

УДК 665.7.038.64+665.75.4

ПРОГРЕСС В ОБЛАСТИ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК К БИОДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ (МИНИ-ОБЗОР)

© 2019 г. Guolin Jing¹, *, Hailin Yu¹, Zhengnan Sun¹, Zhiwei Zhen¹

¹Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology,
College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, 163318 China

*E-mail: guolinjing@nepu.edu.cn

Поступила в редакцию 18.08.2018 г.

После доработки 14.11.2018 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Биодизель является экологически чистым возобновляемым источником энергии. Многие страны начали исследования в области его получения и использования вместо дизельного топлива (ДТ). Однако текучесть при низкой температуре и окислительная стабильность биодизеля оставляют желать лучшего и ограничивают его применение. В последние годы был достигнут значительный прогресс в изучении депрессантов для снижения температуры застывания. В настоящем обзоре рассматриваются типы, методы приготовления и перспективы новых депрессорных присадок.

Ключевые слова: биодизель, низкотемпературные характеристики, смеси, добавка к топливу, температура застывания.

DOI: 10.1134/S002824211905006X

Биодизель (БД) представляет собой смесь алкиловых эфиров жирных кислот, полученных путем переэтерификации растительных, животных или отработанных масел метанолом или этанолом [1–4]. Это топливо должно соответствовать требованиям международных технических стандартов (ASTM D6751-08 и EN 14214) по вязкости, плотности, цетановому числу, окислительной стабильности, низкотемпературным свойствам и другим характеристикам. Использование БД в качестве топлива благоприятнее по отношению к окружающей среде вследствие снижения вредных выбросов, что скажется, в частности, на снижении риска заболеваний раком; по сравнению с ДТ он имеет лучшее цетановое число и лучшую смазывающую способность; в экономике приведет к увеличению валового дохода страны; даст толчок и в социальном развитии [5–7].

Однако вязкость БД при низкой температуре и окислительная стабильность оставляют желать лучшего и ограничивают его применение. БД легко кристаллизуется и образует гель при низкой температуре, что может закупорить топливные трубки и фильтры ДТ. Поэтому очень важно улучшить подачу БД при низкой температуре и разработать депрессанты для снижения температуры застывания биодизеля.

В настоящее время для улучшения вязкости БД при низких температурах в основном используют смешение с нефтяным дизелем [8–10], пере-

этерификацию длинноцепочечными или разветвленными спиртами [11, 12], фракционирование кристаллизацией [13], добавление депрессора для температуры застывания [14, 15] и утепление двигателя [16–18].

Цель данной работы – обзор методов использования химических добавок для снижения предельной температуры фильтруемости (ПТФ) биодизеля.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАСХОДА БИОДИЗЕЛЯ

Содержание и распределение метиловых эфиров жирных кислот. Вязкость при низких температурах и стабильность БД определяются главным образом метиловыми эфирами жирных кислот. Если БД содержит высокоплавкие метиловые эфиры длинноцепочечных насыщенных жирных кислот, то эти эфиры легко кристаллизуются при низких температурах, влияя на низкотемпературные свойства БД.

Структура эфира. Эфирная группа БД также оказывает влияние на его текучесть при низкой температуре. Качество БД можно улучшить, если вместо метанола, используемого для его получения, применять другие спирты с короткой цепью или спирты с разветвленной цепью, изменяя при этом пространственную структуру молекулы. При

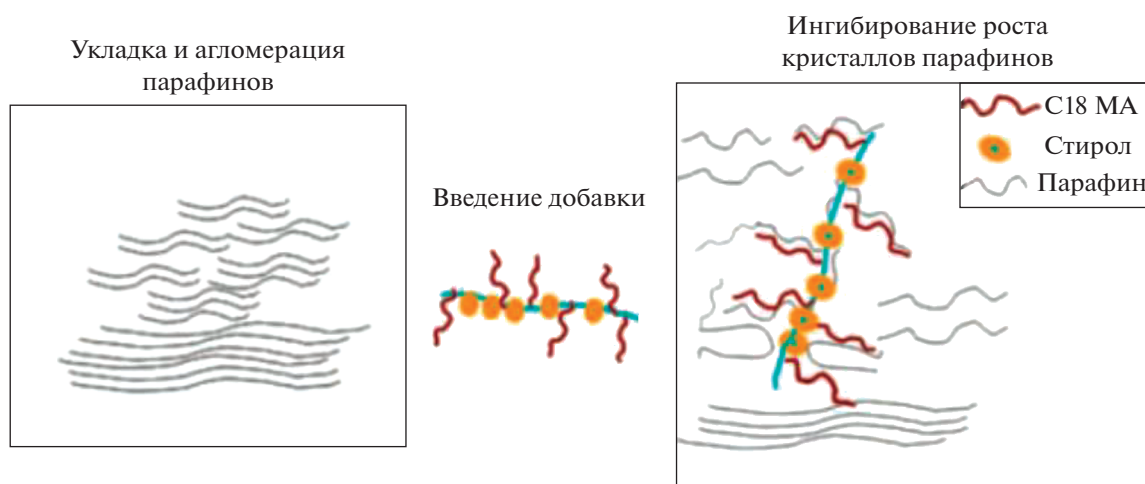


Рис. 1. Схематическое изображение механизма работы произвольных сополимеров в дизельных топливах [23].

одинаковом количестве атомов углерода разветвленные спирты имеют лучшую вязкость при низкой температуре по сравнению с нормальными спиртами.

Воздействие примесей. В БД относительно немного примесей, которые могут повлиять на его низкотемпературные свойства. Но если такие примеси, как высокоплавкие диглицериды и глицерин, не удалять из БД, то это повлияет на вязкость БД при низких температурах.

ТИПЫ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

Гребнеобразные полимеры. За последние три десятилетия появилось много видов полимерных ПТФ-депрессантов, в частности, гребнеобразные сополимеры, которые используются при переработке парафинистой сырой нефти [19, 20]. В последние годы наиболее популярными среди них являются гребнеобразные сополимеры типа полиметилакрилата (ПМА), которые обладают свойствами антиоксиданта и способностью улучшать стабильность топлива. Наличие длинной боковой цепи у таких сополимеров является ключевым фактором для улучшения текучести.

В работе [21] была изучена добавка ПМА к коксовому БД В20 для улучшения холодной фильтруемости БД и проверки эффективности работы дизельного двигателя. ПМА имеет длинную боковую цепь, которая восстанавливает и модифицирует углеродную цепь, помогая уменьшить температуру застывания и предельную температуру фильтруемости БД на основе коксового масла (КкБ) и масла каллофилума (КфБ). Смесь, содержащая 0.03 мас. % ПМА, имела самую низкую вязкость при низкой температуре, определенную по ASTM D6751. В целях защиты окружающей среды было обсуждено изменение низко-

температурных свойств БД КкБ и КфБ после добавления ПМА [22]. Температуру кристаллизации БД характеризовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. В БД КкБ-20 и КфБ-20 добавляли 0.03 мас. % ПМА, и КкБ-20 имел лучшие низкотемпературные свойства по сравнению с КфБ-20. Но в обоих случаях были достигнуты значения характеристик, определяемых стандартами ASTM D6751 и EN14214.

Был синтезирован сополимер метилакрилата С18 МА с использованием стирола и стеарилметакрилата в качестве мономеров и этил 2-бром-2-изобутирата в качестве инициатора радикальной полимеризации с переносом атомов [23]. Добавление этого полимера в продукты процесса GTL (“газ в жидкость”) с разным содержанием твердых парафинов (GTL01 и GTL02) препятствует образованию и росту твердых парафинов и снижает вероятность их течения с топливом. Увеличение содержания стирола в сополимере приводит к улучшению низкотемпературных свойств (рис. 1). Эффект больше, когда отношение стирола к С18 МА составляет 3 : 1.

Была синтезирована серия терполимеров МС-Ма-МСNR2 и их аминопроизводных (МС-Ма-МСNR2-а) для получения эффективной ПТФ-депрессорной присадки (ПТФ ДП) для ДТ с использованием длинноцепочечных алкилов (тетрадецила, гексадецила и октадецила), малеинового ангидрида (МА) и метиламилморфолина (МСNR2) [24]. Соединения МС-МА-МСNR2 и МС-МА-МСNR2-а в разных количествах использовали для получения присадок ПТФ ДП1, ПТФ ДП2, ПТФ ДП3 и ПТФ ДП4. По данным поляризационной микроскопии присадка ПТФ ДП2 показала более низкую вязкость при низких температурах биодизеля (рис. 2).

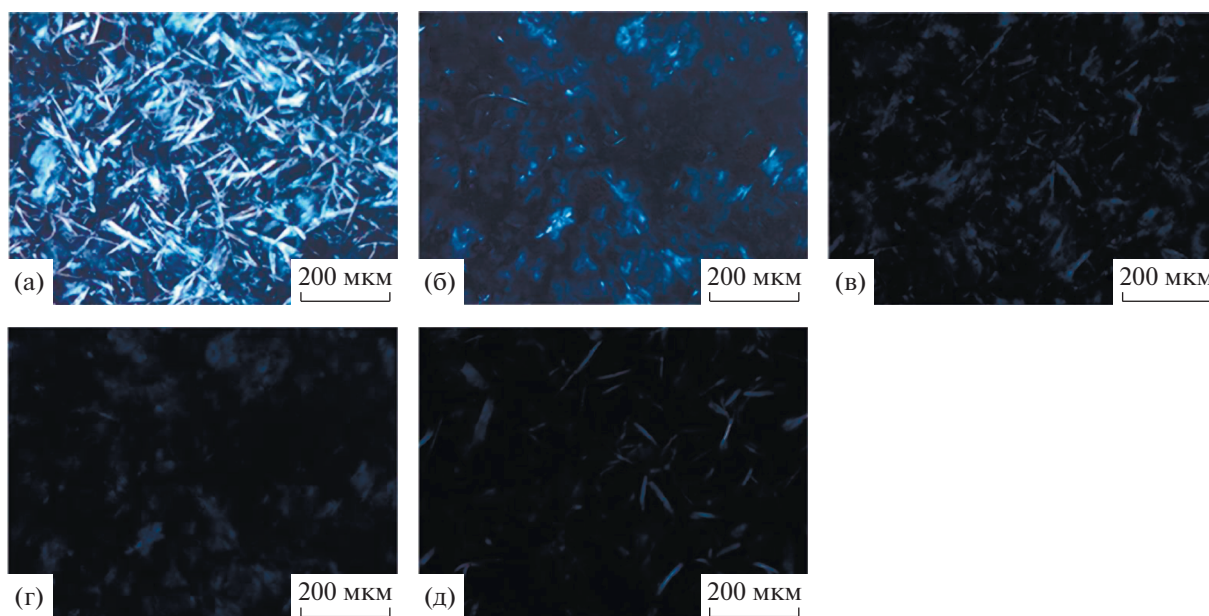


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов при -10°C : (а) простое топливо; (б) с ПТФ ДП1; (в) с ПТФ ДП2; (г) с ПТФ ДП3, (д) с ПТФ ДП4 [24].

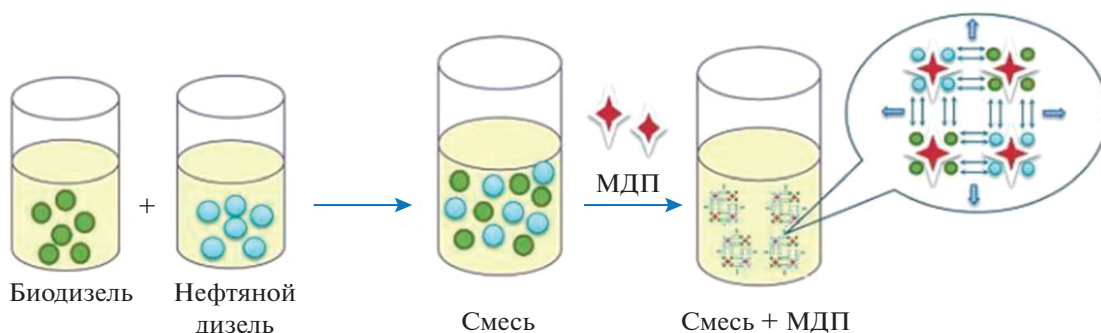


Рис. 3. Механизм действия метакрилатной депрессорной присадки (МДП 10-320) в смеси соевого биодизеля с нефтяным дизельным топливом [25].

Депрессорная присадка для снижения температуры застывания эфиров. Вследствие того, что биодизели различаются по составу и происхождению, функцию депрессорных присадок в них могут выполнять различные присадки для снижения температуры застывания эфиров. Так, метакрилатная депрессорная присадка (МДП 10-320) была добавлена в смесь соевого БД с нефтяным ДТ с отношением 1 : 6 (В60) [25]. На рис. 3 показан результат смешения. Видно, что добавка МДП изменила процесс роста кристаллов БД и нефтяного дизеля и сохранила небольшой размер кристаллов за счет сокращения кристаллизации В60. Один вид кристаллов располагается вокруг другого вида, и они осаждаются вместе при низкой температуре, что приводит к некоторому отталкиванию между ДТ и БД, тем самым препятствуя агрегации и росту парафиновых кристаллов. Из данных по-

ляризационной оптической микроскопии видно, что МДП эффективно изменила поведение кристаллов парафина. Результаты показали, что добавление 1% МДП 10-320 к смеси В60 приводит к значительному снижению температуры застывания, предельной температуры фильтруемости и температуры помутнения.

Была проведена этерификация леволиновой кислоты этанолом с получением этиллевулината (этил-4-оксопентаноата); затем продукт был добавлен в полученный из хлопкового масла и куриного жира БД для улучшения его низкотемпературных свойств [26]. Предполагалось, что введение добавки приведет к подавлению кристаллообразования при температуре ниже комнатной и, тем самым, улучшит текучесть. Поскольку температура кристаллизации разветв-

ленных алкилэфиров ниже, чем температура кристаллизации соответствующих соединений с линейной цепью, добавка этиллевулината в количестве 15 об. % привела к образованию продукта, отвечающего требованиям ASTM D6751.

В работе [27] описана реакция переэтерификации с участием 1-метокси-2-пропанола и 3-метил-1-бутанола для превращения метилового эфира масла канолы в соответствующие алкильные эфиры с разветвленной цепью с целью улучшения смазывающих и низкотемпературных свойств дизеля с ультранизким содержанием серы, которые связаны с высокой температурой плавления насыщенных длинноцепочечных жирных кислот.

В [28] для изучения был выбран метиловый эфир пальмового масла (МЭПМ), который отличается высокой окислительной стабильностью, низким содержанием оксидов азота в выхлопе и высокой температурой плавления. Молекулы метилового эфира жирной кислоты и ДТ оказывают синергическое влияние на процесс кристаллизации и таким образом понижают температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости. Наилучшие результаты были достигнуты при добавлении МЭПМ к БД В30. Сравнение свойств биодизеля при введении в него МЭПМ и метилолеата (МО) было проведено в [29]. По мере увеличения объема МО, содержание насыщенного метилового эфира в смеси уменьшалось, особенно снизилось содержание метилового эфира пальмового масла, что улучшило текучесть БД при охлаждении. Добавка МО позволяла в большей степени улучшить низкотемпературные свойства БД по сравнению с МЭПМ.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) могут играть роль диспергатора твердых парафинов, уменьшать размер кристалла парафина и усиливать трудность агрегации кристаллов парафина [30]. По этой причине кристаллы парафина могут значительно изменяться, что обуславливает значительное улучшение текучести ДТ.

Биосурфактанты обладают хорошей поверхностной активностью, характеризуются более низкой критической концентрацией мицелл и наличием амфифильных продуктов микробного происхождения. В [31] был изучен гликолипидный биосурфактант Mannosylerythritollipid-a (MEL-A). Поскольку MEL-A имеет две различные гидрофобные группы, он подходит для низких температур, имеет метаболические функции и предотвращает автоокисление ненасыщенных метиловых эфиров жирных кислот. Путем увеличения энтропии и взаимодействия с компонентами топлива, MEL-A может улучшить низкотемпературные свойства БД, товарного нефтяного дизеля и дизельных фракций, производимых НПЗ.

Спирты и их смеси используются с целью поиска новых видов топлив [32, 33]. Так, в [34] из возобновляемого сырья был синтезирован бутанол и добавлен в смесь метилового и бутилового эфиров рапсового масла (МЭРМ и БЭРМ, соответственно), которые были использованы для улучшения низкотемпературных свойств БД. Сильное взаимодействие между гидроксильной группой спирта и эфирной группой БД осуществляется посредством образования водородной связи. Содержание спирта в смеси определяет растворимость компонентов и стабильность раствора при низких температурах. Использование в качестве добавки БЭРМ позволяет получать БД с лучшей текучестью при низких температурах по сравнению с добавкой МЭРМ. С целью поиска вещества с высокой растворимостью в ДТ и БД, в [35] было предложено использовать этанол и *n*-бутанол, которые могут увеличить цетановое число, теплоту сгорания и смазывающую способность БД. Добавление *n*-бутанола снижает нестабильность БД при низких температурах и улучшает его текучесть. Поэтому добавление определенного количества *n*-бутанола в этанол может предотвратить формирование геля при высоких концентрациях этанола, можно даже повысить концентрацию бутанола до еще более высокой.

Новый тип добавок. С развитием нанотехнологий в последние годы большое применение в промышленности нашли наноматериалы [36, 37]. В связи с большой удельной поверхностью наночастиц предложен механизм гетерогенного зародышеобразования, объясняющий соответствующую модификацию поверхности наночастиц для усиления взаимодействия с полифенилдендримерами (ПФД). В [38] были описаны наногибридные депрессорные присадки для снижения температуры помутнения, полученные из органически модифицированной наноглины и ПФД, диспергированного в полиметилакрилате (ПМА), сополимере этилена с винилацетатом или полиолефинах. Наногибридные ПМА могут "отключить" формирование кристаллов парафина и препятствовать их росту. Методом поляризационной оптической микроскопии подтверждено, что наногибридные ПМА изменяют поведение парафиновых кристаллов. Таким образом, изменение морфологии кристаллов парафинов приводит к заметному улучшению низкотемпературных свойств дизеля. С целью поиска лучших наноматериалов было проведено изучение оксида графена (ОГ) в качестве наноггибрида [39]. Новый наноггибридный поли(тетрадецилметилакрилат)-оксид графена (ПМА14-ОГ) был получен методом свободнорадикальной полимеризации *in situ*. Оксид графена имеет слоистую структуру, обладает хорошей растворимостью в масле, высокой дисперсностью и слоистой структурой в полимере. Методом поляризационной оптической микро-

скопии было установлено, что добавка 0.2 мас. % ПМА14-ОГ резко увеличивает текучесть дизеля.

Для понижения температуры застывания применяются не только наногибридные депрессанты. С начала этого столетия технология ожижения угля (“уголь в жидкость” или STL) привлекает все больше внимания для решения задач, связанных с энергетическим кризисом. В [40] была изучена смесь синтетического дизеля, полученного прямым ожижением угля и нефтяного ДТ. Синтетический дизель имеет низкое содержание серы, превосходные низкотемпературные свойства и высокую окислительную стабильность. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что смеси, содержащие 40% синтетического дизеля, обладали хорошей текучестью при низких температурах.

Таким образом, поскольку нефтяные ресурсы являются невозобновляемыми, перспектива использования БД в качестве альтернативного ДТ является многообещающей. Однако плохая текучесть биодизеля при низких температурах ограничивает его применение. Для улучшения низкотемпературных свойств БД в качестве добавки к нему в производственном процессе необходимо подобрать возобновляемое животное или растительное масло, а также выбрать полимер, подходящий для модифицирования боковой алкильной цепи. Благодаря механизму гетерогенного зарождения наногибридного коагулянта, наночастицы, модифицированные различными ПФД с использованием разных методов, могут быть применены для улучшения низкотемпературной текучести ПФД путем полимеризации свободных радикалов *in situ* и смешивания расплавов. Поэтому изучение нано-гибридных депрессантов для понижения температуры застывания БД представляет большой интерес.

Работа была финансово поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (51628902).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xue Y., Zhao Z., Xu G., Lian X., Yang C., Zhao W., Ma P., Lin H., Han S. // *Fuel*. 2016. V. 184. P. 110.
- Anwar A., Garforth A. // *Fuel*. 2016. V. 173. P. 189.
- Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012. V. 16. P. 143.
- Mosarof M.H., Kalam M.A., Masjuki H.H., Ashraf M.A., Rashed M.M., Imdadul H.K., Monirul I.M. // *Energy Convers. Manage.* 2015. V. 105. P. 617.
- Sierra-Cantor J.F., Guerrero-Fajardo C.A. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017. V. 72. № 1. P. 774.
- Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012. V. 16. P. 143.
- Can Ö. // *Energ. Convers. Manag.* 2014. V. 87. P. 676.
- Sarin A., Arora R., Singh N.P., Sarin R., Malhotra R.K., Kundu K. // *Energy*. 2009. V. 34. P. 2016.
- Chiu C.W., Schumacher L.G., Suppes G.J. // *Biomass Bioenerg.* 2004. V. 27. P. 485.
- Qi D.H., Lee C.F. // *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 2014. V. 45. P. 504.
- Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K. // *Renewable Energy*. 2010. V. 35. P. 1145.
- Dunn R.O. // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. P. 4082.
- Kerschbaum S., Rinke G., Schubert K. // *Fuel*. 2008. V. 87. P. 2590.
- Cao L., Wang J., Liu K., Han S. // *Appl. Energy*. 2014. V. 114. P. 18.
- Wang J., Cao L., Han S. // *Fuel*. 2014. V. 117. P. 876.
- Gómez M.G., Howard-Hildige R., Leahy J.J., Rice B. // *Fuel*. 2002. V. 81. P. 33.
- Doğan T.H., Temur H. // *Fuel*. 2013. V. 108. P. 793.
- Pérez Á., Casas A., Fernández C.M., Ramos M.J., Rodríguez L. // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. P. 7375.
- Kuzmić A.E., Radošević M., Bogdanić G., Vuković R. // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1409.
- Wang J., Cao L., Han S. // *Fuel*. 2014. V. 117. P. 876.
- Monirul I.M., Kalam M.A., Masjuki H.H., Zulkifli N.W.M., Shahir S.A., Mosarof M.H., Ruhul A.M. // *Renewable Energy*. 2017. V. 101. P. 702.
- Islam M.M., Hassan M.H., Kalam M.A., Habibullah M., Hossain M.M. // *J. Clean. Prod.* 2016. V. 137. P. 322.
- Norah Maithufi M., Joubert D.J., Klumperman B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 124. № 4. P. 2766.
- Zhou M., He Y., Chen Y., Yang Y., Lin H., Han S. // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. № 9. P. 5618.
- Ma P., Xue Y., Zhao W., Lan G., Hang Z., Liu F., Han S. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 109. P. 90144.
- Joshi H., Moser B.R., Toler J., Smith W.F., Walker T. // *Biomass. Bioenerg.* 2011. V. 35. № 7. P. 3262.
- Wang S., Shen J., Reaney M.J. // *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2012. V. 89. № 3. P. 513.
- Altaie M.A.H., Janius R.B., Taufiq-Yap Y.H., Rashid U. // *Fuel*. 2017. V. 193. P. 1.
- Altaie M.A.H., Janius R.B., Rashid U., Yap Y.H.T., Yunus R., Zakaria R. // *Fuel*. 2015. V. 160. P. 238.
- Gu X., Zhang F., Li Y., Zhang J., Chen S., Qu C., Chen G. // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2018. V. 164. P. 87.
- Madihalli C., Sudhakar H., Doble M. // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 5. P. 4118.
- Gautam M., Martin D.W., Carder D. // *Proc. Instn. P I Mech Eng A J POW.* 2000. V. 214. P. 165.
- Yori J.C., D'Amato M.A., Grau J.M., Pieck C.L., Vera C.R. // *Energy Fuels*. 2006. V. 20. P. 2721.
- Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I. // *Renewable Energy*. 2015. V. 75. P. 805.
- Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Fernández-Rodríguez D., Patiño-Camino R. // *Fuel*. 2018. V. 224. P. 552.
- Zhen Z., Jing G., Sun Z., Zheng C., Li W. // *Petrol. Sci. Technol.* 2018. V. 36. № 3. P. 208.
- Huang H., Wang W., Peng Z., Ding Y., Li K., Li Q., Gong J. // *Fuel*. 2018. V. 221. P. 257.
- Liu H., Jiang S.S., Guo H.S., Han S., Yang C., Jiang J.Z. // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 149. P. 285.
- Zhao Z., Xue Y., Xu G., Zhou J., Lian X., Liu P., Lin H. // *Fuel*. 2017. V. 193. P. 65.
- Zhao Z., Yan S., Lian J., Chang W., Xue Y., He Z., Han S. // *Fuel*. 2018. V. 216. P. 818.