

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний авіаційний університет
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

_____ 2022 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)
ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

Тема: «Вплив оксигенатних добавок на фізико-хімічні
характеристики дизельного палива»

Виконавець: Белоношко Марина Леонідівна, група АП-407 Б _____

Керівник: проф., д.т.н. Руденко В.М. _____

Нормоконтролер: доц. Максимюк М.Р.. _____

Київ 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний авіаційний університет
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри
хімії і хімічної технології

_____ А.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Белоножко Марини Леонідівни

1. Тема дипломної роботи: «Вплив оксигенатних добавок на фізико-хімічні характеристики дизельного палива», затверджена наказом ректора від 20.04.2022 р. №417/ст
2. Термін виконання роботи і захисту дипломних робіт з 23 травня 2022 року по 19 червня 2022 року.
3. Вихідні дані до роботи: оксигенатний вплив на дизельне паливо.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Моторні палива та його властивості. Розділ 2. Оксигенати - як складова моторного палива. Розділ 3. Визначення впливу спиртових добавок на дизельне паливо. Висновки. Список використаних джерел.

Календарний план-графік

№	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Пошук наукової літератури з властивостей дизельного палива та біодизеля. Оформлення літературного огляду.	23.05.2022- 26.05.2022	
2.	Ознайомлення з оксигенатними добавками, що вводяться в ДП.	27.05.2022- 29.05.2022	
3.	Визначення оптимальних спиртових добавок, для покращення експлуатаційних характеристик.	30.05.2022- 02.06.2022	
4.	Вивчення фізико-хімічних властивостей дизельного палива при додаванні оксигенатів.	03.06.2022- 06.06.2022	
5.	Проведення експериментальної частини та аналіз отриманих фізико-хімічних властивостей біодизелю.	07.06.2022- 12.06.2022	
6.	Узагальнення результатів.	13.06.2022- 14.06.2022	
7.	Оформлення пояснювальної записки дипломної роботи та підготовка й захист роботи	15.06.2022- 16.06.2022	

Дата видачі завдання: 23 травня 2022р.

Керівник дипломної роботи _____ професор, д.т.н. Руденко В.М.

Завдання прийняла до виконання _____ Белоножко М.Л.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Вплив оксигенатних добавок на фізико-хімічні характеристики дизельного палива»: містить 48с., 4рис., 13 табл., 16 літературних джерел.

Мета дипломної роботи. Показати можливість використання оксигенатів, як добавок до палив, для покращення їх експлуатаційних характеристик.

Об'єкт дослідження. Дослідження впливу етилового, бутилового та ізопропілового спиртів на фізико-хімічні властивості дизельного палива.

Предмет дослідження. Дизельне паливо, суміші палива з етиловим, бутиловим та ізопропіловим спиртами.

Методи дослідження. визначення фракційного складу, цетанового числа, температури помутніння та застигання, дослідження впливу концентрації на етилового спирту на фізико-хімічні властивості дизельного палива.

ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО, ОКСИГЕНАТИ, СУМІШЕВЕ ПАЛИВО, БІОДИЗЕЛЬ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ДІЕТИЛОВИЙ ЕТЕР, ЕТАНОЛ, ІЗОПРОПАНОЛ, ІЗОБУТАНОЛ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1.ВЛАСТИВОСТІ НАФТОВИХ ПАЛИВ.....	9
1.1 ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ. БЕНЗИН.....	9
1.2 ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО ТА ЙОГО ХАРАКТЕРИСТИКА.....	10
1.3 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ ГОРІННЯ ПАЛЬНОГО	12
1.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ	13
РОЗДІЛ 2. ОКСИГЕНАТИ - ЯК СКЛАДОВА МОТОРНОГО ПАЛИВА.....	14
2.1 ОКСИГЕНАТ- КОМПОНЕНТ ЕКОЛОГІЧНОГО ПАЛИВА.....	14
2.2 ВПЛИВ СПИРТОВИХ ДОБАВОК НА ДП.....	15
2.2.1 Бутанол – як оксигенат.....	17
2.2.2 Етери, естери та ацеталі.....	17
2.2.2.1 Диметиловий етер	17
2.2.2.2 Трет-бутиловий етер.....	21
2.2.2.3 Метил-трет-бутиловий етер та етил-трет-бутиловий етер.....	21
2.2.2.4 Гліцерол	22
2.2.2.5 Фурани	24
2.3 БІОЛОГІЧНЕ ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО.....	25
2.3.1 Біологічне паливо.....	25
2.3.2 Біодизель - паливо на рослинній основі	25
2.3.3 Рапсметиловий ефір.....	26
2.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ.....	33
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА В СКЛАДІ З ОКСИГЕНАТАМИ.....	34
3.1 РЕЧОВИНИ ТА ПРЕПАРАТИ	34
3.2 ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ СПИРТІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА	35
3.2.1 Визначення фракційного складу дизельного палива.....	35
3.2.2 Визначення цетанового числа дизельного палива.....	37

3.2.3	Визначення температури помутніння та застигання.....	38
3.2.4	Дослідження впливу етилового спирту при концентрації 3, 5, 7 та 10%.....	41
3.3	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ.....	44
	ВИСНОВОКИ.....	45
	СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	46

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

КЧ - кислотне число.

ЦЧ - цетанове число.

ОЧ - октанове число.

ДП - дизельне паливо.

ДВЗ - двигун внутрішнього згорання.

ККД - коефіцієнт корисної дії.

ГТФ - гранична температура фільтрації.

МТБЕ - моно-трет-бутиловий етер.

ДТБЕ - ди-трет-бутиловий етер.

ТТБЕ - три-трет-бутиловий етер.

ГМФ - гідроксиметилфурфурол.

РМЕ - рапсметиловий естер.

ДМЕ - диметиловий етер.

МТАЕ - метил-трет-аміловий етер.

МТБЕ - метил-трет-бутилови етер.

ЕТАЕ - етил-трет-аміловий етер.

ДІПЕ - дізопропіловий етер.

ММА - мономелиланілін.

ТБЕ - трет-бутиловий етер.

ППС - паливно повітряна суміш

МТБГ - моно-трет-бутилгліцероловий естер.

ДТБГ - ди-трет-бутилгліцероловий естер.

ВСТУП

Розвиток транспортної інфраструктури та постійне збільшення транспортних засобів потребує сучасне якісне паливо. З метою вирішення новітніх проблем та покращення антидетонаційних, енергетичних та екологічних властивостей моторних палив даним питанням постає оцінка експлуатаційних характеристик нових альтернативних палив та розробка удосконалених присадок, які впливають на роботу. Зазвичай, для кращих експлуатаційних характеристик, використовують оксигеновмісні присадки, спирти, етери похідні карбонових кислот тощо.

Значне скорочення світових запасів нафти та продуктів її переробки, при цьому також постає проблема погіршення екології планети, із цього виникає питання про використання альтернативних видів палива для двигунів внутрішнього згоряння(ДВЗ). Продукти перетворення, що утворюються з відновлюваної сировини можуть використовуватися як самостійне паливо або як компонент для зміни традиційного нафтового палива. Використання палива, у якого в основі є відновлювана сировина, значно скоротить споживання нафтового палива та покращить екологічну ситуацію навколишнього середовища[1].

Паливо - це речовина, яка може виділяти енергію в ході деяких процесів, яку можна брати для використання в технічних цілях. Хімічне паливо виділяє енергію під час екзотермічних реакцій при горінні. Більша частина палив, що використовується в промислових та побутових напрямках, вимагає при спалюванні присутність кисню, такі палива можуть називатися горючими. Найбільш поширеними горючими матеріалами стали органічні палива, до складу яких входить водень та вуглець.

У 2010 році близько 90% загальної енергії, виготовлено людиною на планеті Земля, добувалося при спалюванні біопалива або палива(1) , та за дослідженнями Управління енергетичних досліджень та розробок (США), ця частка не буде нижчою 80% до 2040 року при зростанні, в той же час, енергоспоживання майже на 56% за час з 2010 по 2040 роки. Це залежить від сучасних глобальних проблем світу, таких як

негативний вплив на екологію планети, виснаження нафтових родовищ та глобальне потепління.

Класифікація та основні вимоги до палив

Палива поділяють на класи за такими ознаками:

- відновлювальна здатність (відновлювальні та копалини);
- агрегатний стан (газоподібні, рідкі та тверді);
- спосіб добування (штучно добуті та природні);
- природне походження (альтернативні, нафтові, композиційні або суміші) ;
- теплотворна здатність (низько-, середньо- та висококалорійні)[2].

Палива за способом використання поділяються на п'ять основних груп:

- карбюраторні (автомобільні та авіаційні бензини, зріджені гази);
- дизельні палива;
- реактивні (використовують для реактивних двигунів);
- газотурбінні ;
- котельні (для паливних установок)[3].

Всі види палива повинні відповідати таким вимогам:

- при повному згорянні, повинна виділятися максимальна кількість енергії у вигляді тепла на одиницю маси чи об'єму з найменшим утворенням корозійно-агресивних та токсичних продуктів;
- безперебійна подача системою живлення двигуна незалежно від кліматичних умов;
- забезпечення своєчасного утворення однорідної паливо-повітряної суміші(ППС) та мати максимальну випаровуваність;
- під час транспортування та зберігання не повинні виникати складнощі ;
- відповідати потрібним показникам хімічної стабільності та не погіршувати з часом свої експлуатаційні властивості;
- не мати в складі механічних домішок та корозійно-агресивних речовин;

- мати відповідні низькотемпературні властивості;
- мати не дорогу вартість, забезпечене сировинною базою та нетоксичним[4].

Даним вимогам відповідають нафтові палива.

РОЗДІЛ 1

ВЛАСТИВОСТІ НАФТОВИХ ПАЛИВ

В даному розділі розміщена інформація про бензини та дизельне паливо та їх основні фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики. Зазначається, також, як експлуатаційні характеристики залежать від властивостей, температури ДП та складу пального. Описується процес горіння палива, вказується його вид (гомогенне/гетерогенне), (повільне/миттєве) та як впливають пропорції (збіднена/збагачена суміш) палива на даний процес. Наведено реакцію вільно радикального горіння, вказавши іонізування, зростання та розрив ланцюга.

1.1 ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ. БЕНЗИН

Якісні показники палива характеризуються комплексом екологічних, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. До фізико-хімічних властивостей відносять елементний та фракційний склад, щільність, в'язкість, теплоємність, поверхневий натяг та інше. Від них залежать довговічність, надійність та економічність роботи ДВЗ, ККД двигуна та галузь їх використання.

Найбільшого розповсюдження, на сьогодні, набули моторні палива такі, як бензин та дизельне паливо.

Головними складовими бензина представлені вуглеводні C_5-C_{10} , серед яких перевагу мають звичайні та ароматичні вуглеводні, ізопропани та нафтени. Випаровування бензинів знаходиться в температурних межах від 35 до 205 °C.

Бензини, які ми маємо на сьогоднішній день, повинні мати високу енергетичну цінність, яка відповідає показникам теплоти згорання, детонаційну стійкість, гарну випаровуваність, протинагароутворюючі властивості, бути стабільними та корозійно не агресивними, у складі не містити механічних домішок та відповідати екологічним показникам .

Детонаційній стійкості палив характерна властивість запобігати самозайманню бензинів у камері згоряння під час стискання. Дана характеристика визначається октановим числом (ОЧ), яке чисельно дорівнює відсотковому вмісту ізооктану в суміші із н-гептаном, що еквівалентна випробувальному паливу за детонаційною стійкістю. Октанове число ізооктану зазвичай дорівнює 100, натомість гептан - 0. Під час зберігання, транспортування та використання, палива можуть змінювати властивості під впливом хімічних, фізичних або біологічних чинників. Якщо бензини здатні зберігати свої властивості то вони є стабільними[3].

1.2 ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО ТА ЙОГО ХАРАКТЕРИСТИКА

Дизельне паливо (ДП) у своєму складі має різні класи вуглеводнів складу $C_{10} - C_{20}$. Температурними межами википання ДП є $150-380^{\circ}C$. Прокачуваність, в'язкість, випаровуваність, займистість, корозійна активність та екологічні властивості є найважливішими фізико-хімічними та експлуатаційними показниками для ДП.

В'язкість та низькотемпературні властивості взаємопов'язані та можуть викликати негативні зміни під час експлуатації палив при низьких температурах. Низькотемпературні властивості визначаються температурою помутніння ($t_{пом}$), температурою застигання ($t_{заст}$) - температура, при якій ДП втрачає свою текучість та гранична температура фільтрації, ($t_{фільт}$) - температура, при якій ДП проходить крізь фільтри паливної системи з відповідною швидкістю.

На властивість до сумішоутворення ДП впливають такі фізико-хімічні показники як фракційний склад, в'язкість, поверхневий натяг, щільність тощо.

Фракційний склад дизельного палива визначається перегонкою при температурі $50^{\circ}C$ та при $96^{\circ}C$. Від першої температури ($50^{\circ}C$) залежать пускові властивості, оскільки дана температура визначає присутність легких фракцій палива, а інша визначає присутність важких фракцій, що характеризують нагароутворення, повноту згоряння пального та негативно впливають на суміші.

Займистість ДП визначає можливість до самозаймання та визначається температурою самозаймання, при якій паливо мимохіть загоряється. Дана властивість залежить від фракційного та хімічного складів палива, а також від умов роботи ДВЗ. Великою спалаху ДП прийнято брати цетанове число, що визначає відсотковий вміст цетану (100 одиниць) у сумішевому складі з α -метилнафталіном (0 одиниць). Спалахуваність палива рівноцінна спалахуваності випробуваного пального. Значення цетанового числа в дизельному паливі розраховується державними стандартами та має знаходитися в межах від 40 до 60 одиниць, оскільки вживання ДП з цетановим числом менше 40 утворює жорстку роботу двигуна, а ЦЧ більше 60 одиниць зменшує повноту згоряння дизельного палива, збільшуючи його витрату.

Сьогочасні палива достатньо стабільні та мають здатність зберігатися до трьох років, тому як вони мають в складі достатньо стабільні середні дистиляти нафтових фракцій. Від складу палива досить сильно залежить термічна та хімічна стабільність. Кількісним показником схильності до нагароутворення є значення коксування, яке за стандартом повинно бути не більше 0,05%. Чим легший фракційний склад палива, тим менша здатність до утворення лаково- та нагаровідкладень. Йодне число розраховує кількість ненасичених сполук, а зольність визначається за мінеральним залишком, що виникає внаслідок згоряння палива ($\max=0,01-0,02\%$).

Корозійні характеристики дизельного палива залежать від вмісту палива. Корозійні властивості дизельного палива, на відміну від бензинів, залежать тільки від вмісту Сульфура, що присутній в меркаптанах. Більшість експлуатаційних характеристик дизельного палива пов'язано з кількістю та будовою вуглеводнів, що присутні в їх складі(табл.1.1)[3].

Таблиця 1.1

Характеристика ДП різних марок

<i>Показник</i>	<i>Л</i>	<i>З</i>	<i>А</i>
Цетанове число, не менше	45	45	45
В'язкість кінематична, при 20 °С, мм ² /с	3,0-6,0	1,8-5,0	1,5-4,0

Вміст меркаптанового S, % не більше	0,01	0,01	0,01
-------------------------------------	------	------	------

Продовження таблиці 1.1

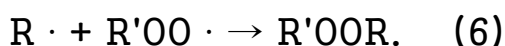
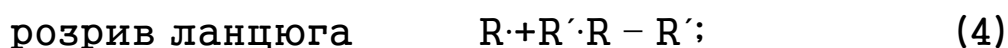
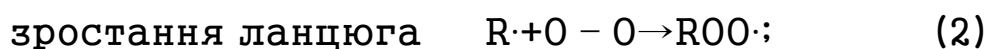
Фракційний склад, °C, не вище:			
50%(об.)	280	280	255
96%(об.)	360	340	330
Температура, °C, не вище:			
застигання	-10	-35	-55
каламутнення	-5	-25	-
Температура спалаху у закритому тиглі, °C, не нижче:			
для тепловозних та судових двигунів та газових турбін	62	40	35
для дизелів загального призначення	40	35	30
<i>Дослідження на мідній пластинці</i>	<i>Витримує</i>		
Вміст фактичних смол, мг/100см ³ , не більше	40	30	30
Кислотність, мг КОН/100см ³ , не більше	5	5	5
Йодне число, г I ₂ /100г, не більше	6	6	6
Зольність, %, не більше	0,01	0,01	0,01
Коксуємість 10%-го залишку, %, не більше	0,3	0,3	0,3
Коефіцієнт фільтрування, не більше	3	3	3
Густина при 20 °C, кг/м ³ , не більше	860	840	830

1.3 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ ГОРІННЯ ПАЛИВА

Горіння - це процес хімічного окиснення вуглеводнів пального проводяться із супроводженням різким підвищенням температури та екзотермічним ефектом. За

агрегатним станом та окиснювальною властивістю розрізняють гомогенне та гетерогенне горіння палива. Гомогенне горіння здійснюється при спалюванні палива, що знаходиться в газоподібному стані, а гетерогенне - твердого чи рідкого палива. Залежно від швидкості протікання даної реакції розрізняють миттєве, що має вибухові наслідки, та повільне. На швидкість процесу горіння мають вплив і пропорції концентрацій окиснювача та палива. Якщо змінити пропорції (збіднена або збагачена суміш), процес може уповільнити та знизити продуктивність згорання палива.

Горіння - це вільно-радикальне окиснення вуглеводнів, яка протікає за класичною схемою такого типу реакцій:



При низьких температурах на початкових стадіях дані процеси протікають повільно. Хімічна енергія окиснювача та палива використовується на збирання вільних радикалів. Під час накопичення певної кількості енергії у вигляді тепла реакція вимушено прискорюється та може статися ланцюговий вибух[5].

1.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Даний розділ надає нам інформацію про бензини та дизельні палива та їх основні фізико-хімічні властивості, дає зрозуміти, які характеристики притаманні дизельному паливу та як вони впливають на експлуатаційні властивості. Ознайомив нас із процесом хімічного окиснення вуглеводнів пального та надав нам типову схему вільно-радикального горіння.

РОЗДІЛ 2

ОКСИГЕНАТИ - ЯК СКЛАДОВА МОТОРНОГО ПАЛИВА

У даному розділі йдеться про опис різних видів оксигенатів та, що вони представляють. Зазначається їх вплив на дизельне паливо, позитивні та негативні показники. Надіється інформація про їх різновид, а також згадується про оксигенати, що добуті із рослинних олій та тваринних жирів; їх використання, допустимі концентрації та наслідки, які можуть виникнути, при збільшенні кількості добавки.

2.1 ОКСИГЕНАТ – КОМПОНЕНТ ЕКОЛОГІЧНОГО ПАЛИВА

Широкого застосування набули оксигенати - узагальнена назва простих етерів та нижчих спиртів, що служать для використання як високооктанові складові моторних палив. На сьогоднішній день у технологічних процесах виробництва палив використовується великий спектр оксигенатів: етери - метил-трет-аміловий (МТАЕ), метил-трет-бутиловий (МТБЕ), етил-трет-аміловий (ЕТАЕ), дізопропіловий тощо; спирти - етанол, метанол та вищі спирти. Оксигеновмісні сполуки мають властивості як і антидетонаційні так і миючі. Дані присадки мають високе значення октанового числа (>100) - з їхнім використанням збільшується повнота згоряння пального, через це зменшується кількість викидів сажі та оксиду вуглецю в повітря. На сьогоднішній день зацікавленість в ЕТБЕ та ЕТАЕ зменшується, оскільки з'явилися дані, що вони погано впливають на екологію довкілля.

На даний час ми вже не можемо без використання високооктанових, кисневмісних добавок для палив, тому основними заміняючими, які приходять на зміну етерів, стають спирти та спиртовмісні добавки.

Для покращення екологічних показників автомобільних палив у світовій практиці, використовують високооктанові синтетичні добавки на основі альтернативної сировини - оксигенати[6].

2.2 ВПЛИВ СПИРТОВИХ ДОБАВОК НА ДП

Додавання оксигенатів підвищує повноту згоряння вуглеводнів у паливах та впливає на зменшення кількості відпрацьованих токсичних газів (табл. 2.1). Ці добавки дозволяють зменшити стехіометричне відношення повітря в зоні горіння та палива, наслідком чого є утворення сумарних вуглеводнів та CO. Надлишкове використання оксигенатів може спричинити негативний вплив на економічність та потужність роботи двигуна, також невідповідність із матеріалами паливної системи автомобіля[6].

Таблиця 2.1

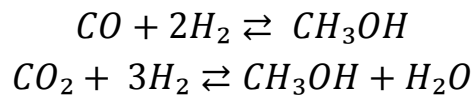
Вплив оксигенатів на вміст токсичних речовин у вихлопних газах

<i>Токсичний компонент</i>	<i>Етанол 10%(3,5% O₂)</i>	<i>МТБЕ 15% (2,7% O₂)</i>	<i>ЕТБЕ 17% (2,7% O₂)</i>
Вуглеводні	мінус 5	мінус 7	мінус 5
Оксид карбону	мінус 13	мінус 9	мінус 14
Бензен	мінус 12	-I	мінус 8
1,3-бутадиєн	мінус 6	мінус 2	мінус 4
Оксид нітрогену	плюс 5	плюс 5	плюс 7
Формальдегід	плюс 19	плюс 16	мінус 16
Ацетальдегід	плюс 159	_1	плюс 256

Вплив оксигенатів розглядається по дослідженню палива, що містить спирти на зменшення числа (-) або збільшення (+) кількості токсичних сполук у відсотках. Значне збільшення кількості викидів альдегідів(а саме ацетальдегіда) не повинно

насторожувати, оскільки кількість альдегідів у вихлопних газах дорівнює 0,2% та при додаванні оксигенатів збільшиться в 1,5-2 рази, тоді даний компонент буде складати всього 0-0,3%. Додавання оксигенатів до бензинів, збільшує їх детонаційну стійкість[7].

Використання метанолу, привернуло увагу вчених великою сировинною базою та обмежується гігроскопічністю, летючістю та токсичністю[6].



Використання оксигенатів у дизельних двигунах затрудняється через те, що висока температура самозаймання, низьке цетанове число та змащувальні характеристики, що призводять до пришвидшеного зносу паливних насосів.

Дизельні двигуни можуть працювати на спиртовому паливі при таких умовах:

- заміна дизельного двигуна на двигун з іскровим запаленням, що вимагає додаткового встановлення електрообладнання;
- введення спеціальних протизносних присадок для поліпшення змащувальних характеристик;
- введення оксигенатів в ДП з високим ЦЧ;
- додавання до оксигенатів присадок, що забезпечують покращення їх займистості, тобто, додавання 20% циклогексилнітрату в метанол та етанол збільшує їх ЦЧ від 3 та 8 до 53 та 60 одиниць відповідно.

Перераховані всі роботи ведуть до значного здорожчання спиртових палив та труднощі в конструкції двигуна[8].

У той же час оксигенатні добавки для дизельного палива були недостатньо добре вивчені, що залежить перш за все від низького цетанового числа даних сполук. До вивчення було долучено вплив добавок деяких діалкілових етер та гідроксильних сполук на токсичність відпрацьованих газів, викидів CO, сумарних вуглеводнів та сажі.

Найпоширенішим видом із оксигенатів етанол, сучасні автомобілебудівні фірми дозволяють використання у своїх двигунах палива з 10% вмістом спирта[6].

2.2.1 Бутанол – як оксигенат

Незважаючи на високе значення теплоти випаровування та низьке цетанового числа спирти та біодизель залишаються бути найбільш перспективними видами палива для застосування в дизельних двигунах. Через те, що спирти мають високу гідрофобність та малу полярність, їх легко перемішувати з біодизелем та дизелем. Було розглянуто, як впливають паливні суміші, за основу в яких взято нафтовий дизель, біодизеля та 1-пентанолу, на властивості роботи одноциліндрового двигуна та залишки продуктів згоряння. Визначили, що бутанол (5-20%) зменшує цетанове число, від 53,6 до 46,8 одиниць, та в'язкість.

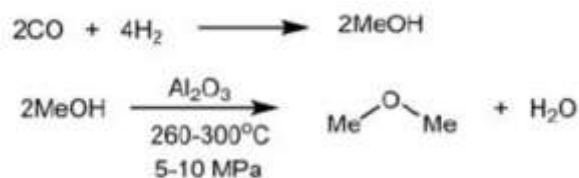
За великої концентрації спирта, зростає питома витрата пального на гальмівному шляху та збільшиться температура вихлопних газів. При тому, при допустимій концентрації оксигенату (5-7%), показники токсичних викидів, димності та продуктів неповного згоряння у паливних сумішах стають кращими[7].

2.2.2 Етери, естери та ацеталі

2.2.2.1 Диметиловий етер

Серед оксигенатів, що застосовують як добавки для моторних палив, найбільш розповсюдженими стають етери, естери та ацеталі.

Гарним дизельним паливом постає диметиловий етер (ДМЕ). Деякі міста Швеції та Данії вже переведено на ДМЕ[9].



Перспективність даного ДП формується за двома ознаками:

- високими екологічними та експлуатаційними характеристиками ДМЕ;
- сировиною для виготовлення ДМЕ є природний газ.

Головні експлуатаційні та фізико-хімічні характеристики етеру порівняно з нафтовим ДП та іншими, що можуть використовуватися у дизельних двигунах, показані у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Експлуатаційні та фізико-хімічні характеристики палив для дизельних двигунів

Властивості	Од. вимір.	Нафтов е ДП	ДП Фішера- Тропша	Димето ксимета н	ДМЕ	Метано л
Формула	-	C _{10,8} H _{18,7}	C ₁₄ H ₃₀	C ₃ H ₈ O ₂	C ₂ H ₆ O	CH ₃ OH
Вміст сірки	%	<0,05	<0,5*10 ⁻³	<0,5*10 ⁻³	<0,5*10 ⁻³	<0,5*10 ⁻³
Вміст аромат. вуглевод нів	% мас	25	0,3	-	-	-

Продовження таблиці 2.2

Вміст O ₂	% мас	майже нема	майже нема	42,1	34,7	49,9
Тиск нас. парів	при t=38 °C, атм	0,0069	нижче 0,006	0,87	8	0,305
t кипіння	°C	180-370	150-380	41,7	-24,8	65,5
t самозаймання	°C	220	200	237	235	464
Теплов. здатність	МДж/кг	42,5	43,9	23,26	24,8	20,0
ЦЧ	-	40-55	більше 74	28	55-60	3-5
В'язкість	сст при 40 °C	2,0-3,5	3,56	0,33	0,25	0,573
Густина	кг/л при 15 °C	0,8-0,84	0,7845	0,8668	0,6612	0,7961

Однією із основних позитивних експлуатаційних властивостей диметилового етеру є високе цетанове число (55-60 одиниць). Присутність в складі ДМЕ кисню забезпечує:

- повноту згорання етеру, при якій у камері згорання майже не залишаються сліди нагару та частинок сажі у вихлопних газах;

- зменшення температури згоряння пального, що веде до зменшення кількості оксидів азоту у відпрацьованих газах.

Відсутність слідів сірки у ДМЕ, дозволяє вирішити проблему із оксидами сірки у вихлопних газах, що на даний час є найбільшою проблемою при використанні нафтових дизельних палив.

Випробування, що були проведені на паливному стенді, показали, що двигун на ДМЕ працює стійко на всіх експлуатаційних режимах, враховуючи режим холостого ходу та режим пуску. Економічність та потужність двигуна (в енергетичному еквіваленті) практично однакова, що при роботі на дизельному паливі, що на ДМЕ. Двигун, працюючи на всіх режимах, на даному етері, залишався взагалі при бездимних вихлопах.

Кількість викидів оксидів азоту значно менша, враховуючи всі режими роботи, порівняно з ДП[7].

Найбільш значним негативним фактором диметилового етеру є менше значення теплоти згоряння (42,5 та 28,9 МДж для ДП та етеру відповідно), що приводить до збільшення у 1,5 рази витрати відносно ДП.

Одним із негативних показників ДМЕ є мала кінематична в'язкість (в 20-30 разів менша) та погані змащувальні характеристики, які є серед усіх палив найгіршими для дизельних двигунів.

За методом HFRR для диметилового етеру пляма зносу дорівнює близько 900 нм, для нафтового ДП у складі з сіркою 350 ppm 530-550 нм та для ДП, отриманого в процесі Фішера-Тропша приблизно 650 нм, при нормативних значеннях по EURO 3н. Дані протизносні властивості потребують використання певних протизносних присадок, чи значних змін двигуна.

При постійному розвитку даного альтернативного палива, потрібне буде забезпечення постійного виробництва ДМЕ, яке буде зростати у великих кількостях, що вимагатиме спорудження великотоннажних установок та рішення питань щодо

ціни. Маючи такі великі витрати ДМЕ, ціна повинна бути в 2 рази меншою від ціни ДП[10].

2.2.2.2 Трет-бутиловий етер

Трет-бутилові естер, похідні гліцеролу, удосконалюють властивості моторних палив.

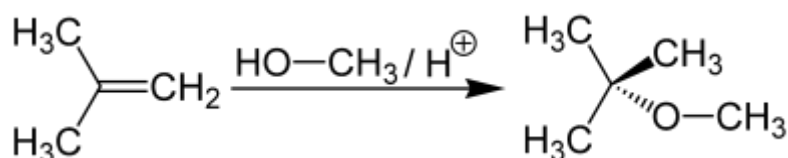
При введенні їх в біодизель, знижується точка помутніння на $5^{\circ}C$ та зменшується в'язкість на 8%. До цього ж, естери гліцеролу гарно впливають на спалювальні характеристики дизельного палива. Додавання 30-40% суміші ТТБГ; 1,2-ДТБГ та 1,2- та 1,3- МТБГ до звичайного дизельного пального спричиняє достатньо великого зменшення викидів вуглеводнів, твердих частинок, альдегідів та СО, а також зменшує температуру помутніння та в'язкість біодизеля.

При взаємодії гліцеролу з диметилсульфатом або з оцтовою кислотою, також можуть утворюватися суміші естерів, що мають властивість розчинятися у вуглеводнях та паливним сумішам надають фазової стабільності[11].

2.2.2.3 Метил-трет-бутиловий етер та етил-трет-бутиловий етер

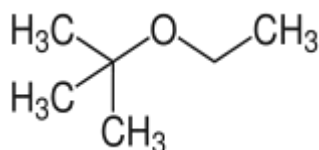
На сьогоднішній день найбільшого використання набувають присадки, такі як метил_трет_бутиловий етер(МТБЕ), етил_трет_бутиловий етер(ЕТБЕ), діізопропіловий етер(ДІПЕ) та мономеліланілін(ММА).

Найбільш використовуваним є МТБЕ, що виготовляється з 1979 року. Даний етер має найвище октанове число порівняно із гомологами та своїми аналогами. Процес з'єднання спирту з ізобутиленом із додаванням спеціальних каталізаторів є головною реакцією для одержання МТБЕ.



Але з використанням цього етеру виникає низка екологічних проблем – значне накопичення в ґрунтових водах та ґрунтах, у випадку протікання та сам метанол з МТБЕ є токсичними.

Введення в паливо до 15% ЕТБЕ внесено до регламенту, а потужні заводи з добування МТБЕ можна буде удосконалити для виробництва ЕТБЕ. Цей етер має переваги, порівняно з МТБЕ, такі як: біорозкладання за звичайних умов та наявність достатньо великої кількості біоетанолу. Але ЕТБЕ має нижче антидетонаційне число, проте його ефективність впливає на використання[11].

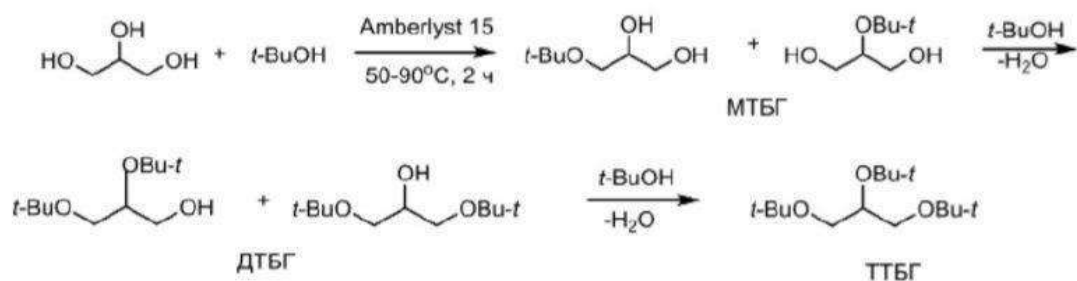


Етери та естери золькеталю у вуглеводневому пальному дуже добре розчиняється та стає кращим показником текучості дизеля при низьких температурах.

2.2.2.4 Гліцерол

Метилловий естер жирних кислот - біодизель - це альтернативне пальне, що отримане з відновлюваної сировини. При його добуванні з рослинної чи тваринної сировини, побічним продуктом виділяється гліцерол. З метою зменшення зростаючих запасів побічного продукту, створюють та удосконалюють доцільні варіанти для хімічної модифікації гліцеролу, створені на реакціях ацилювання, алкілування та ацеталізації. Продукти, що утворилися в ході реакції, розглядають, як компоненти бензинових та дизельних палив.

Під час алкілування побічного продукту трет-бутиловим спиртом з використанням кислотного каталізатора, утворюється компоненти моно- (МТБГ), ди- (ДМТГ) та три-трет-бутилгліцеролу (ТТБГ).



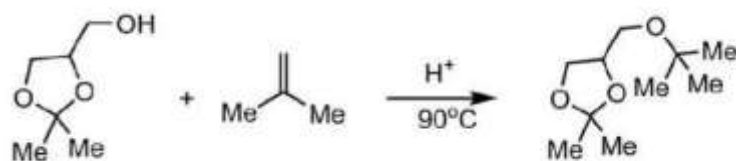
МТБГ має погану властивість розчинятися в ДП, в той час як ДТБГ та ТТБГ мають в складі велику кількість O_2 (23,5 та 18,5%) та мають високе значення октанового числа. Найбільш підходящими каталізатори для отримання ДТБГ та ТТБГ є смоли іонообміну в формі - Н (Amberlyst 15).

ТБЕ гліцеролу покращують властивості моторного палива. При введенні їх в біодизель точка помутніння зменшується на 5°C , а в'язкість - на 8%. До цього ж, додавання даних естерів надає гарний вплив на дизельне паливо при спалюванні.

Введення $\approx 30-40\%$ 1,2- та 1,3-МТБГ; 1,2-ДТБГ й ТТБГ в звичайне ДП спричиняє досить велике зменшення викидів CO , твердих частинок, альдегідів, вуглеводнів та зменшує температуру помутніння та в'язкість біодизеля.

Додавання 1,3-диоксоцикланів (похідні гліцеролу) в ДП впливає на зменшення кількості викидів шкідливих речовин, а при введенні 4,4-диметил-1,3-диоксана, у кількості 3%, у бензини, збільшується теплота згоряння на 1-3%.

Ацеталі гліцеролу значно поліпшують якість моторного пального. Вони просто утворюються з альдегідів, гліцеролу чи кетонів при кислому каталізі з азеотропною відгонкою води.



Естери та етери золькеталю краще розщеплюються у вуглеводневому пальному, також покращують плинність дизеля при низьких температурах.

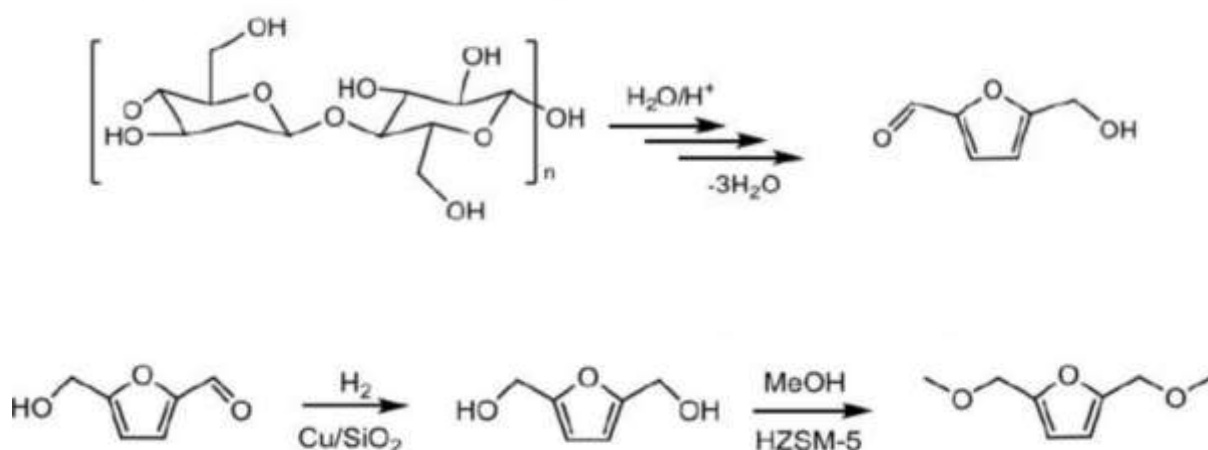
Були розглянуті властивості якості біодизеля при додаванні оксигенатів на основі гліцеролу. Найкращі показники отримали добавки на основі ТБЕ гліцеролу, які зменшують точку закупорювання холодного фільтра та температуру застигання, при цьому не впливаючі на інші не менш важливі показники якості пального.

Так як ацеталі дуже добре покращують характеристики моторного пального, їх запропонували додавати до ДП як добавку у розмірі 1-40%[9].

2.2.2.5 Фурани

Біс(алкоксиметил)фурани стали можливими претендентами альтернативного дизельного палива, через те що мають високе цетанове число, низьку точку замерзання та є стабільними. При селективному гідрування ГМФ(2-гідроксиметилфурфуролу) у присутності гомогенного каталізатора Cu/SiO_2 були отримані біс(гідроксиметил)фуран, його гідроксильні групи легко схиляються до алкілування.

При залученні каталізатора HZSM-5, біс(гідроксиметил)фуран здатний до реакції з MeOH, при цьому утворюючи диметилловий етер.



Дану реакцію можна провести в одну стадію, якщо гідрування спирту буде відбуватися в присутності $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та катіону Amberlyst-15.

Біс(метоксиметил)фуран легко змішується з ДП, а закупорка холодного фільтра, точка запалення та температура кипіння повністю відповідають поставленим вимогам до дизельного палива. Фурановий етер має цетанове число, яке дорівнює 80 одиниць, що достатньо більше, ніж у нафтового дизеля, що дорівнює близько 45[9].

2.3 БІОЛОГІЧНЕ ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО

2.3.1 Біологічне паливо

Біологічним паливом(біопаливо) називаються моторні палива, що виготовляються із поновлюваних, в більших випадках рослинної сировини. Останнім часом, отриманню даного виду альтернативного палива, надається значна увага у багатьох країнах світу.

Етиловий спирт (харчовий та гідролізний), добутий з сировини на рослинній основі, також його називають біоетанолом та використовують як моторне пальне.

Окрім біоетанолу з відновлюваної сировини, також виготовляють і біодизельне паливо в промислових масштабах[7].

2.3.2 Біодизель - паливо на рослинній основі

Відповідно до формулювання стандарту США, біодизельне паливо визначають як моноалкілові естери жирних кислот, які отримують з тваринної або рослинної олії та використовуються в дизельних двигунах. Головне завдання, яке на даний час розглядається, - заміна природними поновлюваними ресурсами продуктів нафтопереробки. Прагнення піддержати сільськогосподарського виробника, пояснюється швидким зміцненням позицій біопалива[7].

Для дизельного палива сировиною може бути соняшникова, рапсова, пальмова та деякі інші олії рослинного походження, а також свинячий жир. Іноді намагаються до палив додавати неперероблені масла, що є не бажаним. Тому вони здатні до

низької теплопродуктивності, що знижує на 15% потужність двигуна, підвищення в'язкості, при низьких температурах мають погані пускові властивості, а присутність вільних кислот погано впливає на конструкційні та ущільнювальні матеріали та здатні до окиснення під час тривалого зберігання. При алкілуванні олії, одержують моноестери відповідних кислот. Продукти реакції мають знижену в'язкість та кращі низькотемпературні властивості. При цьому цетанове число збільшується від 30-40 до 50-80 одиниць[12].

2.3.3 Рапсметиловий естер

Найбільшого поширення набуває так званий рапсметиловий естер(РМЕ), який у значних кількостях застосовується у Франції, Швеції, Німеччині та деяких інших країнах. Даний естер можна вводити в дизельне паливо в кількості до 30% без удосконалення двигуна. У західноєвропейських країнах до дизельного палива обов'язково додають 5% РМЕ, але в деяких країнах його споживають безпосередньо. Ціна рапсметилового естеру на сьогоднішній день вдвічі більша, ніж на нафтове ДП. Однак, можна вважати, що об'єми виготовлення мастильних рослинних олій будуть зростати, покращуватимуться аграрні технології, що послужить зниженню вартості до допустимого рівня[13].

Головні фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики дизельного палива та естерів рослинних олій наведено у табл. 2.3; 2.4; 2.5.

Таблиця 2.3

Значення густини та в'язкості паливних сумішей

<i>Показники</i>	<i>ДП</i>	<i>Естери рослинних олій</i>
Густина, $кг/м^3$	820-850	875-900
В'язкість, <i>сст</i>	3,5-6,0	3,5-5,0

Таблиця 2.4

Температурні показники паливних сумішей

<i>Температурні показники</i>	<i>ДП</i>	<i>Естери рослинних олій</i>
$T^{\circ}C$ застигання (кристалізації)	< мінус 10	0; мінус 5
$T^{\circ}C$ кипіння	180-360	>200
$T^{\circ}C$ спалаху	<40	>100
$T^{\circ}C$ самозаймання	230-300	300-350
Октанове число	-	20-25
Цетанове число	менше 45	50-55
Відношення С/Н	6,5	6,5
Вміст S, %	0,2-0,001	<0,1

Таблиця 2.5

Теплотворні показники паливних сумішей

<i>Теплотворні показники</i>	<i>ДП</i>	<i>Естери рослинних олій</i>
Нижча теплота згорання, <i>МДж/кг</i>	42-43	37-38
Пароутворення, <i>кДж/кг</i>	210	-
Теплота згорання стехіометричної суміші,	3,4	3,4

<i>МДж/м³</i>		
--------------------------	--	--

Продовження таблиці 2.5

Масова теплопродуктивність, <i>МДж/кг</i>	2,8	2,7
Теплоємність при 20 °С, <i>кДж/(кг*град)</i>	1,9	-
Стехіометрична кількість повітря, що потрібна для повного згоряння палива, <i>кг/кг</i>	14,0-14,5	13,5-14,5
Максимальна температура полум'я, °С при $\alpha = 1$	2100	2000
Гранично допустима концентрація, <i>мг/м³</i>	100	-

Маючи теплотворну здатність біологічного дизеля, що дорівнює близько 0,88МДж/кг від нафтової дизельної теплотворності, а густина дещо більша, то періодична подача біологічного палива в двигун повинна збільшитися на 6-8%. Проте, якщо додавати добавку біодизеля у розмірі 5%, то паливні насоси не будуть потребувати корективів.

У табл. 2.6 наведені деякі важливі характеристики продуктів переетерифікації метанолом найбільш відомих рослинних масел.

№ стандарту	ON C 1191	Journal Official	UNI 10635	ASTM D 6751	CSN656 507	DIN V 51606	SS 155436
-------------	-----------	------------------	-----------	-------------	------------	-------------	-----------

Продовження таблиці 2.7

Дата введення	1997	1997	1997	2001	1998	1997	1996
Продукт, що використовується.	FAME	VOME	VOME	FAMAE	RMA	FAME	FAME
d_4^{15}	850-890	870-900	860-900	-	870-890	875-900	870-900
В'язкість при $40^{\circ}C$	3.5-5	3.5-5	3.5-5	1.9-6.0	3.5-9	3.5-5	3.5-5
$T^{\circ}C$, википання 95%	-	<360	<360	<360	-	-	-
$T^{\circ}C$, спалаху	>100	>100	>100	>130	>110	>110	>100
ГТФ, $^{\circ}C$	0...-15	-	-	-	-5	0...-10	-5
$T^{\circ}C$, втрати текучості	-	<-10	0..-15	-	-	-	-

i							
S, ppm	<200	-	<100	<15 або <500	<200	<100	<100
Вода, мг/кг	-	<200	<700	<500	<500	<300	<300
Корозія на Сu, 50 ^o С, 3год	-	-	-	<3	<1	<1	-

Закінчення таблиці 2.7

ЦЧ, не менше	49	49	-	47	48	49	48
КЧ, мг КОН/г не більше	0.8	0.5	0.5	0,08	0.5	0.5	0.6
Вміст метанол у,% не більше	0.2	0.1	0.2	-	-	0.3	0.2
Вміст естерів, % не менше	-	96.5	98	-	-	-	98

Вміст гліцеролу, %	-	-	-	<0.02<0.24	-	-	-
--------------------	---	---	---	------------	---	---	---

Де RME - рапсметиловий естер; FАМАЕ - складні моноалкілові естер жирних к-от; FАМЕ - метилові естер жирних к-от; VOME - складні метилові естер рослинних олій

Дослідження RME та його добавок до ДП в Європі та США виявили, що при його додаванні зменшується СО та емісія вуглеводнів, але інтенсивність викидів оксидів азоту залишається незмінним. Також було зазначено незначне збільшення викидів, компоненти яких утворюють озоновий шар (олефіни, альдегіди та ароматичні вуглеводні)[14]. А отже, двигуни, що працюють на біологічному паливі, повинні бути оснащені каталітичними нейтралізаторами. Увагу привертає також і збільшення утворених твердих частинок, але вони мають інший характер, порівняно з роботою на чистому дизельному пальному. Власне сажі мають в складі малу кількість твердих вуглецевих частинок, їх головна частка містить розчини органічні сполуки, які представлені основними частинками біологічного палива, що не згоріли. Дослідивши мутагенну активність твердих частинок, було виявлено, що вона значно менша за активність, яка виникає при згорянні дизельного палива.

Виділимо, що при використанні моноалкілових есерів рослинних кислот поліпшуються характеристики малосірчистих екологічно чистих ДП. Це дуже значна деталь, тому що зменшення кількості сірки у складі палива, може спричинити втрату його змащувальних властивостей[15].

Переваги та недоліки біодизельного пального наведені у табл. 2.8[16].

Таблиця 2.8

Порівняльна характеристика біодизеля

<i>Переваги</i>	<i>Недоліки</i>
-----------------	-----------------

Ефект економічного мультиплікатора: розвиток сільського господарства й подібних йому галузей.	Порівняно з дизельним паливом, біодизель значно дорожчий.
Нетоксичність . Гарні миючі характеристики.	Висока температура застигання.
Використання відновлюваної сировини.	Значно менша теплотворна здатність.
Розширення асортименту паливних ресурсів.	Гарні миючі характеристики можуть викликати “проблему чистих резервуарів”.
Гарні мастильні характеристики.	Збільшення показника в'язкості.
Висока температура спалаху	Використання пального придатне не для всіх автомобілів.

Закінчення таблиці 2.8

Високе цетанове число.	Малий термін зберігання .
Зменшення викидів шкідливих речовин.	Збільшення витрати палива.
	Агресивний вплив на гумові деталі.

2.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Даний розділ дає змогу поглиблено ознайомитися з дизельним паливом та оксигенатними добавками, що додаються до нього. Також описуються різновиди спиртів, які використовують, та їх вплив на пальне. Крім того, надається інформація про концентрацію та негативний вплив на паливну систему двигуна при перевищенні концентрації. Також в даний розділ включена тема біодизеля, який виготовляють із

естерів жирних кислот, що в свою чергу отримують з тваринних жирів та рослинної олії. В деяких країнах Європи та США обов'язково додають добавки PME, у розмірі 5%, до дизельного палива, але потрібно оснащувати двигун каталітичними нейтралізаторами.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА В СКЛАДІ З ОКСИГЕНАТАМИ

В даному розділі наведена інформацію про те, як покращувати властивості ДП, а також добавки на рослинній основі, що є складовими дизельного палива. В той же час, є відомості про різні спиртові добавки, які гарно впливають на фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики палива. Представлені методи визначення та результати вимірювання у вигляді таблиць. Також зроблені висновки, щодо впливу етилового, бутилового та ізопропілового спиртів на цетанове число, температури помутніння та застигання й фракційний склад.

3.1 РЕЧОВИНИ ТА ПРЕПАРАТИ

Етанол ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) - одноатомний спирт. За звичайних умов це летюча безбарвна рідина з специфічним запахом та пекуча на смак. Даний спирт легший ніж вода. Є гарним розчинником для деяких речовин.

Ізопропанол, пропанол-2 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) - вторинний, один із найпростіших, одноатомний аліфатичний спирт. Має своєрідний різкий спиртовий запах та прозорий. Добре розчиняється в бензолі та ацетоні, із органічними розчинниками та водою поєднується у будь-яких пропорціях.

2-метил-1-пропанол, ізобутанол ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$) - одноатомний спирт. Прозора в'язка рідина із своєрідним запахом олії(сивушної). З органічними розчинниками змішується, на відміну від попередніх спиртів, розчинний у воді.

3.2 ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ СПИРТІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДП

3.2.1 Визначення фракційного складу дизельного палива

Фракційний нафтовий склад та нафтопродуктів представляє склад різних фракцій(вагові чи об'ємні відсотки), що википають у відповідних температурних межах. Дано ознака є однією із найважливіших характеристик нафтової суміші та має високе практичну величину, яка дозволяє визначити основні експлуатаційні характеристики нафтопродуктів. Зміст процесу полягає у перегонці дослідного зразка за умов, відповідних до природи продукту, та постійного спостереження за відмітками термометра та кількістю конденсату.

Експеримент проводиться за такою послідовністю:

- пробу для аналізу вводять в колбу для перегонки, що містить паровідвідну трубку, яка закрита пробкою з термометром(рис.3.1);
- потім паровідвідну трубку об'єднують з трубкою конденсатора, які з'єднуються з працюючою системою охолодження, що має вихідний отвір, під ним встановлюється градуйована пробірка-приймач;
- нагрівання колби відбувається за умови, яка допускає поступове википання випробуваної речовини та збирання пари, що виникла в результаті їх конденсації в пробірці-приймачі; температуру початку перегонки речовини, визначають при падінні першої краплі в мірний циліндр з трубки холодильника;
- в процесі перегонки термометром визначають температуру, за якої в мірному циліндрі збирається 50,90 та 98% відгону пального, чи кількість палива (у відсотка), що зібралася за певних температур (290; 340; 370 ° C);
- зображується графік залежності належної відсоткової частки отриманої проби, як температурна функції, та спостерігається зміна закономірності даного графіка, що характеризує дослідну пробу.

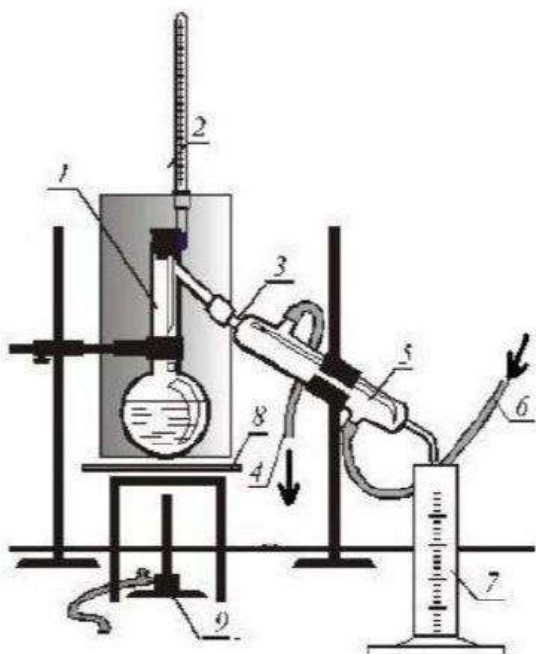


Рис.3.1. Апарат для перегонки нафтопродукту: 1-колба; 2- термометр; 3-трубка холодильника; 4,6-паровідвідні трубки; 5-холодильник; 7-мірний циліндр; 8,9- нагрівачі елементи

Таблиця 3.1

Результати дослідів стосовно визначення фракційного складу ДП з оксигенату

	50% переганяється, $^{\circ}C$	90% переганяється, $^{\circ}C$
Чистий нафтопродукт	245	308
1% етанолу	236	300
1% ізопропанолу	246	318
1% ізобутанолу	247	322

Висновок: при використанні етилового спирту як добавки до палива, температура перегонки 50 та 90% пального значно знижується. Показники, що ми

отримали, демонструють покращення роботи двигуна та пускових характеристик пального.

3.2.2 Визначення цетанового числа в дизельного палива



Рис. 3.2. Установа для визначення цетанового числа

Дана установка слугує для визначення ЦЧ в ДП згідно із стандартною методикою. Даний спосіб використовують для визначення характеристик займистості ДП та різних присадок для пального. Апарат F-5 дає можливість проводити дослідження альтернативних видів палива - рослинні олії та синтетичні.

Для отримання ЦЧ, за результатами відліку мікрометра, ми провели відповідні зміни згідно з рівнянням:

$$CN5 = CNLRE + (HWS - HWLRE / HWHR - HWLRF) * (CNHRF - CNLRF),$$

де CN5 - ЦЧ дослідного зразка; HWS - покази на маховичку для зразка; CNLRF - ЦЧ високоцетанового еталонного палива; HWLRF - показник на маховичку для

високоцетанового еталонного пального; CNHRF - ЦЧ високоцетанового пального; HWHRF - показники на маховичку для високоцетанового палива.

За даними, одержані на маховичку, проводять порівняння, для дослідного зразка та двох еталонних палив, що застосовуються, із вищим та нижчим цетановими числами, ніж у даного зразка, для одержання потрібного кута затримки займання, шляхом зміни ступеня стиснення.

Дані, що були отримані в ході експерименту, наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Експериментальні дані з визначення цетанового числа ДП

<i>Показник</i>	<i>Середнє значення</i>	<i>З додаванням етанолу 1%</i>	<i>З додаванням ізопропанолу 1%</i>	<i>З додаванням ізобутанолу 1%</i>
Цетанове число	44,5	47,2	47	48

Висновок: з отриманих експериментальних даних, ми бачимо, що при концентрації 1% етилового спирту, значення ЦЧ збільшується, при цьому температура перегонки фракцій в розмірі 50% та 90% зменшується, при цьому фізико-хімічні характеристики дизельного палива покращуються.

Як ми бачимо по експериментальних даних, ЦЧ сягає максимального значення при введенні ізобутанолу, що дозволяє збільшити швидкість запалення та поліпшення роботи двигуна.

3.2.3 Визначення температури помутніння та застигання

Головні порушення за низьких температур в системі подачі палива пов'язані з температурою застигання та помутніння пального. Дизельні палива можуть містити

велику кількість вуглеводнів, які мають високу температуру плавлення, на сам перед парафінових вуглеводнів.

При зменшенні температури високоплавкі вуглеводні палива утворюють кристали, при цьому відбувається помутніння.

Для утворення постійної подачі пального потрібно, щоб температура помутніння пального була меншою за температуру повітря, при якій використовується транспорт.

Температура застигання визначається за температурою, при якій ДП, що налите в пробірку, при охолодженні за даних умов, не повинно змінювати місцезнаходження меніска протягом 1 хв в пробірці, що нахилена під кутом 45° (ГОСТ 20287-91).

Експеримент відбувався за допомоги аналізатора розрахунку температури плинності та помутніння ISL CPP 5Gs (рис.3), у якому знаходиться система охолодження, що надає забезпечити особливе охолодження в експериментальному осередку менше $-105^{\circ}C$. Являється автоматичною системою та містить: тестової посудини температури застигання (ТЗ), детекторної головки ТЗ, детекторної головки температури помутніння, пробкових дисків або кілець, детекторної головки температури помутніння із датчиком, що виготовлений із метала, тестової посудини температури помутніння.



Рис. 3.3. Аналізатор визначення текучості та помутніння ISL CPP

5Gs

Результати експериментальних даних занесено до таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Результати експерименту з визначення температури помутніння та застигання пального

	<i>Помутніння</i>	<i>Застигання</i>
Чисте ДП	мінус 5	мінус 10
З додаванням етанолу 1%	мінус 5	мінус 13
З додаванням ізопропанолу 1%	мінус 6	мінус 11
З додаванням ізобутанолу 1%	мінус 7	мінус 12

Висновок: з отриманих експериментальних даних, ми бачимо, що при концентрації 1% етилового спирту, температура застигання стає максимальною, порівняно з іншими значеннями. У то же час при концентрації 1%, ізобутанол показує найкращі результати температури помутніння серед отриманих даних.

Як ми бачимо по експериментальних даних, найбільш оптимальним оксигенатом є ізобутанол, який має найбільше значення температури помутніння та середнє значення температури застигання палива серед отриманих результатів.

3.2.4 Дослідження впливу етилового спирту при концентраціях 3, 5, 7 та 10%.

За основу було взято товарне дизельне паливо з граничною температурою фільтрації ($t_{\text{фільт}}$), що дорівнює мінус 15°C . При механічному перемішуванні були створені суміші даного палива з етанолом, в яких склад оксигенату складає від 3 до 10 %. Використовували також добавку ізопропанолу, в невеликих кількостях, для підвищення стійкості емульсій. Якщо збільшити концентрацію етанолу в суміші, то паливо стане нестабільним. Були проведені досліди щодо впливу етанольних добавок на фізико-хімічні властивості одержаних сумішей. Техніка сумішоутворення та розпилю в ДВЗ дуже залежить від густини та в'язкості пального. Згідно з вимогами, густина повинна бути від 820 до 845 $\text{кг}/\text{м}^3$ при температурі $t=15^{\circ}\text{C}$, якщо число стане нижче за значення, встановлені стандартом, це може спричинити негативні наслідки при згорянні та сумішоутворенні. Густина паливо-спиртових сумішей та палива визначається пікнометром за зазначеної температури. Підвищення відсоткового вмісту паливних сумішах від 3 до 10%, спричиняє зниження густини, в допустимих діапазонах (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Характеристика паливно-етанольної суміші

<i>Зразок</i>	<i>В'язкість, при $t=40^{\circ}\text{C}$, $\text{мм}^2/\text{с}$</i>	<i>Густина, при $t=15^{\circ}\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$</i>	<i>Густина в градусах API</i>	<i>ЦЧ</i>
ДП товарне	2,65	831	38,8	47,0
ДП + 3% етанолу	2,59	830	39,0	49,8
ДП+5% етанолу	2,54	829	39,2	48,9
ДП+7% етанолу	2,48	828	39,4	48,1
ДП+10% етанолу	2,39	826	39,8	46,9

Густина в градусах API (*American Petroleum Institute*), спеціальна функція, що визначається при $t=15^{\circ}\text{C}$, (60°F), за формулою

$$\text{Густина в градусах API} = \frac{141,5}{\text{питома вага, } 60^{\circ}\text{F}} - 131,5$$

Максимальне значення густини, яке ми отримали дорівнює $39,8^{\circ}\text{API}$, має паливно-етанольна суміш із 10% вмістом спирта.

Однією із головних характеристик дизельного палива, яке значною мірою впливає на його роботу є в'язкість та залежність її від температури.

Кінематична в'язкість вихідного ДП та одержані спиртовмісних сумішей була отримана капілярним віскозиметром після термостатування при заданій температурі (40°C). За державним стандартом межами зміни в'язкості ДП при температурі 40°C дорівнює від 2,00 до 4,50 $\text{мм}^2/\text{с}$. Велике зменшення значення в'язкості спричиняє значне протікання пального крізь плунжерні пари та форсунки, знижується показник змащувальних характеристик, зростання зносу деталей, погіршення сумішоутворюючих характеристик та спалювання.

При значному збільшенні кінематичної в'язкості відбувається погане прокачування пального, зокрема під час зимового використання, утворюється грубий розпил, що також спричиняє погане сумішоутворення та зниження повноти згорання пального[6].

Додавання етанолу в досліджуване ДП призводить до незначного зменшення кінематичної в'язкості паливно-етанольної суміші, найменше значення має емульсія із 10% вмістом спирту (таблиця 3.4). Значення, що ми маємо, підходять до вимог стандартів, тобто додавання оксигенатів не вплине на погіршення змащувальних та в'язкісних характеристик паливно-етанольних сумішей.

Екологічні показники, значною мірою залежать від самозапалювання палива, тому було вивчено як добавки етанолу впливають на дизельний індекс та цетанове число. Цетанове число у дизельному паливі отримують за допомогою розрахункового методу на основі емпіричних характеристик пального, ЦЧ паливно-етанольний

сумішей отримувалися розрахунковим методом. Якщо цетанове число стане нижче 40, це може спричинити порушення процесів згоряння та сумішоутворення, жорсткої роботи двигуна, збільшення викидів шкідливих компонентів з відпрацьованими газами, чого не можна допускати. Для сумішей, що ми розглядали, цетанове число перевищує 46 одиниць. Щоб підвищити ЦЧ можна додати присадки, що впливають на зменшення періоду затримки займання, до яких відносять діалканові естери, органічні похідні азотної кислоти. При цьому доцільними вважаються значення ЦЧ в проміжку від 45 до 50 одиниць. Підвищення цетанового числа більше за позначку 50 вважається не бажаним. Із збільшенням ЦЧ вище норми на кожну одиницю, економічність витрат погіршується на 0,2-0,3% та димність - 10-15% у дизельному паливі.

Залежність дизельного індексу від об'ємної частки спирту в паливно-етанольної суміші, зображено на рис.3.4.

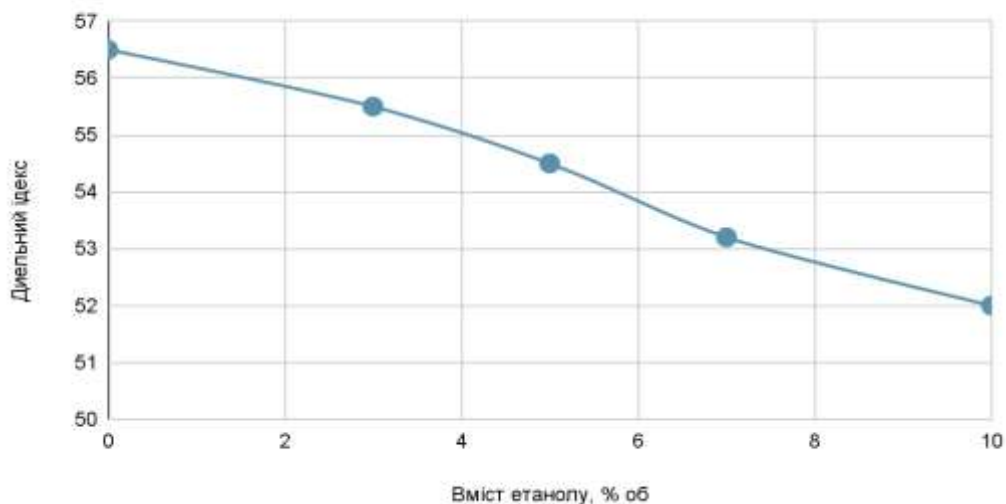


Рис.3.4. Залежність дизельного індексу від відсоткового вмісту етанолу в ДП

Величина дизельного індексу всім зразків становить щонайменше 52.

Висновок: з отриманих експериментальних даних, ми бачимо, що при концентрації від 3 до 10 % етанолу, в'язкість, густина та цетанове число зменшують своє значення. Отримані значення підходять до вимог зазначених у стандартах, тобто

додавання оксигенату не вплине на погіршення змащувальних та в'язкісних характеристик паливно-етанольних сумішей. Проте, якщо збільшити кількість добавки в паливі, експериментальні дані будуть зменшувати свої значення, це призведе до значного протікання пального крізь плунжерні пари та форсунки, знизиться показник змащувальних характеристик, зросте знос деталей, погіршаться сумішоутворюючі характеристики та спалювання, збільшення викидів шкідливих компонентів з відпрацьованими газами, чого не можна допускати.

3.3 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Провівши дослідження дизельного пального із додаванням різних спиртових добавок (етанол, ізопропанол, ізобутанол), можна зробити висновок, що дані добавки покращують фізико-хімічні характеристики палива. При введенні 1% етилового спирту в дизельне пальне температура перегонки зменшується, а цетанове число зростає також збільшується стійкість до застигання - це значно покращує властивості. В той же час найбільш ефективного впливу набуває добавка ізобутилового спирту, в кількості 1%, на цетанове число, яке зростає, а температура застигання зменшується.

Також були досліджені різні концентрації етилового спирту, які показали, що при збільшенні концентрації оксигенату, значення цетанового числа, в'язкості та густини, при заданих температурах, зменшуються, що не є гарною рисою.

ВИСНОВОКИ

Дана робота надає нам можливість ознайомитися з фізико-хімічними властивостями бензинів та дизельного палива, із основними показниками, які характеризують ДП та процесом окиснення вуглеводневого пального за вільно радикальною способом. Також було визначено, які це оксигенатні добавки, та який вплив вони мають при додаванні на паливо. У роботі також вказувалися основні добавки, що використовуються для покращення фізико-хімічних характеристик дизельного палива, але при збільшенні допустимої концентрації можуть виникнути негативні наслідки, такі як зростання питомої витрати пального на гальмівному шляху та збільшення температури вихлопних газів.

Методом інтенсивного механічного перемішування отримані емульсії на основі товарного автомобільного дизельного палива, що містять від 1 до 10 % об. етанолу.

Було досліджено вплив концентрації етанолу на фізико-хімічні властивості одержаних етаноло-паливних сумішей. Показано, що при введенні етанолу зменшуються кінематична в'язкість, густина паливних композицій, у допустимих межах також зменшуються цетанове число та дизельний індекс. Зниження зазначених показників знаходиться у відповідності до вимог стандарту на автомобільне дизельне паливо і не вплине на процеси розпилу та сумішоутворення. Застосування етанолу як оксигентану добавку до дизельного палива забезпечить економію природної нафти та впровадження альтернативних автомобільних палив із відновлюваної сировини.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

Режим доступу: http://elib.altstu.ru/journals/Files/va2000_2/pages/11/11.htm

- Режим доступу:

https://elib.lntu.edu.ua/sites/default/files/elib_upload/%D0%9F%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%B4%D1%80%D1%96%D0%B9,%20%D0%A0%D0%B5%D1%87%D1%83%D0%BD/page9.html

1. Сіренко Г. О. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: [монографічний підручник (спеціальний курс лекцій)] [за ред. Г. О. Сіренка] / Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, І. В. Сулима. – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2017 – 508 с. – Літ. – 366. – Форм. 167. – Рис. 119. – Табл. 132. – 100 прим.

- Режим доступу: <https://studfile.net/preview/9987732/page:3/>

- Режим доступу:

<https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%BE%D1%80%D1%96%D0%BD%D0%BD%D1%8F>

- Режим доступу: [https://research-journal.org/technical/vliyanie-](https://research-journal.org/technical/vliyanie-dobavok-etanola-na-svoystva-avtomobilnyx-dizelnyx-topliv/)

[dobavok-etanola-na-svoystva-avtomobilnyx-dizelnyx-topliv/](https://research-journal.org/technical/vliyanie-dobavok-etanola-na-svoystva-avtomobilnyx-dizelnyx-topliv/)

- Режим доступу: <https://poznayka.org/s66108t2.html>

- Режим доступу: [https://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-](https://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-kompozitsii-oksigenatov-k-dizelnym-toplivam/viewer)

[kompozitsii-oksigenatov-k-dizelnym-toplivam/viewer](https://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-kompozitsii-oksigenatov-k-dizelnym-toplivam/viewer)

9. Опарина Л.А. Оксигенатные добавки к топливу на основе возобновляемого сырья // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология / Кольванов Н.А., Гусарова Н.К., Сапрыгина В.Н. - . 2018. Т. 8, N. 1. С. 19–34. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34

- Режим доступу: [https://propozitsiya.com/ua/dimetiloviy-efir-shche-](https://propozitsiya.com/ua/dimetiloviy-efir-shche-odin-vid-alternativnogo-paliva-dlya-dizelnih-dviguniv)

[odin-vid-alternativnogo-paliva-dlya-dizelnih-dviguniv](https://propozitsiya.com/ua/dimetiloviy-efir-shche-odin-vid-alternativnogo-paliva-dlya-dizelnih-dviguniv)

11. Кравченко Н.А. Разработка технологии производства этил-трет-бутилового эфира на базе технологической схемы производства метил-трет-бутилового эфира / Н. А. Кравченко, А. Д. Морковкина, Н. А. Рахимова. - Текст : непосредственный // Молодой ученый. - 2017. - №45 (179). - С. 28-32.

12. Рібун В. С. Розроблення технологічних процесів отримання оксигенвмісних додатків до складу моторних палив : дис. ... канд. техн. наук / Челядин Любомир Іванович ; М-во освіти та науки України, Нац. авіац. ун-т. - Київ, 2021. - 160 с.: іл. - Бібліогр.: с.134-156 (247 назв).

13. Кравець А.М. Альтернативні види палива для двигунів внутрішнього згоряння: Конспект лекцій. – Харків: УкрДАЗТ, 2010. – 30 с.

- Режим доступу: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=46

- Режим доступу:

https://pidru4niki.com/73003/ekologiya/praktika_vikoristannya_biodizelnogo_paliva

- Режим доступу: <http://magazine.faaf.org.ua/vikoristannya-biopaliva-skladova-diyalnosti-pidpriemstva-v-sistemi-ekologichnogo-menedzhmentu-i-audit.html>