

Ю. В. Максимук, З. А. Антонова, В. В. Фесько, В. Н. Курсевич

Лаборатория топлив, масел и кормов,
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,
Белорусский государственный университет

Вязкость и теплота сгорания дизельного биотоплива

Исследована кинематическая вязкость при 20–80°C и высшая теплота сгорания метиловых эфиров жирных кислот рапсового, горчичного, сурепного масел и масла редьки масличной, а также этиловых эфиров рапсового масла. Предложена методика расчета вязкости смесей эфиров по их жирнокислотному составу. Получены взаимосогласованные данные об удельной теплоте сгорания растительных масел и их эфиров.

Биотопливо или метиловые эфиры (МЭ) жирных кислот, требования к которым установлены EN 14214:2003, используют в качестве дизельного топлива как в чистом виде (Германия, Австрия), так и в виде 5% об. добавки к нефтяному дизельному топливу (EN 590:2004). Во многих странах мира получил распространение второй вариант в соответствии с принятыми в этих странах модифицированными аналогами европейского стандарта EN 590: например, в России — ГОСТ Р 52368–2005, в Беларуси — СТБ 1658–2006, на Украине — ДСТУ 4840–2007. МЭ можно использовать и в качестве котельного топлива (EN 14213). Для этиловых эфиров (ЭЭ) жирных кислот соответствующий стандарт еще не разработан.

Сырьем для получения МЭ и ЭЭ служат растительные масла, животные и рыбий жиры, талловое масло и другие виды сырья (включая отходы), в которых основным компонентом является жир. Составу жиров соответствует жирнокислотный состав синтезируемых эфиров, от которого непосредственным образом зависят их физико-химические характеристики, такие как вязкость, теплота сгорания, иодное число, плотность и т.д.

Изучению зависимости характеристик эфиров от их со-

става посвящен ряд работ [1–4]. Предлагаются, в частности, различные корреляции для вязкости [5–12], температуры застывания [8, 13], плотности [9, 10], поверхностного натяжения [10, 14], теплоты сгорания [15], температуры кипения [16], цетанового числа [17] и т.д. Наибольшее число работ по исследованию вязкости обусловлено большим практическим значением этого параметра и варьированием его величины в широких пределах для различных образцов. Так, вязкость растительных масел в ~10 раз больше вязкости соответствующих МЭ при 20°C [18], а вязкости смесей МЭ могут различаться между собой в 2 раза [2, 7] вследствие различия вязкости индивидуальных эфиров: например, метиллинолената (С18:3) — 3,14 мм²/с, метилэруката (С22:1) — 7,33 мм²/с [5].

Представляется целесообразным изучить в качестве топлива различные смеси эфиров для обеспечения возможности прогнозирования их характеристик в зависимости от жирнокислотного состава сырья. Это особенно актуально в связи с интенсивным развитием методов генной инженерии, позволяющей «искусственно» изменять жирнокислотный состав масел даже одной и той же масличной культуры и тем самым оптимизировать

свойства получаемых смесей МЭ и ЭЭ [19].

Цель данной работы — исследование характеристик МЭ рапсового (РМ), горчичного (ГМ) и сурепного (СМ) масел, масла редьки масличной (МРМ), а также ЭЭ РМ, синтезированных переэтерификацией соответствующих нерафинированных масел метанолом (или этанолом в случае ЭЭ) в присутствии гидроксида калия с последующей дистилляцией нейтрализованного и промытого эфирного слоя при температуре 145–185°C и давлении не выше 0,3 кПа.

Хроматографический анализ полученных смесей показал, что они на ~90% состоят из непредельных эфиров, которые, с одной стороны, обеспечивают более низкие по сравнению с предельными эфирами температуры застывания (менее –14°C) и, как следствие, жидкое агрегатное состояние, а с другой стороны, — низкую окислительную стабильность и соответственно быструю биоразлагаемость и меньшую нагрузку на окружающую среду.

Анализ результатов испытаний полученных эфиров (табл. 1) свидетельствует о незначительном влиянии жирнокислотного состава МЭ на их плотность (изменяется в пределах 0,2–0,3%) и температуру вспышки (1–5,5%).

Таблица 1

Показатели	Требования по EN 14214	ЭЭ РМ	МЭ			
			РМ	МРМ	ГМ	СМ
Содержание эфиров (по EN 14103:2003*), % мас.	Не менее 96,5	98,0	99,5	98,9	98,5	99,2
C16:0		6,6	6,4	6,1	4,3	3,1
C16:1		0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
C18:0		2,8	2,7	3,6	2,6	2,8
C18:1цис		51,1	50,1	30,4	31,8	14,5
C18:1транс		1,6	1,9	0,9	1,7	1,0
C18:2		23,2	24,0	19,8	12,0	17,3
C18:3	Не более 12	11,7	12,0	18,1	14,6	12,7
C20:0		0,5	0,5	0,9	0,8	0,9
C20:1		1,4	1,6	6,9	9,6	8,9
C22:0		0,1	0,1	0,3	0,3	0,6
C22:1		0,5	0,9	14,0	23,3	39,5
Содержание воды (по ISO 12937:2001 ^{2*}), %	Не более 0,05	0,059	0,025	0,015	0,043	0,015
Иодное число (по EN 1411:2003 ^{3*}), мг I ₂ / 100 г	Не более 120	—	120	123	114	114
Температура вспышки (по ISO 2719:2002 ^{4*}), °С	Не ниже 120	179	176	181	183	186
Плотность при 15 °С (по ISO 3675), кг/м ³	860–900	877	882	882	880	880
Вязкость при 40°С, мм ² /с						
экспериментальная по ISO 3104 (ГОСТ 33)	3,5–5	4,49	4,16	4,49	4,89	5,21
рассчитанная по уравнению (2)		—	4,18	4,45	4,83	5,19
Разность между экспериментальным и расчетным значениями вязкости, %		—	–0,48	+0,89	1,22	+0,38

* Метод газожидкостной хроматографии с использованием стандарта (C17:0) и хроматографа Цвет-800 (ОАО «Цвет»), снабженного колонкой SupelcoWax 10 (60 мх ×0,53 мм×0,5 мкм) и системой Unichrom (ООО «НАС»).

^{2*} Метод Карла Фишера с использованием кулонометрического титратора Mettler Toledo DL 39.

^{3*} Метод Вийса.

^{4*} Метод Мартенс-Пенского в закрытом тигле с использованием прибора «Вспышка-А» (ЗАО БМЦ).

В то же время максимальное различие между значениями вязкости рассматриваемых эфиров достигает 25%.

Для всех исследуемых эфиров изучены зависимости кинематической вязкости ν от температуры t в интервале 20–80°С. Измерения ν проводили с использованием откалиброванных по государственному стандартному образцу капиллярных вискозиметров с различным диаметром капилляра для двух взаимноперекрывающихся температурных интервалов. Заданные темпера-

туры измерений поддерживали с точностью 0,01°С при помощи «Термостата-А2» (ЗАО «БМЦ») с встроенным электронным секундомером с дискретностью 0,01 с. Погрешность экспериментальных значений не превышала

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (1)	ЭЭ РМ	МЭ			
		РМ	МРМ	ГМ	СМ
$a \cdot 10^5$	–1,51	–1,35	–1,67	–1,72	–2,28
$b \cdot 10^3$	3,41	3,05	3,63	3,90	4,86
$c \cdot 10$	–2,949	–2,643	–3,033	–3,361	–3,928
d	11,789	10,733	11,898	13,188	14,569

±0,01 мм²/с². Математическая обработка полученных данных показала, что экспериментальные точки хорошо (с коэффициентом корреляции не ниже 0,9998) описываются уравнениями 3-й степени:

$$\nu = at^3 + bt^2 - ct + d, \quad (1)$$

с помощью которых можно рассчитывать вязкость с погрешностью не более 0,2% во всем исследуемом интервале температур. Значения коэффициентов уравнения (1) приведены в табл. 2.

Наблюдаемые существенные различия ν для исследованных образцов (см. табл.1) свидетельствуют о возможности оценки этого параметра аддитивными методами. Существует ряд методов расчета вязкости различных жидкостей [20] на основе мольной, объемной или массовой доли компонентов, входящих в состав смеси. Их используют, как правило, в качестве оценочных.

Для расчета динамической вязкости η МЭ в работе [7] предложено уравнение

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n y_i \ln \eta_i, \quad (2)$$

где η — предсказанное значение вязкости; мПа·с; n — число эфиров в смеси; y_i — массовая доля i -го эфира; η_i — вязкость i -го эфира, мПа·с.

Это уравнение является видоизмененным уравнением Грунберга—Ниссана [21], предложенным для прогнозирования значений η с учетом межмолекулярного взаимодействия. Этим взаимодействием можно пренебречь, поскольку МЭ яв-

ляются неассоциированными жидкостями, представляющими собой смесь соединений с подобными химическими структурами (линейными углеводородными цепями). Кроме того, МЭ при температурах выше 5°C [22] и 40°C [7] являются ньютоновскими жидкостями.

Поскольку значения плотности смесей МЭ близки между собой, нами использовано уравнение (2) для расчета v исследуемых образцов при 40°C на основании значений v индивидуальных эфиров [5] с учетом их массовой доли в смеси, определенным хроматографическим методом. Значения v для метилэйкозаноата (C20:0) и метилдказаноата (C22:0) оценены с использованием значений v для метилпальмитата (C16:0) и метилстеарата (C18:0) соответственно как $v_{C20:0} = v_{C18:0} + (v_{C18:0} - v_{C16:0})$ и $v_{C22:0} = v_{C18:0} + 2(v_{C18:0} - v_{C16:0})$.

Расчетные значения v для смесей МЭ и их расхождения с экспериментальными данными приведены в табл. 1. Абсолютные (0,1–0,6 мм²/с) и относительные (0,3–1,3%) отклонения рассчитанных значений от экспериментальных меньше полученных в работах [6, 7] и близки к требованиям воспроизводимости при измерении вязкости по ISO 3104. Таким образом, данная методика позволяет прогнозировать вязкость v синтезируемых МЭ на основании жирнокислотного состава растительного масла с удовлетворительной точностью.

В литературе приведено достаточно данных о теплоте сгорания растительных масел и их эфиров [2, 3, 11, 23]. Однако несогласованность отдельных значений между собой затрудняет их систематизацию. Это связано с тем, что значения высшей теплоты сгорания таких веществ находятся в узком интервале: 39–41 МДж/кг. Значения 21–26 МДж/кг из работы [2] следует

считать ошибочными, возможно, из-за отсутствия в расчете поправки на совместное сжигание бензойной кислоты.

Для получения взаимосогласованных данных нами определены теплоты сгорания эфиров и растительных масел, из которых они получены. Измерения проводили в бомбовом изопериболическом калориметре В-08МА с изотермической водяной оболочкой [24]. Эффективную теплоемкость прибора определяли по данным калибровочных опытов с сертифицированным образцом бензойной кислоты марки К-3 (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева) в соответствии с рекомендацией МИ 2096. Погрешность ее определения, рассчитанная как среднее отклонение для доверительного интервала 95%, не превышала 0,1%. Образцы массой 0,4–0,6 г помещали в териленовые ампулы, массу которых варьировали в пределах 0,03–0,06 г и герметично запаивали. Теплота сгорания терилена, определенная в отдельной серии опытов, составила 22879,7 ± 11,1 Дж/г.

Образцы сжигали в платиновом тигле. В качестве запала использовали платиновую проволоку диаметром 0,05 мм. В калориметрическую бомбу добавляли 1 мл дистиллированной воды и заполняли чистым кислородом

до давления 3МПа после предварительной продувки.

Теплоту сгорания рассчитывали на массу навески, пересчитанную на массу в вакууме, с учетом поправок на сгорание терилена, образование азотной кислоты и приведение к стандартным условиям (0,1 МПа). Значения последних двух поправок не превышали 0,05% от конечного значения.

Поскольку растительные масла и их эфиры содержат малые количества серы и азота, различия методик расчета высшей теплоты сгорания жидких топлив по DIN 51900, ASTM 240 и ГОСТ 21261, связанные с разными подходами к учету термодимических поправок, не будут оказывать заметного влияния на конечный результат. Приведенные в ГОСТ 21261 поправки на приведение к стандартным условиям и пересчет массы навески в массу в вакууме в аналогичные зарубежные стандарты (ASTM 4809, ASTM 240, DIN 51900) не введены. В [23] для биотоплива первая поправка приравнена к нулю.

Экспериментальные значения высшей удельной теплоты сгорания, пересчитанные на сухой образец, приведены в табл. 3 наряду с литературными данными. Различия в теплотах сгорания для рапсового масла и его эфиров связаны главным образом

Таблица 3

Сырье	Высшая теплота сгорания, МДж/кг					Литературный источник
	масла (М)	МЭ	МЭ–М	ЭЭ	ЭЭ–МЭ	
Редька масличная	39,72±0,02	40,04±0,07	+0,32	–	–	Данная работа
Горчица	40,07±0,06	40,25±0,04	+0,18	–	–	То же
Сурепица	40,09±0,06	40,28±0,02	+0,19	–	–	»
Рапс	39,59±0,04	39,87±0,05	+0,28	40,12±0,07	+0,25	»
	39,78	40,07	+0,29	40,41	+0,34	[3]
	39,80±0,01	40,21±0,04	+0,41	–	–	[23]
	40,27	40,43	+0,16	40,97	+0,54	[3]
	40,33±0,04	40,35 ±0,06	+0,02	–	–	[23]
Подсолнечник	39,46	39,71	+0,25	39,80	+0,09	[3]
Лен	39,51	40,00	+0,49	39,65	–0,35	[3]

с различным соотношением в образцах олеиновой (С18:1) и эруковой (С22:1) кислот. Более высокое значение теплоты сгорания последней обусловлено более длинной углеводородной цепью ее молекулы.

Расхождение между значениями теплоты сгорания масел и соответствующих МЭ по данным табл. 3 составляет от +0,02 до +0,49 МДж/кг. Увеличение расхождения связано с большим процентным содержанием водорода в МЭ, чем в маслах. Поскольку из одной молекулы, например, триглицерида олеата $C_{57}H_{104}O_6$, являющегося основным компонентом РМ, при переэтерификации образуются три молекулы метилолеата $3C_{19}H_{36}O_2 = C_{57}H_{108}O_6$, являющегося основным компонентом смеси МЭ РМ, то количество

водорода в МЭ по сравнению с его количеством в маслах увеличивается на 0,4%, а в метилэрукате — на 0,33%. В соответствии с формулой Менделеева это должно приводить к увеличению высшей теплоты сгорания на 0,5 МДж/кг для метилолеата и на 0,42 МДж/кг для метилэруката.

Полученные различия на 0,18–0,32 МДж/кг для исследованных в данной работе масел и МЭ меньше теоретически предсказываемых, что связано, вероятно, с потерями некоторого количества «тяжелых», но более энергоемких компонентов при вакуумной дистилляции синтезированных эфиров. Это подтверждается меньшим различием между маслами и МЭ с более высоким содержанием «тяжелых» эфиров: для горчицы и сурепицы — соответственно 0,18

и 0,19 МДж/кг, для рапса и редьки масличной — соответственно на 0,28 и 32 МДж/кг.

Более высокая энергоемкость ЭЭ по сравнению с МЭ обусловлена наличием в их молекулах дополнительной CH_2 -группы. Это различие при расчете по формуле Менделеева для метилолеата составляет 0,25 МДж/кг, а по полученным калориметрическим данным для метилстеарата и этилстерата — 0,24 МДж/кг, что хорошо согласуется с нашими данными для МЭ и ЭЭ РМ.

Таким образом, при выборе растительного масла в качестве сырья для получения эфиров следует анализировать его жирнокислотный состав, позволяющий прогнозировать с достаточно высокой точностью характеристики синтезируемого топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knothe G. — Fuel Processing Technol. — 2005. — V. 86. — P. 1059–1070.
2. Dmytryshyn S. L., Dalai A. K., Chaudhari S. T. et al. — Bioresource Technol. — 2004. — V. 92. — P. 55–64.
3. Lang X., Dalai A. K., Bakhshi N. N. et al. — Bioresource Technol. — 2001. — V. 80. — P. 53–62.
4. Rodrigues J. A., Cardoso F. P., Lachter E. R. et al. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 2006. — V. 83. — P. 353–357.
5. Knothe G., Steidley K. R. — Fuel. — 2005. — V. 84. — P. 1059–1065.
6. Krisnangkura K., Yimsuwan T., Pairintra R. — Ibid. — 2006. — V. 85. — P. 107–113.
7. Allen C. A. W., Watts K. C., Ackman R. G. et al. — Ibid. — 1999. — V. 78. — P. 1319–1326.
8. Joshi R. M., Pegg M. J. — Ibid. — 2007. — V. 86. — P. 143–151.
9. Tate R. E., Watts K. C., Allen C. A. W. et al. — Ibid. — 2006. — V. 85. — P. 1004–1015.
10. Ejim C. E., Fleck B. A., Amirfazli A. — Ibid. — 2007. — V. 86. — P. 1534–1544.
11. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q. et al. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 2005. — V. 82. — P. 195–199.
12. Kerschbaum S., Rinke G. — Fuel. — 2004. — V. 83. — P. 287–291.
13. Imahara H., Minami E., Saka S. — Ibid. — 2006. — V. 85. — P. 1666–1670.
14. Shu Q., Wang J., Peng B. et al. — Ibid. — 2008. — V. 87. — P. 3586–3590.
15. Семенов В. Г., Зипченко А. А. — ХТТМ. — 2006. — № 6. — С. 42–44.
16. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q. — Fuel. — 2005. — V. 84. — P. 943–950.
17. Ramadhas A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C. et al. — Renewable Energy. — 2006. — V. 31. — P. 2524–2533.
18. Марченко А. П., Семенов В. Г. — ХТТМ. — 2001. — № 3. — С. 31–32.
19. Knothe G. — Energy Fuels. — 2008. — V. 22. — P. 1358–1364.
20. Руд. П., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
21. Monnery W. D., Svrsek M. Y., Mehrotra A. K. — Can. J. Chem. Eng. — 1995. — V. 73. — P. 3–40.
22. Srivastava A., Prasad R. — Indian J. Chem. Technol. — 2001. — V. 8. — P. 473–481.
23. Семенов В. Г., Семенова З. У., Слипущенко В. П. — ХТТМ. — 2006. — № 2. — С. 46–49.
24. Воробьев Л. И., Грищенко Т. Г., Декуша Л. В. — Инженерно-физический журнал. — 1997. — Т. 70. — № 5. — С. 828–839.