

РАЗЛИЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ АЗЕРБАЙДЖАНА

**Т.А. Мамедова, А.Г. Талыбов, Н.К. Андрющенко, В.М. Аббасов,
М.И. Рустамов**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Представлены основные методы получения биодизельных топлив на основе возобновляемого растительного сырья Азербайджана. Разработаны методики получения моноалкиловых эфиров триглицеридов растительных масел методами трансэтерификации и этерификации, изучены свойства как самих полученных эфиров, так и 10 и 20% компаундов их с минеральным дизельным топливом. Исследована возможность получения перспективных дизельных топлив нового поколения («зеленый дизель») методом совместной переработки смесового сырья минеральный дизельный дистиллат/растительные масла, изучены физико-химические и эксплуатационные характеристики полученных топлив и сделан вывод о соответствии полученных топлив перспективным требованиям и условиям ГОСТ 305-82

Исчерпаемость мировых запасов нефти и ужесточение экологических стандартов, как на сами топлива, так и на продукты их горения в связи с уже необратимыми изменениями состояния окружающей среды, ставят нефтепереработчиков перед очередным изменением топливной стратегии.

На первый план выдвигается задача получения экологически чистых топлив из альтернативных нефти видов сырья, среди которых, по прогнозам Европейской Комиссии (ЕК), ведущее место уже к 2020 году будут занимать биотоплива (15 %) [1, 2].

Сырьем для биотоплив служит биомасса. Биомассой принято обозначать все органические вещества как растительного, так и животного происхождения, источником которых служит ныне существующая биосфера нашей планеты. Таким сырьем являются некоторые сельскохозяйственные культуры, которые специально выращиваются для этой цели, пищевые и бытовые отходы, опилки и другие отходы лесной и лесоперерабатывающей индустрии, солома, излишки зерна и т.п. Биомасса может считаться практически идеальным видом топлива с точки зрения производителей сельскохозяйственной продукции, экологов и потребителей. Ее использование наносит значительно меньший ущерб окружающей среде, так как основное количество углекислого газа, выделяемое в атмосферу при горении биотоплив, поглощается естественным путем при выращивании зеленой биомассы [3].

Наиболее интенсивно развивающимися направлениями использования биомассы являются получение биодизельного топлива (БД), процессы Green Diesel (процесс гидроочистки нефтяного дизельного топлива и растительных масел и жиров) и Green Gasoline (каталитический крекинг смеси вакуумного отгона и растительных масел и жиров) [4].

Биодизельное топливо представляет собой моноалкиловые эфиры жирных кислот, получаемые из растительного или животного сырья путем взаимодействия их со спиртами – метанолом и этанолом. Сырьем для биодизельного топлива являются растительные масла (в основном, соя, рапс, горчица, кукуруза, подсолнечник, арахис, хлопок, кунжут, масличная пальма), животные масла и даже пищевые отходы (например, растительные масла, отработанные предприятиями пищевой промышленности). Получаемые в результате этерификации растительных масел топлива могут использоваться для заправки

дизельных автомобилей как в чистом виде, так и в разбавленном традиционным дизельным топливом.

Эти топлива нетоксичны, практически не содержат серы и канцерогенов, разлагаются в естественных условиях в течение 2-х месяцев, характеризуются значительным снижением вредных выбросов в атмосферу при их сжигании, увеличивают цетановые числа и относительно безопасны. Кроме того, биотоплива производятся из возобновляемых ресурсов по сравнительно простым технологиям.

Использование биологических дизельных топлив снижает эмиссию практически всех вредных веществ по сравнению с нефтяными дизельными топливами. Для чистых биотоплив (B100) снижение составляет: несгоревших углеводородов – на 56 % мас.; твердых частиц – на 55 % мас.; оксидов углерода – на 43 % мас. [5-8].

Для топлива B20, содержащего 20 % биодизельного топлива, снижение несколько меньше: несгоревшие углеводороды – на 11 %; твердые частицы – на 18 %; оксиды углерода – на 12 %.

Ниже в табл. 1 приведены некоторые сравнительные характеристики дизельного и биодизельного топлив. Как видно из представленных данных, биодизельное топливо ничем не уступает, а по некоторым показателям даже превосходит традиционное дизельное топливо. Например, содержание серы в нем на порядок меньше, а цетановое число выше, чем в нефтяном дизтопливе.

Таблица 1. Физико-химические свойства дизельного и биодизельного топлив

Показатели	Дизельное топливо	Биодизельное топливо
Плотность при 20 °С, кг/см ³	0.8260	0.8770
Цетановое число, не менее	45	48-55
Температура застывания, °С	-10	-8
Температура воспламенения, °С	60	100-110
Кинематическая вязкость при t = 20 °С, мм ² /с	3.83	8.0
Поверхностное натяжение при t = 20 °С, Н/м	27.1 × 10 ⁻³	30.7 × 10 ⁻³
Коксуемость 10 % остатка, % (не более) мас.	0.5	0.3
Кислотное число, мг КОН/г	0.06	0.50
Содержание серы, % мас	0.2	0.02
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	42.5	37.1
Испытание на медной пластине	выдерживает	выдерживает

Проблема загрязнения атмосферы, актуальная для всего мира, не менее остра и в Азербайджане, как в развивающейся стране постсоветского региона, имеющей достаточно развитую нефтяную и химическую инфраструктуру.

Не менее важной составляющей суммарного количества выбросов являются автомобильные выбросы, обусловленные постоянно растущим автомобильным парком, состоянием автомобилей в нем и низким, не удовлетворяющим современным экологическим нормам, качеством товарных автомобильных топлив.

Особенно большую опасность здоровью людей эти выбросы представляют именно в крупных городах, так как население таких городов быстро растет, а вместе с ним растет и автомобильный парк, выбросы которого, по самым оптимистичным расчетам, в два раза превышают суммарные выбросы всей промышленности и энергетики республики.

В сложившейся обстановке переход автотранспортного хозяйства Азербайджана на топлива биогенного происхождения, а именно, на биодизельное топливо, был бы оправданным и своевременным. С этой целью нами проведены исследования по получению биодизельных топлив с применением растительного сырья Азербайджана.

Среди масличных культур, широко распространенных у нас в стране, следует, в первую очередь, отметить хлопок, кукурузу, сою, подсолнух. Эксперименты по выявлению возможности получения биодизельных топлив были осуществлены с использованием хлопкового, подсолнечного, кукурузного, оливкового, а также пальмового масел, вырабатываемых на заводе «Azersun». Синтез эфиров растительных масел проводился на основе подсолнечного (рафинированного и нерафинированного), кукурузного (рафинированного и нерафинированного), оливкового (рафинированного), пальмового (нерафинированного) и хлопкового (нерафинированного) масел, метилового и этилового спиртов. Эксперименты по синтезу эфиров растительных масел были проведены на щелочном катализаторе в 5-10 кратном избытке спирта при температурах 50-80 °С.

На основе описанной выше методики были синтезированы этиловые и метиловые эфиры растительных масел, как рафинированных, так и нерафинированных. Следует отметить, что при использовании нерафинированных растительных масел выход биоэфиров снижается на 10-15 % из-за содержания в их составе свободных жирных кислот.

Физико-химические свойства полученных метиловых и этиловых эфиров растительных масел приведены в табл. 2 и 3. Сопоставление физико-химических показателей полученных биоэфиров с допустимыми пределами для дизельных топлив по ГОСТ-305-82 показывает, что полученные эфиры обладают несколько завышенными значениями кинематической вязкости, йодных чисел и фактических смол. Так, значения кинематической вязкости колеблются в пределах 6.0 -6.34 мм²/с, йодных чисел - в пределах 34-50 г J/100, а фактических смол – в пределах 110-160 мг/100 см³. Поэтому на основе прямогонной дизельной фракции и полученных биоэфиров были составлены компаунды с содержанием 10 % и 20 % биоэфиров.

Таблица 2. Физико-химические свойства полученных метиловых эфиров растительных масел

Показатели	метиловый эфир растительных масел					
	подсолнечн. рафинир.	подсолнечн. нерафинир.	кукурузного рафинирован.	хлопкового нерафинир.	оливкового рафинирован	пальмового нерафинир.
Плотность ρ , г/см ³	0.8710	0.8760	0.8685	0.8867	0.8650	0.8900
Кинематическая вязкость ν при 20% ν , мм ² /с	6.0	6.12	5.34	6.34	4.95	6.28
Йодное число, г J/100 г	45.68	48.98	50.15	50.65	43.82	35.43
Кислотность, мг КОН /100 г	0.56	0.81	0.58	0.96	0.47	0.68
$T_{заст.}$ °С	-10	-9	-10	-5	-12	5
$T_{п.омут.}$ °С	-4	-2	-5	-2	-5	-
$T_{всп.}$ °С	95	95	95	95	95	95
Фактические смолы, мг/100 см ³	110	120	140	130	110	120
Испытание на медной пластинке	+	+	+	+	+	+
Зола, % мас.	-	-	-	-	-	-
Сера, % мас.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

Таблица 3. Физико-химические свойства полученных этиловых эфиров растительных масел

Показатели	Этиловый эфир растительных масел					
	подсолне рафинир.	подсолнеч нерафинир.	кукурузного рафинир.	хлопкового нерафинир.	оливкового рафинир.	пальмового нерафинир.
Плотность ρ , г/см ³	0.8785	0.8815	0.8778	0.8912	0.8734	0.8957
Кинематическая вязкость ν при 20% ν , мм ² /с	6.15	6.25	5.98	6.48	5.01	6.34
Йодное число, г J/100 г	46.01	5026	50.32	50.46	45.62	34.12
Кислотность, мг КОН /100 г	0.72	0.81	0.65	0.85	0.57	0.76
$T_{заст}$, °С	-9	-8	-10	-5	-10	5
$T_{помут}$, °С	-4	-2	-5	-2	-5	-
$T_{всп.}$, °С	95	95	95	95	95	95
Фактические смолы, мг/100 см ³	120	140	160	140	120	140
Испытание на медной пластинке	+	+	+	+	+	+
Зола, % мас.	-	-	-	-	-	-
Сера, % мас.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

Результаты определений физико-химических характеристик компаундов на основе полученных биоэфиров и традиционного дизельного топлива приведены в табл. 4.

Как видно из представленных результатов, при применении 10 % добавок биодизельных эфиров растительных масел технико-эксплуатационные свойства полученных компаундов полностью удовлетворяют ГОСТ-305-82 на товарные дизельные топлива.

Несколько завышенными оказываются показатели йодных чисел для подсолнечного, кукурузного и оливкового масел (6.01-6.74). Значения йодных чисел для хлопкового и пальмового масел укладываются в допустимые ГОСТ -305-82 пределы (4.25-5.02).

При этом немногим выше нормы оказывается показатель плотности компаунда на основе эфиров пальмового масла (0.8714 вместо 0.8600).

При составлении 20 % компаундов на основе эфиров растительных масел и традиционного дизельного топлива наблюдается несколько иная картина.

Так, анализ дизельного топлива с добавлением 20 % хлопкового масла показал завышенные значения температур помутнения (+ 1 °С) и превышение значений йодного числа (9.45).

Следовательно, на этом этапе проведенных исследований целесообразно применение 10 % добавки эфиров растительных масел в товарные дизельные топлива для получения экологически чистых дизельных топлив нового поколения.

Таблица 4. Показатели качества смеси дизельного топлива и этиловых эфиров растительных масел

ДТ + этиловый эфир раститель- ного масла	Плотность ρ , г/см ³	Кинематическая вязкость ν , Сст при 20 °С	Йодное число г J/100 г	Кислотность- мг КОН/100 г	$T_{заст}$, °С	$T_{помут}$, °С	Сера, % мас.	Фактические смолы, мг/100 см ³	Испытание на медной пластинке	Зола, % мас.	Вода, % мас.	$T_{всп}$, °С	Пределы выкипания, °С
Подсолнечн. рафинир. 10 %	0.8514	5.01	6.02	0.28	-34	-25	0.04	12	выдер.	-	-	95	200-298
20 %	0.8552	5.47	8.15	0.34	-31	-22	0.01	29					
Нерафинир. 10 %	0.8489	5.12	6.56	0.49	-34	-25	0.04	14	выдер.	-	-	95	200-305
20 %	0.8534	5.34	8.67	0.61	-30	-21	0.01	36					
Кукурузное рафинир. 10 %	0.8214	4.98	6.01	0.26	-34	-25	0.036	16	выдер.	-	-	95	200-308
20 %	0.8278	5.12	7.89	0.41	-31	-21	0.028	33					
Оливковое рафинир. 10 %	0.8465	4.78	6.74	0.34	-34	-22	0.03	12	выдер.	-	-	95	200-311
20 %	0.8496	5.35	7.94	0.45	-30	-21	0.012	27					
Пальмовое нерафинир. 10 %	0.8714	5.47	4.25	0.36	-23	+10	0.031	14	выдер.			95	
20 %	0.8795	6.01	6.24	0.51	-19	+7	0.018	27					
Хлопковое нерафинир. 10 %	0.8442	4.98	5.02	0.48	-34	-20	0.03	14	выдер.	-	-	95	205-289
20 %	0.8492	5.08	9.45	1.02	-29	+17	0.03	38		-	-		205-310
Исходное дизельное топливо	0.8486	4.98	3.548	-	-34	22	0.062	5	выдер.	-	нет	85	200-295

Это также подтверждается теплофизическими характеристиками 10 % и 20 % композиций биодизельных эфиров с дизельным топливом, снятыми на дифференциально-сканирующем калориметре при скорости нагрева 10 °С/мин (рис. 1).

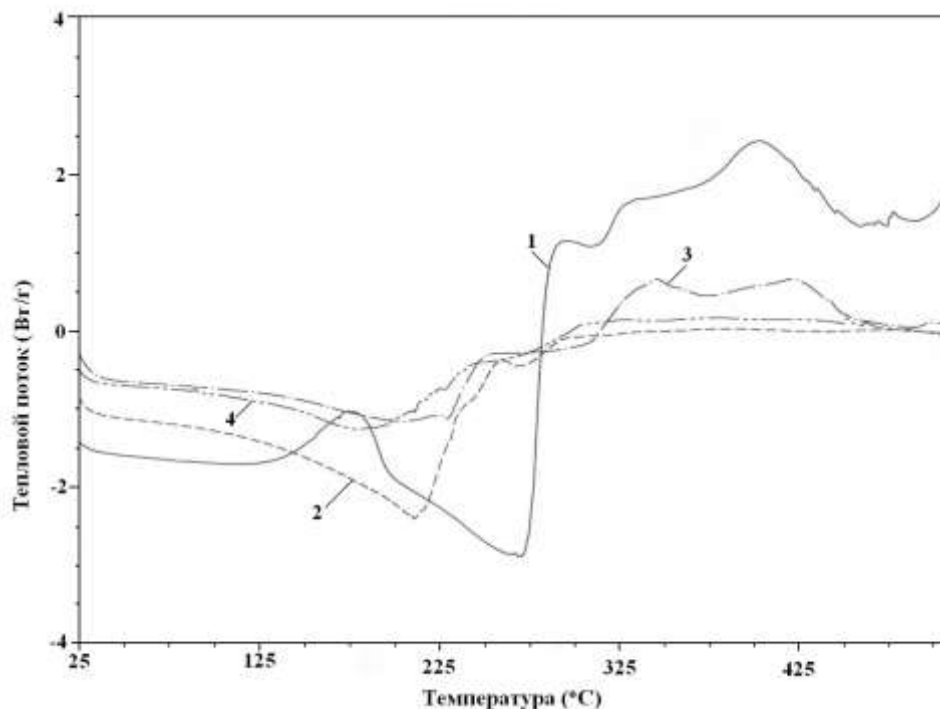


Рис.1. DSC спектры этилового эфира хлопкового масла (1); традиционного дизельного топлива (2); 20 % компаунда этилового эфира хлопкового масла с традиционным дизельным топливом (3); 10 % компаунда этилового эфира хлопкового масла с традиционным дизельным топливом (4)

Определенные методом DSC спектры образцов позволяют судить о характере термодеструктивных процессов (окисление или термическое разложение), теплотворной способности и однородности анализируемой смеси.

Как показали эксперименты, горение компаунда традиционного дизельного топлива с 10 % хлопкового масла происходит более ровно, тогда как при горении 20 % компаунда происходит фракционирование смеси (рис. 2, 3). Теплотворная способность указанных компаундов относительно традиционного дизельного топлива, как и следовало ожидать, ниже, что объясняется наличием молекул кислорода в синтезированных эфирах. Как видно, на приведенных спектрах пики энтальпий горения исследованных компаундов соответствуют экзотермическим процессам окисления указанных образцов в воздушной среде.

На спектрах образцов, снятых в тех же условиях, но в инертной среде под струей азота появляются пики термической деструкции, которые сопровождаются, как и следовало ожидать, соответствующими эндотермическими эффектами.

Как уже было отмечено выше, традиционно биодизельные эфиры получают в реакторах смешительного типа при температурах 50-100 °С с использованием щелочных катализаторов KOH или NaOH. Масло и избыток спирта реагируют в присутствии гидроксида натрия или калия, предварительно растворенных в спирте.

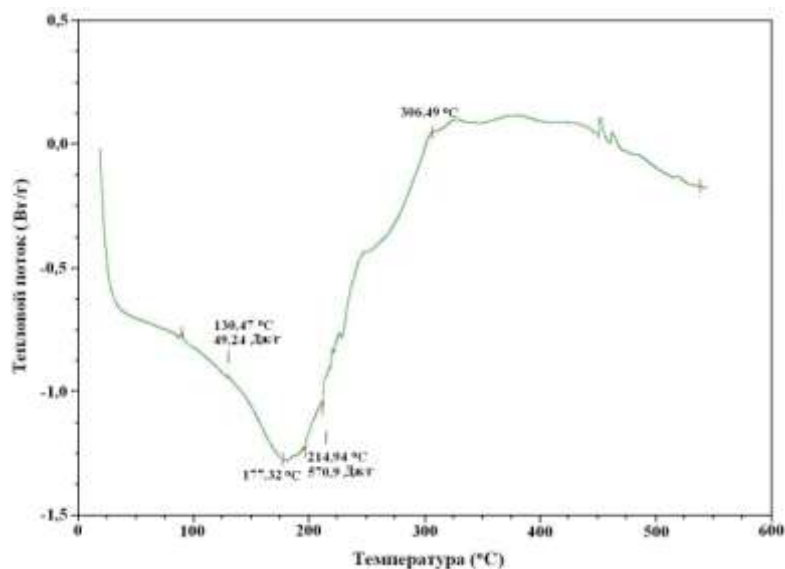


Рис. 2. DSC спектр 10 % компаунда этилового эфира хлопкового масла с традиционным дизельным топливом

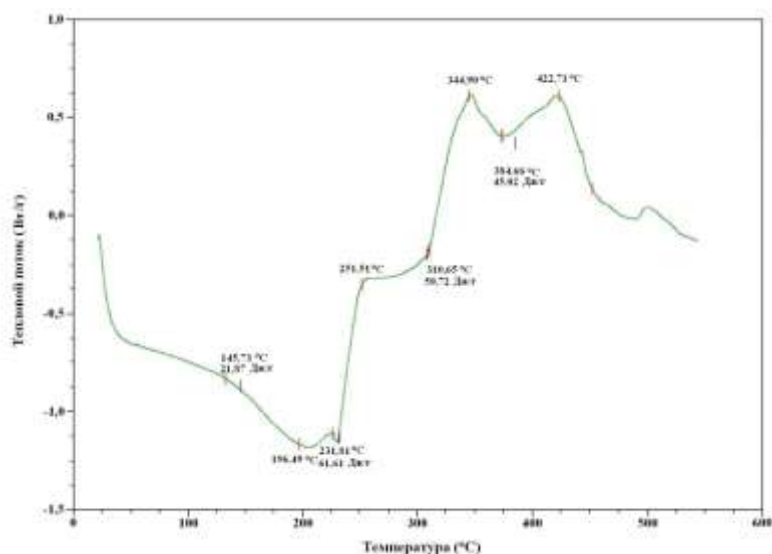


Рис. 3. DSC спектр 20 % компаунда этилового эфира хлопкового масла с традиционным дизельным топливом

По завершении реакции реагирующая смесь поступает в сборник-накопитель, где происходит разделение смеси на два слоя- биодизельный и глицериновый. После этого обе фазы направляются на нейтрализацию минеральной кислотой для удаления остаточного катализатора.

Типичная технологическая схема получения биодизельного топлива приведена на рис. 4



Рис.4. Технологическая схема получения биодизеля

Для успешной реализации процесса к сырью предъявляются самые высокие требования.

Так, в процессе используются только тщательно рафинированные растительные масла, так как наличие свободных жирных кислот, восков и фосфатидов приводит к снижению выхода конечных продуктов и усложнению технологического процесса, а в некоторых случаях, например, при содержании свободных жирных кислот выше 0.5 мг КОН/г., проведение процесса трансэтерификации становится невозможным.

Наличие в исходном растительном масле фосфатидов более 10 ppm приводит к сложности с разделением фаз топливо/глицерин и необходимости применения системы сепараторов, что также вызывает удорожание стоимости конечных продуктов.

Кроме того, используемые в процессе спирты должны быть абсолютными безводными. Учитывая вышеизложенные недостатки данного метода получения биодизельных эфиров, нами была поставлена задача поиска альтернативных путей получения эфиров растительных масел.

С этой целью нами были проведены эксперименты по получению биодизельного топлива с применением нерафинированных растительных масел по принципиально новой технологии.

Первой ступенью предлагаемого процесса является омыление триглицеридов растительных масел раствором гидроксида натрия с последующим получением жирных кислот и глицерина. Затем полученные жирные кислоты после промывки направляются на процесс этерификации при температуре 100-130°C на кислом катализаторе в течение 6-8 ч с применением бензола (толуола или любого водоотнимающего агента) для удаления образующейся воды (азеотропная ректификация). Выделяющаяся в процессе вода может быть возвращена в систему на стадии приготовления растворов кислоты и щелочи.

В процессе могут быть использованы также гетерогенные катализаторы.

В отличие от процесса трансэтерификации триглицеридов растительных масел, стадия этерификации жирных кислот не требует сырья жестко регламентированного качества. Кроме того, отпадает надобность в промывке получаемых эфиров жирных кислот.

Технологическая схема предлагаемого процесса приводится на рис.5



Рис.5. Технологическая схема процесса этерификации

При этом из 100 г исходного масла получается 86.7% жирных кислот и 12.5 % глицерина. На второй стадии получения эфиров жирных кислот методом азеотропной этерификации выход биодизельных эфиров составляет 88.3%, остальное – вода и возвратный спирт.

Однако следует отметить, что обладая рядом неопределимых преимуществ по сравнению с традиционным дизельным топливом, таким как высокое цетановое число и экологически более чистый выхлоп, биодизельное топливо дороже традиционного нефтяного топлива, так как для его производства требуются строительство дополнительных мощностей и разработка инфраструктур распределения, что, конечно же, сказывается на себестоимости конечного продукта и масштабах его внедрения [9,10].

Поэтому, следующим шагом в развитии рынка биодизельного топлива является создание технологии производства высококачественных транспортных топлив из оксигенированного сырья биологического происхождения, совместимой с существующей топливной транспортной системой и инфраструктурой нефтеперерабатывающих заводов [11].

Таким новым подходом к решению поставленной задачи может служить разработка процесса гидроочистки смесового сырья на основе растительных масел и жиров и нефтяной дизельной фракции с использованием существующих инфраструктур НПЗ.

Это новый технологический процесс, так называемый процесс Green Diesel (Зеленый дизель), сущность которого заключается в том, что на установке гидроочистки в атмосфере водорода в интервале температур 300-500 °С помимо традиционной очистки от серы происходит также превращение триглицеридов растительных масел в линейные углеводороды, сходные с компонентами дизельной фракции.

Водород в системе служит также для удаления кислорода из молекул триглицеридов посредством двух конкурирующих реакций: декарбоксилирование и гидродезоксигенирование. Глубина каждой из реакций зависит от катализатора и условий процесса

Степень превращения масла в процессе составляет 98 % при высокой селективности – побочными продуктами являются небольшое количество нефти и минимальное количество остатка. В этом процессе повышается цетановое число дизельного топлива, снижается его плотность и уменьшается содержание серы. Значительно снижается температура застывания, которая может регулироваться жесткостью проведения процесса.

Процесс опробован с вовлечением широкого спектра растительных масел [12-17].

Основные физико-химические характеристики продуктов, получаемых в процессе трансэтерификации растительных масел (биодизель) и методом гидроочистки смесового сырья («Зеленый дизель»), приведены в табл. 5.

Таблица 5. Сравнительная характеристика продуктов, получаемых различными методами биодизельных топлив

Показатели	Биодизель	«Зеленый дизель»
Плотность, г/см ³	0.883	0.781
Содержание серы, ppm	< 10	< 10
Теплота сгорания, МДж/кг	38	44
Уменьшение эмиссии NO _x	+10	От 0 до -10
Температура застывания, °С	-5	От -5 до -30
Интервалы выкипания °С	240-355	265-320
Цетановое число	50-55	80-90

Процесс может быть реализован по двум вариантам:

- совместная переработка растительных масел и дизельного дистиллата на установке гидроочистки;
- строительство отдельной установки для каталитической гидрообработки растительных масел и жиров с последующим компаундированием их с гидроочищенной дизельной фракцией (рис. 6).



Рис. 6. Возможные варианты переработки растительных масел с целью получения дизельных топлив на основе смесового сырья

Строительство отдельной установки оправдано при наличии в растительном сырье значительных количеств загрязнений такими металлами, как фосфор, калий, натрий, кальций, которые снижают срок службы катализаторов.

В соответствии с поставленной задачей, в ИНХП НАНА были начаты исследования процесса получения биодизельных топлив путем совместной гидроочистки дизельного дистиллата и растительных масел, произрастающих на территории Азербайджана. Исследования были проведены с использованием подсолнечного, кукурузного, пальмового и хлопкового масел. Свойства используемого исходного сырья приведены в табл. 6 и 7.

Таблица 6. Физико-химические свойства растительных масел

№	Название масла	Йодное число, г J ₂ /100 г	Кислотное число, мг КОН/г	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 100 °С, мм ² /с	Т, °С		Показатель преломления n _d ²⁰
						вспыш.	заст.	
1.	Хлопковое	53.13	0.489	918.8	7.69	316	-18	1.47
2.	Подсолнечное	54.09	0.129	927.5	7.93	320	-16	1.47
3.	Кукурузное	56.75	4.09	922.7	6.84	306	-17	1.47
4.	Оливковое	50.77	0	914.3	8.43	285	-12	1.47
5.	Пальмовое	39.73	0.22	917.6	8.62	315	+15	1.47

Таблица 7. Физико-химические свойства исходного дизельного дистиллата

№	Наименование показателей	Исходный дизельный дистиллат (до гидроочистки)
1.	Плотность при 20 °С г/см ³	0.8462
2.	Фракционный состав % об.:	
	н.к. °С	200
	10 % перегоняется при температуре. °С	230
	20 % ----//-----	245
	30 % ----//-----	255
	40 % ----//-----	265
	50 % ----//-----	275
	60 % ----//-----	285
	70 % ----//-----	295
	80 % ----//-----	310
	90 % ----//-----	330
	96 % ----//-----	350
3.	Температура вспышки в закрытом тигле. °С	68
4.	Кинематическая вязкость при 20 °С. мм ² /с	4.64
5.	Кислотность, мг КОН/100 мл топл.	3.2
6.	Йодное число, г J ₂ /100 г топ.	6.2
7.	Общее содержание серы, % мас.	0.10
8.	Химический состав, % мас.	
	ароматические + ненасыщенные углеводороды	28.3
	нафтеновые углеводороды	27.5
	парафиновые углеводороды	44.2
9.	Содержание фактических смол, мг/100 мл	33
10.	Цетановое число	41

Процесс проведен в заводском режиме гидроочистки при температуре 300-330 °С и давлении 3.0-3.5 мПа на катализаторе АГКД-400, качественные характеристики которого приведены в табл. 8. На первом этапе исследований в качестве модельного сырья использовано нерафинированное подсолнечное масло.

Таблица 8. Качественные показатели катализатора АГКД-400

№	Наименование показателей	АГКД-400
1.	Массовая доля компонентов катализатора (в расчете на прокаленный при 600 °С катализатор), % не менее:	
	оксид молибдена (MoO ₃)	10.5
	оксид никеля (NiO)	2.8
	пятиоксид фосфора (P ₂ O ₅)	3.0
2.	Массовая доля оксида натрия (Na ₂ O) (в пересчете на прокаленный при 600 °С катализатор), % не более	0.08
3.	Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах	0.6-0.8
4.	Диаметр гранул, мм, в пределах	1.3 ÷ 2.0
5.	Индекс прочности, кг/мм, не менее	2.0
6.	Массовая доля потерь при прокаливании при 600 °С, не более	5.0
7.	Активность в процессе гидроочистки вакуумного газойля при T, 370 °С, давлении 5.0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1.0 ч ⁻¹	
8.	Остаточная массовая доля серы в гидрогенизате, % не более	0.25

Ниже, в табл. 9 представлены качественные характеристики дизельного топлива и смесей на его основе с 10, 20 и 30 % содержанием подсолнечного масла после процесса гидроочистки при описанных выше условиях.

Как видно из представленных результатов, введение в состав перерабатываемого сырья до 20 % растительного масла благоприятно сказывается на качественных показателях конечного продукта. При проведении процесса гидроочистки смесевое сырье наблюдается увеличение содержания парафиновых углеводородов.

Цетановое число получаемого дизельного топлива повышается на 2-3 пункта. При введении в состав перерабатываемого смесевое сырье 30 % растительного масла происходит заметное изменение фракционного состава (снижение выкипаемости до 90 %) и резкое увеличение содержания фактических смол до 120 мг/100 мл., что не удовлетворяет требованиям ГОСТ 305-82.

Таким образом, в результате проделанной работы нами изучены свойства вовлекаемых в процесс исходных растительных масел, проведены исследования процесса гидроочистки смесевое сырье на основе прямогонной дизельной фракции с 10, 20 и 30 % содержанием подсолнечного нерафинированного масла и выявлена принципиальная возможность вовлечения этого вида растительного сырья в процесс получения дизельного топлива с улучшенными характеристиками.

Исходя из вышеизложенного, на данном этапе исследований для улучшения качества получаемых дизельных топлив и увеличения их ресурсов за счет вовлечения сырья ненефтяного происхождения можно рекомендовать добавление 20 % растительного масла в состав исходного сырья.

Таблица 9. Физико-химические свойства гидроочищенного дизельного топлива в чистом виде и смесей на его основе с различным содержанием растительного масла

№	Наименование показателей	Диз. топливо (в чистом виде)	Диз. топливо + 10 % подсолн. нерафиниров. масла	Диз. топливо + 20 % подсолн. нерафиниров. масла	Диз. топливо + 30 % подсолн. нерафиниров. масла
1	2	3	4	5	6
1.	Плотность при 20 °С, г/см ³	0.848	0.8427	0.8463	0.8507
2.	Фракционный состав, % об.:				
	н.к. °С	158	100	138	147
	10 % перегоняется при температуре, °С	213	204	204	212
	20 % -----//-----	235	234	235	258
	30 % -----//-----	249	246	250	267
	40 % -----//-----	260	263	268	280
	50 % -----//-----	271	275	280	291
	60 % -----//-----	282	284	291	304
	70 % -----//-----	293	296	307	325
	80 % -----//-----	308	311	333	355
	90 % -----//-----	328	340	342	355
	96 % -----//-----	346	360	354	-
3.	Т, вспышки в закрытом тигле, °С	54	58	57	63
4.	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	5.02	5.36	5.43	6.2
5.	Т застывания, °С	-13	-15	-35	-34
6.	Кислотность, мг КОН/100 мл топл.	0.99	0.89	0.9	-
7.	Йодное число, г J ₂ /100 г топл.	0.72	0.62	0.55	-
8.	Общее содержание серы, % мас.	0.042	0.06	0.048	0.06
9.	Химический состав, % мас.				
	ароматические+ненасыщенные углеводороды	28.2	23.73	23.6	
	нафтеновые углеводороды	23.8	25.4	25.2	
	парафиновые углеводороды	48.0	50.87	51.2	
10.	Молекулярный вес	-	216	221	-
11.	Содержание фактических смол, мг/100 мл		30	31	120
12.	Цетановое число (расч.)	42	44	45	-

Итак, в результате проведенных исследований разработаны методики получения моноалкиловых эфиров жирных кислот растительных масел методами трансэтерификации и этерификации, изучены физико-химические и эксплуатационные характеристики полученных эфиров и их 10 и 20% компаундов с минеральным дизельным топливом. Также проведены исследования с целью выявления возможности получения дизельных топлив нового поколения («зеленый дизель») методом совместной гидроочистки минерального и растительного сырья, изучены физико-химические и эксплуатационные свойства полученных топлив и сделан вывод о том, что полученные топлива полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 305-82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сливинский Е.В. и др./ Российский химический журнал. 2003.Т. XLVII. №6. С.12
2. Gibb Grace./Petroleum Review.2004. March. P. 31
3. Schroder O., Krahl J., Munak A. /SAE Techn. Pap. Ser. 1999. 01-3561. P. 1
4. Рустамов М.И., Аббасов В.М., Мамедова Т.А. и др. /Азербайджанское нефтяное хозяйство. №4. 2008. С.27
5. Gusman D./Chemical Market Report. 2002. N 9. P. 17.
6. Bailey B., Eberhardt J., Goguen S. /SAE Techn. Pap. Ser. 1997. P. 1.
7. Jackson M.A., King J.W. /JAOCS. 1996. V. 73. № 3. P. 353.
8. Khan A.K. /Thesis the University of Queensland. Brisbane. Australia. 2002. 39 p.
9. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. /Российский химический журнал. 2003. Т.XLVII.№ 6. С. 4.
10. Рустамов М.И. Каталитические процессы получения высококачественных моторных топлив. 2006. Т. 2. С. 93.
11. Holmgren J., Gosling C., Marinangell G. /Нефтегазовые технологии. № 1. С. 78.
12. <http://www.uop.com/>
13. www.techbizindia.com/Article1.pdf.
14. eprints.qut.edu.au/archive/00001278/01/biofuel.pdf.
15. membership.acs.org/P/PETR/2005-Biorefineries/Presentation-05.pdf.
16. www.uta.edu/biology/grover/classnotes/5101/Paper1for10-25.pdf.
17. www.uop.com/objects/UOPTechMoreNov2006.pdf.

