

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress / V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94. – P. 3605–3626.
2. Shaffer P.T.B., Schneider S.J. Engineering properties of carbides. – Ohio: Materials Park, ASTM engineered materials handbook, 1991. – 811 p.
3. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.-Ch Murthy // Int. Mater. Rev. – 2010. – V. 55. – P. 4–40.
4. Influence of Synthesis Temperature on the Defect Structure of Boron Carbide: Experimental and Modeling Studies / U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, Y. Koderu, T. Imai, M. Ohyanagi // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – V. 88. – P. 1382–1387.
5. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part I, effect of starting powder / H. Xu, T. Bhatia, S.A. Deshpande, N.P. Padture, A.L. Ortiz, F.L. Cumbreira // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84. – P. 1578–1584.

## ПОДХОД К ПРОИЗВОДСТВУ БИОТОПЛИВА ИЗ РАПСОВОГО МАСЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМЕМБРАННОГО РЕАКТОРА ЛАБОРАТОРНОГО МАСШТАБА

**В.М. Чоботова, А.Е. Пискунова, Н.А. Хомутов**

*Томский политехнический университет,  
ИШЭ, НОЦ И.Н. Бутакова, гр. 5БМЗЗ, А2-11, А1-11*

Научный руководитель: М.В. Пискунов, к.ф.-м.н., доцент НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ ТПУ

Биодизельное топливо – это возобновляемое топливо, получаемое из различных биологических источников, таких как растительные масла и животные жиры [1]. В настоящее время требуется использование устойчивых альтернативных видов топлива, которые должны быть возобновляемыми, эффективными, экономичными и менее экологически вредными по сравнению с традиционными ископаемыми видами топлива [2]. Разработаны различные виды биотоплива, из которых наиболее распространенными и экономически целесообразными являются биодизельное топливо и этанол. Данные виды топлива не требуют существенных изменений в конструкции двигателя и имеют простую технологию производства [3]. Важно отметить, что свойства биодизельного топлива влияют на работу двигателя и наличие вредных выбросов. Для успешного внедрения биодизельного топлива в транспортный сектор разработано и испытано несколько технологий производства биодизельного топлива на различных видах сырья, чтобы обеспечить производство качественного топлива по разумным затратам [4]. Основным методом на сегодняшний день, является переэтерификация растительных масел и животных жиров. Использование мембранных технологий разделения веществ сокращает количество стадий промывки, которые требуются для удаления свободного глицерина, мыла, избытка спирта и остаточного катализатора после завершения реакции переэтерификации [5].

Целью данного исследования является разработка подхода к производству биотоплива из рапсового масла с использованием наномембранного реактора лабораторного масштаба.

Основными факторами, влияющими на выход и качество биотоплива, получаемого путем переэтерификации на основе катализатора, являются: исходное сырье, тип катализатора и его концентрация, молярное соотношение масла и спирта, температура реакции, время реакции, интенсивность перемешивания, содержания воды и скорость перемешивания [6].

В данной работе метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) получены из рапсового масла, смешиваемого с метанолом (химически чистым). В качестве катализатора используется гидроксид калия (химически чистый). Наномембраны для реактора изготовлены из формовочного раствора, представляющего смесь N, N-диметилформамида и ацетона в соотношении 15/85 мас. %, к которому добавлены поливинилдентфторид и сополимер винилдентфторида с тетрафторэтиленом в соотношении 50/50 мас. %. Средний размер пор составляет около 960 нм.

Для реакции переэтерификации смешивали 200 мл рапсового масла и 50 мл метанола с растворенным гидроксидом калия (2 г).

Экспериментальный стенд приведен на рис. 1. Смесь реагентов заливается в наномембранный реактор 5 цилиндрической формы. Внутри наномембранного реактора помещается спиралевидный нагревательный элемент 8, который необходим для поддержания постоянной температуры смеси внутри реактора. Наномембрана механически прикреплена к внешней части нагревателя. Внешний контур криостата 4 подключен к нагревательному элементу. С помощью электронного лабораторного термометра 9 выполняется дополнительный контроль температуры топливной смеси 6 в наномембранном реакторе. Перемешивание смеси реагентов осуществляется верхнеприводной мешалкой 1 со скоростью вращения 650 об/мин. Выход биотоплива с использованием наномембранного реактора периодического действия составляет примерно 70 %.

Реакция переэтерификации проводилась при температуре 50 °С в течение 65 минут. В течение этого времени прореагировавшие молекулы МЭЖК просачивались сквозь поры реактора. Молекулы рапсового масла и побочный продукт реакции, глицерин, имеющие больший размер, задерживались внутри реактора. После окончания реакции биотопливо промывали один раз водой в соотношении 1:3 для удаления нефилтрованных побочных продуктов.

Для измерения вязкости биотоплива использовались персональный компьютер с программным обеспечением Brookfield Rheocalc T, ротационный вискозиметр Brookfield DV3T-LV, шпиндель SC4-18 и термостат. Для измерения температуры вспышки в закрытом тигле – аппарат полуавтоматический ПЭ-ТВЗ. Плотность определялась пикнометрическим методом с помощью аналитических весов Vibra AF 225DRCE. Для определения цетанового числа использовался портативный калибровочный октанометр ОКТАН-ИМ. Для оценки среднего диаметра волокон и пористости поверхности мембран применялся метод сканирующей электронной микроскопии на базе микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH. Метод инфракрасной спектроскопии использован для качественного анализа компонентного состава МЭЖК.

Для оценки воспроизводимости процесса, а также долговечности и эффективности использования мембраны

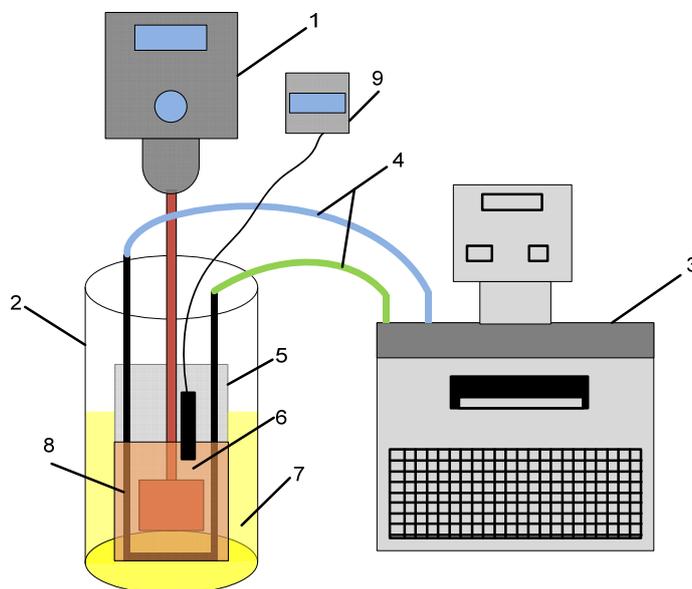


Рис. 1. Экспериментальный стенд:

- 1 – верхнеприводная мешалка;
- 2 – емкость для сбора биотоплива; 3 – криостат;
- 4 – внешний контур криостата;
- 5 – наномембранный реактор; 6 – топливная смесь;
- 7 – биотопливо; 8 – нагревательный элемент;
- 9 – лабораторный термометр

проведено четыре цикла приготовления биодизеля. После каждого цикла приготовления измеряли вязкость, плотность, цетановое число и температуру вспышки МЭЖК. Полученные результаты показывают, что в течение 4 циклов нет существенных различий между оцениваемыми параметрами. Это говорит о сохранении воспроизводимости и эксплуатационных характеристик мембраны, по крайней мере, после четырех последовательных приготовлений.

Применялось четыре способа очистки мембран: механическая очистка, обработка ультразвуком, обработка горячей водой и химическая очистка. Полученные результаты после промывки подтверждают влияние стратегий мембранной очистки на выход и свойства биодизельного топлива в течение 4 последовательных циклов приготовления. Все характеристики, которые рассматривались, связаны с методом очистки. Наиболее высокий выход биодизеля наблюдается после механической очистки, а самый низкий – после обработки ультразвуком и горячей водой. Различия в объеме полученного биотоплива можно объяснить изменением потока биодизельного топлива через мембрану, на который влияет пористость мембраны. Механическое удаление оставшихся на мембране компонентов оказалось наиболее эффективным для сохранения потока биотоплива через мембрану. При остальных способах очистки, таких как ультразвук, горячая вода и химическая промывка, большое количество компонентов остается в порах мембраны, что уменьшает поток биотоплива.

В табл. 1 приведены результаты измерений характеристик биотоплива после каждого цикла приготовления после механической очистки наномембраны от побочных продуктов приготовления.

*Таблица 1. Результаты измерений характеристик биотоплива после каждого цикла приготовления после механической очистки наномембраны от побочных продуктов приготовления*

Свойство	1	2	3	4	ГОСТ Р 53605-2009
Цетановое число	70	72	67	71	>51
Плотность (15 °С), кг/м <sup>3</sup>	860	870	870	870	860–890
Кинематическая вязкость (40 °С), мм <sup>2</sup> /с	5.25	5.64	5.25	5.65	3.5–5.0
Температура вспышки, °С	168	–	–	172	>120

Из полученных данных видно, что как минимум до четырех последовательных приготовлений можно обходиться без очистки мембраны, так как параметры практически не изменяются.

Значения цетанового числа после всех способов очистки хоть и колеблется, но соответствует стандарту [7]. Что касается вязкости, она немного превышает допустимое значение, установленное ГОСТ Р 53605-2009, в независимости от способа очистки. При сравнении характеристик, полученных путем переэтерификации на основе катализатора в наномембранном реакторе, с характеристиками в опубликованных работах с использованием аналогичного подхода [8–11], можно увидеть, что значения вязкости, плотности и температуры вспышки аналогичны, а цетановое число несколько выше в приготовленном биотопливе. Цетановое число характеризует степень воспламенения топлива, поэтому является его важной характеристикой. Чем выше цетановое число, тем легче топливо воспламеняется. Как правило, нефтесодержащее топливо имеет цетановое число в диапазоне 40–50, в то время как для биодизельных топлив, в основном, характерны значения около 46–60. В некоторых случаях цетановое число биодизельного топлива превышает 100. Ожидается, что из-за повышенного цетанового числа в готовом биодизельном топливе запуск двигателя будет более легким.

*Исследование выполнено при поддержке программы развития Томского политехнического университета «Приоритет 2030» (Приоритет-2030-НИИ/ЭБ-038-375-2023).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Georgogianni K.G. et al. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis // Fuel Process. Technol. Elsevier. – 2009. – Vol. 90, № 7–8. – P. 1016–1022.
2. Nigam P.S., Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources // Prog. Energy Combust. Sci. Elsevier. – 2011. – Vol. 37, № 1. – P. 52–68.
3. Singh A. et al. Key issues in life cycle assessment of ethanol production from lignocellulosic biomass: challenges and perspectives // Bioresour. Technol. Elsevier. – 2010. – Vol. 101, № 13. – P. 5003–5012.
4. Agarwal A.K., Gupta J.G., Dhar A. Potential and challenges for large-scale application of biodiesel in automotive sector // Prog. Energy Combust. Sci. Elsevier. – 2017. – Vol. 61. – P. 113–149.
5. Alsaiani M. et al. Efficient application of newly synthesized green Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for sustainable biodiesel production via membrane reactor // Chemosphere. Elsevier. – 2023. – Vol. 310. – P. 136838.
6. Mathiyazhagan M., Ganapathi A. Factors affecting biodiesel production // Res. plant Biol. – 2011. – Vol. 1, № 2.
7. ГОСТ Р 53605-2009. Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования. – Введ. 2009-12-15.
8. Hoekman S.K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // Renew. Sustain. energy Rev. Elsevier. – 2012. – Vol. 16, № 1. – P. 143–169.
9. Karaosmanoğlu F., Akdağ A., Cigizoğlu K.B. Biodiesel from rapeseed oil of Turkish origin as an alternative fuel // Appl. Biochem. Biotechnol. Springer. – 1997. – Vol. 61. – P. 251–265.
10. Rashid U., Anwar F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil // Fuel. Elsevier. – 2008. – Vol. 87, № 3. – P. 265–273.
11. Mamat R. et al. Effect of fuel temperature on performance and emissions of a common rail diesel engine operating with rapeseed methyl ester (RME). SAE Technical Paper, 2009.

## АНАЛИЗ ГОРЕНИЯ И СОСТАВА ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПРИ СЖИГАНИИ БИОТОПЛИВА, ПОЛУЧАЕМОГО НАНОМЕМБРАННЫМ СПОСОБОМ

**А.А. Дюпин, А.Е. Ашихмин, Д.А. Верховданов**

*Томский политехнический университет,  
ИШЭ, ТуТ, гр. 5Б01, А2-11, 5БМ23*

Научный руководитель: М.В. Пискунов, доцент, доцент НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ

Биотопливо рассматривается как один из источников энергии для транспортного и энергетического секторов, так как в данный момент актуальна тема перехода на возобновляемые источники энергии и сокращение выбросов углерода [1, 2]. Ввиду невозобновляемости и истощения нефтяных ресурсов биотопливо стало неизбежным выбором в качестве альтернативного топлива. Учитывая, что производство топлива не должно конкурировать с продуктами питания, производство биотоплива ориентировано на увеличение доли альтернативных источников [3]. Преимуществами использования биотоплива являются: доступность (так как оно может быть изготовлено из широкого ряда ресурсов, таких как масла, жиры, сельскохозяйственные отходы и др.), нейтральность углерода, утилизация отходов, энергетическая и экономическая безопасность, меньшая зависимость от нефтяных ресурсов [4]. Значительный интерес к биодизельному топливу связан с возможностью сокращения парниковых газов. Кроме того, его использование уменьшает выбросы углеводородов (НС), монооксида углерода (СО) и твердых частиц (РМ) [5]. В сравнении с традиционным топливом, биодизель является более экологичным, однако не в отношении NO<sub>x</sub>. Как правило, концентрация NO<sub>x</sub> в продуктах сгорания выше при использовании биодизеля [6]. В данном исследовании с помощью анализа дымовых газов выполнено сравнение эмиссионных характеристик (СО, NO<sub>x</sub>) образцов биодизелей и оценено влияние рециркуляции отработавших газов на изменение концентрации основных газообразных продуктов сгорания. Анализ концентраций химиче-