

Характеристики біодизельного палива різних способів приготування

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

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ 94, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044) 559-98-00; E-mail: patrylak@visti.com

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

Наведено характеристики продуктів переестерифікації ріпакової олії етанолом двома способами. За екологічними показниками обидва зразки перевершують нафтове дизпаливо, тоді як за енергетичними характеристиками знаходяться на одному рівні з ним.

Енергія є, як відомо, основою продуктивності економіки й запорукою комфортного життя людини. Поруч з п'ятьма енергетичними джерелами глобального значення – вугіллям, нафтою, природним газом, ядерним паливом і великими водними артеріями – все більше зростає вага додаткових джерел енергії: Сонця, вітру, малих річок і гідротермальних потоків, приливів-відливів, морських і океанічних хвиль, побутових і промислових відходів тощо.

Особливе місце серед джерел енергії посідають рідкі палива для двигунів внутрішнього згоряння – бензини й дизельні палива. Поки що їх не вдається повноцінно замінити на газоподібні палива, наприклад на стиснутий метан або диметиловий етер, навіть на зріджене під тиском пропан-бутанове паливо.

Однак недоліком енергоносіїв нафтового походження є вичерпність запасів нафти і екологічна небездоганність нафтопродуктів: зокрема, за теперішнього річного споживання нафти (близько 4 млрд. т) лише щорічне привнесення діоксиду вуглецю в повітряний басейн становить понад 12 млрд. т, невинно посилюючи парниковий ефект атмосфери, у якій вміст цього продукту згоряння зріс за останні десятиліття від 0,03 до 0,0384 %. Однак окрім CO₂ навколишнє середовище забруднюють токсичні компоненти відпрацьованих газів: NO_x, CO, CH₄, продукти згоряння вміщуваних нафтою сполук сірки тощо.

А тому як палива для двигунів внутрішнього згоряння на передній план виходять природно відновлювальні й екологічно безпечніші енергоносії, ресурс яких, по суті, є невичерпним. Це – так звані біоетанол і біодизельне паливо (біодизель) як замітники бензину й дизельного палива нафтового походження. Їх можна віднести до розряду додаткових джерел енергії, значущість яких, як зазначено, за останні десятиліття стрімко зростає.

Масштаби застосування біоетанолу й біодизелю для тої чи іншої країни визначаються наявністю й потужністю власних нафтових покладів, екологічним станом, а також можливостями їх власного виробництва.

На сьогодні накопичено значний досвід застосування біоетанолу як моторного палива передусім у Бразилії з її великими можливостями щодо вирощування цукрової тростини як біоетанольної сировини. Річне виробництво біоетанолу у цій країні сягає 10 млн. т, що становить приблизно чверть його світового виробництва. Навіть така, здавалось би, благополучна країна, як США, продукує приблизно 4 млн. т біоетанолу в рік. Загалом у світовому споживанні бензину (~ 500 млн. т у рік) частка біоетанолу наближається до 5 %. Для Бразилії біоетанол замінює понад 50 % бензину.

Щодо біодизелю, який є сумішшю естерів нижчих спиртів і жирних кислот, то його світовий випуск, незважаючи на значно пізніший інтерес до цього продукту з боку промисловості, досягає 10 млн. т і продовжує стрімко зростати.

Згідно з існуючими прогнозами, до 2030 р. світове виробництво біопалива має зрости до 150 млн. т. Особливо актуальна проблема біопалива для України, бідної нафтовими ресурсами.

Біодизель отримують метанольною, зазвичай гомогенно-каталітичною, переестерифікацією олій і жирів. Лідерство належить Німеччині, тоді як Україна є лише відомим продуцентом олійних культур. Достойнством метанольної, гомогенно-каталітичної переестерифікації олій і жирів є самочинне розшарування реакційної суміші на естерову та гліцеринову фази, завдяки чому безпроблемним є розділення цих фаз, тоді як суттєвими недоліками цієї технології є токсичність метанолу та його біологічна невідновлювальність. Сюди необхідно віднести також зростання вмісту оксидів

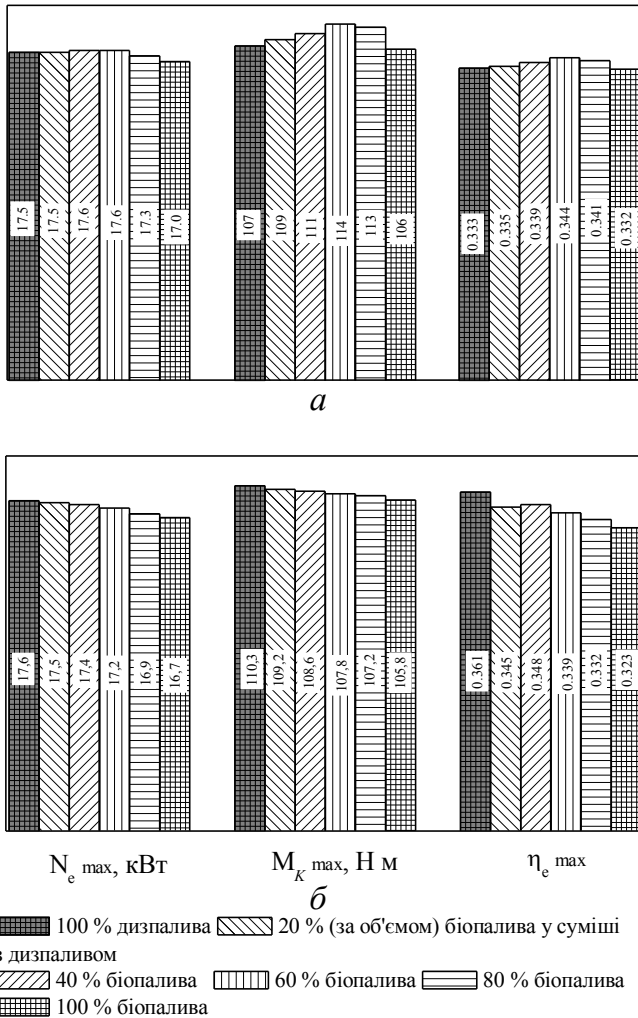


Рис. 1. Енергетичні характеристики (максимальна потужність двигуна $N_{e \max}$, максимальний крутний момент $M_{k \max}$, коефіцієнт корисної дії $\eta_{e \max}$) для сумішей з різним вмістом продуктів 1 (а) та 2 (б) у зразках 3 (а) та 4 (б) нафтового дизпалива

азоту у вихлопних газах дизельних двигунів, які працюють на такому паливі [1, 2]. Привабливим є заміна метанолу на біовідновлювальний і нетоксичний етанол, однак у разі такої заміни самочинне розшарування реакційної суміші вже не має місця.

Метою цієї роботи було показати достоїнства продуктів етанольної переестерифікації ріпакової олії.

В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ) НАН України створено гомогенно- й гетерогенно-каталітичну етанольні технології (технології 1 і 2), у яких досягнуто самочинного розділення фаз. При цьому у технології 1 (20–50 °С, атмосферний тиск, тривалість реакції до 1 год, етанол спеціальної підготовки [3, 4]) застосовано традиційний, лужний каталізатор, тоді як у технології 2 (175–185 °С, 1,95–2,05 МПа, тривалість реакції 24 год, етанол – товарний із вмістом води 4,5 %) використано нетрадиційний твердий каталізатор. В обох технологіях етанол брали зі 100%-м молярним надлишком для досягнення належної конверсії олії.

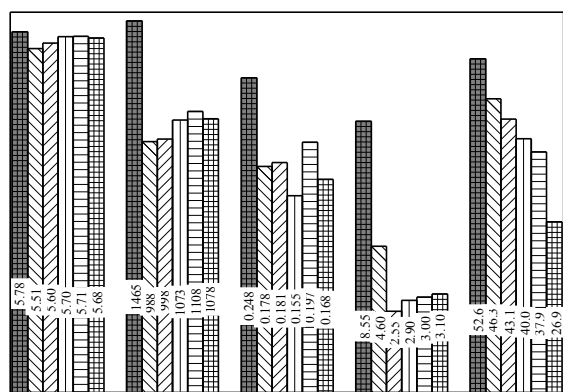
На пілотних установках за обома технологіями напрацьовано по 100–500 л продуктів 1 і 2. При цьому надлишковий етанол розподілявся між естеровою і гліцериною фазами. Хоча основна кількість спирту переходила у гліцеринову фазу, тим не менш, масова частка його у продуктах 1 і 2 становила 7 і 15 % відповідно. Із останніх надлишковий етанол не відділяли, а самі продукти не піддавали жодному додатковому очищенню. Цетанове число (моторний метод) напрацьованих продуктів знаходиться в межах вимог Європейського стандарту на біодизель метанольної технології.

Енергоекологічні характеристики, зняті в Інституті проблем машинобудування (ІПМаш) НАН України на стендовій установці з двоциліндровим дизельним двигуном (потужність – 18 кВт, робочий об'єм циліндрів – 2,1 дм³, ступінь стискування – 16,5) для двох зразків дизельного палива нафтового походження (зразки 3 і 4, які відповідали вимогам ДСТУ 3868–99 та ДСТУ 4840:2007 відповідно), для чистих продуктів 1 і 2, а також для сумішей продуктів 1 і 2 зі зразками нафтового дизпалива 3 і 4 відповідно в межах концентрацій 20–80 % наведено на рис. 1 і 2.

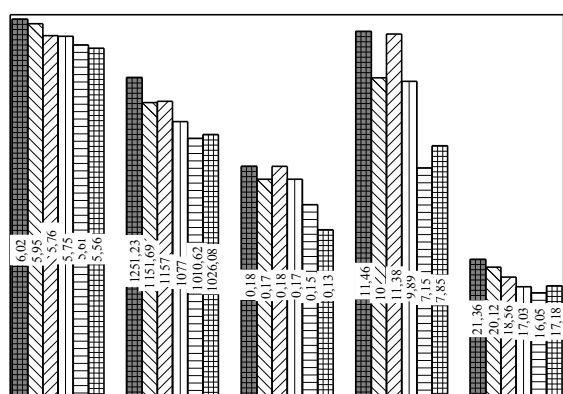
Як енергетичні, так і екологічні достоїнства продукту 1 на фоні зразка 3 нафтового дизпалива є очевидними. Так, для концентрацій 40–60 % він переважає (рис. 1, а) нафтове дизпаливо дещо (до 1 %) вищими значеннями максимальної ефективної потужності двигуна, для концентрацій 20–80 % – вищими на 2–7 % значеннями максимального крутного моменту, а також вищими на 1–3 % значеннями ККД. Щодо екологічних показників, то в усьому діапазоні концентрацій, включаючи 100 %, продукт 1 характеризується (рис. 2, а) на 1–5 % меншими значеннями рівня викидів в атмосферу діоксиду вуглецю, в 1,3–1,5 раза – оксидів азоту, в 1,2–1,3 раза – оксиду вуглецю, в 1,9–3,3 раза – фрагментів СН, в 1,1–2 рази нижчою димністю.

Для продукту 2 і зразка 4 нафтового дизпалива отримано дещо іншу енергетичну картину. Так, максимальна ефективна потужність двигуна зменшилась (рис. 1, б) до 5 %, максимальний крутний момент – до 4 %, ефективний коефіцієнт корисної дії – до 10 %. Разом з тим, продукт 2 у цілому зберіг екологічні достоїнства двигуна під час використання біодизеля: для всього діапазону його концентрацій у відпрацьованих газах двигуна має місце деяке зменшення (рис. 2, б) вмісту діоксиду та оксиду вуглецю, для концентрацій 80 % – істотне (до 19 %) зменшення оксидів азоту, в 1,6 раза фрагментів СН, а для діапазону 20–80 % теж істотне (до 25 %) зменшення димності.

З наведених характеристик особливо цінним нам видається зменшення рівня викидів оксидів азоту двигуном, який працює на синтезованих продуктах, оскільки, як зазначено, згідно з літературними даними, від-



а

CO₂, % NO_x, ppm CO, % CH, ppm D, %

■ 100 % дизельного палива
 ▨ 20 % (за об'ємом) біопалива у суміші з дизельним паливом
 ▩ 40 % біопалива
 ▤ 60 % біопалива
 ▥ 80 % біопалива
 ▦ 100 % біопалива

Рис. 2. Екологічні характеристики (вміст CO₂, NO_x, CO, CH-фрагментів і твердих часток *D* у відпрацьованих газах) для сумішей з різним вмістом продуктів 1 (а) та 2 (б) у зразках 3 (а) та 4 (б) нафтового дизельного палива

працьовані гази дизельного двигуна в процесі використання біодизельного метанольної технології мають гірші на 2–10 % показники за рівнем викидів оксидів азоту, ніж відпрацьовані гази двигуна, який споживає нафтове паливо.

Отже, за екологічними характеристиками двигун, що працював на синтезованих продуктах 1 і 2, мав переваги над двигуном, який працював на обох взятих для порівняння зразках нафтового палива, тоді як за енергетичними показниками кращі показники мав двигун, який використовував продукт 1, ніж двигун, що працював на дизельному паливі українського стандарту. Енергетичні показники двигуна, працюючого на продукті 2, дещо гірші, ніж такі ж показники двигуна, що працював на дизельному паливі 4. Проте це відбулося через те, що для

синтезованого продукту 2 як еталон було взято нафтове дизельне паливо 4 з високим цетановим числом і збалансованим фракційним складом.

Таким чином, в БОНХ НАН України розроблено дві охороноспроможні технології отримання біодизельного палива етанольною переестерифікацією ріпакової олії з використанням як традиційного, лужного, каталізатора, так і нетрадиційного, але доступного твердого. Привабливість обох технологій у тому, що як біодизель в обох із них використовують верхні, естерові шари реакційних сумішей як такі, без жодного додаткового очищення і вилучення вміщеного ними надлишкового етанолу. Крім спрощення технологій у цілому, це означає залучення помітної кількості етанолу як компонента біодизелю. При цьому в обох випадках біодизель зберігає високі екологічні характеристики. Щодо енергетичних характеристик, то якби порівняння продуктів гомогенно- і гетерогенно-каталітичної технологій проводили з одним і тим самим видом нафтового дизельного палива, то енергетичні показники синтезованих за обома технологіями продуктів були б близькими, тобто обидва синтезовані продукти характеризуються високими енергоекологічними показниками.

У цілому кожна із технологій має певні достоїнства та недоліки. Для вибору між ними слід залучати додаткові, передусім економічні фактори.

Наявність власних охороноспроможних технологій отримання біодизелю є вельми важливим фактором, особливо коли взяти до уваги ту обставину, що Європа в цілому із продуктованих приблизно 12 млн. т олій, понад 4 млн. т використовує як сировину для виробництва біодизелю. А також ту додаткову обставину, що значну, якщо не більшу частину із цих 4 млн. т становить наша вітчизняна олія, оскільки 95 % продукції в Україні ріпакової олії експортується у Європу.

1. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 75-81.

2. *Brazilian Biodiesel Yearbook*, 2008.

3. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., *Пам. на винахід* № 85034 Україна, МПК (2006) С 10 L 1/00, С 07 С 69/00, С 10 L 1/02 (2008.01), С 07 С 51/42, *Оубл.* 10.12.2008, Бюл. № 23.

4. Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І. та ін., *Пам. на винахід* № 88409 Україна, МПК (2009) С 10 L 1/02 (2009.01), С 07 С 67/02 (2009.01), С 07 С 67/03 (2009.01), С 11 С 3/00, С 07 С 69/003 (2009.01), *Оубл.* 12.10.2009, Бюл. № 19.

Надійшла до редакції 14.11.2011 р.

Характеристики биодизельного топлива различных способов получения

*Л.К. Патрыляк¹, К.И. Патрыляк¹, М.В. Охрименко¹,
А.М. Левтеров², В.П. Мараховский², В.Д. Савицкий²,
В.В. Иваненко¹, С.В. Коновалов¹, Ю.Г. Волошина¹*

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 559-98-00;
E-mail: patrylak@visti.com*

²*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины,
Украина, 61046 Харьков, ул. Дмитрия Пожарского, 2/10, E-mail: adm1@ipmach.kharkov.ua*

Приведены характеристики продуктов переэтерификации рапсового масла этанолом двумя способами. По экологическим показателям оба образца превосходят нефтяное дизтопливо, тогда как по энергетическим характеристикам находятся на одном уровне с ним.

Characteristics of biodiesels of different production ways

*L.K. Patrylak¹, K.I. Patrylak¹, M.V. Okhrimenko¹,
A.M. Levterov², V.P. Marakhovsky², V.D. Savyttsky²,
V.V. Ivanenko¹, S.V. Konovalov¹, Yu.G. Voloshyna¹*

¹*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660, Kyiv, Ukraine; Tel./Fax: (044) 559-98-00; E-mail: patrylak@visti.com*

²*A.N. Podgorny institute for mechanical engineering problems, of NAS of Ukraine,
2/10 Dm. Pozharsky Str., 61046, Kharkiv, Ukraine; E-mail: adm1@ipmach.kharkov.ua*

The characteristics of products of two roots of ethanol rape seed oil transesterification have been listed. As to ecological indices, both samples excel petroleum diesel; as regards the power characteristics, bio- and petroleum diesels are comparable ones.