

УДК 665.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БИОТОПЛИВА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

© С.В. Романцова, С.В. Бодягина, С.А. Кривец

Ключевые слова: биотопливо; фракционный состав биотоплив; ИК- и УФ-спектры биотоплив.

Исследован фракционный состав биотоплива, синтезированного из растительных масел. Установлено, что в процессе перегонки происходит термическое разложение компонентов биотоплива.

В настоящее время альтернативные виды топлив, в т. ч. производимые из возобновляемого растительного сырья, получают все большее распространение. Элементный и структурный состав компонентов новых видов топлива значительно отличаются от традиционного углеводородного состава нефтяных топлив, что обуславливает и различия в их физических, химических и эксплуатационных свойствах.

Применение в качестве биотоплива необработанных растительных масел может привести к сбоям в работе двигателя [1–4]. Использование смесового топлива (смесь растительного масла с нефтяным дизельным топливом) не решает проблему лако- и нагарообразования, закоксовывания форсунок, загрязнения минерального картерного масла. Применение в качестве биотоплива растительных масел и их смесей требует некоторых изменений в конструкции двигателя. Более перспективным биотопливом для дизельных двигателей считают продукт переработки растительных масел по реакции метанолиза – метиловые эфиры растительных масел (МЭРМ или биодизельное топливо). Отмечается, что при работе двигателя на этом топливе в большинстве случаев повышенного нагаро- и лакообразования не наблюдается [5–8], но проблемы уменьшения отложений и повышения стабильности биотоплив при длительном хранении требуют решения.

В качестве причины нарушения работы дизельных двигателей при использовании биотоплив указывают их высокую вязкость и меньшую теплотворную способность по сравнению с нефтяным топливом, при практически одинаковых цетановых числах, температурах кипения и молекулярной массе [7]. С последними утверждениями нельзя согласиться. Нами установлено, что именно различие в молекулярной массе компонентов топлив приводит к разнице их вязкости и испаряемости (определяемой фракционным составом – температурами кипения компонентов топлива), а значит, и к различиям в работе двигателей.

Фракционный состав биотоплив исследован методами ИК- и электронной спектроскопии и газовой хроматографии. Использованное оборудование: ИК-Фурье спектрометр «Infracum FT-801»; спектрофотометр СФ-2000, газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М».

Компонентами нефтяного дизельного топлива являются углеводороды и их производные, биодизельно-

го топлива – метиловые эфиры высших алифатических кислот, растительного масла – эфиры трехатомного спирта глицерина и высших алифатических кислот (триацилглицерины). Самой большой молекулярной массой обладают триацилглицерины (880–900 а.е.м.), молекулярная масса компонентов биодизельного топлива (290–310 а.е.м.) ниже, чем у растительных масел, но выше, чем у нефтяного дизельного топлива (180–230 а.е.м.), что приводит к более высоким температурам вспышки биодизельного топлива (145–170 °С по сравнению с 50–70 °С у нефтяного топлива) и к снижению его пожароопасности при хранении и транспортировке.

Различия в строении и молекулярной массе компонентов нефтяного и биотоплив определяют и различие их фракционных составов.

На рис. 1 приведены кривые разгонки биотоплив, полученных из различных растительных масел.

Температуры кипения компонентов биотоплива заметно выше, чем у дизельного топлива. Характер кривых

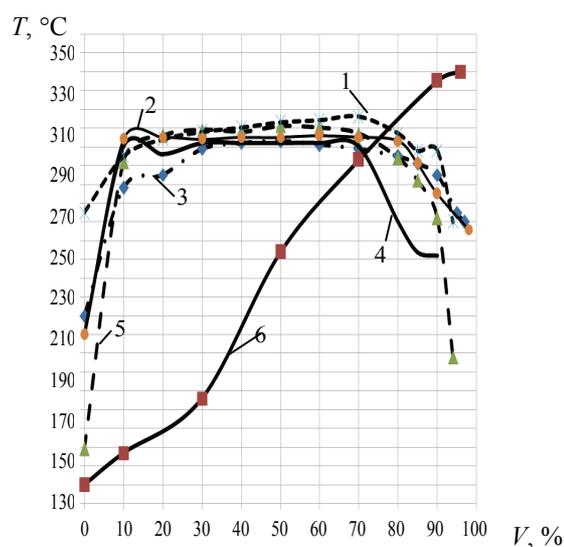


Рис. 1. Фракционный состав нефтяного дизельного топлива (6) и биотоплив, полученных из рапсового (1), кукурузного (2), подсолнечного (3), льняного (4) масел и масла редьки (5)

разгонки для нефтяного и дизельного топлива принципиально различается. Если температура кипения дизельного топлива в процессе перегонки непрерывно увеличивается, то кривые разгонки имеют один или два максимума, окончание перегонки характеризуется заметным снижением температуры.

Известно, что наличие более тяжелых фракций в составе топлив ухудшает смесеобразование, увеличивает нагарообразование на деталях цилиндропоршневой группы и тем самым снижает экономичность и надежность работы двигателя. В случае биотоплива положение ухудшается еще и тем, что биотопливо при термическом воздействии разлагается, о чем свидетельствует снижение температуры в конце перегонки, спектральные и хроматографические характеристики фракций перегонки.

На рис. 2 приведен спектр растительного масла. Спектры МЭРМ и растительного масла практически не различаются вследствие идентичности присутствующих в них функциональных групп.

В спектре четко видна характерная полоса валентных колебаний карбонильной группы при 1745 см^{-1} . Валентным колебаниям сложноэфирной связи C–O соответствует полоса 1167 см^{-1} , (для МЭРМ – 1173 см^{-1}). Полосы колебаний 2927 , 2855 и 1462 см^{-1} следует отнести к асимметричным, симметричным и ножничным валентным колебаниям метиленовых групп. В состав триацилглицеринов входят остатки высших непредельных карбоновых кислот в цис-конфигурации (валентные колебания связи C–H при 3011 см^{-1} и неплоские деформационные колебания той же связи при 721 см^{-1}). Те же полосы фиксируются и в спектре МЭРМ. Следовательно, в процессе синтеза биодизельного топлива цис-транс-изомеризация двойных связей в молекулах эфиров не происходит.

При переходе от спектров биотоплива к спектрам продуктов перегонки наблюдаются некоторые изменения в их структуре. На рис. 3 приведен спектр фракции перегонки, выкипающей в интервале $280\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В спектре фракции, выкипающей в интервале $280\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляются: полоса при 1713 см^{-1} (масло) и 1719 см^{-1} (биотопливо), соответствующая колебаниям карбонильной группы димеров карбоновых кислот; широкая полоса в области 3500 см^{-1} , соответствующая колебаниям связанных гидроксильных групп карбоновых кислот. Полосы при 966 и 1284 см^{-1} (масло), и 970 см^{-1} (биотопливо) соответствуют неплоским деформационным колебаниям связи H–C=C–H в транс-конфигурации. Таким образом, видно, что в процессе перегонки происходит образование карбоновых кислот и цис-транс-изомеризация углеводородного скелета молекул.

В спектрах фракций, выкипающих при более высоких температурах, дополнительно возникают полосы поглощения при 1610 и 1642 см^{-1} (соединения с сопряженными кратными связями); слабая полоса при 2676 см^{-1} (колебаниям карбонильной группы алифатических альдегидов, являющихся промежуточными продуктами окисления). Полосы в области 911 и 941 см^{-1} , вероятно, характеризуют неплоские деформационные колебания алкенов с концевой двойной связью. Вероятно, в процессе перегонки происходит термодеструкция углеводородных радикалов карбоновых кислот, при этом в месте разрыва связи углерод-углерод возник

ает концевая двойная связь. Возникновение продуктов термодеструкции с меньшей молекулярной массой подтверждается и резким снижением температуры вспышки продуктов перегонки ($35\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При сравнении электронных спектров биотоплива и продуктов их термической обработки (рис. 4) четко видно возникновение после обработки нового длинноволнового максимума ($\lambda_{\text{макс}} = 670\text{ нм}$). Это позволяет сделать вывод о присутствии в продукте обработки

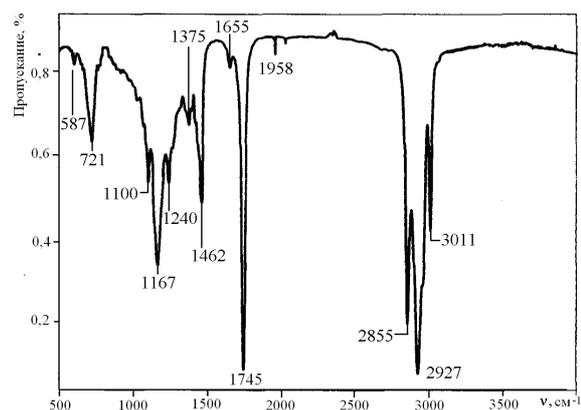


Рис. 2. ИК-спектр растительного масла

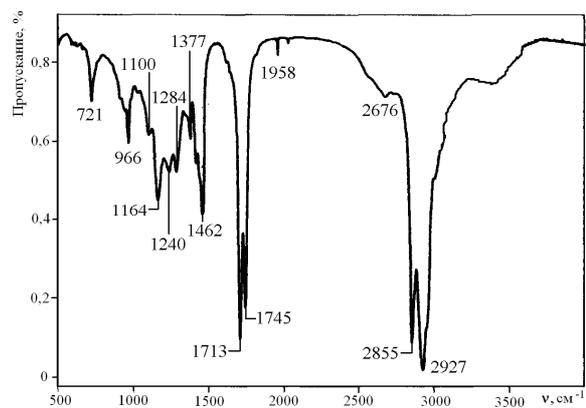


Рис. 3. ИК-спектр фракции перегонки растительного масла

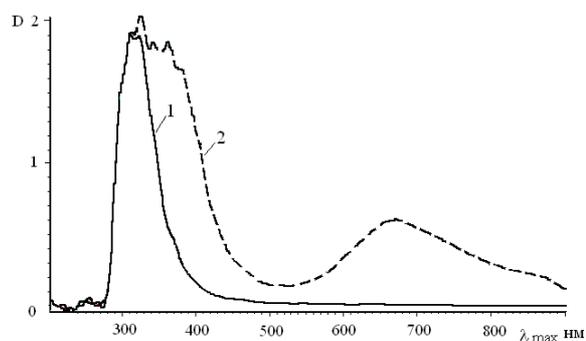


Рис. 4. Электронные спектры биодизельного топлива (1) и продукта его перегонки (2)

соединений с сопряженными кратными связями (в т. ч. высокомолекулярных смолообразных соединений) или веществ, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные группы в сопряженном положении к кратным связям (непредельные карбоновые кислоты и т. п.).

Хроматографический анализ фракций биотоплива подтверждает образование при перегонке гексановой (капроновой), октановой (каприловой), нонановой (пеларгоновой), декановой (каприновой) кислоты и монометилвых эфиров декандиовой (себацдиновой), нонандиовой (азелаиновой) и октандиовой (пробковой) кислот, окта- и нонадиенов, что соответствует известной схеме радикального окисления по метиленовым группам, находящимся в α -положении к двойной связи [9].

Поскольку термическое разложение компонентов биотоплива в процессе перегонки доказано, можно предположить, что оно происходит и при работе дизельного двигателя.

Снизить скорость окислительных и деструктивных процессов в биодизельном топливе можно путем снижения концентрации в нем реакционноспособных непредельных соединений, например, при добавлении синтетических низкомолекулярных эфиров предельных алифатических кислот и спиртов. Биодизельное топливо в этом случае соответствует товарному летнему дизельному топливу практически по всем параметрам, в т. ч. по фракционному составу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Revving up on Sunflower Oil // Power Farming Magazine. 1980. V. 89. № 9. P. 10-12.
2. Barsic N.J., Humke A.L. Performance and Emissions Characteristics of a Naturally Aspirated Diesel Engine with Vegetable Oil Fuels // SAE Technical Paper Series. 1981. № 810262. P. 1-10.
3. Ziejewski M., Kaufman K.R. Endurance Test of a Sunflower Oil. Diesel Fuel Blend // SAE Technical Paper Series. 1982. № 820257. P. 1-14.
4. Baranescu R.A., Lusco J.J. Sunflower Oil as a Fuel Extender in Direct-Injection Turbocharged Diesel Engines // SAE Technical Paper Series. 1982. № 820260. P. 1-14.
5. Murayama T.Y., Oh N., Miyamoto T., Chikahisa N., Takagi K. Itow Low Carbon Flower Buildup, Low Smoke, and Efficient Diesel Operation with Vegetable Oils by Conversion to Mono-Esters and Blending with Diesel Oil or Alcohols // SAE Technical Paper Series. 1984. № 841161. P. 1-11.
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. V. 125. № 2. P. 604-611.
7. Walter H., Schafer A. Rapsolftsäuremethylester als Kraftstoff für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren // ATZ. 1990. № 4. S. 168-173.
8. Clark S.J., Wagner L., Schrock M.D., Piennaar P.G. Methyl and Ethyl Soybean Esters as Renewable Fuels for Diesel Engines // J. Am. Oil Chem. Soc. 1984. V. 61. № 10. P. 1632-1638.
9. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия: учебник. М.: Дрофа, 2006. 542 с.

Поступила в редакцию 21 декабря 2009 г.

Romantsova S.V., Bodjagina S.V., Krivets S.A. Research of fractional structure of bio-fuel synthesized from renewed raw materials.

The fractional structure of the bio-fuel synthesized from vegetable oils is investigated. It is established that while distillation a thermal decomposition of components of bio-fuel takes place.

Key words: biofuel; fractional structure of biofuel; I_k- and U_f-biofuel spectra.