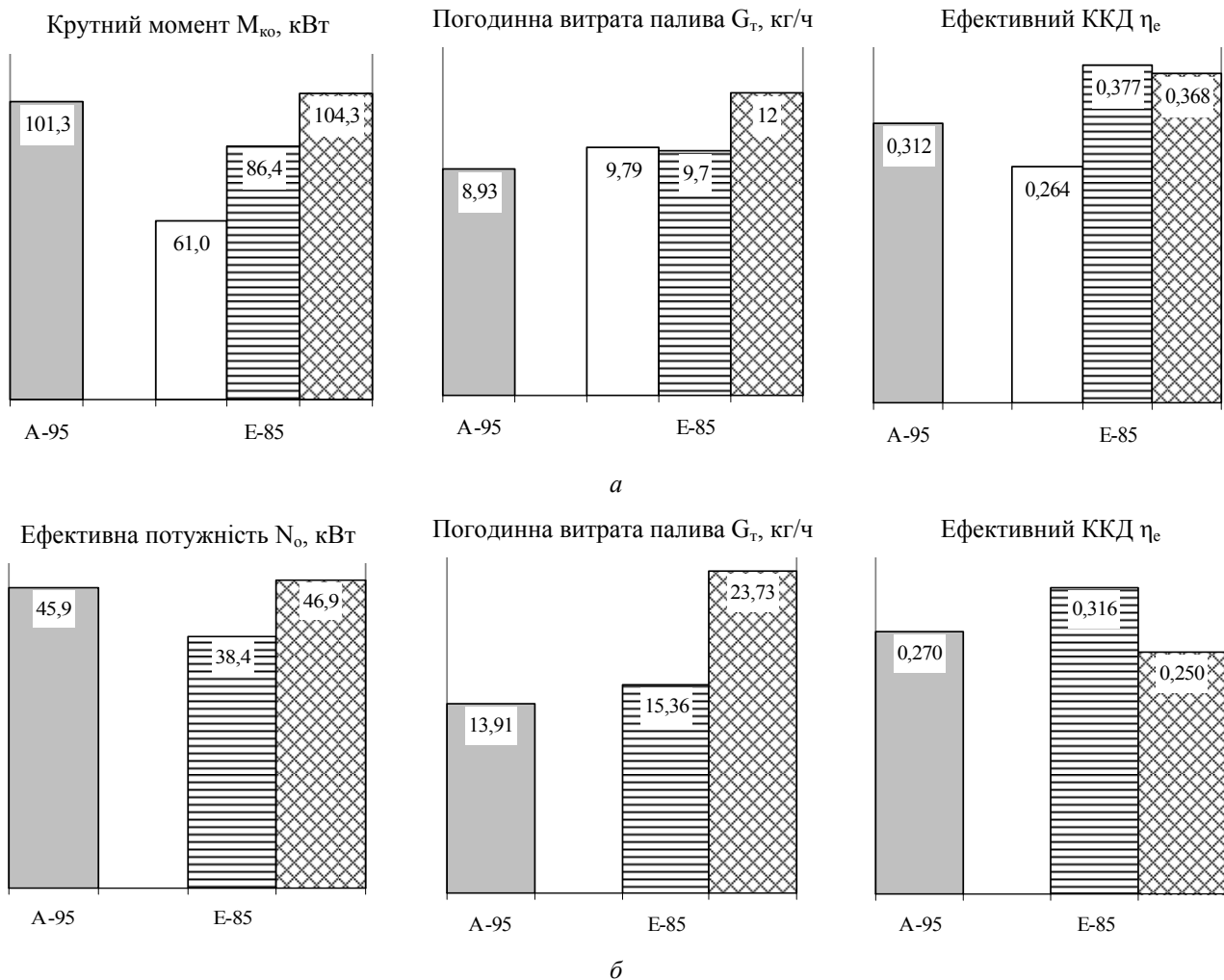


Рис. 5. Порівняльні показники двигуна MeM3-307.1 при роботі на товарному автомобільному бензині Аи-95 та біопаливі Е-85: а – режим максимального крутного моменту ($n = 3200 \text{ хв}^{-1}$), б – режим номінальної потужності ($n = 5000 \text{ хв}^{-1}$)

ливо (бензин) і придатне для використання у наявних бензинових автомобільних двигунах без істотного їх переобладнання.

1. Кустовська А.Д., Іванов С.В., *Альтернативні палива*, Київ, НАУ, 2007.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М., *Успехи физ. наук*, 1993, **163** (2), 33–60.
3. Bhushan B., Gupta D.K., Van Cleef G.W. et al., *Tribol. Trans*, 1993, **36** (4), 573–580.
4. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф., *Функциональные производные фуллере-*

нов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине, Иваново, Иван. гос. ун-т, 2010.

5. Полункин Е.В., Каменева Т.М., Пилявский В.С. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 70–74.
6. Баранник В.П., Емельянов В.Н., Макаров В.В. и др., *Этиловый спирт в моторном топливе*, Москва, ООО “РАУ-Университет”, 2005.
7. Ansari F.T., Verma A.P., Choube A., *IJERT*, 2012, **5** (1).

Надійшла до редакції 20.11.2012 р.

Эксплуатационные свойства альтернативных моторных топлив на основе оксигенатов

*В.С. Пилявский¹, О.А. Гайдай¹, К.А. Кирпач¹, Е.В. Полункин¹,
П.А. Трошин², В.П. Мараховский³*

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 583-06-15*

²*Институт проблем химической физики РАН,
Россия, 143432 Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1;
тел.: (495) 785-70-46; e-mail: diricp@icp.ac.ru*

³*Институт проблем машиностроения (ИПМаш) им. А.Н. Подгорного НАН Украины,
Украина, 61046 Харьков, ул. Д. Пожарского 2/10;
тел. (0572) 94-55-14; e-mail: matcevit@ipmach.kharkov.ua*

Исследована противозадирная эффективность смесевых моторных топлив. Установлено, что она изменяется линейно с повышением концентрации оксигенатных добавок вследствие взаимной молекулярной растворимости оксигенатных компонентов топлива, а производные фуллерена, введенные в микроколичествах в состав моторных топлив, существенно (в 3–5 раз) повышают противозадирные свойства углеводородных и этанольных топлив. В результате стендовых испытаний установлено, что при работе двигателя на топливе E-85 существенно снижается токсичность отработанных газов по сравнению с их токсичностью при работе на бензине. Выявлено, что эффективный коэффициент полезного действия двигателя при всех режимах работы на биоэтанольном моторном топливе E-85 выше, чем при работе на бензине.

Service properties of alternative motor oxygenates-based fuels

*V.S. Piljavsky¹, O.A. Gaidaj¹, K.A. Kyrpach¹, E.V. Polunkin¹,
P.A. Troshin², V.P. Marakhovsky³*

¹*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 583-06-15*

²*Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS,
Acad. Semenov avenue, 1, Chernogolovka the Moscow Region, 142432 Russia*

³*A.N. Podgorny Institute for Mechanical Engineering Problems, NAS of Ukraine,
2/10 Dm. Pozharsky Str., Kharkiv, 61046, Ukraine,
Tel.: (0572) 94-46-35; e-mail: matcevit@ipmach.kharkov.ua*

It has been investigated the extreme-performance mixed motor fuels. It has been found that the anti-wear performance of mixed motor fuels varies linearly with increasing concentration of oxygenate additives, which is the result of mutual solubility of the molecular components of fuel oxygenate; the fullerene derivatives when administered in trace amounts in the motor fuels can significantly increase, 3–5 times, antiwelding properties of hydrocarbon and ethanol fuels. Based on the bench tests it has been found that the engine fuel E-85 reduces essentially the emissions toxicity as compared to the gasoline. It has been found that the effective coefficient of performance (COP) for all modes is higher for bioethanol motor fuel E-85 than for petrol.