

АНАЛИТИКА

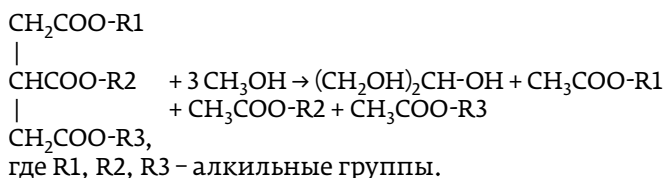
БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Е.Новиков, "Компания СокТрейд", en@soctrade.com
Р.Шах, М.Эксхьюм, Koehler Instrument Company

Не так давно среди российских методов испытаний нефтепродуктов появилось несколько новых, идентичных стандартным методам стран Евросоюза EN. Появление этих методов ознаменовало приход в наш быт биодизельного топлива. Приход пока виртуальный, в нашей стране биодизельное топливо, широко распространенное в Европе и США, пока не производится, но вполне осязаемый: содержание биодизельных добавок, даже отсутствующих, требуется контролировать в дизельном топливе стандарта Евро. В статье рассказано о том, что называют биодизельным топливом, как его получают и как определяют основные показатели его качества.

Кратко об истории биодизельного топлива. Использовать в качестве топлива для двигателей с компрессионным зажиганием подсолнечное масло предлагал еще изобретатель двигателя Рудольф Дизель в 1895 году. Но оказалось, что нефтяные дистилляты гораздо лучше подходят для этой цели, и про масло надолго забыли. Растительные масла, которые представляют собой сложные эфиры жирных кислот и глицерина, действительно, нельзя напрямую использовать в качестве топлива, так как они плохо сгорают и сильно подвержены окислению. Но из них относительно легко можно получить хорошо сгорающие соединения - метиловые эфиры жирных кислот, по-английски Fatty Acid Methyl Esters или сокращенно FAME. Это английское сокращение так и прижилось в российских ГОСТ, на русский язык его не перевели [1-16].

Для получения FAME нужно заменить тяжелую молекулу глицерина тремя оксиметильными группами. Триглицериды + метанол → глицерин + метиловые эфиры жирных кислот (FAME):



Реакция идет в присутствии щелочи в качестве катализатора. Получающуюся в результате полной этерификации смесь метиловых эфиров

жирных кислот называют чистым биодизелем и обозначают B100.

Исследования показали [17], что чистый биодизель нельзя использовать в качестве топлива, но можно добавлять в нефтяное дизельное топливо в количестве до 20% об. FAME хорошо смешиваются с нефтяными дистиллятами. Соответствующие смеси топлива обозначают B20, B5 и B2, где цифра обозначает процентное содержание чистого биодизеля в смеси 20, 5 и 2%, соответственно. В США наиболее распространено смесевое биодизельное топливо B20.

Не следует путать биодизель с другими видами биотоплив, таких как метанольные и этанольные топлива. Эфиры жирных кислот можно добавлять только в топлива для двигателей с компрессионным зажиганием (дизельные), для бензинов они не подходят.

Основная мотивация для использования биодизельного топлива - хорошая биоразлагаемость, высокое цетановое число, хорошая смазывающая способность, низкие уровни эмиссии, отсутствие ароматических соединений, возобновляемая природа (получение из возобновляемых источников), хорошие перспективы на будущее в связи с истощением нефтяных источников и ростом цен на нефтяное топливо.

В США, Европе, Южной Африке и Бразилии биодизельное топливо широко используется, на него введены стандартные спецификации и приняты стандартные методы испытаний. Технические требования к чистому биодизелю в США устанавлива-

ются стандартом ASTM D6751 [18], а в Европе – EN14214 [19]. Эквивалент последнего в версии от 2003 года с небольшими редакционными изменениями – наш ГОСТ Р 53605-2009 [1].

Проблемам использования биодизеля посвящены специальные сайты Министерства энергетики США (www.eere.energy.gov), Национального Совета по биодизелю США (www.biodiesel.org), журнал Biodiesel Magazine. Ему уделяет внимание Российская биотопливная ассоциация (www.biofuel.ru), журнал "Международная биоэнергетика" (www.biointernational.ru).

Методы испытаний биодизеля включают как традиционные методы испытания "классических" дизельных топлив (определение плотности, предельной фильтруемости, вязкости, температуры вспышки, содержания воды, коксового остатка), так и методы, специфичные для собственно метиловых эфиров жирных кислот (FAME). Специфичность этих методов определяется как химической природой FAME, так и факторами, связанными с их производством.

Особенности, связанные с технологией производства FAME, т.е., по сути, с чистотой получаемого продукта. Как следует из химизма синтеза FAME, выход чистого продукта зависит от того, насколько полно прошла реакция переэтерификации и насколько хорошо очистили полученную смесь монометиловых эфиров от исходных веществ, продуктов реакции и катализатора. Можно эти факторы сформулировать так [17]:

- полнота превращения триглицеридов в монометиловые эфиры;
 - полнота удаления свободного глицерина, выделившегося при реакции переэтерификации;
 - полнота удаления остатков катализатора;
 - полнота удаления метанола, использовавшегося в качестве реагента;
 - отсутствие свободных жирных кислот.
- Особенности, связанные с природой FAME:*
- присутствие значительной доли алкильных групп, содержащих ненасыщенные атомы углерода. Следствие этого – повышенная окисляемость;
 - более легкая термическая разлагаемость FAME по сравнению с углеводородами нефтяного топлива;
 - высокое содержание кислорода, что ведет к образованию окислов азота при сгорании и негативно влияет на работу двигателя;
 - присутствие в химически связанной форме кальция, магния и фосфора, что может приводить к отложениям на деталях двигателя при сгорании;

- возможность размножения микробов, питающихся FAME, особенно в присутствии воды.

Обе эти группы факторов нашли отражение в стандартных спецификациях на чистый биодизель, принятых в США и Европе. В США такой спецификацией является ASTM D6751 ([18] (табл.1), а в странах Евросоюза – EN 14214 ([19] (табл.2). Эквивалент последней (в версии 2003 года с чисто редакционными изменениями) – наш ГОСТ Р 53605-2009.

Рассмотрим показатели, которые требуется контролировать в обеих спецификациях, и методы их определения.

Содержание глицерина, как свободного (неудаленного), так и общего (в составе непрореагировавших глицеридов) – важнейший показатель качества FAME. Его контролируют методом газовой хроматографии по ASTM D6584 [20] в американской спецификации и по EN 14105, эквивалент которого – ГОСТ Р EN 14105 [3]. Низкий уровень общего глицерина свидетельствует о высокой глубине превращения масел или жиров в их моноалкиловые эфиры. Высокое содержание общего глицерина говорит о неполном превращении жиров в эфиры. Присутствие свободного глицерина вызывает закупоривание фильтров. Свободный глицерин также может накапливаться на дне топливозапасников и топливных систем.

Содержание моно-, ди- и триглицеридов можно охарактеризовать как суммарно, по брутто-содержанию общего глицерида, так и отдельно. Их определяют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с фенилполидиметилсилоксаном в качестве неподвижной фазы (ASTM D6584, EN 14105, ГОСТ EN 14105). Остатки плохо сгорающих жиров в топливе могут быть источником серьезных проблем для двигателя. Высокие уровни моноглицеридов, диглицеридов и триглицеридов вызывают образование отложений в форсунках, отрицательно влияют на работу двигателя в холодных условиях и закупоривают фильтры [17]. В спецификации ASTM D6751 определяют сумму моно-, ди- и триглицеридов, в европейской спецификации EN 14214 эти три компонента определяют отдельно.

В EN 14214 определяют хроматографически также содержание полиненасыщенных (число двойных связей более 4) эфиров, которые особенно склонны к окислению и полимеризации. Их содержание ограничивают 1% мас.

Полноту удаления катализатора, которым служит обычно гидроксид натрия или калия, определяют по содержанию калия и натрия. Для этого

как в США, так и в Европе используют метод EN 14538 – атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Российский эквивалент этого метода – ГОСТ Р EN 14538 [9]. Этим же методом определяют содержание кальция и магния, которые могут присутствовать в исходных жирах.

Другой показатель, учитывающий суммарное содержание калия, натрия, кальция и магния – сульфатная зола. Ее определяют по ASTM D 874 в американской спецификации и по ISO 3987 – в европейской (см. ГОСТ 12417-94 (ИСО 3987-80)). Образец сжигают, удаляют оставшийся углерод, обрабатывают золу серной кислотой и прокаливают до постоянного веса. Изначально эти методы предназначены для определения содержания металлов и присадок в смазочных маслах, однако в применении к биодизелю они хорошо подходят для оценки общего содержания металлов, кото-

рые могут образовывать отложения на инжекторах и деталях двигателя.

Полноту удаления метанола контролируют хроматографически по EN 14110 в обеих спецификациях, однако в американской спецификации в качестве дополнительного показателя используют температуру вспышки в закрытом тигле (ASTM D93), которая должна быть не ниже 130°C.

Содержание свободных жирных кислот оценивают по значению кислотного числа. Его определяют потенциометрическим титрованием по ASTM D664 или титрованием с цветным индикатором по EN 14104 [4]. Кислотное число показывает уровень содержания свободных жирных кислот, а также побочных продуктов разложения, которые отсутствуют в нефтяном дизельном топливе [17].

Коррозия медной пластины – дополнительный показатель содержания свободных жирных кислот.

Таблица 1. Требования к биодизелю B100, установленные спецификацией ASTM D6751-2011b

Показатель	Предельные значения	Метод испытания
Суммарное содержание Са и Mg, мг/кг, макс.	5	EN 14538
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, мин.	93	ASTM D93
Содержание спирта. Должно выполняться одно из следующих условий:		
Содержание метанола, % мас., макс.	0,2	EN 14110
Температура вспышки, °С, мин.	130	ASTM D93
Вода и осадок, % об., макс.	0,050	ASTM D2709
Вязкость кинематическая при 40°C, сСт	1,9-6,0	ASTM D445
Сульфатная зола, % мас., макс.	0,020	ASTM D874
Содержание серы, мг/кг, макс.	15 для класса S15; 500 для класса S500	ASTM D5453
Коррозия медной пластины, класс макс.	№. 3	ASTM D130
Цетановое число, мин.	47	ASTM D613
Температура помутнения, °С	Фактическая	ASTM D2500
Коксовый остаток, % мас., макс.	0,050	ASTM D4530
Кислотное число, мг КОН/г, макс.	0,50	ASTM D664
Фильтруемость после выдержки при пониженной температуре, с, макс.	360	По Приложению A1
Свободный глицерин, % мас., макс.	0,020	ASTM D6584
Общий глицерин, % мас., макс.	0,240	ASTM D6584
Содержание фосфора, % мас., макс.	0,001	ASTM D4951
Температура 90%-ного отгона, атмосферный эквивалент, °С, макс.	360	ASTM D1160
Суммарное содержание натрия и калия, мг/кг, макс.	5	EN 14538
Устойчивость к окислению, ч, мин	3	EN 15751, EN 14112

Таблица 2. Технические требования к метиловым эфирам жирных кислот (FAME) согласно спецификации EN 14214:2008

Показатель	Нижний предел	Верхний предел	Метод испытания
Массовая доля эфиров, %	96,5	–	EN 14103
Плотность при 15°C, кг/м ³	860	900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Вязкость кинематическая при 40°C, сСт	3,5	5,0	EN ISO 3104
Температура вспышки, °C	101	–	EN ISO 2719, EN ISO 3679
Содержание серы, мг/кг	–	10,0	–
Коксуемость 10%-ного остатка от перегонки, % мас.	–	0,30	EN ISO 10370
Цетановое число	51,0	–	EN ISO 5165
Содержание сульфатной золы, % мас.	–	0.02	ISO 3987
Содержание воды, мг/кг	–	500	EN ISO 12937
Общее содержание механических примесей, мг/кг	–	24	EN 12662
Коррозия медной пластины (3 ч при 50°C)	Класс 1		EN ISO 2160
Окислительная стабильность при 110°C, ч	6,0	–	EN 14112
Кислотное число, мг КОН/г	–	0,50	EN 14104
Иодное число, г I ₂ на 100 г	–	120	EN 14111
Содержание метилового эфира линолевой кислоты, % мас.	–	12,0	EN 14103
Полиненасыщенные (>= 4 двойных связей) метиловые эфиры, % мас.	–	1	EN 15779
Содержание метанола, % мас.	–	0,20	EN 14110
Содержание моноглицеридов, % мас.	–	0,80	EN 14105
Содержание диглицеридов, % мас.	–	0,20	EN 14105
Содержание свободного глицерина, % мас.	–	0,02	EN 14105, EN 14106
Общий глицерин, % мас.	–	0,25	EN 14105
Щелочные металлы (Na+K), мг/кг	–	5,0	EN 14108, EN 14109
Содержание фосфора, мг/кг	–	4,0	EN 14107
Предельная температура фильтруемости	Сезонно-географические требования		EN 116

Кроме этого, он служит для оценки воздействия на медные и латунные детали топливной системы.

В Европе основной источник биодизеля – рапсовое масло, содержащее большое количество связанной линолевой кислоты, которая имеет алкеновые группы и легко подвержена окислению. Поэтому спецификация EN 14214 ограничивает содержание производных линолевой кислоты в биодизеле. Метиллинолеат определяют методом газовой хроматографии согласно EN 14103 [2].

Сера – источник проблем для двигателей и окружающей среды. В растительных маслах ее обычно мало, менее 15 мг/кг (хотя иногда она может присутствовать в больших количествах в животных жирах).

В спецификациях ASTM D 6751 и EN 14214 серу следует определять методом ультрафиолетовой флуоресценции по ASTM D 5453 или EN ISO 20846 (см. ГОСТ Р EN ISO 20846). В спецификации EN 14214:2009 (и, соответственно, в ГОСТ Р 53605-2009) допускается также использовать метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны EN 20884.

Содержание воды в биодизеле нужно обязательно контролировать. Вода может быть как источником коррозии, так и средой для размножения бактерий. По спецификации EN 14214 воду следует определять кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру EN ISO 12937, в то время как американская спецификация ASTM D6751 предписывает применять более

грубый метод центрифугирования ASTM D2709, в котором одновременно определяют и содержание осадка. В последнем случае результат анализа – суммарное объемное содержание воды и осадка.

В EN 14214 массовую долю осадка (механических примесей) определяют отдельно вакуумным фильтрованием через фильтр 0,7 мкм по методу EN 12662, который изначально предназначен для анализа средних нефтяных дистиллятов.

Фосфор содержится в природе во всех растениях. Присутствуя в топливе, он может отравлять катализаторы нейтрализации выхлопных газов, поэтому его содержание должно быть ограничено. Фосфор определяют по ASTM D4951 либо по EN 14107 [6] методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Поскольку молекулярные массы эфиров жирных кислот с линейными цепями 16^{-18} атомов углерода, из которых в основном и состоит биодизель, близки, то его фракционный состав характеризуется не кривой дистилляции, как у нефтяных топлив, а узким диапазоном температур кипения от 330 до 357°C в атмосферном эквиваленте. В спецификации ASTM D6751 контролируют температуру 90% отгона методом дистилляции при пониженном давлении по ASTM D1160. Этот показатель включен, чтобы иметь гарантию от того, что топливо не загрязнено более высококипящими компонентами [17]. В европейской спецификации EN 14214 контроль фракционного состава не предусмотрен.

Один из ключевых показателей качества биодизеля – его окислительная стабильность. Продуктами превращения биодизеля могут быть кислоты или полимеры, которые вызывают образование отложений в топливной системе и закупоривают фильтры. Для замедления реакций окисления в биодизель добавляют присадки, препятствующие образованию перекисей. Окислительную стабильность биодизеля определяют методом, ведущим начало от метода Американского общества химиков масложировой промышленности AOCS Cd12b-92. На его основе был разработан сначала метод EN 14112 [13], а затем его модификация под обозначением EN 15751. Через нагретую пробу барботируют воздух, продукты окисления улавливают дистиллированной водой. Измеряют электропроводность принимающей воды. Резкое возрастание электропроводности свидетельствует о начале образования карбоксильных кислот. Время начала образования кислот называется индукционным периодом: чем он больше, тем стабильнее продукт.

Коксовый остаток – показатель склонности топлива к образованию углеродистых отложений [17]. Его определяют по микрометоду согласно ASTM D4530 в американской спецификации и EN ISO 10370 – в европейской. По существу, это один и тот же метод, заключающийся в прокаливании навески топлива при 500°C в токе азота и определении массы остатка. Для нефтяных дизельных топлив коксовый остаток обычно определяют на 10%-ном остатке от перегонки для увеличения выхода. Поскольку интервал кипения биодизеля узок, добиться получения 10%-ного остатка довольно трудно. По требованиям американской спецификации ASTM D 6751 коксовый остаток определяют на 100%-ном образце. В европейском варианте используют 10%-ный остаток от перегонки при пониженном давлении (ASTM D1160).

Плотность биодизеля. Ее значения всегда лежат между 0,86 и 0,90 г/дм³. Типичны величины 0,88–0,90 г/дм³, поэтому плотность как средство контроля качества биодизеля не столь полезна, как для нефтяного топлива [17]. В американской спецификации ASTM D 6751 ее не оценивают. В EN 14214 плотность предписано измерять ареометром согласно EN ISO 3675 либо с помощью автоматического денсиметра согласно EN ISO 12185.

Следует отметить, что смазывающую способность биодизеля, в отличие от нефтяного топлива, не оценивают, поскольку она всегда значительно выше, чем у нефтяного топлива. Добавление биодизеля в нефтяное топливо улучшает его смазывающую способность.

Ароматические соединения в биодизеле также не определяют ввиду их полного отсутствия.

Йодное число определяют только в европейской спецификации по EN 14111 [12] как меру брутто-содержания ненасыщенных соединений.

Температура вспышки биодизеля напрямую не связана с характеристиками работы двигателя и служит мерой его пожароопасности. В ASTM D6751 ее определяют стандартным методом закрытого тигля Пенски-Мартенса ASTM D93, в EN 14214 – ускоренным методом на образце 2 мл [10].

Требования к вязкости различаются в ASTM D6751 и EN 14214. Американская спецификация допускает более широкие пределы вязкости биодизеля. Слишком низкая вязкость приводит к потере мощности и утечкам из инжекторов. При слишком высокой вязкости инжекторные насосы могут не справляться с перекачиванием топлива, поэтому верхнее значение кинематической вязкости должно быть не более 6 сСт при 40°C. Измеряют кинематическую вязкость

с помощью капиллярных стеклянных вискозиметров в обоих случаях.

Один из важнейших показателей топлива для дизельных двигателей – цетановое число – у чистого биодизеля обычно имеет высокие значения, больше, чем требуют спецификации. Его определяют моторным методом (ASTM D613, EN ISO 5165). Расчетный метод цетанового индекса, используемый для нефтяных топлив, для биодизеля неприменим.

Низкотемпературные свойства определяют возможность использования топлива в условиях холодного климата. В США показателем холодного поведения служит температура помутнения, определяемая по ASTM D2500. Температура помутнения чистого биодизеля обычно выше, чем у нефтяного топлива. В спецификации ее не ограничивают, она имеет значение при приготовлении топливных смесей для оценки их низкотемпературного поведения. Применяется также дополнительный показатель фильтруемости после выдержки при пониженных температурах. В европейской спецификации для оценки низкотемпературного поведения используют температуру предельной фильтруемости, которую определяют методом EN 116. Максимальные значения этого показателя увязаны с сезонно-географическими требованиями использования топлив.

Анализ спецификаций на биодизель, определяемых спецификациями США и стран Евросоюза, показывает, что требования к биодизелю частично унифицированы, но, тем не менее, заметно различаются. Так, спецификация США ASTM D6751 предписывает определять фракционный состав биодизеля, но не требует определения плотности. Европейская нормаль EN 14214 содержит отдельные ограничения содержания моно-, ди-, триглицеридов, а также полиненасыщенных соединений. По-разному определяют содержание воды и механических примесей. Есть различия в подходах к определению и других показателей. Предельные значения контролируемых параметров не совпадают. Возможно, тенденцией ближайшего будущего будет углубление унификации спецификаций на биодизель США и Европы.

В России получило развитие направление спиртового биотоплива, которое не является биодизелем в прямом понимании этого термина. Российская биоэнергетика идет по пути внедрения этанолсодержащих топлив, получаемых из биомассы. Тем не менее, в Российской Федерации имеется практически готовая метрологическая база для анализа био-

дизеля на основе национальных стандартов, идентичных европейским стандартам EN ISO.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 53605-2009 (ЕН 14214-2003). Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования.
2. ГОСТ Р ЕН 14103-2008. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания эфиров и метилового эфира линоленовой кислоты.
3. ГОСТ Р ЕН 14105-2008. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания свободного и общего глицерина, моно-, ди-, триглицеридов (метод сравнения).
4. ГОСТ Р ЕН 14104-2009. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение кислотного числа.
5. ГОСТ Р ЕН 14106-2009. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания свободного глицерина.
6. ГОСТ Р ЕН 14107-2009. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания фосфора методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP).
7. ГОСТ Р ЕН 14108-2009. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания натрия методом атомно-абсорбционной спектрометрии.
8. ГОСТ Р ЕН 14109-2009. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания калия методом атомно-абсорбционной спектрометрии.
9. ГОСТ Р ЕН 14538-2009. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания Са, К, Mg и Na методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP OES).
10. ГОСТ Р ИСО 3679-2010. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Ускоренный метод определения температуры вспышки в равновесных условиях в закрытом тигле.
11. ГОСТ Р ЕН 14110-2010. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания метанола.
12. ГОСТ Р ЕН 14111-2010. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение йодного числа.
13. ГОСТ Р ЕН 14112-2010. Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение окислительной стабильности (в условиях ускоренного окисления).
14. ГОСТ Р ЕН 14078-2010. Нефтепродукты жидкие. Определение метилловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятах методом инфракрасной спектроскопии.
15. ГОСТ Р ИСО 5508-2010. Животные и растительные жиры и масла. Определение метилловых эфиров жирных кислот (FAME) газовой хроматографией.
16. ГОСТ Р ЕН 14331-2010. Нефтепродукты жидкие. Идентификация метилловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятных топливах методом жидкостной и газовой хроматографии.
17. Ранд С. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и использование. – С.Петербург, Профессия, 2012.
18. ASTM D6751-12. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.
19. EN 14214:2008. Automotive Fuels Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.