

РОМАНЦОВА С.В., НАГОРНОВ С.А.

## ЭФИРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*Аннотация.* Предложен состав эфи композиции, улучшающей физико-химические, эксплуатационные и экологические свойства дизельного топлива. В состав эфирной композиции входит 50 об. % биодизельного топлива и 50 об. % низкомолекулярных предельных эфиров.

*Ключевые слова:* дизельное топливо, биодизельное топливо, сложные эфиры

**ROMANTSOVA S.V., NAGORNOV S.A.**

### **ESTER COMPOSITION TO IMPROVE THE PROPERTIES DIESEL FUEL**

*Abstract.* A composition of the ester compositions which improves physical and chemical performance and environmental properties of diesel fuel. The composition of essential composition is 50 vol. % biodiesel and 50 vol. % low molecular saturated esters.

*Keywords:* diesel, biodiesel, esters

Требования к современным топливам всё время ужесточаются. Для дизельного топлива основными направлениями совершенствования являются увеличение цетанового числа и снижение содержания ароматических и серосодержащих соединений, что связано с необходимостью снижения вредных выбросов с отработавшими газами: сажи, несгоревших и полициклических углеводородов, оксидов углерода и серы. Постепенный переход к стандартам Евро-4 и Евро-5 требует не просто соблюдения новых экологических характеристик топлива, но и совершенно другого подхода к нефтепереработке [1].

В процессе деароматизации и гидрообессеривания дизельной фракции нефти происходит удаление поверхностно-активных веществ, способных защищать трущиеся поверхности от износа, что ухудшает смазывающую способность дизельного топлива. Увеличивают диаметр пятна износа и цетаноповышающие присадки, обладающие повышенной окислительной способностью. Продукты окисления, попадая в зону трения, вызывают повышенный износ [2].

Для улучшения смазывающих свойств экологически чистых дизельных топлив необходимо добавлять в них противоизносные присадки. До последнего времени на рынке присадок к топливам господствовали зарубежные фирмы (Infineum, BASF, Clariant, Lubrizol и др.). В настоящее время допуск к применению в России получили отечественные противоизносные присадки «Альта», «Каскад-5», Миксент-2030, «Байкат» [3]

Важной задачей является расширение ассортимента присадок отечественного производства, решающих проблему улучшения качества дизельных топлив, удовлетворяющих современным требованиям.

Хорошими противоизносными свойствами обладает смесь дизельного топлива и олеиновой кислоты [4]. Однако введение кислоты в состав топлива нежелательно, т.к. это увеличивает его кислотность. Кроме того, кислотные присадки могут создавать проблемы при перекачке топлива по трубопроводам [2].

В качестве противоизносной присадки предлагается, например n-бутиловый эфир

рапсового масла [4]. Бутиловый эфир рапсового масла аналогичен по строению и свойствам классическому биодизельному топливу, которое представляет собой смесь метиловых эфиров растительных масел (МЭРМ).

Преимущества биодизельного топлива перед нефтяным топливом хорошо известны [5].

Во-первых, биодизельное топливо обладает лучшими экологическими характеристиками:

- оно практически не содержит серы и ароматических углеводородов; при использовании чистого биодизельного топлива производится примерно на 80 % меньше выбросов диоксида углерода и практически отсутствуют выбросы диоксида серы и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в том числе канцерогенного бенз- $\alpha$ -пирена;

- за счёт атомов кислорода, содержащихся в молекулах биодизельного топлива, достигается более полное его сгорание, значительно уменьшается количество несгоревших углеводородов и сажи в отработанных газах.

Во-вторых, биодизельное топливо более безопасно при хранении и транспортировке, поскольку обладает высокой температурой вспышки и легко разлагается микроорганизмами при попадании в почву.

Ещё одно преимущество биодизельного топлива – высокие смазывающие свойства [6] и цетановое число (не менее 51) [7]. Цетановые числа биодизельных топлив, производимых на российских НПЗ, равно 48...50 при норме 51. Цетановое число биодизеля в зависимости от вида использованного сырья колеблется от 54 до 58. В отличие от синтетических присадок этого типа биодизельное топливо не ухудшает, а улучшает смазывающие свойства топлива.

В России биодизельное топливо, несмотря на его экологические и эксплуатационные преимущества, не получило широкого распространения. В настоящее время стоимость биодизельного топлива выше, чем нефтяного, а его стабильность (и, следовательно, сроки хранения) ниже. Кроме того, физико-химические свойства биодизельного топлива не полностью отвечают требованиям соответствующих ГОСТов [8,9], т.к. дизельное топливо является смесью углеводородов широкого фракционного состава, а биодизельное топливо — смесью высокомолекулярных сложных эфиров, содержащих только высококипящие фракции.

Риск от проекта внедрения биодизельного топлива в РФ может быть оправдан, если рассматривать биодизель не как самостоятельное топливо или даже его компонент, а как эффективную добавку к топливам [10]. Его добавка в количестве 1...5 % повышает цетановое число, улучшает экологические свойства дизельных топлив, отвечающих требованиям Евро-5, обеспечивает необходимые смазывающие свойства обессеренного топлива. Использование биодизельного топлива сочетается с интересами государства, касающимися вступления в ЕС. Для внедрения процессов производства биодизеля необходима интеграция интересов нефтехимии и сельского хозяйства, которая в первую очередь осуществима для регионов, имеющих мощную сельскохозяйственную и перерабатывающую отрасли. Такой подход ставит биодизель в один ряд с продуктами нефтехимии, но требует детального изучения свойств биодизельного топлива [10], процессов, протекающих при его хранении и вариантов совершенствования его состава, а значит, и свойств.

Однако использование биодизельного топлива в количествах, характерных для противозносных или цетаноповышающих присадок или добавок (до 2 % об.), не обеспечит топливу заметного улучшения экологических характеристик. Поэтому, с нашей точки зрения, биодизельное топливо необходимо использовать все же в качестве компонента топлива (до 20 % об.). В этом случае мы обеспечиваем повышение цетанового числа и смазывающей способности даже глубоко обессеренного топлива и заметное снижение содержания в выбросах вредных веществ.

Наши исследования показали, что добавление 20 % (об.) биодизельного топлива снижает дымность отработавших газов по сравнению с нефтяным топливом с 15 до 8 %, уменьшает интегральные удельные выбросы оксидов азота с 5,948 до 5,786 г/(кВт·ч), оксида углерода (II) с 2,782 до 2,007 г/(кВт·ч), а несгоревших углеводородов с 1,006 до 0,792 г/(кВт·ч).

Основной трибологической характеристикой топлив является диаметр пятна износа, значение которого для современных топлив строго нормируется: не более 460 мкм. Для дизельного топлива, прошедшего через стадии обессеривания и деароматизации, и содержащего 0,035 % серы, этот показатель составил 586 мкм. После добавления 20 % биодизельного топлива этот показатель снижается до 310 мкм, а цетановое число увеличивается с 48 до 52.

Однако добавление биодизельного топлива в таких количествах приведёт к изменению физико-химических характеристик дизельного топлива, прежде всего к утяжелению фракционного состава, увеличению вязкости и плотности, что может негативно сказаться на эксплуатационных свойствах топлива. Поэтому необходимо изменить физико-химические характеристики биодизельного

топлива так, чтобы они соответствовали требованиям ГОСТ [8,9].

Биодизельное топливо — смесь метиловых эфиров высокомолекулярных, в основном, непредельных карбоновых кислот. Для увеличения срока хранения и изменения физико-химических свойств биодизельного топлива необходимо снизить степень непредельности его компонентов, например, путём добавления к биодизельному топливу сложных эфиров предельных карбоновых кислот и спиртов меньшей молекулярной массы. В таком случае мы получаем эфирную композицию, представляющую собой смесь соединений одного класса (сложные эфиры) и широкого фракционного состава (различная молекулярная масса эфиров), не содержащую углеводородов нефти.

Добавление низкомолекулярных эфиров приведёт к изменению физико-химических характеристик биодизельного топлива, приблизив их к нормативным требованиям, предъявляемым в настоящее время к дизельному топливу. При этом для эфирной композиции сохраняются высокие смазывающие и экологические свойства. Добавление предельных эфиров снизит степень непредельности смеси, что приведёт к снижению скорости окислительных и полимеризационных реакций при хранении и увеличению сроков хранения.

Подобраны исходные соединения и параметры реакции этерификации для получения предельных эфиров. Исходными соединениями могут служить: амиловый, изоамиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый и нониловый спирты, а также масляная, валериановая и капроновая кислоты. Спирты и кислоты, использованные в процессе синтеза, можно получать синтетическим путем из углеводородов и их функциональных производных, а можно и путём переработки возобновляемого растительного сырья или



Кислотное число, мг КОН/г	0,184	0,30	0,28	0,37	0,47	0,52	не более 0,2
------------------------------	-------	------	------	------	------	------	--------------------

Установлено, что с увеличением доли предельных эфиров в эфирной композиции такие его характеристики, как плотность, кинематическая вязкость и кислотность приближаются к значениям, соответствующим требованиям ГОСТ 305–82 [8]. Чем выше содержание предельных эфиров, тем лучше такие показатели качества топлива, как температура помутнения и застывания. Однако в составах композитных топлив ЭК 1 и ЭК 2 слишком велика доля низкокипящих эфиров, что приводит к облегченному фракционному составу. Для составов ЭК 4 и ЭК 5 характерна довольно высокая плотность и более тяжелый фракционный состав, чем это требуется для дизельного топлива. Следовательно, наиболее подходящими характеристиками обладает состав ЭК 3.

Исследованы эксплуатационные свойства композиции ЭК 3.

Наличие низкокипящих фракций в эфирных композициях приближает его фракционный состав к составу нефтяного дизельного топлива, улучшает пусковые свойства биодизельного топлива и позволяет использовать нефтяное топливо с таким компонентом без специальной адаптации двигателя. Однако более высокое содержание низкокипящих фракций приводит к увеличению потерь при хранении.

Для того чтобы оценить потери эфирной композиции при хранении мы исследовали её испаряемость по сравнению с более высококипящим биодизельным топливом и имеющим близкий фракционный состав нефтяным дизельным топливом.

Потери от испарения эфирной композиции увеличиваются по сравнению с биодизельным топливом (компонентами которого являются только высокомолекулярные соединения), но они всё же ниже, чем потери от испарения товарного нефтяного дизельного топлива. Суммарные потери за время исследования составили 0,06 % для биодизельного топлива, 0,56 % для эфирной композиции и 1,38 % для нефтяного топлива.

Фракционный состав эфирной композиции, содержащей 50 % низкомолекулярных предельных эфиров, близок к показателям, нормируемым для нефтяного дизельного топлива. При этом потери от испарения эфирной композиции меньше. Это можно объяснить особенностями строения молекул нефтяного топлива и сложных эфиров. Основными компонентами нефтяного топлива являются углеводороды, между молекулами которых существует только один вид межмолекулярных связей — силы Ван-дер-Ваальса. Между молекулами сложных эфиров кроме сил Ван-дер-Ваальса присутствует более прочное электростатическое взаимодействие, т.к. в молекулах присутствуют полярные связи углерод – кислород, и происходит перераспределение электронной плотности в молекуле. В результате на атомах кислорода образуется частичный отрицательный заряд, а на атомах углерода — частичный положительный заряд. Если взаимная ориентация двух молекул такова, что область положительного потенциала одной из них приблизительно совпадает с областью, в которой локализован отрицательный заряд другой, то электростатическое взаимодействие

молекул ведет к их притяжению. Следовательно, силы взаимодействия между молекулами сложных эфиров больше, чем между молекулами углеводородов нефтяного топлива. Поэтому и в процессе хранения потери сложных эфиров из-за испарения меньше, чем потери углеводородов нефтяных топлив.

Для анализа показателей топливной экономичности и токсичности отработанных газов дизельного двигателя, работающего на биодизельных топливах и

на эфирной композиции, проведены экспериментальные исследования дизеля типа Д-245.12С (4 ЧН 11/12,5) на различных видах топлива.

Дизель испытывался на режимах внешней скоростной характеристики и 13-ступенчатого испытательного цикла Правил 49 ЕЭК ООН. Как показали результаты исследований, различия в составе и свойствах исследуемых топлив оказывает влияние на показатели работы дизеля (табл. 3).

Таблица 3. Показатели дизеля Д-245.12С на различных топливах

Показатели дизеля	Применяемое топливо		
	ДТ	МЭРМ	ЭК 3
Часовой расход топлива $G_T$ , кг/ч:			
- на режиме максимальной мощности	19,23	20,07	21,12
- на режиме максимального крутящего момента	12,51	13,14	13,48
Крутящий момент $M_e$ , Н·м:			
- на режиме максимальной мощности	310	311	311
- на режиме максимального крутящего момента	359	357	357
Дымность ОГ $K_x$ , % по шкале Хартриджа:			
- на режиме максимальной мощности	15,0	6,0	5,0
- на режиме максимального крутящего момента	36,0	25,0	20,0
Удельный эффективный расход топлива $g_e$ , г/(кВт·ч):			
- на режиме максимальной мощности	246,6	257,0	258,0
- на режиме максимального крутящего момента	222,1	234,5	235,2
Эффективный КПД дизеля $\eta_e$ :			
- на режиме максимальной мощности	0,343	0,348	0,350
- на режиме максимального крутящего момента	0,381	0,382	0,384
Интегральные удельные выбросы токсичных компонентов на режимах 13-ступенчатого цикла, г/(кВт·ч):			
- оксиды азота $e_{NOx}$	5,948	6,043	5,173
- монооксид углерода, $e_{CO}$	2,782	1,949	1,754
- несгоревшие углеводороды, $e_{CHx}$	1,006	0,784	0,745

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что использование биодизельного топлива и эфирных композиций позволяет заметно улучшить экологические показатели двигателя. Эффективность процесса сгорания, характеризуемая эффективным КПД дизеля  $\eta_e$ , при его питании

биотопливами даже несколько возросла. Это может быть связано с увеличением в биодизельном топливе и эфирной композиции доли кислорода и, как следствие, с увеличением полноты сгорания топлива. Однако по той же причине из-за снижения теплоты сгорания

биотоплив, их часовой расход увеличивается.

Следует отметить, что результаты проведенных исследований подтверждают возможность использования в двигателях дизельного топлива, содержащего до 20 % разработанной эфирной композиции. Такое топливо заметно улучшает экологические показатели дизеля.

Вода является постоянным и одним из опаснейших спутников любого топлива. Она сопровождает его от завода до камеры сгорания. Вода может попасть в топливо в технологических процессах его получения, а также при его транспортировке и хранении, особенно в тех случаях, когда правила последних нарушаются. Вода существенно ухудшает качество любого топлива. В её присутствии ухудшаются низкотемпературные свойства, вязкость, прокачиваемость, фильтруемость, процессы смесеобразования, т.е. в конечном итоге снижается теплота сгорания и КПД двигателя. Присутствие воды ускоряет процессы коррозии, увеличивает склонность к накоплению загрязнений, ухудшает смазывающую способность топлива.

Растворимость воды в углеводородах нефтяных топлив невелика, что связано, в первую очередь, с тем, что молекулы топлив неполярны или малополярны, а молекулы воды полярны и связаны водородными связями. Для растворения воды в топливе требуется разорвать сильные межмолекулярные связи между молекулами воды и слабые межмолекулярные связи между молекулами топлива. При растворении образуются столь же слабые межмолекулярные связи между молекулами воды и топлива, водородные связи не образуются. Процесс получается эндотермическим и энергетически невыгодным, даже энтропийный фактор здесь помочь не может.

Характеристикой интенсивности взаимодействия молекул с водой являются гидрофильность и гидрофобность. Гидрофильностью (интенсивным взаимодействием с водой) обладают вещества с ионными кристаллическими решетками (оксиды, гидроксиды, силикаты, сульфаты, фосфаты и т. д.), вещества с полярными группами ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$  и др.). Гидрофобностью обладает большинство органических веществ, не содержащих полярных функциональных групп, в том числе углеводороды нефтяных топлив.

Растворимость воды в нефтепродуктах зависит от химического состава и молекулярной массы их молекул, температуры, относительной влажности воздуха и атмосферного давления. Наибольшей растворяющей способностью обладают непредельные углеводороды (возможно, из-за взаимодействия электронной плотности  $\pi$ -связи с атомами водорода воды), несколько меньшей — ароматические и наименьшей — предельные углеводороды. С увеличением молекулярной массы углеводородов растворимость в них воды уменьшается; с повышением же температуры растворимость воды в углеводородах увеличивается.

Среди органических веществ встречаются амфипатические соединения, одна часть молекулы которых неполярна и проявляет гидрофобные свойства, а другая — полярна и, следовательно, гидрофильна. К ним относятся и компоненты биодизельного топлива — метиловые эфиры высших алифатических кислот ( $\text{RCOOCH}_3$ ). Неподелённая пара электронов кислорода полярной группы  $\text{C}=\text{O}$  допускает образование водородной связи с водой [орг уч], а длинный углеводородный радикал эфира гидрофобен.

Различия в строении молекул нефтяного и биодизельного топлив должны повлиять на их способность поглощать воду в процессе хранения. Нами была проведена серия экспериментов по определению гигроскопичности нефтяного и биодизельного топлива, эфирной композиции и растительного масла.

Экспериментальные исследования показали, что смесь углеводородов нефтяного дизельного топлива — самая гидрофобная система, практически не поглощающая воду даже при совместном хранении в течение 6 месяцев.

Растительное масло представляет собой смесь сложных эфиров трёхатомного спирта глицерина и высших алифатических, в основном, непредельных кислот (триацилглицеринов). Молекулы триацилглицеринов — амфипатические соединения, т.к. содержат три сложноэфирных группы, способных образовывать связи с водой и три длинных углеводородных радикала. Это делает масло более гидрофильным по сравнению с нефтяным топливом: в тех же условиях поглощение воды составило 0,11 об. %.

Еще большей гидрофильностью обладают молекулы биодизельного топлива. Они содержат те же группы, что и молекулы триацилглицеринов, но имеют меньшую молекулярную массу и меньше пространственных препятствий для взаимодействия с молекулами воды, поглощение воды при соприкосновении с ней биодизельного топлива в течение 6 месяцев составило 0,23 об. %.

Гидрофильность эфирной композиции выше, чем у биодизельного топлива (поглощение воды 0,29 об. %). Это связано с тем, что более короткие углеводородные радикалы низкомолекулярных эфиров легче гидратируются.

Таким образом, введение в дизельное топливо эфирной композиции, состоящей

из 50 об. % биодизельного топлива и 50 об. % низкомолекулярных предельных эфиров улучшает физико-химические, эксплуатационные и экологические свойства дизельного топлива, но немного увеличивает его водопоглощающую способность.



## **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Рогов С. Энергетическая политика: шагнёт ли отрасль в инвестиционную пропасть? // Нефтегазовая вертикаль: Переработка. Химия. Маркетинг. Пилотный выпуск. С. 3-9.
2. Митусова Т.Н. Современное состояние производства присадок к дизельным топливам. Требования к качеству // Мир нефтепродуктов, 2009. № 9-10. С.10-16.
3. Данилов А.М. Современное состояние производства и применения присадок при выработке дизельных топлив Евро-3, 4, 5. М.: Спутник, 2009. 27 с.
4. Хайрудинов И.Р., Ахметзянов Е.Г., Файзрахманов И.С., Капустин С.М. К вопросу о выборе активного вещества в присадках противоизносного действия для глубоко гидроочищенных дизельных топлив // Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем. Материалы VI международ. науч.-тех. конф. – М. Техника, 2011. С 114-116.
5. Девянин С.Н., Марков В.А., Семенов В.Г. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. М.:Изд-во МГАУ им. В. П. Горячкина, 2007. – 340 с.
6. Agarwal A.K., Bijwe J., Das L.M. Effect of Biodiesel Utilization of Wear of Vital Parts in Compression Ignition Engine // Transactions of the ASME. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2003. Vol. 125. № 2. P. 604-611.
7. Vellguth G. Eignung von Pflanzenolen und Pflanzenolderivaten als Kraftstoff fur Dieselmotoren // Grundlagen der Landtechnik, 1982. Jg.32. № 5. S. 177-186.
8. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 10 с.
9. ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2005. 34 с.
10. Галиакбаров А.Р., Гарипова З.А., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Метод получения эфиров рапсового масла // Мир нефтепродуктов, 2010. № 7. С. 32-36.

## **ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ**

**Нагорнов Станислав Александрович**, зам. директора ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; д.т.н., профессор.

**Романцова С.В.**, вед. н. с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; к.х.н., доцент.  
Организация: государственное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии)

Адрес организации: пер. Ново-Рубежный, 28, г. Тамбов, 392022, Российская Федерация

e-mail: viitin-adm@mail.ru

## **РЕЦЕНЗЕНТ**

**Панасенко Александр Иванович**, профессор Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент.