

УДК 621.436; 665.11

В. А. Марков, С. А. Нагорнов,
С. Н. Девянин

СОСТАВ И ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ БИОТОПЛИВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Рассмотрен молекулярный и жирнокислотный состав биодизельных топлив, получаемых из растительных масел. Подтверждена взаимосвязь состава биотоплив и теплоты их сгорания.

E-mail: markov@power.bmstu.ru

Ключевые слова: дизельный двигатель, дизельное топливо, метиловый эфир рапсового масла, смесевое биотопливо.

Продолжающийся рост мировых цен на нефть и растущий дефицит нефтепродуктов приводят к необходимости использования альтернативных моторных топлив. Для дизельных двигателей тракторов и других сельскохозяйственных машин, грузовых и легковых автомобилей наиболее перспективными считаются биодизельные топлива, производимые из растительных масел — рапсового, подсолнечного, соевого и др. В 2010 г. в европейских странах было произведено около 18 млн тонн топлива Biodiesel [1], представляющего собой сложные метиловые эфиры растительных масел. Преимущественное распространение получил метиловый эфир рапсового масла. Проблемам использования этих биотоплив в дизелях посвящено достаточно большое число работ [2–6].

Более широкое использование биотоплив на основе растительных масел сдерживается отличиями их физико-химических свойств от свойств нефтяного дизельного топлива. Растительные масла состоят главным образом (на 95–97 %) из триацилглицеридов — сложных эфиров глицерина и различных жирных кислот, а также моно- и диацилглицеридов [7]. Ацилглицериды, в свою очередь, содержат в своем составе молекулы различных жирных (карбоновых) кислот, связанных с молекулой глицерина $C_3H_5(OH)_3$. В молекулах жирных кислот углеводородный радикал (типа CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и т.д.) соединен с одной карбоксильной группой $COOH$. При этом жирнокислотный состав растительных масел включает как насыщенные кислоты (миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, арахиновая кислоты), так и ненасыщенные жирные кислоты (линолевая, олеиновая, линоленовая кислоты). В табл. 1 приведен состав и некоторые свойства жирных кислот [1].

В качестве моторных топлив используются растительные масла, их эфиры, а также их смеси с нефтяными и альтернативными топливами. Основой производства сложных эфиров растительных масел

Состав и некоторые свойства жирных кислот

Название кислоты	Формула состава	Молярная масса, кг/кмоль	Низшая теплота сгорания H_U , МДж/кг	Массовое содержание атомов, %		
				С	Н	О
Миристиновая (тетрадекановая)	$C_{14}H_{28}O_2$ (или $C_{14}:0$)	228,375	36,3	0,736	0,124	0,140
Пальмитиновая (гексадекановая)	$C_{16}H_{32}O_2$ (или $C_{16}:0$)	256,429	37,1	0,749	0,126	0,125
Пальмитолеиновая (гексадеценная)	$C_{16}H_{30}O_2$ (или $C_{16}:1$)	254,413	36,6	0,755	0,119	0,126
Маргариновая (гептадекановая)	$C_{17}H_{34}O_2$ (или $C_{17}:0$)	270,456	37,5	0,755	0,127	0,118
Стеариновая (октадекановая)	$C_{18}H_{36}O_2$ (или $C_{18}:0$)	284,483	37,8	0,760	0,128	0,112
Олеиновая (октадеценная)	$C_{18}H_{34}O_2$ (или $C_{18}:1$)	282,467	37,3	0,766	0,121	0,113
Линолевая (октадекадиеновая)	$C_{18}H_{32}O_2$ (или $C_{18}:2$)	280,451	36,8	0,771	0,115	0,114
Линоленовая (октадекатриеновая)	$C_{18}H_{30}O_2$ (или $C_{18}:3$)	278,435	36,4	0,776	0,109	0,115
Арахидиновая (эйкозановая)	$C_{20}H_{40}O_2$ (или $C_{20}:0$)	312,536	38,3	0,769	0,129	0,102
Гадолеиновая (эйкозенная)	$C_{20}H_{38}O_2$ (или $C_{20}:1$)	310,521	37,9	0,774	0,123	0,103
Бегеновая (докозановая)	$C_{22}H_{44}O_2$ (или $C_{22}:0$)	340,590	38,6	0,776	0,130	0,094
Эруковая (докозенная)	$C_{22}H_{42}O_2$ (или $C_{22}:1$)	338,574	38,4	0,780	0,125	0,095
Лигноцерииновая (тетракозановая)	$C_{24}H_{48}O_2$ (или $C_{24}:0$)	368,644	39,1	0,782	0,131	0,087
Нервоновая (тетракозенная)	$C_{24}H_{46}O_2$ (или $C_{24}:1$)	366,628	38,9	0,786	0,127	0,087

П р и м е ч а н и е. В условной формуле состава (например, $C_{18}:3$) первая цифра соответствует числу атомов углерода в молекуле, вторая — числу двойных связей.

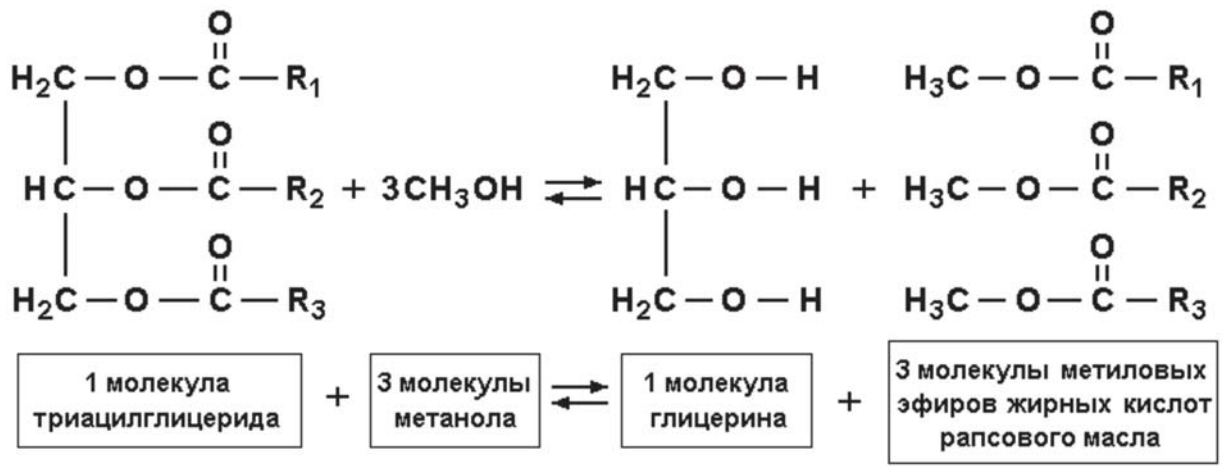


Рис. 1. Реакция этерификации рапсового масла метанолом

являются реакции этерификации, представляющие собой реакции взаимодействия жирных кислот растительных масел со спиртами. Реакция этерификации рапсового масла метиловым спиртом (метанолом) CH_3OH в присутствии катализатора (едкого калия KOH) происходит по механизму, представленному на рис. 1 [1]. Она протекает в три стадии — с распадом триацилглицеридов и образованием диацилглицеридов, затем моноацилглицеридов и, наконец, с расщеплением последних с образованием метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла и глицерина.

Жирные кислоты — основные компоненты растительных масел — представляют собой высокомолекулярные кислородсодержащие соединения с углеводородным основанием. По своей химической структуре они схожи с углеводородами, входящими в состав нефтяного дизельного топлива. В свою очередь, структурные формулы метиловых эфиров жирных кислот и самих жирных кислот также достаточно близки. В качестве примера в табл. 2 приведены структурные формулы эруковой кислоты, ее метилового эфира и углеводорода, относящегося к классу алкадиенов [1]. Структура жирной кислоты отличается от структуры углеводорода замещением углеводородного радикала CH_3 карбоксильной группой COOH . Структурные формулы углеводорода и эфира различаются тем, что радикал CH_3 замещен группой COOCH_3 . Указанные особенности химической структуры жирных кислот и их эфиров обуславливают различия физико-химических свойств биотоплив и нефтяных дизельных топлив (в частности, по их теплотворной способности).

Особенности состава растительных масел и их производных определяют в процессе обработки их спектров инфракрасного поглощения или электронных спектров при проведении хроматографического анализа. Такие спектры получены в ряде работ [8–13]. Результаты хроматографического анализа различных растительных масел и их производных приведены в работах [14–18]. Однако следует отметить, что

Химическая формула и структура молекул эруковой кислоты, ее метилового эфира и углеводорода, относящегося к классу алкадиенов

Вещество	Формула состава	Структурная формула
Кислота	$C_{22}H_{42}O_2$	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-C_{OH}^=O$
Эфир	$C_{23}H_{44}O_2$	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-C_{OCH_3}^=O$
Углеводород	$C_{23}H_{44}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_8-CH_3$

состав этих биотоплив зависит от сорта сельскохозяйственной культуры, места и условий ее произрастания, способа получения биотоплива. При этом содержание в однотипных растительных маслах различных жирных кислот может изменяться в достаточно широких пределах. Так, по данным работы [1], в рапсовых маслах содержание олеиновой кислоты обычно составляет от 8,0 до 60,0 %, линолевой кислоты от 11,0 до 23,0 %, эруковой кислоты от 2,0 до 60,0 %. Об этом свидетельствуют и приведенные в табл. 3 данные о жирнокислотном составе рапсового масла, полученные в работах ряда зарубежных исследователей [19–23].

Цель настоящего исследования — определение спектров инфракрасного поглощения, электронных спектров и состава отечественных биотоплив, а также расчет теплоты сгорания этих биотоплив на основании результатов хроматографического анализа. При этом исследовано рапсовое масло, произведенное из маслосемян, выращенных в Тамбовской области, и метиловый эфир рапсового масла, полученный путем этерификации рапсового масла метанолом во Всероссийском научно-исследовательском институте использования техники и нефтепродуктов Россельхозакадемии (ГНУ “ВИИТиН”, г. Тамбов).

Для анализа физико-химических свойств биодизельного топлива — метилового эфира рапсового масла (МЭРМ) — проведены его исследования с применением однолучевого инфракрасного (ИК) спектрометра Infracum FT-801, ТУ 4434-151-20506233-98. Синхронизация проводилась с помощью гелий-неонового лазера. Точность определения спектров по волновому числу составляла $0,005\text{ см}^{-1}$, число сканов — 16, разрешение — 4 см^{-1} .

На рис. 2 приведен спектр рапсового масла как наиболее распространенного исходного сырья для производства биодизельного топлива. Спектры рапсового масла и его метиловых эфиров практически не различаются вследствие идентичности присутствующих в них функциональных групп. В спектре четко видна характерная полоса валентных колебаний карбонильной группы CO при 1745 см^{-1} . Валентным колебаниям сложноэфирной связи $C-O$ соответствует полоса 1167 см^{-1} (для МЭРМ — 1173 см^{-1}). Полосы колебаний при 2927,

Жирнокислотный состав рапсовых масел (их метиловых эфиров) по данным работ [19–23]

Метиловый эфир кислоты	Формула состава	Содержание в топливе, (по данным работ разных авторов)					
		[19]	[20]	[21]	[22]	[23]	
Миристиновой (тетрадекановой)	$C_{14}H_{28}O_2$ (или $C_{14}O$)	0,00	0,00	0,00	<1,00	0,00	
Пальмитиновой (гексадекановой)	$C_{16}H_{32}O_2$ (или $C_{16}O$)	3,49	4,40	4,80	4,00	3,90	
Пальмитолеиновой (гексадеценевой)	$C_{16}H_{30}O_2$ (или $C_{16}O$)	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	
Маргариновой (гептадекановой)	$C_{17}H_{34}O_2$ (или $C_{17}O$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Стеариновой (октадекановой)	$C_{18}H_{36}O_2$ (или $C_{18}O$)	0,85	1,80	2,00	1,00	1,50	
Олеиновой (октадеценевой)	$C_{18}H_{34}O_2$ (или $C_{18}O$)	64,40	59,80	59,80	62,00	25,30	
Линолевой (октадекадиеновой)	$C_{18}H_{32}O_2$ (или $C_{18}O$)	22,30	20,60	21,30	20,00	19,10	
Линоленовой (октадекатриеновой)	$C_{18}H_{30}O_2$ (или $C_{18}O$)	8,23	11,10	9,60	9,00	9,20	
Арахиновой (эйкозановой)	$C_{20}H_{40}O_2$ (или $C_{20}O$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Гадолеиновой (эйкозеневой)	$C_{20}H_{38}O_2$ (или $C_{20}O$)	0,00	0,00	1,40	1,00	6,40	
Бегеновой (докозановой)	$C_{22}H_{42}O_2$ (или $C_{22}O$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	
Эруковой (докозеневой)	$C_{22}H_{40}O_2$ (или $C_{22}O$)	0,00	0,00	0,70	2,00	32,50	
Лигноцериновой (тетракозановой)	$C_{24}H_{48}O_2$ (или $C_{24}O$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Нервоновой (тетракозеневой)	$C_{24}H_{46}O_2$ (или $C_{24}O$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

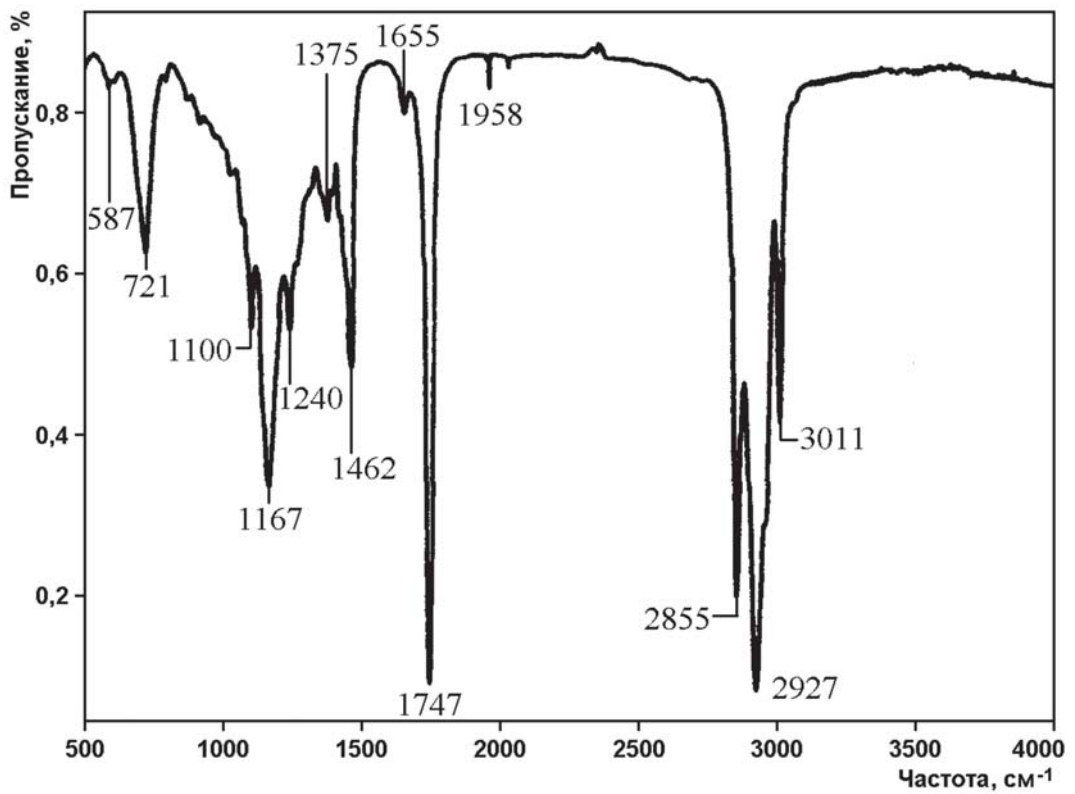


Рис. 2. ИК-спектр рапсового масла

2855 и 1462 см^{-1} следует отнести к асимметричным, симметричным и ножничным валентным колебаниям метиленовых групп. В состав триацилглицеринов входят остатки высших непредельных карбоновых кислот в цис-конфигурации (валентные колебания связи C–H при 3011 см^{-1} и неплоские деформационные колебания той же связи при 721 см^{-1}).

Те же полосы фиксируются и в спектре метиловых эфиров рапсового масла. Следовательно, в процессе синтеза биодизельного топлива цис-транс-изомеризация двойных связей в молекулах эфиров не происходит. При переходе от спектров биодизельного топлива к спектрам продуктов его перегонки наблюдаются некоторые изменения в их структуре. Для примера на рис. 3 приведен спектр фракции перегонки, выкипающей в интервале 280–360 °С.

В спектре фракции, выкипающей в интервале 280–360 °С, идентифицированы полосы при 1713 см^{-1} (масло) и 1719 см^{-1} (биодизельное топливо), соответствующие колебаниям карбонильной группы CO димеров карбоновых кислот, и широкая полоса в области 3500 см^{-1} , соответствующая колебаниям связанных гидроксильных групп карбоновых кислот. Полосы при 966 и 1284 см^{-1} (масло) и 970 см^{-1} (биодизельное топливо) соответствуют неплоским деформационным колебаниям связи H–C=C–H в транс-конфигурации. Таким образом, видно, что в процессе перегонки происходит образование карбоновых кислот и цис-транс-изомеризация углеводородного скелета молекул.

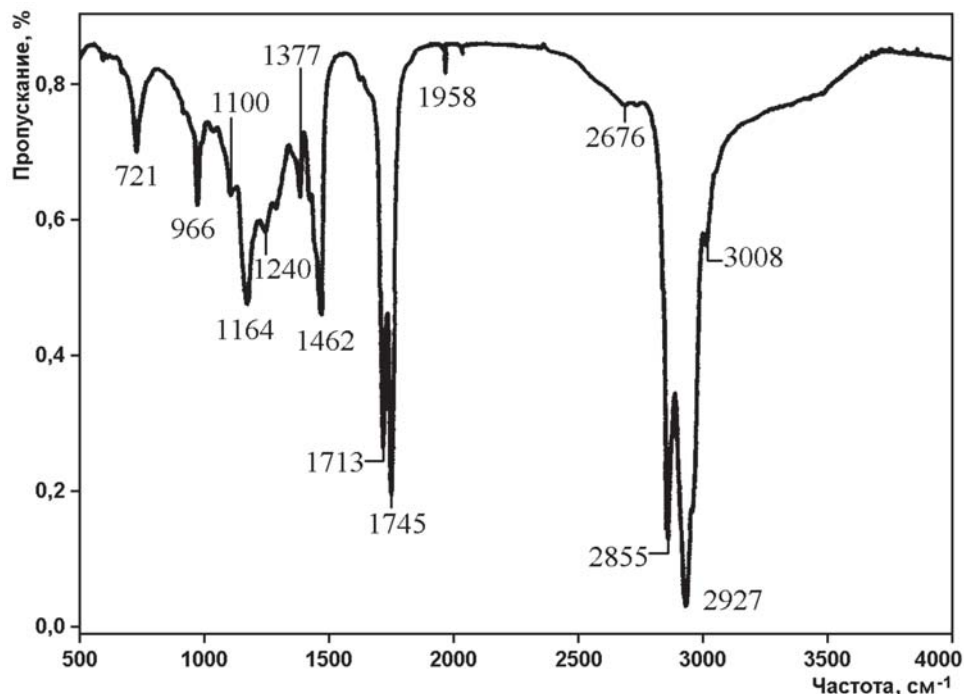


Рис. 3. ИК-спектр фракции перегонки рапсового масла

В спектрах фракций, выкипающих при более высоких температурах, дополнительно возникают полосы поглощения при 1610 и 1642 см^{-1} (соединения с сопряженными кратными связями), а также слабая полоса при 2676 см^{-1} (колебания карбонильной группы алифатических альдегидов, являющихся промежуточными продуктами окисления). Полосы в области 911 и 941 см^{-1} характеризуют неплоские деформационные колебания алкенов с концевой двойной связью. Вероятно, в процессе перегонки происходит термодеструкция углеводородных радикалов карбоновых кислот, при этом в месте разрыва связи углерод–углерод возникает концевая двойная связь. Возникновение продуктов термодеструкции с меньшей молекулярной массой подтверждается и резким снижением температуры вспышки продуктов перегонки ($35\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$).

При сравнении электронных спектров биотоплив и продуктов их термической обработки (рис. 4) четко видно возникновение после обработки нового длинноволнового максимума (длина волны $\lambda_{\text{макс}} = 670\text{ нм}$). Это позволяет сделать вывод о присутствии в продукте обработки соединений с сопряженными кратными связями (в том числе высокомолекулярных смолообразных соединений) или веществ, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные группы в сопряженном положении к кратным связям (непредельные карбоновые кислоты и т.п.)

В заключение анализа спектров инфракрасного поглощения и электронных спектров исследуемого отечественного биотоплива МЭРМ, полученного из рапсового масла, следует отметить, что эти спектры

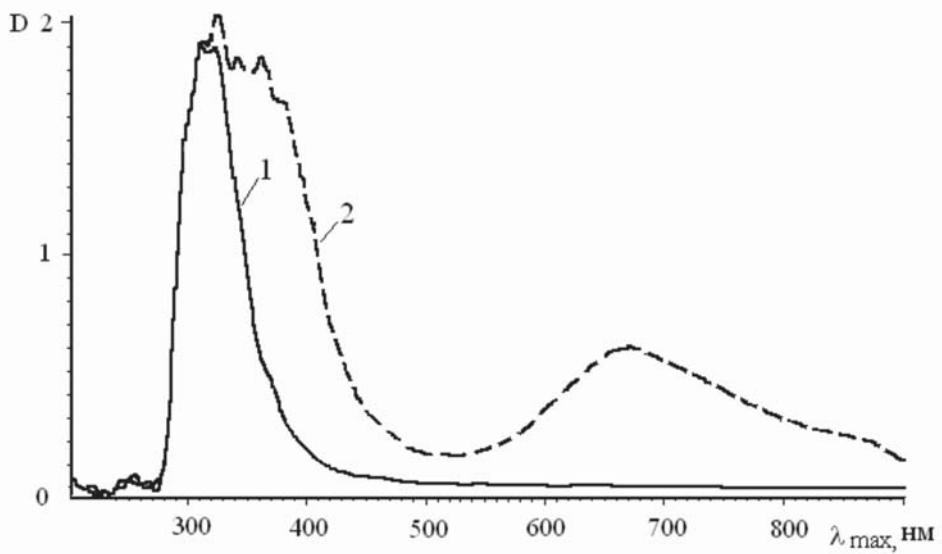


Рис. 4. Электронные спектры биодизельного топлива (1) и продукта его перегонки (2)

близки аналогичным спектрам низкоэруковых зарубежных биотоплив, исследованных в работах [9] и [11].

Хроматографический анализ фракций биодизельного топлива подтверждает образование при перегонке гексановой (капроновой), октановой (каприловой), нонановой (пеларгоновой), декановой (каприновой) кислот и монометилвых эфиров декандиовой (себациновой), нонандиовой (азелаиновой) и октандиовой (пробковой) кислот, окта- и нонадиенов, что соответствует известной схеме радикального окисления по метиленовым группам, находящимся в α -положении к двойной связи [7]. Поскольку термическое разложение компонентов биодизельного топлива в процессе перегонки доказано, можно предположить, что оно происходит и при работе дизельного двигателя на этом топливе.

Снизить скорость окислительных и деструктивных процессов в биодизельном топливе можно путем снижения концентрации в нем реакционноспособных непредельных соединений, например, при добавлении синтетических низкомолекулярных эфиров предельных алифатических кислот и спиртов. Биодизельное топливо в этом случае соответствует товарному летнему дизельному топливу практически по всем параметрам, в том числе по фракционному составу.

С использованием метода газовой хроматографии был установлен состав биотоплива, синтезированного из рапсового масла (табл. 4). Анализ проводили в соответствии европейским стандартом EN 14103. Для определения количественного соотношения компонентов применен метод внутренней нормализации с использованием газового хроматографа “Кристаллюкс-2000м”, позволяющего проводить анализ жидких и газовых проб с температурой кипения до 400 °С. Для

обработки результатов хроматографического анализа использовано программное обеспечение “Хроматэк-Аналитик”.

Таблица 4

Жирнокислотный состав биотоплива, синтезированного из рапсового масла

Метилловый эфир кислоты	Формула состава	Содержание в топливе, %
Миристиновой (тетрадекановой)	$C_{14}H_{28}O_2$ (или C 14:0)	0,06
Пальмитиновой (гексадекановой)	$C_{16}H_{32}O_2$ (или C 16:0)	4,77
Пальмитолеиновой (гексадеценевой)	$C_{16}H_{30}O_2$ (или C 16:1)	0,29
Маргариновой (гептадекановой)	$C_{17}H_{34}O_2$ (или C 17:0)	0,10
Стеариновой (октадекановой)	$C_{18}H_{36}O_2$ (или C 18:0)	1,90
Олеиновой (октадеценевой)	$C_{18}H_{34}O_2$ (или C 18:1)	59,53
Линолевой (октадекадиеновой)	$C_{18}H_{32}O_2$ (или C 18:2)	21,36
Линоленовой (октадекатриеновой)	$C_{18}H_{30}O_2$ (или C 18:3)	9,27
Арахиновой (эйкозановой)	$C_{20}H_{40}O_2$ (или C 20:0)	0,97
Гадолеиновой (эйкозеновой)	$C_{20}H_{38}O_2$ (или C 20:1)	1,35
Эруковой (докозеновой)	$C_{22}H_{42}O_2$ (или C 22:1)	0,15
Лигноцериновой (тетракозановой)	$C_{24}H_{48}O_2$ (или C 24:0)	0,13
Нервоновой (тетракозеновой)	$C_{24}H_{46}O_2$ (или C 24:1)	0,12

В исследуемом биодизельном топливе содержатся в основном метиловые эфиры олеиновой и линолевой кислот (соответственно 59,53 и 21,36 %), а содержание метиловых эфиров эруковой кислоты сравнительно невелико (0,15 %). В этом смысле исследуемое топливо близко по составу к низкоэруковым биотопливам, исследованным в работах [20] и [21]. Для производства биодизельного топлива более предпочтительно высокоэруковое рапсовое масло (см. [23] и табл. 3), которое отличается повышенной теплотой сгорания (теплота сгорания эруковой кислоты $H_U = 38,4$ МДж/кг, см. табл. 1), приближающейся к теплоте сгорания нефтяного дизельного топлива $H_U \approx 42,5$ МДж/кг [1].

В биотопливе (см. табл. 4) содержание метиловых эфиров непредельных жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.) превышает 90 %, что сопоставимо с содержанием этих кислот в биотопливах, исследованных в работах [19–23]. Наличие этих кислот в биотопливах приводит к их нестабильности при хранении.

При анализе фракций перегонки биотоплива наблюдалось уменьшение концентраций метиловых эфиров высших кислот, в первую очередь непредельных, и появление на хроматограмме новых пиков с меньшим временем удерживания. Исходя из полученных хроматографических и спектральных результатов, можно предположить пути

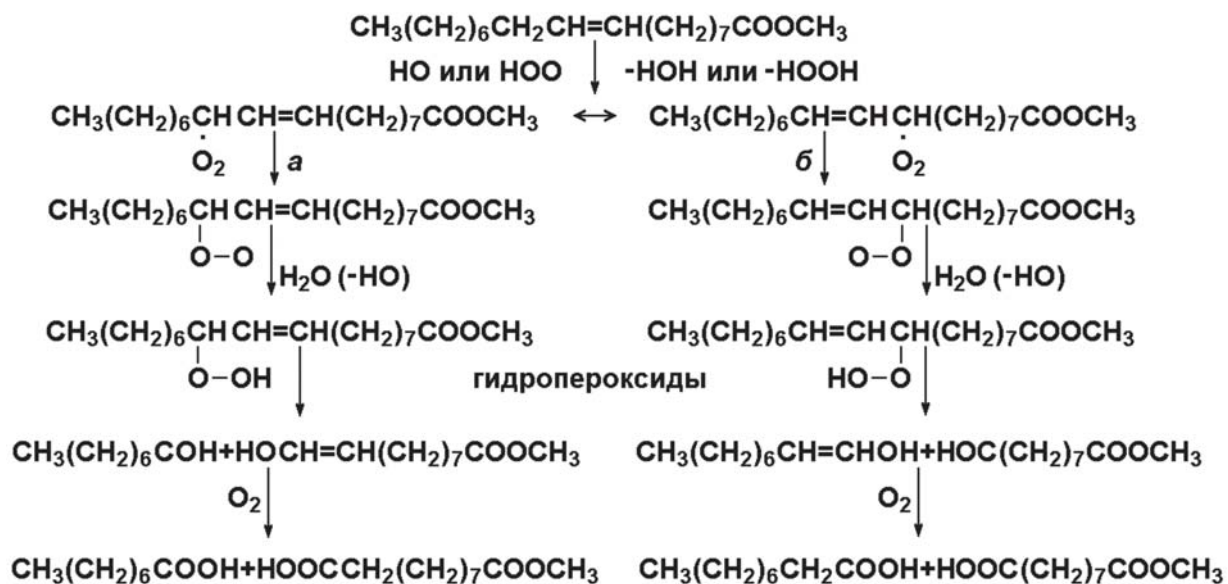


Рис. 5. Схема пероксидного расщепления метилового эфира олеиновой кислоты по 11-му атому углерода

термических превращений молекул компонентов биодизельного топлива (рис. 5).

Компоненты биотоплива относятся к тому же классу органических соединений (сложные эфиры), что и липиды растительных масел, из которых они были получены. Известно, что липиды окисляются по радикальному механизму [7]. Тот же механизм окисления можно предположить и для эфиров биотоплива. Радикальная частица атакует метиленовую группу эфира, находящуюся в α -положении к двойной связи, при этом образуется новый радикал аллильного типа, стабилизированный за счет участия π -электронов двойной связи (см. рис. 5). Образовавшийся радикал имеет мезомерное строение и может далее подвергаться превращениям по двум направлениям (см. схему на рис. 5, пути *a* и *б*), приводящим к промежуточным гидропероксидам. Гидропероксиды весьма нестабильны и при комнатной температуре распадаются с образованием альдегидов, которые далее окисляются в кислоты — конечные продукты реакции. В результате получают моно- и дикарбоновые кислоты с более короткими углеродными цепями.

В метиловых эфирах высших карбоновых кислот присутствует несколько метиленовых групп в α -положении к двойной связи (например, в олеиновой кислоте это 8-й и 11-й атомы углерода). Из приведенной схемы видно, что при окислении метилового эфира олеиновой кислоты по 11-му атому углерода могут образоваться октановая и нонановая кислоты, а также монометиловые эфиры декандиовой и нонандиовой кислот. В случае атаки радикальных частиц по 8-му атому углерода образуются нонановая и декановая кислоты, а также монометиловые эфиры нонандиовой и октандиовой кислот.

В случае линолевой кислоты число атакуемых атомов увеличивается (это 8-, 11- и 14-й атомы). В результате окисления могут образовываться кислоты с еще меньшей молекулярной массой. Наиболее вероятна атака радикальной частицы по 11-му атому углерода, так как он находится в α -положении к двум двойным связям. В результате окисления в присутствии кислорода могут образоваться 2-октенная, нонановая и гексановая кислоты, а также монометилловые эфиры декандиовой, нонандиовой, 3-додецендиовой кислот. Но образующиеся непредельные кислоты и эфиры, в свою очередь, также могут подвергаться атаке радикальных частиц. При этом окисление 2-октенной кислоты даст пентановую, гексановую, малоновую (пропандиовую) и щавелевую (бутандиовую) кислоты, а окисление метилового эфира 3-додецендиовой кислоты даст щавелевую, малоновую и бутандиовую кислоты и монометилловые эфиры декандиовой, нонандиовой и октандиовой кислот.

При атаке линолевой кислоты по 8-му атому углерода могут получиться 3-ноненая кислота и монометилловый эфир нонандиовой кислоты. При дальнейшем окислении 3-ноненной кислоты по 5-му атому углерода могут образоваться пентановая, гексановая, малоновая и щавелевая кислоты. Однако для 3-ноненной кислоты не исключено еще одно направление атаки – 2-й атом углерода, находящийся в α -положении как к двойной связи, так и к карбоксильной группе. При этом образуется кроме малоновой, щавелевой и гексановой кислот еще и гептановая кислота.

При атаке линолевой кислоты по 14-му атому углерода образуются гептановая и гексановая кислоты и монометилловые эфиры 4-тридецендиовой и 3-додецендиовой кислот. При дальнейшем окислении 4-тридецендиовой кислоты по 3-му атому углерода могут получиться бутандиовая и малоновая кислоты и монометилловые эфиры нонандиовой и декандиовой кислот. При окислении 4-тридецендиовой кислоты по 6-му атому углерода образуются бутандиовая и пентандиовая кислоты и монометилловые эфиры нонандиовой и октандиовой кислот.

Предполагаемая схема окисления показывает, что при окислении олеиновой и линолевой кислот теоретически могут образовываться предельные и непредельные моно- и дикарбоновые кислоты и их метилловые эфиры, содержащие от 2 до 13 атомов углерода. При декарбонировании кислот возникают алкены и диены с меньшим числом атомов в молекуле.

Хроматографический анализ и фракционный состав биодизельного топлива подтверждают образование при перегонке гексановой (капроновой), октановой (каприловой), нонановой (пеларгоновой), декано-

вой (каприновой) кислот и монометилловых эфиров декандиовой (себадиновой), нонандиовой (азеладиновой) и октандиовой (пробковой) кислот, окта- и нонадиенов.

Важнейшей характеристикой моторных топлив является их теплотворная способность. Она определяет количество выделившейся при сгорании топлива энергии, показатели топливной экономичности и токсичности отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. Для оценки теплотворной способности топлива используются две характеристики — низшая и высшая теплота сгорания. При сжигании топлива в калориметре определяется вся теплота, включая и ту, которая выделяется при конденсации водяных паров. Это общее количество теплоты есть высшая теплота сгорания. В том случае когда продукты сгорания не охлаждаются до первоначальной температуры, определяется низшая теплота сгорания, не учитывающая теплоту, идущую на испарение воды.

Теплота сгорания моторных топлив определяется соотношением атомов водорода и углерода в молекуле (H/C), а также наличием в ней атомов кислорода. Наибольшая теплота сгорания свойственна водороду H, меньшую теплоту сгорания имеет углерод C. Поскольку кислород не является горючим веществом, а сам является окислителем, содержание кислорода в молекулах моторного топлива снижает его теплотворную способность. Для определения высшей и низшей теплоты сгорания, кДж/кг, моторных топлив применяется эмпирическая формула Д.И. Менделеева

$$\begin{aligned} Q_{\text{высш}} &= [81C + 300H - 26(O - S)] \cdot 4,1868; \\ Q_{\text{низш}} &= H_U = [81C + 246H - 26(O - S) - 6W] \cdot 4,1868, \end{aligned} \quad (1)$$

где C, H, O, S, W — содержание углерода, водорода, кислорода, серы, воды, % (масс.).

Количество воздуха, необходимое для сгорания 1 кг топлива (L_0 , кмоль воздуха/кг топлива, и l_0 , кг воздуха/кг топлива) определяется из выражений

$$\begin{aligned} L_0 &= \frac{1}{0,21} \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} - \frac{O}{32} \right); \\ l_0 &= L_0 \mu_{\text{в}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mu_{\text{в}} = 28,93$ — молекулярная масса воздуха.

Следует отметить, что полное замещение нефтяных дизельных топлив растительными маслами или их производными в ближайшей перспективе маловероятно. Но даже небольшая добавка (5–10%) растительных масел или их эфиров (содержащих около 10% кислорода) в

нефтяное топливо позволяет заметно улучшить экологические свойства такого смесевых биотоплива. Таким образом, биотоплива, получаемые из растительных масел, можно рассматривать как кислородсодержащие присадки (оксигенаты), значительно улучшающие качество смесевых биотоплив. В связи с этим обстоятельством, на современном этапе развития двигателестроения представляется целесообразным лишь частичное замещение нефтяных топлив биотопливами на основе растительных масел [1]. Поэтому с учетом представленных выше экспериментальных данных исследованы физико-химические свойства смесей нефтяного дизельного топлива по ГОСТ 305–82 и МЭРМ. Результаты этих исследований представлены на рис. 6. Низшая теплота сгорания смесевых биотоплив определена по формуле (1) с использованием данных табл. 1 и 4. Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение содержания МЭРМ в смеси с дизельным топливом $C_{\text{МЭРМ}}$ с 0 до 60% приводит к снижению низшей теплоты сгорания H_U с 42,5 до 39,6 МДж/кг. При этом вычисленное по формуле (2) необходимое количество воздуха для сгорания 1 кг топлива l_0 снизилось от 14,3 до 13,3 кг/кг. Плотность и вязкость рассматриваемых смесевых биотоплив определены экспериментально. В диапазоне изменения $C_{\text{МЭРМ}}$ с 0 до 60% наблюдался рост плотности топлива ρ от 830 до 858 кг/м³ и его вязкости ν с 3,8 до 6,0 мм²/с. Такие диапазоны изменения физико-химических свойств исследуемых топлив позволяют использовать их в качестве моторных топлив для автотракторных дизельных двигателей.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Спектры инфракрасного поглощения и электронные спектры исследуемого отечественного биотоплива МЭРМ, полученного из рапсового масла, близки аналогичным спектрам низкоэруковых зарубежных биотоплив.

2. Хроматографический анализ фракций исследуемого биодизельного топлива подтверждает образование при перегонке гексановой, октановой, нонановой, декановой кислот и монометилвых эфиров декандиовой, нонандиовой и октандиовой кислот. Поскольку отмечено термическое разложение компонентов биодизельного топлива в процессе перегонки, можно предположить, что оно происходит и при работе дизельного двигателя на этом топливе.

3. В исследуемом отечественном биотопливе содержатся в основном метилвые эфиры олеиновой и линолевой кислот (соответственно 59,53 и 21,36%), а содержание метилвых эфиров эруковой кислоты сравнительно невелико (0,15%). Это топливо близко по составу к низкоэруковым зарубежным биотопливам.

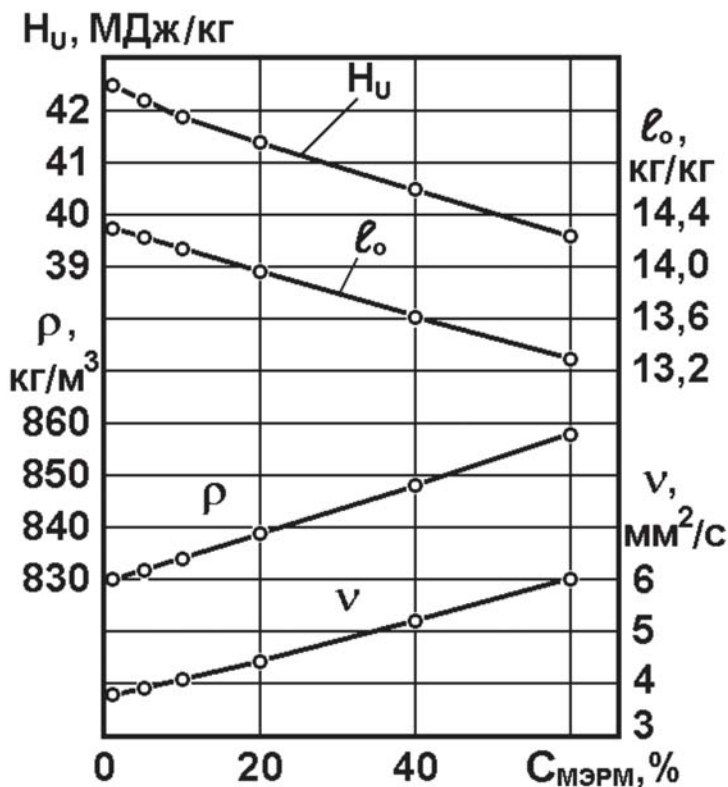


Рис. 6. Зависимость низшей теплоты сгорания H_U , необходимого количества воздуха для сгорания 1 кг топлива l_0 , плотности ρ и вязкости ν топлива от $C_{MЭРМ}$ — содержания МЭРМ в смеси с дизельным топливом

4. В исследуемом биотопливе содержание метиловых эфиров непредельных жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.) превышает 90 %, что сопоставимо с содержанием этих кислот в зарубежных биотопливах. Наличие этих кислот в биотопливах приводит к их нестабильности при хранении.

5. Рассчитаны значения низшей теплоты сгорания смесей нефтяного дизельного топлива по ГОСТ 305–82 и метилового эфира рапсового масла. Показано, что увеличение содержания МЭРМ в смеси с дизельным топливом $C_{MЭРМ}$ с 0 до 60 % приводит к снижению низшей теплоты сгорания H_U с 42,5 до 39,6 МДж/кг. Полученные диапазоны изменения физико-химических свойств исследуемых смесевых биотоплив позволяют сделать вывод о возможности их использования в качестве моторных топлив для автотракторных дизельных двигателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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”, 2011. – 536 с.
2. Babu A. K., Devaradjane G. Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines: an overview // SAE Technical Paper Series. – 2003. – No. 2003-01-0767. – 18 p.
3. Mayer A., Czerwinski J., Wyser M. et al. Impact of RME/diesel blends on particle formation, particle filtration and PAH emissions // SAE Technical Paper Series. – 2005. No. 2005-01-1728. – P. 1–12.

4. Agarwal A. K., Bijwe J., Das L. M. Effect of biodiesel utilization of wear of vital parts in compression ignition engine // Transactions of the American Society of Mechanical Engineers (ASME). Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2003. – Vol. 125. No. 2. – P. 604–611.
5. Knothe G. Analyzing biodiesel: standards and other methods // Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS). – 2006. – Vol. 83. No. 10. – P. 823–833.
6. Conneemann J. Biodiesel in Europe 1994 // Fett Wissenschaft Technologie. – 1994. Jg. 96. Sonderausgabe No. 2. – S. 536–548.
7. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И. Биоорганическая химия. – М.: Дрофа, 2006. – 542 с.
8. Bewig K. M., Clarke A. D., Roberts C., Unklesbay N. Discriminant analysis of vegetable oils by near-infrared reflectance spectroscopy // JAOCS. – 1994. – Vol. 71. No. 2. – P. 195–200.
9. Knothe G. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe // JAOCS. – 1999. – Vol. 76. No. 7. – P. 795–800.
10. Dube M. A., Zheng S., McLean D. D., Kates M. A comparison of attenuated total reflectance-FTIR spectroscopy and GPC for monitoring biodiesel production // JAOCS. – 2004. – Vol. 81. No. 6. – P. 599–603.
11. Siatis N. G., Kimbaris A. C., Pappas C. S., Tarantilis P. A., Polissiou M. G. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy // JAOCS. – 2006. – Vol. 83. No. 1. – P. 53–57.
12. Ghesti G. F., De Macedo J. L., Braga V. S., De Souza A. T. C. P., Parente V. C. I., Figueredo E. S. et al. Application of Raman spectroscopy to monitor and quantify ethyl esters in soybean oil transesterification // JAOCS. – 2006. – Vol. 83. No. 7. – P. 597–601.
13. Li Y., Garcia-Gonzalez D. L., Yu X., van de Voort F. R. Determination of free fatty acids in edible oils with the use of a variable filter array IR spectrometer // JAOCS. – 2008. – Vol. 85. No. 7. – P. 599–604.
14. Moh M. H., Tang T. S., Tan G. H. Quantitative determination of diesel oil in Contaminated edible oils using high-performance liquid chromatography // JAOCS. – 2001. – Vol. 78. No. 5. – P. 519–525.
15. Grob K., Neukom H. P., Battaglia R. Triglyceride analysis with glass capillary gas chromatography // JAOCS. – 1980. – Vol. 57. No. 9. – P. 282–286.
16. D'Alonzo R. P., Kozarek W. J., Wade R. L. Glyceride composition of processed fats and oil as determined by glass capillary gas chromatography // JAOCS. – 1982. – Vol. 59. No. 7. – P. 292–295.
17. Freedman B., Kwolek W. F., Pryde E. H. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography // JAOCS. – 1986. – Vol. 63. No. 10. – P. 1370–1375.
18. Tasioula-Margari M., Demetropoulos I. N. Viscosity-structure relationship of dilute triglycerides' solutions. Correlation to retention time in reversed-phase liquid chromatography // JAOCS. – 1992. – Vol. 69. No. 11. – P. 1112–1117.
19. Goering C. E., Schwab A. W., Daugherty M. J., Pryde E. H., Heakin A. J. Fuel properties of eleven vegetable oils // Transactions of the American Society of Agricultural Engineers (ASAE). – 1982. – Vol. 25. No. 6. – P. 1472–1477, 1483.
20. Peterson C. L., Wagner G. L., Auld D. L. Vegetable Oil substitutes for diesel fuel // Transactions of the ASAE. – 1983. – Vol. 26. No. 2. – P. 322–327, 332.
21. Cossement M., Michaux M., Lognay G. et al. C. Effect of erucic acid on the polymorphism of hydrogenated rapeseed oil // Fett Wissenschaft Technologie. – 1990. – Jg. 92. No. 6. – S. 229–231.
22. Warwel S. Transgene Olsaaten – Zuchtungsziele bei Raps aus chemisch-technischer Sicht // Fett Wissenschaft Technologie. – 1993. – Jg. 95. No. 9. – S. 329–333.

23. De Man L., Chen H. S., Yu Y. J. et al. Physical and chemical properties of hydrogenation high erucic rapeseed oil // Fett Wissenschaft Technologie. – 1995. – Jg. 97. Sonderausgabe No. 1. – S. 485–490.

Статья поступила в редакцию 14.09.2011



Владимир Анатольевич Марков родился в 1958 г., окончил в 1981 г. МВТУ им. Н.Э. Баумана. Д-р техн. наук, профессор кафедры “Теплофизика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 250 научных работ в области автоматического управления и регулирования двигателей внутреннего сгорания.

V.A. Markov (b. 1958) graduated from the Bauman Moscow Higher Technical School in 1981. D. Sc. (Eng.), professor of “Thermal Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 250 publications in the field of automatic control and adjustment of internal combustion engines.

Нагорнов С.А. — д-р техн. наук, заместитель директора по науке Всероссийского научно-исследовательского института использования техники и нефтепродуктов Россельхозакадемии (ГНУ “ВИИТиН”, г. Тамбов), профессор Тамбовского государственного технического университета.

S.A. Nagornov — D. Sc. (Eng.), professor of the Tambov State Technical University, deputy director on science of the All-Russia Research Institute for Using Machinery and Oil Products of Russian Academy of Agricultural Sciences (Tambov).



Сергей Николаевич Девянин родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Московский автомобильно-дорожный институт (МАДИ). Д-р техн. наук, зав. кафедрой “Тракторы и автомобили” Московского государственного агроинженерного университета (МГАУ) им. В.П. Горячкина. Автор более 100 научных работ в области топливоподачи дизелей.

S.N. Devyanin (b. 1954) graduated from the Moscow Automobile and Road Institute in 1976. D. Sc. (Eng.), head of “Tractors and Automobiles” department of the Moscow State Rural Engineering University n.a. V.P. Goryachkin. Author of more than 100 publications in the field of fuel supply of diesels.