УДК 665.11
DOI: 10.35887/2305-2538-2021-4-124-137

РАСЧЁТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ЖИДКИХ И ТВЁРДЫХ ЖИРОВ

[1]Романцова Светлана Валерьевна
[1]Гладышева Ирина Владимировна
[1]Вервекина Наталья Владимировна
[2]Нагорнов Станислав Александрович
[2]Ликсутина Анна Павловна
[3]Романцов Сергей Николаевич
[1]ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина»
[2]ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»
[3]ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Реферат. *Удешевить биодизельное топливо можно путем использования в качестве сырья жировых отходов и автоматизации процесса синтеза. Для создания программ, эффективно управляющих технологическим процессом, подбирающих оптимальные режимы работы и оптимальный состав сырья для синтеза, необходимо иметь функциональные зависимости, учитывающие влияние особенностей строения молекул биодизельного топлива на его основные физико-химические характеристики. Установлено, что биодизельное топливо, синтезированное из твёрдых отходов жирового производства, не всегда можно использовать в качестве самостоятельного топлива для дизельного двигателя из-за высокой вязкости. Но его добавление к нефтяному топливу улучшает эксплуатационные и экологические свойства последнего. Происходит увеличение цетанового числа и высшей теплоты сгорания топлива, благодаря высокому содержанию эфиров высших предельных карбоновых кислот без увеличения скорости окислительных процессов при хранении. Добавление до 40 об. % такого биодизельного топлива не увеличивает значения плотности и вязкости у смесевого топлива выше нормируемых. Проанализирована работоспособность ряда функциональных зависимостей для расчёта плотности, вязкости, йодного и цетанового чисел и теплотворной способности биодизельного топлива в зависимости от молекулярной массы и числа двойных связей в его молекулах. Сделан вывод, что рассматриваемые формулы можно использовать для технологических расчётов, учитывая, что расчёт для топлив с высоким содержанием эфиров высокомолекулярных кислот даёт завышенное значение цетанового числа. Предложены формулы для определения вязкости и плотности биодизельного топлива. В отличие от ранее известных формул, расчётные значения для биодизельных топлив, синтезированных из растительных масел, соответствуют температуре, нормируемой ГОСТ Р 53605-2009. Погрешность вычисления вязкости не превышает 5 %, плотности – 1,5 %. Установлено, что расчётные формулы не подходят для определения вязкости и плотности биодизельных топлив, синтезированных их твёрдых жиров с высоким содержанием эфиров высших предельных кислот.*

Ключевые слова*: биодизельное топливо, плотность, кинематическая вязкость, йодное число, цетановое число, степень непредельности.*

CALCULATION OF PHYSICO-CHEMICAL AND OPERATIONAL CHARACTERISTICS BIODIESEL FUELS SYNTHESIZED FROM LIQUID AND SOLID FATS

[1]Romantsova Svetlana
[1]Gladysheva Irina
[1]Vervekina Natalia
[2]Nagornov Stanislav
[2]Lixutina Anna

[3]***Romantsov Sergey***
[1]*FSBEI HE "Tambov State University named after G.R. Derzhavin"*
[2]*All-Russian Scientific and Research Institute of Use of Techniques and Oil Products in Agriculture*
[3]*FSBEI HE «Tambov State Technical University»*

Abstract. *It is possible to reduce the cost of biodiesel fuel by using fat waste as raw materials and automating the synthesis process. Functional dependencies, taking into account the influence of the structural features of biodiesel fuel molecules on its basic physicochemical characteristics, must be available to create programs that effectively control the technological process, select the optimal operating modes and the optimal composition of raw materials for synthesis. It was found that biodiesel fuel synthesized from solid waste of fat production cannot always be used as an independent fuel for a diesel engine due to its high viscosity. But its addition to fuel oil improves the operational and environmental properties of the latter. An increase in the cetane number and higher heat of combustion of the fuel occurs due to the high content of esters of higher saturated carboxylic acids without increasing the rate of oxidative processes during storage. Adding up to 40 vol. % of such biodiesel fuel does not increase the density and viscosity of the composite fuel above the standard values. The performance of a number of functional dependencies for calculating the density, viscosity, iodine and cetane numbers and calorific value of biodiesel fuel, depending on the molecular weight and the number of double bonds in its molecules, has been analyzed. It is concluded that the considered formulas can be used for technological calculations, taking into account that the calculation for fuels with a high content of esters of high molecular weight acids gives an overestimated value of the cetane number. Formulas for determining the viscosity and density of biodiesel fuel are proposed. The calculated values for biodiesel fuels synthesized from vegetable oils correspond to the temperature standardized by GOST R 53605-2009, in contrast to the previously known formulas. The error in calculating the viscosity does not exceed 5%, the density - 1.5%. It was found that the calculation formulas are not suitable for determining the viscosity and density of biodiesel fuels, synthesized from their solid fats with a high content of esters of higher saturated acids.*

Key words*: biodiesel fuel, density, kinematic viscosity, iodine number, cetane number, degree of unsaturation.*

Введение. С каждым годом потребность в топливах для совершенствующихся двигателей внутреннего сгорания увеличивается. При этом и вопросы охраны окружающей среды от разливов топлив и выбросов вредных веществ, содержащихся в отработавших газах, становятся всё более актуальными. Совокупность этих проблем стимулирует поиск как более совершенных процессов переработки нефти, так и новых компонентов для топливных смесей, в том числе ненефтяного происхождения (например, синтезируемых из возобновляемого сырья и подвергающихся биоразложению) [1-2]. От разработки и внедрения высокоэффективных машин зависит и развитие агропромышленного комплекса страны. Его глубокое техническое перевооружение является одной из задач, с решением которой связана и разработка экологически чистого и высокоэффективного моторного топлива, прежде всего дизельного.

Добиться улучшения экологических характеристик дизельного топлива можно модернизацией процесса переработки нефти, например, введением дополнительных операций гидроочистки. Однако при этом ухудшаются противоизносные свойства топлива и снижается цетановое число. Эффективным способом их улучшения является создание топливной смеси, содержащей нефтяное и биодизельное топливо.

Сложноэфирные молекулы биодизельного топлива по своему строению отличаются от углеводородов нефтяного топлива. В них нет атомов серы и ароматических фрагментов, но при этом присутствует два атома кислорода. Это позволяет добиться более полного сгорания топлива в двигателе, снизить выбросы токсичных веществ в атмосферу с отработавшими газами; увеличить цетановое число топлива и улучшить его смазывающие свойства. Молекулы биодизельного топлива легче разлагаются природными агентами, например, бактериями и имеют высокую температуру вспышки, что облегчает его хранение и транспортировку [3-4].

Один из основных недостатков биодизельного топлива – его высокая себестоимость, определяемая, в первую очередь, ценой исходного сырья. [4-5]. Сырьём для синтеза биодизельного топлива являются молекулы триацилглицеринов, входящие в состав любых жиров.

По реакции переэтерификации между триацилглицеринами и низкомолекулярными алифатическими спиртами и образуются сложные эфиры высших алифатических кислот – молекулы биодизельного топлива. Использование в качестве сырья для производства биодизельного топлива сельскохозяйственных масличных культур не целесообразно, т.к. они имеют пищевое значение. Больший интерес представляют несъедобные или малопригодные в пищу культуры. Так, ранее нами была подтверждена возможность использования для синтеза биодизельного топлива масло рыжика, который является непищевым маслом, обладающим рядом преимуществ возделывания: короткий период вегетации, засухоустойчивость, высокая устойчивость к вредителям, низкая требовательность к плодородию почвы и увлажнению. Его выращивание возможно в большем числе регионов, оно дешевле и экологичнее за счёт исключения пестицидов и инсектицидов [6-7].

Более дешёвым сырьём непищевого назначения для синтеза биодизельного топлива могут быть как жидкие, так и твёрдые жировые отходы (прежде всего, образующиеся на предприятиях пищевой промышленности). Использование таких отходов в качестве сырья для производства компонентов топливной смеси будет более эффективным способом утилизации, чем вывоз и дальнейшее захоронение.

В себестоимость биодизельного топлива входят также и затраты на технологический процесс его синтеза. Есть различные способы снижения второй составляющей, один из них – автоматизация всего процесса синтеза, создание программ, позволяющих более эффективно управлять технологическим процессом синтеза биодизельного топлива, подбирать оптимальные режимы работы и оптимальный состав сырья для синтеза. Для этого необходимо иметь функциональные зависимости (формулы), учитывающие влияние особенностей строения молекул биодизельного топлива на его основные физико-химические характеристики.

В состав молекул триацилглицеринов конкретного жира входит свой набор остатков высших алифатических (жирных) кислот. Метиловые эфиры именно этих конкретных кислот и будут входить в состав молекул синтезируемого биодизельного топлива. Все свойства их метиловых эфиров (т.е. биодизельного топлива) будут зависеть от его жирнокислотного состава. Наличие вышеупомянутых зависимостей позволит быстро определить ряд важных характеристик биодизельного топлива непосредственно в хозяйстве и там же в правильных пропорциях приготовить топливную смесь (надо сделать только хроматографический анализ масла, а не целый ряд анализов для определения, например, плотности, вязкости, йодного или цетанового числа, теплотворной способности).

Цель работы – исследование возможности использования в качестве компонента топливной смеси биодизельного топлива, синтезированного из твёрдых жиров, а также функциональные зависимости физико-химических и эксплуатационных характеристик биодизельного топлива от строения его молекул.

Экспериментальная часть. Синтез биодизельного топлива осуществляли по реакции переэтерификации. Субстрат реакции – триацилглицерины различных масел и жиров; реагент – метанол; катализатор – гидроксид калия; температура 60 °С; продолжительность реакции – 60 мин. В качестве сырья для синтеза биодизельного топлива использованы рапсовое, подсолнечное, льняное, кукурузное масла, масла рыжика, редьки и крамбе, а также два образца твердых жиров: смесь жиров птиц (отходы производства) и жировая фракция с жироуловителя предприятия мясной отрасли.

Состав компонентов биодизельного топлива определяли методом газовой хроматографии, используемый прибор – «Кристалл-2000М». Программа для обработки результатов хроматографического анализа – «Хроматэк-Аналитик».

Квантово-химический расчёт исследуемых молекул проводили в программе HyperChem (версия 7), используя полуэмпирический метод AM1, который является одним из наиболее точных методов для расчёта органических молекул, содержащих атомы углерода, водорода и кислорода.

Физико-химические параметры биодизельного топлива определяли с помощью стандартизованных методик (ГОСТ Р 53605-2009 и ГОСТ Р 52368-2005).

В обсуждаемых формулах (1) – (11) присутствуют одни и те же переменные: M_i – относительная молекулярная масса молекулы i-го сложного эфира, входящего в состав

биодизельного топлива; N_i – число двойных связей в той же молекуле эфира; w_i – массовая доля данного сложного эфира в биодизельном топливе (% масс).

Результаты и их обсуждение. Правильный выбор сырья для производства биодизельного топлива позволит получить топливо с необходимыми физико-химическими и эксплуатационными характеристиками, т.к. они определяются структурными характеристиками жирных кислот, входящих и в состав молекул биодизельного топлива и триацилглицеринов исходного сырья.

Жирнокислотный состав жидких или твёрдых жиров сильно отличается. В состав триацилглицеринов жидких жиров преимущественно входят остатки высших непредельных кислот, а в составе триацилглицеринов твёрдых жиров преобладают остатки предельных (насыщенных) карбоновых кислот. Но и жирнокислотный состав разных видов растительных масел заметно отличается. Есть масла с преобладанием остатков моноеновых кислот, содержащих в радикале одну двойную связь, а есть масла, в молекулах которых больше остатков кислот с тремя или четырьмя двойными связями. Молекулы триацилглицеринов твёрдых жиров разных видов животных также заметно отличаются друг от друга по типу остатков высших карбоновых кислот, например, по их молекулярной массе.

Важными характеристиками биодизельного топлива являются цетановое и йодное число, теплотворная способность, вязкость и плотность. Значения данных характеристик регламентируются ГОСТ Р 53605-2009.

Йодное число (ЙЧ) численно оно равно массе йода (в г), которая может присоединиться к двойным связям в молекулах биодизельного топлива массой 100 г. Двойные связи более реакционноспособны, чем простые, именно атомы углерода, связанные двойной связью, подвергаются атаке окислителей в процессе хранения топлива. Те же атомы углерода вступают в реакции полимеризации с образованием полимеров с высокой молекулярной массой. Все эти процессы приводят к ухудшению качества топлива при хранении [8]. В соответствии с требованиями ГОСТ Р 53605-20093, йодное число биодизельного топлива не должно быть выше 120. Топливо, синтезированное из растительных масел с высоким содержанием линоленовой или арахидоновой кислот (соевое, льняное масла), может иметь более высокие йодные числа, что приведёт к снижению их окислительной стабильности [9]. Твёрдые жиры характеризуются высоким содержанием остатков предельных алифатических кислот, следовательно, в синтезированных из них молекулах биодизельных топлив двойных связей будет меньше, чем в биотопливе из растительных масел и стабильность таких топлив при хранении будет выше.

Для расчёта йодного числа можно использовать формулу (1), предлагаемую в работе [10]:

$$ЙЧ = \sum(254 \cdot N_i \cdot w_i) / M_i, \quad (1)$$

ЙЧ численно оно равно массе йода (в г), которая может присоединиться к 100 г топлива.

Нами были синтезированы и проанализированы биодизельные топлива, сырьём для которых служили жидкие и твёрдые жиры. Для них методом газовой хроматографии был определён жирнокислотный состав (таблица 1).

Таблица 1 – Жирнокислотный состав образцов биодизельного топлива

Масло для синтеза	Метиловые эфиры кислот, %														
	C14:0	C15:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:1	C20:4	C22:0	C22:1	C22:2	C24:0	C24:1
жидкие растительные масла															
рапсовое	0,33		3,99	–	–	59,53	20,29	6,03	0,66	4,32	0,25	4,60	–	–	–
рыжиковое	0,49		1,67	0,78	2,76	3,0	31,82	–	–	–	3,84	41,1	8,49	1,09	2,4
подсолнечн.	4,56		8,61	0,6	4,77	49,25	9,42	18,12	0,34	2,43	1,9	–	–	–	–
льняное	7,56		6,46	–	2,25	7,89	23,32	46,73	–	2,14	–	–	–	–	–
редьки	10,64		11,85	–	3,53	31,82	24,59	9,38	8,19	–	–	–	–	–	–
кукурузное	1,76	2,07	5,59		3,85	30,93	51,79	1,73		2,28					
крамбе	0,45		2,13			26,97	0,86		0,88	4,97	1,65	62,1			
твёрдые животные жиры															
Жир для синтеза															
жир птиц	41,92	5,06	3,52	3,72	2,83			2,17	1,66	3,66	8,78	14,4	8,99	0,76	2,52
жироуловитель	4,6		25,6	14,9	45,3	8,9	0,7								

В таблице кислоты обозначены общепринятой краткой записью, где первая цифра обозначает число атомов углерода в молекуле кислоты, вторая – число двойных связей в её радикале.

По формуле (1) было рассчитано йодное число для всех этих видов биодизельного топлива, оно характеризует степень непредельности биодизельного топлива. Но невозможно оказалось получить зависимости йодного числа от общего содержания предельных или непредельных кислот в биодизельном топливе, если брать только концентрации этих кислот. Это объясняется тем, что в углеводородных радикалах высших непредельных кислот содержится разное число двойных связей, а йод реагирует с каждой из двойных связей. Так, например, остаток олеиновой кислоты содержит одну двойную связь, линолевой – две, линоленовой – три, а арахидоновой – четыре двойные связи. Соответственно, с одной молекулой олеиновой кислоты прореагирует 1 молекула йода, а с одной молекулой линоленовой кислоты – четыре молекулы йода. Если мы введём понятие степени непредельности биодизельного топлива (S) как сумму произведений доли непредельной кислоты на число двойных связей, то получим зависимость йодного числа от степени непредельности (рисунок 1). Линия тренда выражается уравнением ЙЧ = 88,771·S – 5,4697, достоверность аппроксимации 0,994.

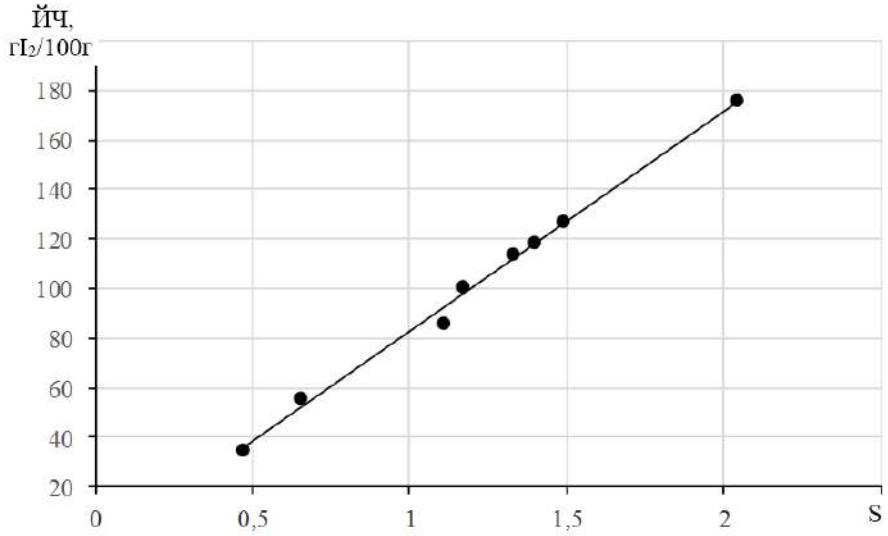

Рисунок 1 – Зависимость йодного числа от степени непредельности биодизельного топлива

Для биодизельного топлива, синтезированного из твёрдого куриного жира, наблюдается самая низкая степень непредельности (0,47) и, соответственно, самое низкое йодное число (34,8 гI_2/100г). В этом топливе самое высокое содержание метиловых эфиров высших кислот с предельными радикалами (65,93 %). Самые высокие величины характеризуют биодизельное топливо из льняного масла, в котором присутствует 46,73 % только линоленовой кислоты с тремя двойными связями, а общее содержание метиловых эфиров непредельных кислот составляет 80 %, степень его непредельности составляет 2,04, а расчётное йодное число 176 гI_2/100г.

Биодизельное топливо, синтезированное из льняного масла, будет иметь самые маленькие сроки хранения, в нем легко будут протекать окислительные реакции, ухудшающие качество топлива. Поэтому его добавка в смесевое топливо, которое предполагается хранить, нежелательно. А вот добавление биодизельного топлива, синтезированного из твёрдых отходов жирового производства, не будет иметь негативных последствий.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик топлив для дизельных двигателей является цетановое число. Оно определяет временной интервал от момента впрыска топлива до начала горения. Чтобы горение топливной смеси было плавным и спокойным, цетановое число дизельного топлива (в соответствии с ГОСТ Р 52368-2005) должно быть не ниже 47 для зимнего и 51 для летнего топлива. Работа дизельного двигателя на топливе, имеющем слишком низкие или

слишком высокие цетановые числа, нестабильна, сопровождается высоким износом деталей двигателя и снижением экономичности его работы.

Современные нефтяные дизельные топлива, имеющие высокие экологические характеристики (соответствующие Евро-4 и Евро-5) получают путём глубокой гидроочистки, удаляя углеводороды, содержащие гетероатомы (сера, азот). В результате этого снижаются не только смазывающие свойства, но и цетановое число. Биодизельное топливо имеет довольно высокие цетановые числа (иногда более 70) и его добавление в топливную смесь может довести его значение до нужного уровня.

Поэтому при приготовлении смесевого топлива из нефтяного и биодизельного топлива необходимо знать цетановое число биодизельного топлива. Его экспериментальное определение – дорогая процедура, установки для его определения находятся в специализированных лабораториях. Устройства для экспресс-определения откалиброваны для углеводородов нефтяного топлива и не подходят для сложноэфирных молекул биодизельного топлива. Наличие формул, позволяющих рассчитать значение цетанового числа, исходя из строения молекул биодизельного топлива, позволит правильно составить топливную смесь даже непосредственно на территории нефтесклада хозяйства.

Для расчёта цетанового числа можно использовать формулу (2), предлагаемую в работе [11]:

$$ЦЧ = \sum(w_i\,(-7{,}8 + 0{,}302\cdot M_i - 20\cdot N_i)), \quad (2)$$

или по формуле (3), предлагаемую в работе [12]:

$$ЦЧ = \sum(w_i\,(-4{,}92 + 0{,}30\cdot M_i - 22{,}8\cdot N_i)), \quad (3)$$

Для анализа работоспособности формул использовали экспериментально определённые значения цетанового числа для индивидуальных метиловых эфиров высших алифатических кислот (таблица 2).

Таблица 2 – Расчёт цетанового числа метиловых эфиров высших алифатических кислот

Исследуемый сложный эфир		Эксперимен-тальное ЦЧ	Расчётное ЦЧ по формуле (2)	Разница значений	Расчётное ЦЧ по формуле (3)	Разница значений
метилкаприлат	C9:0	33,6	39,92	6,32	42,28	8,68
метилкапринат	C11:0	47,2	48,37	1,17	50,88	3,68
метиллаурат	C13:0	61,4	56,83	- 4,57	59,28	- 2,12
Метилмиристат	C15:0	66,2	65,28	- 0,92	67,68	1,48
пальмитиновой кислоты	C17:0	74,5	73,74	- 0,76	76,08	1,58
пальмитоолеиновой кислоты	C17:1	51,0	53,14	2,14	52,68	1,68
стеариновой кислоты	C19:0	86,9	82,19	-4,71	84,48	- 2,42
олеиновой кислоты	C19:1	59,3	61,59	2,29	61,08	1,78
линолевой кислоты	C19:2	38,2	40,99	2,79	57,68	- 0,52
линоленовой кислоты	C19:3	22,7	20,38	- 2,32	14,28	- 6,1

Анализ полученных данных показывает, что в целом обе формулы корректно отражают изменение цетанового числа в зависимости от строения молекулы сложного эфира. Так, в соответствии с экспериментом и литературными данными [13] расчётное значение цетанового числа тем больше, чем длиннее углеродный радикал в молекуле и чем меньше двойных связей в ней. Так, в молекуле метилкаприлата 9 атомов углерода, а в молекуле метилстеарата 19 атомов и значения ЦЧ закономерно увеличиваются с 39,92 до 82,19 (по формуле (2)) и с 42,28 до 84,48 (по формуле (3)). В молекулах метиловых эфиров стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот содержится 19 атомов углерода, но стеариновая кислота – предельная, остальные отличаются увеличивающимся числом двойных связей и расчётные значения ЦЧ закономерно снижаются. Можно отметить, что расчёт по формуле (2) даёт меньшую погрешность для эфиров с меньшей молекулярной массой, а по формуле (3) – с большей молекулярной массой.

При переходе к биодизельному топливу мы установили, что указанная тенденция, в общем, сохраняется. Чаще всего в литературе указывается, что цетановое число тем выше, чем больше содержание предельных кислот в составе триацилглицеринов масла. Но если сопоставить

значения цетанового числа и концентрацию предельных кислот в топливе, никаких закономерностей не наблюдается. Как и в случае с йодным числом, наилучшая корреляция наблюдается со степенью непредельности биодизельных топлив (таблица 3, рисунок 2).

Таблица 3 – Зависимость цетанового числа биодизельного топлива от его степени непредельности

Жир для синтеза	Степень непредельности S	Расчётное ЦЧ по формуле (2)	Расчётное ЦЧ по формуле (3)
жир птиц	0,467	71,93	70,94
жировая фракция с жироуловителя	0,652	66,3	65,82
масло крамбе	1,108	69,32	70,23
масло редьки	1,17	54,92	55,91
подсолнечное масло	1,33	52,17	53,61
рапсовое масло	1,4	52,39	54,05
кукурузное масло	1,49	50,69	48,82
масло рыжика	1,5	53,3	51,39
льняное масло	2,04	38,21	34,82

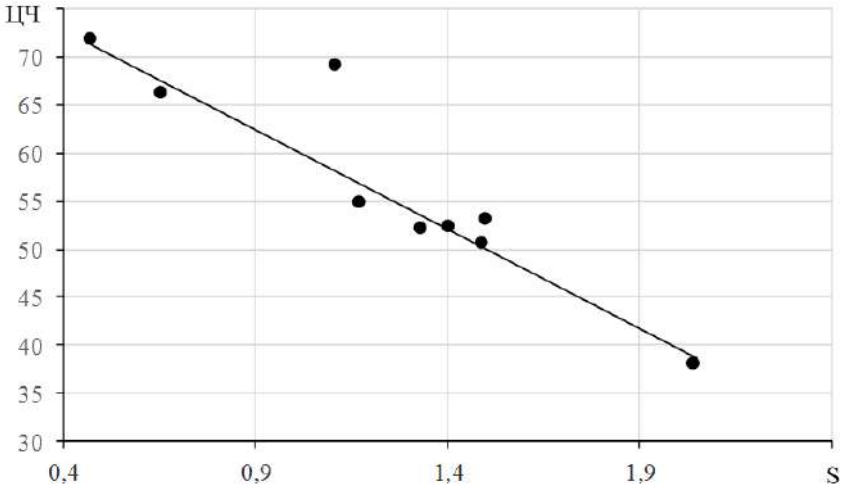

Рисунок 2 – Зависимость цетанового числа, рассчитанного по формуле (2), от степени непредельности биодизельного топлива

На рисунке 2 представлена зависимость цетанового числа, рассчитанного по формуле (2), от степени непредельности биодизельного топлива. Для расчётных значений по формуле (3) наблюдается аналогичная зависимость. Видно, что в целом тенденция сохраняется, самые высокие цетановые числа у образцов биодизельного топлива, синтезированного из твёрдых жиров с высоким содержанием предельных радикалов в молекулах. Сами цифры близки к экспериментально определяемым, так, ЦЧ биодизеля, полученного из говяжьего жира, определённое экспериментально, составило 69 [11]. То есть добавление даже небольшого количества биодизельного топлива, синтезированного из твёрдых жиров, может заметно увеличить цетановое число современного гидроочищенного нефтяного топлива, обеспечив нормальную работу и долговечность двигателя.

Для большинства расчётных значений характерна линейная обратно пропорциональная зависимость от степени непредельности, достоверность аппроксимации 0,992. Из общего ряда выбиваются очень высокие расчётные значения цетанового числа образцов биодизельного топлива, синтезированных из масел рыжика и крамбе. В этих образцах очень велико содержание

метилового эфира эруковой кислоты (44 и 62 % соответственно). Эти же образцы имеют самую высокую вязкость. Топлива с высокой вязкостью характеризуются пониженной испаряемостью, что приводит к его несвоевременному воспламенению. Такие топлива не могут иметь высокие цетановые числа. Можно сделать вывод, что рассматриваемые формулы можно использовать для технологических расчётов, но расчёт для топлив с высоким содержанием эфиров высокомолекулярных кислот даёт завышенное значение цетанового числа.

Такой важный параметр, как теплота сгорания биодизельного топлива, также зависит от состава исходного сырья. Его значение увеличивается с ростом содержания в биодизельном топливе эфиров предельных карбоновых кислот с длинной углеродной цепью.

Расчёт высшей теплоты сгорания (МДж/кг) можно вести по формуле (4), предлагаемой в работе [14]:

$$Q_B = \sum(w_i\,(46{,}19 - 1794/M_i - 0{,}21\cdot N_i)), \quad (4)$$

или по формуле (5), предлагаемой в работе [12]:

$$Q_B = \sum(w_i\,(25{,}7 + 0{,}057\cdot M_i - 3{,}16\cdot N_i)), \quad (5)$$

Результаты расчёта приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость высшей теплоты сгорания биодизельного топлива от его степени непредельности

Жир для синтеза	Степень непредельности S	Расчётное значение по формуле (4)	Расчётное значение по формуле (5)
жир птиц	0,467	39,75	40,85
жировая фракция с жироуловителя	0,652	39,78	39,99
масло крамбе	1,108	40,52	41,11
масло редьки	1,17	39,69	38,44
подсолнечное масло	1,33	39,68	38,06
рапсовое масло	1,4	39,86	38,24
кукурузное масло	1,49	39,72	37,65
масло рыжика	1,5	40,96	40,21
льняное масло	2,04	39,49	35,63

Видно, что расчёт по формуле (5) более чувствителен к различиям в жирнокислотном составе биодизельного топлива. Самые высокие значения высшей теплоты сгорания получены для биодизельного топлива, синтезированного из твёрдых жиров с высоким содержанием эфиров предельных кислот 66 и 45 % соответственно. Для сравнения в исследованных биодизельных топливах, синтезированных из растительных масел, содержание эфиров предельных кислот колеблется от 5 до 26 %. Примерно такие же значения высшей теплоты сгорания биодизельного топлива, синтезированного из масел крамбе и рыжика объясняются высоким содержанием в них эруковой кислоты с высокой молекулярной массой и одной двойной связью (62 и 41 % соответственно).

Но высокое содержание высокомолекулярных предельных эфиров приведёт к увеличению вязкости получаемого биотоплива. При этом может увеличиваться дальнобойность струи топлива и оно может достигать стенок камеры сгорания. Следствием будет увеличение лако- и нагароотложения на деталях двигателя и снижение его производительности [15]. Поэтому при приготовлении смесевого топлива обязательно надо знать вязкость биодизельного компонента, для чего также можно воспользоваться формулами, приведёнными в литературных источниках.

Для расчёта кинематической вязкости биодизельного топлива в работе [14] предлагается выражение (6):

$$\eta = \exp\left(\sum w_i \cdot ln(\eta_i)\right) \quad (6)$$

где $ln(\eta_i) = -12.53 + 2.496\cdot ln(M_i) - 0{,}178\cdot N_i$

а в работе [12] предложено выражение (7):

$$\eta = \sum(w_i\cdot(-5{,}59 + 0{,}03644\cdot M_i - 0{,}784\cdot N_i) \quad (7)$$

Однако в этих статьях не указано, к какой температуре относятся эти величины. Ранее [16] нами были проведены исследования расчёта кинематической вязкости по формуле (6). Определено, что расчётная величина кинематической вязкости ближе всего к величине вязкости при 50°С, в то время как ГОСТ нормирует значение вязкости при 40°С. Расчёт по формуле (7) показал: несмотря на то, что эта формула была получена позднее, величины, полученные с её помощью, также не соответствуют температуре, нормируемой ГОСТ (таблица 5).

Таблица 5 – Кинематическая вязкость (ν) образцов биодизельного топлива

Температура, °С	ν (мм^2/с) для биодизельного топлива, синтезированного из масла						
	льна	редьки	рапса	подсолнечника	рыжика	жир птиц	жир с жироуловителя
40	4,44	4,94	5,00	5,08	6,38	17,11	5,5
50	3,54	4,07	4,15	3,98	5,26	13,68	4,3
Расчёт по формуле (6)	3,51	4,15	4,32	4,14	5,48	4,679	4,495
Расчёт по формуле (7)	3,27	4,009	4,165	3,996	5,289	4,672	4,355
Расчёт по формуле (8)	4,232	4,972	5,160	4,969	6,378	5,644	5,312

Для образцов биодизельного топлива, синтезированного из растительных масел, полученные по новой формуле значения ещё ближе к величине вязкости при 50°С. Очень сильно отличаются расчётные значения вязкости от реальных величин для биодизельного топлива, полученного из жира птиц. Возможно, это связано с тем, что в составе исследуемого жира очень велика доля метиловых эфиров предельных кислот (особенно миристиновой), обладающих не только высокой вязкостью, но и сравнительно высокой температурой плавления (табл. 6).

Таблица 6 – Температуры плавления метиловых эфиров предельных и непредельных алифатических кислот

Кислота	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
$T_{ПЛ}$ эфира, °С	- 12,8	5,0	19,1	30,5	37,8	- 20,0	- 35,0	- 45,5	46,4	- 34,0	54-56	- 1,25

Как видно из таблицы, температуры плавления предельных кислот закономерно увеличиваются с ростом молекулярной массы и при комнатной температуре метилмиристат имеет уже другое агрегатное состояние, представляет собой воскообразную массу, а метилстеарат будет твёрдым веществом. Но появление в молекуле двойных связей резко снижает температуры плавления и метилолеат – уже бесцветная жидкость. Это явление непосредственно связано с особенностями структуры молекул предельных им непредельных эфиров.

Нами был проведён квантово-химический расчёт компонентов биотоплива (рисунок 3).

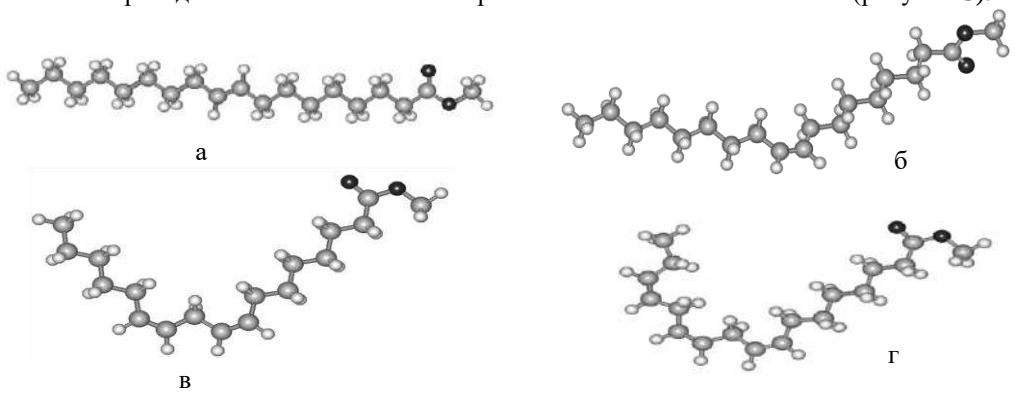

Рисунок 3 – Шаростержневые модели молекул метиловых эфиров стеариновой (а), олеиновой (б), линолевой (в) и линоленовой (г) кислот.

Видно, что с увеличением числа двойных связей (в цис-конфигурации) молекула становится всё более изогнутой, поэтому в твёрдом состоянии плотная их упаковка невозможна, молекулы в кристаллическом состоянии находятся на большем расстоянии друг от друга, их температура плавления ниже.

Поэтому синтезированный из жира птиц образец биодизельного топлива переходит в жидкое состояние только при температуре 40°С. А вот в образце из жироуловителя, несмотря на высокое содержание метиловых эфиров предельных кислот (45,1 %), содержится практически такое же количество эфиров олеиновой кислоты, и в результате получается жидкий при комнатной температуре образец биодизельного топлива.

Для того, чтобы для биодизельного топлива, полученного из жидких жиров, можно было получать расчётным путём значения кинематической вязкости, близкие к нормируемой температуре 40°С, нами была проведена корректировка коэффициентов в уравнении (7). Предлагается следующая формула для расчётов:

$$\eta = \sum(w_i \cdot (-5{,}59 + 0{,}0398 \cdot M_i - 0{,}782 \cdot N_i)) \quad (8)$$

Результаты расчёта представлены в табл. 5. Погрешность вычисления вязкости не превышает 5 %, кроме биодизельного топлива, синтезированного из жира птиц.

Слишком высокая вязкость биодизельного топлива, синтезированного из жира птиц, не позволит использовать его как самостоятельный вид топлива, но его добавление к нефтяному дизельному топливу позволит получить смесевое топливо, удовлетворяющее нормируемым требованиям по значению кинематической вязкости даже при содержании биодизельного топлива 40 %об (таблица 7).

Таблица 7 – Кинематическая вязкость смесевого топлива

Содержание биодизельного топлива 40 %об	0	20	30	40
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с	2,49	3,32	4,03	4,91

Ещё одной важной характеристикой биодизельного топлива является его плотность.

Для расчёта плотности биодизельного топлива в работе [11] предлагается выражение (9):

$$\rho = \sum(w_i \cdot (0{,}8463 + 4{,}9/M_i + 0{,}0118 \cdot N_i)) \quad (9)$$

а в работе [12] выражение (10):

$$\rho = \sum(w_i \cdot (881{,}86 - 0{,}065 \cdot M_i + 11{,}9 \cdot N_i)) \quad (10)$$

Ранее [29] нами были проведены исследования расчёта плотности по формуле (9). Определено, что расчётная величина ближе всего к величине плотности в интервале от 20 до 30 °С (кроме масла рыжика с высоким содержанием эруковой кислоты), в то время как нормируются значения вязкости при 15°С. Расчёт по формуле (10) показал: несмотря на то, что коэффициенты в этой формуле отличаются, величины, полученные с её помощью, практически не отличаются (табл. 8). Так же, как и в случае с кинематической вязкостью, большая ошибка наблюдается для расчёта плотности биодизельного топлива, синтезированного из твёрдого жира.

Для того, чтобы для биодизельного топлива, полученного из жидких жиров, можно было получать расчётным путём значения плотности, близкие к нормируемой температуре 15°С, нами была проведена корректировка коэффициентов в уравнении (10). Предлагается следующая формула для расчётов:

$$\rho = \sum(w_i \cdot (881{,}84 - 0{,}047 \cdot M_i + 12{,}2 \cdot N_i)) \quad (11)$$

Результаты расчётов представлены в таблице 8.

Погрешность вычисления плотности не превышает 1,5 %.

Выводы. По реакции переэтерификации синтезированы образцы биодизельного топлива, сырьём для которого служили как растительные масла подсолнечника, рапса, льна, редьки, рыжика, крамбе, так и твёрдые жиры птиц (отходы производства) и жиры с жироуловителя. Для полученных образцов определены плотность и вязкость, а также хроматографически установлен жирнокислотный состав.

Для полученных образцов рассчитаны йодные числа. Не найдена зависимость йодного числа биодизельного топлива от общего содержания предельных или непредельных кислот в нём.

Таблица 8 – Плотность образцов биодизельного топлива

Температура, °С	Плотность (г/см^3) для биодизельного топлива, синтезированного из масла						
	редьки	подсолнечника	рапса	льна	рыжика	жир птиц	жир с жироуловителя
15	0,879	0,882	0,886	0,894	0,896	–	0,884
20	0,877	0,880	0,883	0,890	0,893	–	0,880
30	0,872	0,875	0,876	0,882	0,886	–	0,874
Расчёт по формуле (9)	0,877	0,877	0,879	0,887	0,876	0,869	0,871
Расчёт по формуле (10)	0,877	0,877	0,879	0,887	0,876	0,868	0,871
Расчёт по формуле (11)	0,882	0,883	0,885	0,893	0,882	0,874	0,876

Введено понятие степени непредельности биодизельного топлива (S) как суммы произведений доли непредельной кислоты на число двойных связей. Показано, что йодное число практически прямопропорционально увеличивается с ростом этого коэффициента. Анализ работоспособности двух формул для расчёта цетанового числа на индивидуальных метиловых эфирах высших кислот показала, что в целом обе формулы корректно отражают изменение цетанового числа в зависимости от строения молекулы сложного эфира. Определено, какая функциональная зависимость даёт меньшую погрешность для эфиров с меньшей молекулярной массой, а какая – для эфиров с большей молекулярной массой.

Установлено, что рассматриваемые формулы можно использовать для расчёта цетановых чисел биодизельного топлива, но расчёт для топлив с высоким содержанием эфиров высокомолекулярных кислот даёт завышенный результат.

Выбрана формула, более адекватно отражающая зависимость теплотворной способности биодизельного топлива от строения его молекул.

Анализ работоспособности двух функциональных зависимостей для расчёта кинематической вязкости показала, что и экспоненциальная и линейная функции дают удовлетворительные результаты для биодизельного топлива, синтезированного из растительного масла. Для биодизельного топлива, синтезированного из твёрдого жира с высоким содержание эфиров предельных кислот, формулы неприменимы.

Предложена формула для расчёта кинематической вязкости биодизельных топлив, синтезированных из растительных масел, которая даёт значения, близкие к нормируемой температуре 40 °С (ошибка не превышает 5 %).

Предложена формула для расчёта плотности биодизельных топлив, синтезированных из растительных масел, которая даёт значения, близкие к нормируемой температуре 15 °С (ошибка не превышает 1,5 %).

Установлено, что биодизельное топливо, синтезированное из твёрдых отходов жирового производства, не всегда можно использовать в качестве самостоятельного топлива для дизельного двигателя, но его добавление к нефтяному топливу улучшит эксплуатационные и экологические свойства такого смесевого топлива. Так, его добавление не будет увеличивать скорость окислительных процессов при хранении, увеличит цетановое число и высшую теплоту сгорания топлива. Добавление до 40 % об. такого биодизельного топлива не увеличивает значения плотности и вязкости у смесевого топлива выше нормируемых.

Список литературы

1. Гафуров Н.М., Хисматуллин Р.Ф. Преимущества биодизельного топлива // Инновационная наука, 2016. – № 5. – С. 72-74.

2. Nabi M.N., Rasul M.G., Anwar M. Energy, exergy, performance, emission and combustion characteristics of diesel engine using new series of non-edible biodiesels // Renewable energy, 2019. – Vol. 140. – P. 647-657.

3. Плотников С.А., Бузиков Ш.В., Товстыка В.С., Черемисинов П.Н. Определение эксплуатационных показателей трактора "Беларус-922" при работе на смесевом топливе // Вестник Мордовского университета, 2018. – Том 28. – № 3. – С. 445-458.

4. Горохов Д.Г., Бабурина М.И., Иванкин А.Н., Прошина О.П. Жидкое биотопливо из растительного и животного сырья: технические и экономические аспекты // Лесной вестник, 2010. – № 4. – С. 74-78.

5. Иванкин А.Н., Бабурина М.И., Горбунова Н.А., Неклюдов А.Д. Экологическая система получения биотоплива из липидсодержащих отходов сельскохозяйственного производства // Экологические системы и приборы, 2008. – № 6. – С. 57-59.

6. Романцова С.В., Нагорнов С.А., Гаврилова В.А., Конькова Н.Г. Определение состава смесевого топлива // Механизация и электрификация сельского хозяйства, 2012. – № 1. – С. 28-29.

7. Романцова С.В., Гаврилова В.А., Конькова Н.Г., Нагорнов С.А. Рыжик – перспективная масличная культура для производства биодизельного топлива // Агро XXI, 2013. – № 1-3. – С. 43-44.

8. Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability // Fuel Processing Technology, 2007. – № 88. – P. 669-677.

9. Систер В.Г., Нагорнов С.А., Романцова С.В., Бодягина С.В. Исследование стабильности биодизельного топлива при хранении // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. Казань, 2012. – №1/2. – С. 13-18.

10. Kalayasiri P., Jayashke N., Krisnangkura K. Survey of seed oils for use as diesel fuels // Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996. – № 73. – P. 471–474.

11. Ramirez-Verduzco L.F., Rodriguez-Rodriguez J.E., Jaramillo-Jacob A.D.R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition // Fuel, 2012. – № 91. – P. 102-111.

12. Srinivasan G.R., Jambulingam R. Theoretical Prediction of Thermo-physical Properties of Waste Beef Tallow Biodiesel // FME Transactions, 2020. – № 48. – P. 600-610.

13. Xiao M., Shin H.-J., Dong Q. Advances in cultivation and processing techniques for microalgal biodiesel: A review // Korean Journal of Chemical Engineering, 2013. – № 30. – P. 2119-2126

14. Knothe G. Fuel properties of highly polyunsaturated fatty acid methyl esters // Energy Fuels, 2012. – № 26. – P. 5265–5273.

15. Anis S., Budiandono G.N. Investigation of the effects of preheating temperature of biodiesel-diesel fuel blends on spray characteristics and injection pump performances // Renewable energy, 2019. – Vol. 140. – P. 274-280.

16. Nagornov S.A., Kornev A.Y., Liksutina A.P., Romantsova S.V., Sinyutina S.Ye. Correction of properties of modern diesel fuels using additives // Journal of Agriculture and Environment, 2020. – № 4. – С. 24-28.

References

1. Gafurov N.M., Khismatullin R.F. Preimushchestva biodizel'nogo topliva // Innovatsionnaya nauka, 2016. – № 5. – S. 72-74.

2. Nabi M.N., Rasul M.G., Anwar M. Energy, exergy, performance, emission and combustion characteristics of diesel engine using new series of non-edible biodiesels // Renewable energy, 2019. – Vol. 140. – P. 647-657.

3. Plotnikov S.A., Buzikov SH.V., Tovstyka V.S., Cheremisinov P.N. Opredeleniye ekspluatatsionnykh pokazateley traktora "Belarus-922" pri rabote na smesevom toplive // Vestnik Mordovskogo universiteta, 2018. – Tom 28. – № 3. – S. 445-458.

4. Gorokhov D.G., Baburina M.I., Ivankin A.N., Proshina O.P. Zhidkoye biotoplivo iz rastitel'nogo i zhivotnogo syr'ya: tekhnicheskiye i ekonomicheskiye aspekty // Lesnoy vestnik, 2010. – № 4. – S. 74-78.

5. Ivankin A.N., Baburina M.I., Gorbunova N.A., Neklyudov A.D. Ekologicheskaya sistema polucheniya biotopliva iz lipidsoderzhashchikh otkhodov sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva // Ekologicheskiye sistemy i pribory, 2008. – № 6. – S. 57-59.

9. Varfolomeyev S.D., Moiseyev I.I., Myasoyedov B.F. Energonositeli iz vozobnovlyayemogo syr'ya // Vestnik RAN, 2009. – № 79 (7). – S. 595-604.

10. Sawangkeaw R., Ngamprasertsith S. A review of lipid-based biomasses as feedstocks for biofuels production // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. – № 25. – P. 97-108.

6. Romantsova S.V., Nagornov S.A., Gavrilova V.A., Kon'kova N.G. Opredeleniye sostava smesevogo topliva // Mekhanizatsiya I elektrifikatsiya sel’skogo khozyaystva, 2012. – № 1. – S. 28-29.

7. Romantsova S.V., Gavrilova V.A., Kon'kova N.G., Nagornov S.A. Ryzhik – perspektivnaya kul’tura dlya proizvodstva biodizel'nogo topliva // Agro XXI, 2013. – № 1-3. – S. 43-44.

8. Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability // Fuel Processing Technology, 2007. – № 88. – P. 669-677.

9. Sister V.G., Nagornov S.A., Romantsova S.V., Bodyagina S.V. Issledovaniye stabil'nosti biodizel'nogo topliva pri khranenii // Izvestiya VUZov. Problemy energetiki. Kazan', 2012. – №1/2. – S. 13-18.

10. Kalayasiri P., Jayashke N., Krisnangkura K. Survey of seed oils for use as diesel fuels // Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996. – № 73. – P. 471–474.

11. Ramirez-Verduzco L.F., Rodriguez-Rodriguez J.E., Jaramillo-Jacob A.D.R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition // Fuel, 2012. – № 91. – P. 102-111.

12. Srinivasan G.R., Jambulingam R. Theoretical Prediction of Thermo-physical Properties of Waste Beef Tallow Biodiesel // FME Transactions, 2020. – № 48. – P. 600-610.

13. Xiao M., Shin H.-J., Dong Q. Advances in cultivation and processing techniques for microalgal biodiesel: A review // Korean Journal of Chemical Engineering, 2013. – № 30. – P. 2119-2126

14. Knothe G. Fuel properties of highly polyunsaturated fatty acid methyl esters // Energy Fuels, 2012. – № 26. – P. 5265–5273.

15. Anis S., Budiandono G.N. Investigation of the effects of preheating temperature of biodiesel-diesel fuel blends on spray characteristics and injection pump performances // Renewable energy, 2019. – Vol. 140. – P. 274-280.

16. Nagornov S.A., Kornev A.Y., Liksutina A.P., Romantsova S.V., Sinyutina S.Ye. Correction of properties of modern diesel fuels using additives // Journal of Agriculture and Environment, 2020. – № 4. – S. 24-28.

Сведения об авторах

Принадлежность к организации

Романцова Светлана Валерьевна – кандидат химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный университет им Г.Р. Державина», Россия, г. Тамбов, e-mail: svromantsova@yandex.ru.

Гладышева Ирина Владимировна – кандидат химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный университет им Г.Р. Державина», Россия, г. Тамбов, e-mail: gladysheva_irina78@mail.ru

Вервекина Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный университет им Г.Р. Державина», Россия, г. Тамбов, e-mail: vervekinanv@mail.ru

Нагорнов Станислав Александрович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Россия, г. Тамбов, e-mail: snagornov@yandex.ru.

Ликсутина Анна Павловна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научноисследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Россия, г. Тамбов, e-mail: vniitinlab7@yandex.ru.

Романцов Сергей Николаевич – магистрант Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Россия, г. Тамбов, e-mail: r.s.n.1996@yandex.ru.

Author credentials

Affiliations

Romantsova Svetlana – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Tambov State University named after G.R. Derzhavin», Russia, Tambov, e-mail: svromantsova@yandex.ru.

Gladysheva Irina – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Tambov State University named after G.R. Derzhavin», Russia, Tambov, e-mail: gladysheva_irina78@mail.ru.

Vervekina Natalia – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Tambov State University named after G.R. Derzhavin», Russia, Tambov, e-mail: vervekinanv@mail.ru

Nagornov Stanislav – Full Doctor of Technical sciences, Professor, Chief Researcher of Federal State Budgetary Scientific Institution “All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture”, Russia, Tambov, e-mail: snagornov@yandex.ru.

Lixutina Anna – Candidate of Technical Sciences, Deputy Director for Science of Federal State Budgetary Scientific Institution “All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture”, Russia, Tambov, e-mail: viitinlab7@yandex.ru.

Romantsov Sergey – undergraduate of Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University”, Russia, Tambov, e-mail: r.s.n.1996@yandex.ru.

Поступила в редакцию (Received): 12.07.2021 Принята к публикации (Accepted): 19.08.2021