УДК 631.352
В.І.Захарчук, В.В.Ткачук, М.Б.Стахов
Луцький національний технічний університет

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІЗОПРОПІЛОВОГО ЕФІРУ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

Описана технологія отримання нового біопалива, методика дослідження його властивостей та наведені результати дослідження. Визначені теплохімічні показники біодизельних палив, склад відпрацьованих газів та індикаторні показники дизеля при його роботі на цих паливах.

Ключові слова: *біопаливо, дизель, ізопропіловий ефір, ріпакова олія, експлуатаційні властивості*

Постановка проблеми. Думка про використання рослинних олій в якості пального для дизелів належала самому Рудольфу Дизелю. В 1900 р. на всесвітній виставці в Парижі демонструвався дизель, працюючий на арахісовій олії. Але при подальшому вдосконаленні дизельних двигунів основна увага стала приділятись нафтовим паливам. Разом з тим виснаження родовищ корисних копалин та необхідність заміщення невідновлюваних джерел енергії відновлюваними призвело до відродження інтересу до сировинних ресурсів рослинного походження.

В даний час значна кількість держав світу виробляють рідке біопаливо з різноманітної рослинної сировини. При цьому фізико-хімічні властивості палив, отримуваних з рослинних олій, близькі до властивостей нафтового дизельного палива. Тому дизельні двигуни в достатній мірі пристосовані до роботи на рослинних оліях та продуктах їх переробки.

Джерелом рослинних олій є олійні рослини, які містять в різних своїх частинах (головним чином в насінні) рослинні жири. В якості палива для дизелів найбільш широко застосовується ріпакова олія та палива на її основі. Але використання рослинних олій в чистому вигляді в якості палива для дизелів стримується підвищеним нагароутворенням, високою температурою застигання та високою в'язкістю.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження палив, виготовлених з рослинних олій проводять відомі двигунобудівні фірми США, Великобританії, Німеччини, Швеції, Японії. В даний час в Європі виробляється більше 6,5 млн. т біопалива. Ведуться роботи щодо застосування ефірів рослинних олій як дизельного палива на теренах колишнього СРСР. Варто відзначити роботи МВТУ ім. Баумана, МДАУ ім. Горячкіна, Клайпедського університету, Національного університету біоресурсів і природокористування України, ХПІ та ін. [1].Аналіз досліджень показав відсутність науково обґрунтованих підходів до вирішення задачі створення біодизельного палива з покращеними експлуатаційними та екологічними властивостями.

Традиційне біодизельне паливо виробляється із застосуванням метилового спирту, який є високотоксичним та небезпечним для здоров'я людей. Це суттєвий негативний фактор з точки зору екологічної безпеки при виробництві біопалива (особливо в умовах сільськогосподарського виробництва) та його використанні, адже через ефекти деструкції можливе виділення з біопалива метанолу, особливо при відхиленні від нормальної роботи паливної системи двигуна. Також недоліком метилового ефіру є те, що він є досить агресивною речовиною по відношенню до матеріалів деталей двигуна (метали, гума). Тому при його застосуванні вимагається заміна паливних баків, паливних шлангів та прокладок на такі, що виготовлені зі стійкого до метилового ефіру ріпакової олії (МЕРО) матеріалу, а також частіша заміна моторного масла.

Матеріали і результати дослідження. В Луцькому національному технічному університеті (ЛНТУ) розроблено нове біодизельне паливо на основі ріпакової олії та ізопропілового спирту. Для підтвердження технологічної ефективності та доцільності використання нового біодизельного палива було проведено експериментальні дослідження біодизельних палив із запропонованими складами, їх температур застигання (як важливого показника експлуатаційних властивостей даних палив) на основі побудови план-матриці та реалізації багатофакторного експерименту. За параметр оптимізації вибрано температуру застигання, оскільки даний параметр є важливим для використання біодизельного палива у зимовий період.

Математична обробка проведених експериментальних досліджень підтвердила, що запропоноване співвідношення компонентів при отриманні ізопропілового ефіру ріпакової олії (ІЕРО) є оптимальним, і таке біопаливо має найнижчу температуру застигання (-22 ˚С) у порівнянні із відомими біодизельними паливами.

©В.І.Захарчук, В.В.Ткачук, М.Б.Стахов

За основу процесу одержання нового біопалива взято реакцію переестерифікації ріпакової олії ізопропіловим спиртом із використанням лужного каталізатора – алкоголяту калію.

Реакція переестерифікації полягає в додаванні одноатомного ізопропілового спирту до тригліцеридів при наявності основного каталізатора. Під впливом каталізатора олія переестерифіковується ізопропіловим спиртом у ізопропілові естери зі звільненням гліцерину. Звільнений гліцерин з одержаними естерами практично не змішується.

Переестерифікацію ріпакової олії ізопропіловим спиртом проводили в скляному реакторі з нижнім відокремленням гліцеринової фракції. Реакційна суміш перемішувалась скляною мішалкою за допомогою електродвигуна при температурі 60 °С протягом 6 годин. Температура підтримувалась електропідігрівною водяною банею.

Таким чином, після закінчення реакції відбувається гравітаційне розділення суміші на два шари. У результаті проведеного експерименту отримали суміш нового біодизельного палива та гліцерину, який осідає на дні колби. За хімічним складом нове біодизельне паливо є ізопропілестерами ріпакової олії – рідиною жовто-лимонного кольору з різким запахом спирту.

Виділений гліцерин може бути підданий наступним процесам обробки на спеціалізованих підприємствах і є цінним продуктом, придатним для харчових, фармацевтичних, косметичних та інших потреб.

Встановлено, що властивості молекулярного і реологічного рівня нового біодизельного палива залежать від хімічної природи сировинних вихідних матеріалів. Базуючись на суттєвому збільшенні молекулярної рухливості в ізопропілестерах ріпакової олії зроблено висновок про перспективність їх технічного використання для експлуатації при температурах значно нижче за -10˚С.

Для аналізу структури, хімічної будови запропонованого біопалива було використано діелектричний метод, ІЧ-спектроскопічний аналіз, оптичну мікроскопію. А також проведено реологічні дослідження. Дані методи дають можливість найточніше дослідити споживні властивості нового продукту.

Експлуатаційні властивості біодизельного палива на основі ріпакової олії та ізопропілового спирту досліджувались у лабораторних умовах центральної лабораторії НПК «Галичина» (м. Дрогобич). Отримані значення порівнювались із значеннями відповідних показників еталону (МЕРО), а також із значеннями показників згідно вимог чинної нормативної документації для нафтового дизельного палива (табл. 1).

Таблиця 1

Порівняльна оцінка показників експлуатаційних властивостей нового біодизельного палива, еталону (МЕРО) та дизельного палива

№ з/п	Найменування показників	Метод випроб.	Норми за ДСТУ 3868-99	Експериментальні дані		
				Паливо дизельне	ІЕРО	МЕРО (еталон)
1	Цетанове число	ДСТУ 3868-99	Не нижче 45	47	49	48
2	Густина, г/см^3 при 15 °С	ГОСТ 3900-99	Не більше 0,860	0,84	0,88	0,88
3	Фракційний склад з колби Енглера: 50% вик., °С 96% вик., °С,	ГОСТ 2177-99	 280±1 370±2	 274 363	 260 322	 250 367
4	В’язкість кінематична при 40 °С, сСт	ДСТУ 33-00	3,0-6,0 при 20 °С	5,4	16,1	5,6
5	Масова частка сірки, %	ГОСТ 13380-81	Не більше 0,5%	0,54	0,009	0,007
6.	Кислотність, мг КОН на 100 см^3 палива	ГОСТ 5985-79	Не більше 5,0	2,7	Відс.	Відс.

	Температура застигання, °С	ГОСТ 20287-91	Не вище -10	-14	-22	-12
8	Коефіцієнт фільтрованості	ГОСТ 19006-73	Не більше 3,0	2,3	1,3	1,3
9	Гранична темп. фільтрованості, °С	ГОСТ 22254-92	Не вище -5	-5	-1	-2
10	Зольність, %	ГОСТ 1461-75	Не більше 0,01	0,002	0,012	0,011

Оптимальне значення цетанового числа (ЦЧ) для сучасних дизельних двигунів становить 45-55 од. Тобто ЦЧ запропонованого біопалива та еталону знаходяться в межах норми. Це забезпечить легкий пуск двигуна і режим ”м’якої“ роботи.

В’язкість біопалива визначає процеси випаровування і сумішоутворення в дизельному двигуні. Більш низькі значення в’язкості забезпечують краще розпилення і повніше згорання палива. Крім цього, в’язкість визначає прокачуваність по паливопроводах і змащувальні властивості палива. Із зменшенням в’язкості прокачуваність палива поліпшується, але змащування прецизійних деталей паливної помпи та форсунки погіршується, необхідно зазначити, що в’язкість нового біопалива значно вища у порівнянні з відповідним значенням нормативних вимог, що утруднює подачу палива та сумішоутворення. Це є недоліком ІЕРО. Проте підвищена в’язкість забезпечить добре змащування поверхонь тертя, попереджаючи спрацювання дорогих високоточних деталей паливної апаратури.

Тому нове біодизельне паливо можна рекомендувати для експлуатації у суміші з нафтовим дизельним паливом. Крім того, експлуатаційні властивості можна покращити, якщо попередньо провести очистку ріпакової олії від вищих жирних кислот, а також очистку біопалива від залишків гліцерину, мил та спирту.

Наявність сірки в паливі є негативним чинником. Продукти згорання сірки викликають корозію деталей випускної системи, забруднюють навколишнє середовище. Вміст сірки у новому біопаливі дуже незначний, що робить дане паливо не корозійно активним. Для зменшення корозійної дії нафтового дизельного палива євростандартом вводиться обмеження вмісту сірки в ньому до 15 ppm. Одночасно таке паливо втрачає змащувальні властивості: сірка утворює сульфідні ”місточки“ у парах тертя, які швидко утворюються і легко руйнуються, попереджаючи задири, схоплювання і заїдання. Завдяки добрій маслянистості і високій в’язкості біодизельного палива введення його в очищене від сірки нафтове паливо у кількості 10 % (за об’ємом) доводить змащувальні властивості до норми. Це є перевагою і позитивним чинником ІЕРО.

Дуже важливими показниками експлуатаційних властивостей біопалив є їх низькотемпературні властивості, які характеризуються, насамперед, температурою застигання і граничною температурою фільтрованості. Ці властивості забезпечують прокачуваність палива по трубопровідних магістралях, легкість проведення зливно-наливних операцій у холодну пору року.

Температура застигання ІЕРО удвічі нижча, ніж у відомого МЕРО, і у 2,2 рази нижча, ніж вимагає ДСТУ для нафтового дизельного палива марки ”Л“. Це важлива перевага нового продукту над існуючими аналогами, адже вона дає можливість використовувати таке біодизельне паливо в зимовий період до -22 ˚С, тоді як еталонне – до -12 ˚С.

Надійність та ефективність роботи паливної апаратури визначається рівнем чистоти біопалива, яка оцінюється коефіцієнтом фільтрованості. Він не повинен перевищувати 3. Обидва біопалива мають хороший показник фільтрованості в межах норми.

Особливістю ІЕРО є вузький температурний інтервал википання робочої фракції: від 250 до 367 ˚С, за стандартом на нафтове дизельне паливо він складає – 280-370 ˚С. Це може викликати утруднений запуск через недостатню кількість легко киплячих пускових фракцій, проте забезпечить добру повноту згорання і швидкість згорання.

Кислотність досліджуваного біопалива дуже низька, тобто паливо не є корозійно активним. Зрозуміло, що всі кислі сполуки нейтралізуються використовуваним при синтезі лужним каталізатором.

Зольність ІЕРО, як і МЕРО, в межах норми, що свідчить про відсутність у біодизельних паливах мінеральної золи. Палива органічного походження згоряють без залишку.

На основі проведених досліджень було розроблено ТУ У 23.2-22340203-041:2010 Біодизельне паливо на основі ізопропілових естерів ріпакової олії. Технічні умови.

©В.І.Захарчук, В.В.Ткачук, М.Б.Стахов

Для порівняння теплоенергетичних властивостей біодизельних палив виконаний розрахунок робочого циклу дизеля Д-240 при його роботі на різних паливах, в тому числі етиловому ефірі ріпакової олії (ЕЕРО). Вихідні дані до розрахунку наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Вихідні дані до розрахунку робочого циклу дизеля Д-240

№ з/п	Параметр	Показник
1	Кількість циліндрів, шт.	4
2	Діаметр циліндра, мм	110
3	Хід поршня, мм	125
4	Ступінь стиску ε	16
5	Номінальна частота обертання, хв.$^{-1}$	2200
6	Коефіцієнт надлишку повітря	1,5
7	Показник політропи стиску	1,375
8	Коефіцієнт використання тепла	0,73
9	Показник політропи розширення	1,21

Було визначено елементарний склад (вміст вуглецю С, водню Н та кисню О) ізопропілового ефіру ріпакової олії (ІЕРО) відповідно до вмісту кислот у ріпаковій олії [2]. Теплохімічні показники дизельних палив наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Теплохімічні показники дизельних палив нафтового та рослинного походження

№ з/п	Показник	Паливо			
		ДП	МЕРО	ЕЕРО	ІЕРО
1	Склад за масою, %				
	С	87	77,5	77,54	76,28
	Н	12,6	12,0	12,04	13,16
	О	0,4	10,5	10,42	10,56
2	Теоретично необхідна кількість повітря для повного згоряння 1 кг палива, кг	14,45	12,70	12,73	12,98
3	Нижча теплота згоряння палива, МДж/кг	42,44	37,50	37,56	38,33
4	Теплота згоряння паливоповітряної суміші, кДж/кмоль пал. суміші	50467	50733	50731	50745

Менша частина вуглецю в молекулах біодизельних палив призводить до зменшення їх нижчої теплоти згоряння. Тому для отримання одинакової ефективної потужності дизеля при його роботі на нафтовому дизельному паливі та біодизельних паливах питома ефективна витрата палива є більшою у випадку використання біопалив. Але з поміж біодизельних палив найбільша теплота згоряння та найменша витрата палива у ІЕРО, що вигідно відрізняє його від МЕРО і ЕЕРО. Наявність кисню в молекулах біодизельних палив дозволяє інтенсифікувати процес згоряння. Інші індикаторні показники двигуна за умови збільшення питомої індикаторної витрати палива є одинаковими.

В табл. 4 наведені отримані розрахунком кількості окремих компонентів продуктів згоряння 1 кг палив та їх загальна кількість для дизеля Д-240.

©В.І.Захарчук, В.В.Ткачук, М.Б.Стахов

Таблиця 4

Вміст компонентів відпрацьованих газів

№ з/п	Кількість окремих компонентів продуктів згоряння, кмоль/кг палива	Паливо			
		ДП	МЕРО	ЕЕРО	ІЕРО
1	Вуглекислий газ CO_2	0,0725	0,0646	0,0646	0,0635
2	Водяна пара H_2O	0,063	0,060	0,0602	0,0658
3	Кисень O_2	0,0727	0,639	0,064	0,0652
4	Азот N_2	0.666	0,585	0,586	0,597
	$\sum$	0.8742	0,7739	0,7752	0.7919

За даними табл. 4 можна зробити висновок, що вміст вуглекислого газу у відпрацьованих газах дизеля, який працює на ІЕРО є менший, ніж у працюючого на нафтовому паливі, та найменший, ніж при роботі на інших біопаливах.

В табл. 5 наведені значення температури Tz робочого тіла та його тиску Pz наприкінці згоряння та індикаторні показники дизеля Д-240 (середній індикаторний тиск Pi, індикаторна потужність Ni, індикаторний ККД η_i, питома індикаторна витрата палива g_i) при його роботі на різних видах палив.

Таблиця 5

Індикаторні та інші показники дизеля Д-240 при роботі на різних паливах

№ з/п	Показник	Паливо			
		ДП	МЕРО	ЕЕРО	ІЕРО
1	Tz,К	1900,8	1892,6	1892,6	1889,3
2	Pz, МПа	8,38	8,38	8,38	8,38
3	Pi, МПа	0,789	0,793	0,793	0,793
4	Ni, кВт	68,7	69,02	69,02	69,1
5	η_i	0,432	0,432	0,432	0,432
6	g_i, г/кВт год	196,4	222,4	222,0	217,6

З табл. 5 видно, що при роботі дизеля на різних видах палив для отримання практично однакової потужності дизеля за умови його роботі на паливоповітряних сумішах однакового складу витрата біодизельного палива має бути більшою, що обумовлюється його меншою теплотою згоряння.

Висновки. З наведених даних можна зробити висновки, що показники експлуатаційних властивостей запропонованого палива не гірші за аналогічні для мінерального дизельного палива та біопалива на основі метилового спирту (МЕРО), за винятком в'язкості, а температура застигання вдвічі нижча (- 22 °С), порівняно з останнім. ІЕРО можна використовувати в суміші з очищеним від сірки нафтовим дизельним паливом, що дозволить покращити його змащувальні властивості. Створене паливо, як і етиловий ефір ріпакової олії, є екологічно безпечне та неагресивне до матеріалів двигуна, але значно дешевше за нього.

1. Девянин С.Н., Марков В.А., Семенов В.Г. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. –Х.: Новое слово, 2007. – 452 с.
2. Физер Л., Физер М. Органическая химия. – М.: Химия. – 1966. - 782 с.
3. Захарчук В.І. Применение альтернативных топлив в автотракторных дизелях// Энергосбережение. – 2010. - №2. – с. 26-28.
4. Zakharchuk V., Tkachuk V. Biodiesel fuel on the basis of izopropil esters of rape oil//MOTROL, volume 12, Lublin 2010, p. 188-193.

©В.І.Захарчук, В.В.Ткачук, М.Б.Стахов