

УДК 665.753

ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2017 г. К. Г. Цанаксидис^{1,*}, Дж. Т. Цилантонис¹, К. Спинтиропулос²

¹Технологический институт Западной Македонии, Кила, Козани, Греция, Факультет технологий и контроля загрязнений, Лаборатория контроля качества топлива

²Факультет бизнес администрирования, Гревена, Македония, Греция

*E-mail: tsanaktsidis@teiwм.gr

Поступила в редакцию 31.08.2015 г.

Для приготовления новой топливной смеси с физико-химическими свойствами, отвечающими стандартным параметрам нефтяного дизельного топлива (ДТ), использованы коммерчески доступное ДТ (75 об. %), дистиллятное биодизельное топливо (20 об. %) и реактивное топливо JP8 (5 об. %). Проверка стабильности топлив при хранении показала, что их свойства практически не изменились по истечении 30 и 120 дней с момента приготовления смеси. Предложенный состав топливной смеси может быть рекомендован для промышленного применения за счет преимуществ, получаемых при добавлении 20% дистиллятного биодизельного топлива. Состав топливной смеси отвечает требованиям Европейской директивы, которая предполагает, что до 20 об. % биодизельного топлива должно входить в состав коммерчески доступного дизельного топлива к 2020 г.

Ключевые слова: топливная смесь, биодизельное топливо, реактивное топливо, физико-химические свойства, удаление воды.

DOI: 10.7868/S0028242117030121

Открытие новых источников энергии – одна из ключевых задач ученых и промышленности во всем мире. В настоящее время глобальный интерес переместился к возобновляемым источникам энергии, в том числе и в области исследования топлив. ДТ представляет собой один из важнейших источников энергии, однако, в связи с его воздействием на окружающую среду в последние десятилетия большое внимание ученых и инженеров привлекают другие источники энергии. В роли альтернативных источников энергии рассматриваются: геотермальная энергия [1], гидроэлектроэнергия [2], солнечная энергия [3], энергия приливов [4] и волн [5], энергия ветра [6], использование в качестве топлива этанола [7] и переработка биомассы [8, 9], а также различные типы биотоплив [10]. Биотоплива содержат энергию недавнего, с геологической точки зрения, процесса фиксации углерода и могут быть получены из биомассы, например, из растений или органических отходов, микроводорослей и др. Такие топлива могут сыграть важную роль в снижении выбросов углекислого газа за счет того, что источники таких топлив потребляют CO₂ в процессе роста [10, 11], а также способствовать уменьшению зависимости от нефти в мире.

Биотоплива можно условно разделить на топлива первого и второго поколений [12]. Биоди-

зельное топливо представляет собой альтернативу ДТ нефтяного происхождения и производится по реакции переэтерификации различных масел, водорослей и животных жиров [13–15]. После минимальных модификаций двигателя биотопливо может использоваться в качестве альтернативы топливам нефтяного происхождения с весьма неплохой эффективностью [12]. Еще одним примером биотоплива является биогаз, который производят при переработке компоста в анаэробных условиях. Биогаз представляет собой коммерчески доступное топливо, используемое в транспортной системе, хотя и в небольших количествах [16].

Основное преимущество термохимического процесса – возможность превращения в углеводороды (УВ) всех компонентов биомассы, в то время как в биохимическом процессе превращение затрагивает преимущественно полисахариды [17].

Биодизельное топливо по своим характеристикам горения близко к ДТ нефтяного происхождения, однако обладает некоторыми преимуществами с точки зрения экономики и воздействия на окружающую среду. Биодизельное топливо позволяет экономить запасы нефти, благоприятно сказывается на процессах, ориентированных на сельское хозяйство, обеспечивает политическую и экономическую независимость государств,

не обладающих нефтяными месторождениями. Это позволяет рекомендовать биодизельное топливо в качестве альтернативного возобновляемого моторного топлива.

Биодизельное топливо, вне зависимости от сырья и метода получения, содержит свободные жирные кислоты, фосфолипиды, стерин, воду, одоранты и некоторые другие примеси. Даже рафинированные масла и жиры содержат небольшие количества свободных жирных кислот и воды [12]. Из-за наличия этих примесей биодизельное топливо характеризуется высоким содержанием воды и высокой кинематической вязкостью. Это две основных причины ограничения доли (%) биодизельного топлива в составе коммерческих топливных смесей. В настоящее время практически всеми производителями оборудования одобрена добавка не более 5 об. % биодизельного топлива к коммерческому ДТ. Такая топливная смесь соответствует по своим параметрам спецификациям ДТ в соответствии с ASTM D975. В большинстве случаев производители убеждены, что увеличение доли биодизельного топлива в составе смеси до 20% не скажется отрицательно на эффективности двигателя [18].

Реактивное топливо JP8 представляет собой керосиновое топливо, которое смешивается с определенными добавками для последующего использования в качестве реактивного топлива. Хотя изначально это топливо использовали только в качестве авиационного, постепенно область его применения распространилась на наземный транспорт с дизельными двигателями, а также на применение в качестве топлива для печей.

В работе использовали дистиллятное биодизельное топливо низкой влажности, в связи с чем не было необходимости в дополнительных добавках, способствующих удалению воды из топливной смеси (биодизельное/дизельное топливо), которая обычно характеризуется высоким содержанием воды, выходящим за установленные для коммерческого ДТ границы [19]. Кроме того, дистиллятное биодизельное топливо не содержит опасных примесей.

В настоящей работе предложено использовать дистиллятное биодизельное топливо в качестве компонента новой топливной смеси в концентрации 20, а не 5 об. %, как это теперь рекомендуется. Мы рекомендуем смешать коммерческое ДТ с 20 об. % дистиллятного биодизельного топлива и 5 об. % реактивного топлива. Эта топливная смесь имеет кинематическую вязкость, не выходящую за рамки установленных величин для товарного ДТ, благодаря использованию дистиллятного биодизельного топлива позволяет снизить содержание воды в топливной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали товарное ДТ, дистиллятное биодизельное топливо и реактивное топливо JP8. Товарное ДТ предоставлено компанией Hellenic Petroleum, дистиллятное биодизельное топливо – компанией ELIN. Каждое индивидуальное топливо охарактеризовано по следующим параметрам: плотность, относительный удельный вес, кинематическая вязкость, температура вспышки, проводимость и содержание воды. Влажность приготовленной топливной смеси регулировали с помощью дистиллятного биодизельного топлива. Для проверки на стабильность при хранении были изучены физико-химические свойства топливной смеси по истечении 30 и 120 дней с момента ее приготовления.

Для приготовления смеси использовали теплоизолированные сосуды с двойными стенками и механическую мешалку из нержавеющей стали. Плотность и относительный удельный вес измеряли с помощью ареометров в соответствии со стандартными методиками измерения плотности ASTM D1298-12 [20] и ASTM D1298 [21]. Измерение кинематической вязкости проводили в соответствии с ASTM D445-12 [22] с использованием вискозиметра Cannon-Fenske (Schottwhile); для определения температуры вспышки использовали устройство Pensky Martens HFP 380 в соответствии с ASTM D93-13 [23]. Проводимость определяли с помощью прибора EMCEE 1152, который может быть использован в диапазоне 0–2000 пСм/м, в соответствии с ASTM D2624-09 [24]. Содержание воды в образцах определяли в соответствии с ASTM D1744-13 [25] с помощью автоматического потенциометрического титратора Карла Фишера (Schott Instruments, TitroLine альфа плюс); оценку теплоты сгорания проводили в соответствии с ASTM D4809-13 [26] с помощью калориметра IKA C 200. Для измерения кислотности топливо титровали раствором КОН до получения нейтрального раствора. В нашей работе использовали аппарат Titroline альфа плюс (TL 10 plus), в роли растворителей для топлива выступали толуол и пропанол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже (табл. 1) приведены свойства трех различных топлив (товарного ДТ, товарного топлива JP8 и дистиллятного биодизельного топлива) и величина теплоты сгорания.

Согласно данным табл. 1, биодизельное топливо характеризуется низким содержанием воды. Заметим, что во многих случаях в этом топливе воды содержится более 300 мг/кг, а верхний предел составляет 500 мг/кг в соответствии с Европейскими и Американскими стандартами [31, 32].

Таблица 1. Физико-химические свойства товарного дизельного топлива, дистиллятного биодизельного топлива и реактивного топлива JP8 и методы их определения

	Товарное дизельное топливо	Пределы	JP8	Пределы	Дистиллянтное биодизельное топливо	Пределы	Метод
Плотность при 15°C, г/мл	0.8215	0.820–0.845	0.800	0.775–0.840	0.880	0.860–0.900	ASTM D1298 [20]
° относительного удельного веса, 60°F	39.2	35.9–41.0	45.3	37.0–51.0	–	–	ASTM D4052 [21]
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2.940	2.00–4.50	–	–	4.33	3.50–5.00	ASTM D445 [22]
Температура вспышки, °C	60	>55	46.5	>38	172	> 101	ASTM D93 [23]
Проводимость, пСм/м	157	<1000	8	<1	232	–	ASTM D2624 [24]
Содержание воды, мг/кг	85	<200	68	<50	93	<500	ASTM D1744 [25]
Теплота сгорания, Дж/г	44200	>42600	46167	>42800	39880	>35000	ASTM D4809 [26]

Таблица 2. Физико-химические свойства смеси дизельное/дистиллянтное биодизельное/реактивное топливо JP8 (75/20/5 об. % соответственно)

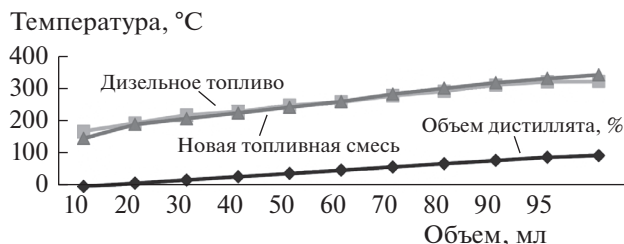
Параметр	Величина	Пределы	Метод
Плотность при 15°C, г/мл	0.828	0.820–0.845 (ДТ)	ASTM D 1298 [20]
°Относительного удельного веса, 60°F	39.4	35.9–41.0 (ДТ)	ASTM D 1298 [21]
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2.71	2.00–4.50 (ДТ)	ASTM D 445 [22]
Температура вспышки, °C	57	>55 (ДТ)	ASTM D 93 [23]
Проводимость, пСм/м	10	–	ASTM D2624 [24]
Содержание воды, мг/кг	123	<200 мг/кг (ДТ)	ASTM D 1744 [25]
Теплота сгорания, Дж/г	44995	>42600 (ДТ)	ASTM D 4809 [26]
Температура помутнения, °C	–19	–	ASTM D 97 [28]
Кислотное число, мг КОН/г	0.14	–	ASTM D 664 [29]
Расчетное цетановое число	52.9	>46 (ДТ)	ASTM D 976 [30]

Руководствуясь этими показателями, мы составили топливную смесь, в которой 25 об. % дистиллятного биодизельного топлива (5 об. % общего количества топлива) заменено реактивным топливом JP8 для увеличения теплоты сгорания и снижения кинематической вязкости итоговой топливной смеси. В табл. 2 приведены основные физико-химические параметры полученной топливной смеси, которые находятся в пределах, установленных для дизельного топлива. Как видно, все рассматриваемые свойства не выходят за установленные стандарты. Кинематическая вязкость топлива JP8 в соответствии с ASTM D445 при –20°C очень мала [22], и именно поэтому оно было выбрано в качестве 5%-ной добавки к топливной смеси. В соответствии с рекомендацией “На пути к Европейской стратегии безопасности источников энергии” к 2020 г. необходимо заменить 20% традиционных топлив в секторе дорожного транспорта возобновляемыми топливами

[27]. Предложенная нами топливная смесь соответствует этой рекомендации.

Кислотность топлива. Кислотность – очень важный параметр, особенно в случае смесей, содержащих биодизельное топливо, когда кислотное число часто выходит за пределы установленных норм. При кислотном титровании рассматриваемой топливной смеси по Карлу Фишеру установлено, что нулевая точка, где напряжение равно нулю, достигается при добавлении 0.5 мл КОН.

Дистилляция представляет собой один из основных методов сравнения топлив [33]. Сравнение кривых дистилляции новой топливной смеси и товарного ДТ нефтяного происхождения показано на рисунке. Для каждой точки измерен также диапазон погрешностей. Полученные данные показывают, что предложенная смесь соответ-



Кривая дистилляции товарного ДТ нефтяного происхождения и новой топливной смеси.

ствуует всем необходимым параметрам для успешного применения ее в дизельных двигателях.

В табл. 3 показаны наиболее важные параметры процесса дистилляции топливной смеси и товарного ДТ. Количество остатка после перегонки оценивали с использованием испарителя Herzog MC 62 7 в соответствии с ASTM D86-12 [34].

Конечная температура дистилляции выше для нового топлива. Это означает, что компоненты, которые собираются после достижения температуры 322°C, тяжелее, если топливная смесь содержит биодизельное топливо, и для их испарения требуется более высокая температура.

Цетановое число (ЦЧ). Один из наиболее важных параметров ДТ — цетановое число, характеризующее способность топлива воспламениться в процессе сжатия в двигателе. Эта величина дает информацию о качестве топлива, его теплоте сгорания и воздействии на окружающую среду. Для

расчета ЦЧ было использовано следующее выражение:

$$C.I. = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554B + 97.803(\lg B)^2,$$

где B — температура, °C, при которой при перегонке испаряется 50% топлива; D — плотность топлива при 15°C, г/мл. Перед проведением измерений все пробы фильтровали в соответствии с ASTM D-2276 [35].

Стабильность при хранении. Среднесрочная стабильность при хранении в течение 30 и 120 дней [36, 37] должна подтвердить, что свойства топлива, способные изменяться с течением времени, не сказываются отрицательно на его физико-химических характеристиках. Как видно из табл. 4, измеренные свойства проб показывают, что существенных различий между свежим топливом и топливом, хранившимся в течение 120 дней, нет.

Этот результат подтверждает, что предлагаемое топливо может производиться в больших объемах и вызвать промышленный интерес.

Таким образом, в настоящей работе предложено использовать новую топливную смесь состава: 75 об. % ДТ, 20 об. % дистиллятного биодизельного топлива и 5 об. % реактивного топлива JP8, свойства которой находятся в пределах, установленных для товарного ДТ. Это первая работа, в которой предложен состав, не содержащий дополнительных присадок и соответствующий рекомендациям ЕС. Кроме этого, удалось увеличить це-

Таблица 3. Параметры дистилляции для товарного дизельного топлива и новой топливной смеси

	Топливная смесь, °C	Товарное ДТ, °C	Границы (ДТ)
Начало кипения	148	165	
10 об. %	174	190	
50 об. %	261	260	max 65 об. %, 250°C
90 об. %	332	322	max 85 об. %, 350°C
95 об. %	343	334	max 95 об. %, 360°C
Конец кипения	353	345	
Остаток, мас. %/об. %	1.7	1.5	

Таблица 4. Физико-химические свойства новой топливной смеси через 30 и 120 дней после приготовления

	Свежее топливо	Через 30 дней	Через 120 дней	Пределы (дизель)	Метод
Плотность при 15°C, г/мл	0.828	0.829	0.829	0.820–0.845	ASTM D1298 [20]
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2.71	2.71	2.71	2.00–4.50	ASTM D445 [22]
Проводимость, пСм/м	10	34	34	—	ASTM D2624 [24]
Теплота сгорания, Дж/г	44995	44994	44994	>42600	ASTM D4809 [26]

тановое число топлива примерно на 7 единиц. Тесты на стабильность при хранении, выполненные через 30 и 120 дней после приготовления образцов, показали, что физико-химические свойства топливной смеси не изменяются за это время. Предлагаемая топливная смесь может представлять коммерческий интерес и производиться в промышленном масштабе. Это связано с ее хорошими характеристиками, а также с преимуществами использования большой доли биотоплива, что позволяет снизить вредное воздействие на окружающую среду, и делает предлагаемую топливную смесь экономически конкурентно способной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lunda J.W., Freeston D.H., Boyd T.L.* // *Geothermics*. 2011. V. 40. P. 159.
2. Worldwatch Institute. Use and Capacity of Global Hydropower Increases. January 2012; <http://www.worldwatch.org/node/9527>.
3. *Solangi K.H., Islam M.R., Saidura R., Rahim N.A., Fayaz H.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011. V. 15. P. 2149.
4. *Defne Z., Haas K.A., Fritz H.M.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011. V. 15. P. 2310.
5. *Falcão A.F.O.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2010. V. 14. P. 899.
6. *Lei M., Shiyun L., Chuanwen J., Hongling L., Yan Z.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2009. V. 13. P. 915.
7. *Balat M., Balat H.* // *Appl. Energ.* 2009. V. 86. P. 2273.
8. *Saidur R., Abdelaziz E.A., Demirbas A., Hossain M.S., Mekhilef S.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011. V. 15. P. 2262.
9. *Saxena R.C., Adhikari D.K., Goyal H.B.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2009. V. 13. P. 167.
10. *Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2010. V. 14. P. 578.
11. *Osamu K., Carl H.W.* *Biomass Handbook*. Gordon Breach Science Publisher, 1989.
12. *Ma F., Hanna M.A.* // *Bioresource Technol.* 1999. V. 70. P. 1.
13. *Shay E.G.* // *Biomass Bioenerg.* 1993. V. 4. P. 227.
14. *Gerpen J.V.* // *Fuel Process. Technol.* 2005. V. 86. P. 1097.
15. *Balat M., Balat H.* // *Appl. Energ.* 2010. V. 87. P. 1815.
16. *Mabee W.E., Gregg D.J., Saddler J.N.* // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2005. V. 121. P. 765.
17. *Gomez L.D., Clare G.S., McQueen-Mason J.* // *New Phytol.* 2008. V. 178. P. 473.
18. www.biodiesel.org/.
19. *Tsanaktsidis C.G., Favvas E.P., Tzilantonis G.T., Scaltsoyiannes A.V.* // I.P.O. (Industrial Property Organization of Greece). 2014. V. 127. P. 66.
20. ASTM D1298–12b, Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, ASTM International, doi 10.1520/D1298-12B
21. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.
22. ASTM D445–12, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, doi 10.1520/D0445-12
23. ASTM D93–13, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, ASTM International, doi 10.1520/D0093
24. ASTM D2624–09, Standard Test Methods for Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels, ASTM International, doi 10.1520/D2624-09
25. ASTM D1744–13 Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent.
26. ASTM D4809–13, Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method), ASTM International, doi 10.1520/D4809-13
27. Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council. “On the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport”, 8 May 2003.
28. ASTM D97–16, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.
29. ASTM D664–11ae1, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.
30. ASTM D976–06, Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels.
31. EN ISO 12937, Petroleum products – Determination of water, 2000.
32. ISO 12937 2000, http://www.dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php.
33. *Tsanaktsidis C.G., Christidis S.G., Favvas E.P.* // *Fuel*. 2013. V. 104. P. 155.
34. ASTM D86–12, Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure.
35. ASTM D2276–06 (2006) Standard Test Method for Particulate Contaminant In Aviation Fuel by Line Sampling.
36. *Bondioli P., Gasparoli P.A., Lanzani A., Fedeli E., Veronese S., Sala M.* // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995. V. 72. P. 699.
37. *Bondioli P., Gasparoli A., Della Bella L., Tagliabue S., Toso G.* // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2003. V. 105. P. 735.