

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ  
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА РАПСОВОГО МАСЛА**

**Рябинин В.В., Телегин И.А., Терентьев В.В., Гуркина Л.В.**

Рябинин Василий Викторович, Телегин Игорь Александрович, Терентьев Владимир Викторович, Гуркина Людмила Витальевна  
ФГБОУ ВО «Ивановская государственная сельскохозяйственная академия имени Д.К. Беляева», г. Иваново, Россия. 153012, Ивановская область, г. Иваново, ул. Советская, д. 45.  
E-mail: raybin@yandex.ru, telegin.igor1989@yandex.ru, vladim-terent@yandex.ru, gurkinalv@yandex.ru

**В статье представлены результаты сравнительных исследований биодизельного топлива после его адсорбционной и водной очистки. Отмечено, что наибольшая эффективность адсорбционной очистки достигается при использовании силиката магния в качестве фильтровального слоя. Биотопливо, очищенное таким образом, осветлилось, из него были практически полностью удалены метанол и остатки катализатора. Лучшие результаты по удалению влаги из биотоплива были получены при использовании силикагеля, который также оказался эффективен в качестве адсорбента мыла и щелочи. Водная промывка (очистка) биодизельного топлива хорошо удаляет мыло, остатки метанола, и возвращает нейтральную среду, но не удаляет органические вещества, нерастворимые в воде. После водной промывки биотопливо легче «осушается» из-за отсутствия мыла и метанола, связывающих воду. Авторами отмечено, что для получения наилучших результатов очистки биодизельного топлива следует проводить последовательно водную и адсорбционную очистки.**

**Ключевые слова:** этерификация, очистка, адсорбент, щелочь, биотопливо, рапсовое масло

**COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF VARIOUS METHODS OF PURIFICATION OF RAPESEED OIL METHYL ETHER**

**Ryabinin V.V., Telegin I.A., Terentyev V.V., Gurkina L.V.**

Ryabinin Vasily Viktorovich, Telegin Igor Alexandrovich, Terentyev Vladimir Viktorovich, Gurkina Lyudmila Vitalievna  
FSBEI HE "Ivanovo State Agricultural Academy named after D.K. Belyaeva ", Ivanovo, Russia. 153012, Ivanovo region, Ivanovo, st. Sovetskaya, 45.  
E-mail: raybin@yandex.ru, telegin.igor1989@yandex.ru, vladim-terent@yandex.ru, gurkinalv@yandex.ru

**The article presents the results of comparative studies of biodiesel fuel after its adsorption cleaning and water cleaning. Marked that the highest efficiency of adsorption purification is achieved when using magnesium silicate as a filter layer. Biofuel purified in this way was clarified, methanol and catalyst residues were almost completely removed from it. The best results in removing moisture from biofuels were obtained by using silica gel, which also proved to be effective as an adsorbent of soap and alkali. Water washing (cleaning) of biodiesel fuel removes soap, methanol residues well, and returns a neutral environment, but does not remove organic matter insoluble in water. After water washing, biofuels are more easily «drined» due to the absence of soap and methanol water-bindings. The authors noted that in order to obtain the best results of biodiesel fuel purification, should be carried out sequentially water and adsorption cleaning.**

**Keywords:** esterification, purification, adsorbent, alkali, biofuel, rapeseed oil

В качестве источника энергии на транспортных и тяговых средствах широко используются поршневые двигатели внутреннего сгорания (ДВС), а также встречаются модели, использующие электрические двигатели. Суммарная мощность ДВС пятикратно превосходит суммарную мощность электростанций. Поэтому повсеместный переход на электрическую тягу невозможен и не в полной мере решает проблему снижения выбросов токсичных веществ, поскольку порядка 2/3 всей генерируемой электроэнергии приходится на тепловые электростанции.

Использование водородных топливных элементов может считаться перспективным, лишь в случае появления технологии производства водорода с низкой себестоимостью, а также решения вопросов его аккумуляирования и транспортировки без существенных потерь, а также вопросов хранения с высокой плотностью энергии на борту автомобиля или трактора.

Исходя из вышеизложенного, реальной альтернативы двигателям внутреннего сгорания пока не существует. В качестве топлива для ДВС используют продукты переработки нефти, реже газы.

Россия обладает сырьевой базой, позволяющей обеспечивать высокий уровень добычи нефти, но в перспективе объемы добычи снизятся. По данным [1] за последние 15 лет дефицит прироста запасов нефти (разведка новых месторождений) в России по отношению к добыче достиг 1,2 млрд. т. Почти 93% текущих запасов нефти находятся в распределенном фонде. Оставшиеся 7% разведанных запасов нефти представлены мелкими, находящимися на грани рентабельности, месторождениями.

По мнению авторов работы [2] остаточные запасы нефти в России, позволят лишь в течение ближайших 15–20 лет обеспечивать запланированную добычу, после чего неизбежно произойдет её резкое падение. Возможна добыча углеродов из трудноизвлекаемых месторождений или континентального шельфа, но с увеличением стоимости.

Таким образом, практическое использование нетрадиционных, альтернативных топлив на территории Российской Федерации требуется не меньше, чем в странах импортерах нефти. По данным [3], на долю России приходится лишь 0,1% от мирового потребления альтернативной энергии. Лидерами в использовании альтернативных источников энергии являются США, Германия и Испания, на долю которых прихо-

дится соответственно 24,7; 11,7 и 7,8% от мирового потребления альтернативной энергии.

Несомненно, что наиболее перспективными являются моторные топлива, получаемые из возобновляемых сырьевых ресурсов, и главным образом из растительного масла. Перспективность производства этих топлив в нашей стране обусловлена имеющимися огромными площадями.

В последние десять лет Россия потеряла треть своей плодородной земли. Более 40 млн. га выведено из оборота - зарастает лесом или заброшено [3].

Биодизельное топливо по составу представляет из себя метиловые или этиловые эфиры масел растительного происхождения [4].

В состав растительных масел входят глицериды или соединения, сформированные молекулами глицерина и жирными кислотами. Суть производства биодизельного топлива заключается в удалении из растительного жира молекул глицерина, придающих ему недопустимую для использования в двигателях вязкость, и замещение их молекулами спирта. Данный процесс называется этерификацией [5]. Процессы этерификации применяются не только для производства биодизельного топлива, но и для получения экологичных смазочных материалов [6].

В традиционной технологии получения биодизельного топлива реакция этерификации проходит при температуре от 70 до 90°C при избыточном содержании метилового спирта и щелочного катализатора. После окончания реакции этерификации получают метиловые эфиры растительного масла и глицерин, который после отстаивания выпадает в осадок.

Близость физико-химических свойств эфиров растительных масел (биодизель) к дизельному топливу позволяет применять их без внесения изменений в конструкцию двигателя. Данный вид топлива привлекателен также с точки зрения таких критериев как экологичность при сгорании, адаптированность к транспортировке и хранению.

Обязательной стадией производства биодизельного топлива является его очистка от остатков спирта, катализатора (щелочи), жирных кислот, воды, мыла и глицеридов, которые отрицательно влияют на свойства топлива и ресурс топливной аппаратуры.

Существуют способы очистки, связанные с промыванием биодизельного топлива во-

дой, и «сухие» способы, основанные на использовании адсорбентов.

Водные способы очистки эффективны, но их общим недостатком является формирование больших объемов загрязненной воды. Очистка биодизельного топлива от примесей с помощью адсорбентов не столь распространена, как очистка с помощью воды. По мнению авторов работы [7] основным лимитирующим фактором является малоизученность процесса. Кроме того, адсорбенты не всегда способны эффективно снизить содержание определенных примесей в топливе.

Сравнение эффективности водной и «сухой» очистки биотоплива отражены в работах [8, 9]. При проведении «сухой» очистки биотоплива широко используют такие адсорбенты как силикаты (магнезол, трисил), ионообменные смолы, активированный уголь, глину и др.

Для оценки эффективности «сухой» очистки биотоплива авторами были проведены испытания с различными видами адсорбентов. Полученный при избытке катализатора (KOH) и метанола метиловый эфир рапсового масла пропускался через слой таких известных адсорбентов, как активированный уголь, силикагель, оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) и силикат магния (его синтетическая аморфная форма, реализуемая под торговым названием MAGNESOL® XL производства The Dallas Group of America, Inc). В работе [10] отмечена эффективность применения силиката магния в качестве адсорбента при центробежной очистке загрязненных моторных масел.

Активированный уголь – неполярный адсорбент с сильно развитой пористой структурой, который получают из углеродсодержащих материалов органического происхождения. Активированный уголь в своей структуре имеет микропоры и макропоры, которые имеют отрицательный электрический заряд, вследствие чего эффективно притягивают положительно заряженные молекулы. Активированный уголь обладает высокой адсорбционной способностью, избирательно поглощает углеводороды и их производные, ароматические соединения, а также в меньшей степени карбоновые кислоты, низшие спирты, сложные эфиры.

Силикагель, представляющий из себя твердый гидрофильный сорбент (диоксид кремния), благодаря кислым свойствам своей поверхности (pH 3–5) активно сорбирует основания. Активные центры силикагеля взаимодей-

ствуют с полярными растворёнными веществами главным образом за счёт образования водородных связей.

Оксид алюминия  $Al_2O_3$  – адсорбент амфотерного характера, на поверхности которого имеется несколько типов активных адсорбционных центров. Одни из них избирательно сорбируют кислоты, другие – основания. В исследованиях применялся оксид алюминия  $\gamma$ -модификации (pH 6,5–7,5), активированный при 180–350 °С.

Силикат магния  $MgO:2,6SiO_2$  обладает большой активной поверхностью. Поверхность содержит кислотные и основные заряженные участки в результате чего активно сорбирует полярные соединения и кислоты.

При проведении исследований во всех случаях, масса адсорбента составляла 2 % от массы очищаемого биотоплива.

Для выявления преимуществ «сухой» очистки по сравнению с водной, одна из частей биотоплива подвергалась мокрой, пузырьковой очистке. Пенная (пузырьковая) промывка заключалась в смешивании 1/3 дистиллированной воды и 2/3 биодизеля и барботировании воздуха через слой воды. В данном способе используется малое количество воды и требуются небольшие энергозатраты.

Пробы, полученные после разных способов очистки, исследовались на наличие мыла или катализатора (щелочи), спирта (метанола) и воды.

Наличие мыла и остатков катализатора, определялось качественным методом, подобным тому, что изложен в ГОСТ 5480–59. В конической колбе предварительно кипятилась дистиллированная вода в объеме 50 см<sup>3</sup> с несколькими каплями фенолфталеина (при этом вода оставалась бесцветной), а затем добавляли 10 см<sup>3</sup> метилового эфира рапсового масла. Смесь перемешивалась и кипятилась в течение 5–10 мин. Затем колбу ставили на лист белой бумаги и добавляли еще несколько капель фенолфталеина. При отсутствии мыла или катализатора, нижний слой воды в остывшей колбе должен оставаться бесцветным. Чувствительность метода составляет 0,02%.

Количественное определение содержания воды в биодизельном топливе проводилось в соответствие с ГОСТ 2477–2014.

Присутствие остатков спирта (метанола) в очищенной пробе биотоплива определялась качественной, цветной реакцией, которая основана на окислении спирта бихроматом калия в

присутствии серной кислоты. Для этого биотопливо смешивалось с таким же количеством дистиллированной воды. Полагая, что спирты лучше растворяются в воде, они полностью переходят в водный раствор. Концентрации спирта в воде и некоторой пробе биотоплива считались близкими. Затем, к 1 мл водного раствора, нагретого до температуры 50°C добавляли 1 мл хромовой смеси, также нагретой до температуры 50°C при помощи лабораторного термостата. Появление зеленой, сине-зеленой окраски указывает на наличие метилового спирта. Причем, чем больше концентрация спирта, тем меньше время, за которое происходит изменение цвета. Чувствительность реакции не хуже 750 мг/л, что позволяет установить наличие спирта в био-

топливе в концентрации, превышающей 0,1% по массе.

Также определялась кинематическая вязкость проб биодизельного топлива при помощи стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-4м соответствующего ГОСТ 10028–81 «Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия». Кинематическая вязкость по требованиям ГОСТ Р 53605–2009 определялась при 40°C. Для поддержания температуры во время испытаний вискозиметр помещался в ванну лабораторного термостата.

Результаты определения эффективности очистки биотоплива различными адсорбентами приведены в таблице 1.

**Таблица 1**

**Результаты определения эффективности очистки биотоплива  
Table 1. Results of determining the efficiency of biofuel purification**

Наименование показателя	Биотопливо после адсорбционной очистки адсорбентами				Биотопливо после водной очистки	Требование ГОСТ Р 53605-2009
	силикат магния	Активированный уголь	Оксид алюминия	Силикат		
Кинематическая вязкость при температуре 40 °С, мм <sup>2</sup> /с <sup>2</sup>	4,226	4,219	4,466	4,412	4,66	3,5-5,0
Плотность кг/м <sup>3</sup>	880					860-900
Наличие остатков катализатора, мыла в количестве более 0,02%	нет	есть	есть	есть (незначительное изменение окраски индикатора)	нет	-
Температура помутнения, °С	-5	-3	-4	-4	-5	-
Температура замерзания, °С	-17	-15	-14	-15	-15	-
Содержание воды, %	0,39	0,39	0,54	0,21	Нет	не более 500 мг/кг (не более 0,05%).
Наличие остатков спирта в количестве более 0,1% и время изменения цвета хромовой смеси, с	Следы (еле заметное изменение цвета на 19 минуте)	Есть (334 с)	Есть (448 с)	Есть (195 с)	Нет	не более 0,2% по массе

Наибольшая эффективность «сухой» очистки достигнута при использовании силиката магния в качестве фильтровального слоя. Биотопливо очищенного таким образом осветлилось, из него были практически полностью удалены метанол и остатки катализатора. По ГОСТ Р 53605–2009 содержание влаги должно быть не более 0,05%. Влагосодержание в топливе после «сухой» очистки силикатом магния было 0,39%, что превышает норму. Для сравнения, в исходном, не очищенном метиловом эфире рапсового масла, после суточного отстаивания, зафиксировано влагосодержание 0,8%. Данный результат является следствием повышенного содержания влаги в «замыленном» биотопливе. Влага, связанная мылом, не выпадает в осадок даже после недельного отстаивания.

Лучшие результаты по «осушению» биотоплива были получены при использовании силикагеля, который также оказался эффективен в качестве адсорбента мыла и щелочи, но практически не снизившего концентрацию метанола после очистки (время изменения цвета хромовой смеси 195 сек. против 120 сек. у исходной, неочищенной пробы). Если в технологию очистки добавить процедуру предварительного выпаривания метанола, и соответствующего увеличения доли адсорбента, приходящейся на единицу очищаемого биотоплива, применение данного распространенного и не дорогого адсорбента может иметь перспективы.

Другие два адсорбента, а именно активированный уголь и оксид алюминия оказались малоэффективны по осушению и очистке от остатков катализатора. Оксид алюминия показал удовлетворительные результаты по очистке биотоплива от остатков метанола и худшие по осушению.

Температура застывания и помутнения у всех исследуемых проб близкие, но вязкость различается. К увеличению вязкости биотоплива приводит повышенное содержание в нем глицеридов и глицерина, не выпавшего в осадок при отстаивании. Снижение кинематической вязкости биотоплива, очищенного силикатом магния и активированным углем может косвенно говорить об эффективности адсорбции ими данных примесей. Водная очистка также не привела к снижению вязкости, поскольку глицериды не растворимы в воде.

В работе [7] указывается, что после водной очистки биотопливо осушают, как правило, под вакуумом, что требует значительных энергетических и временных затрат. После длитель-

ного отстаивания в пробе подверженной водной очистке следов воды не обнаружено, что говорит о высокой степени очистки от мыла. Промывка дала лучшие результаты и по очистке от остатков катализатора и метанола.

Проведенные экспериментальные исследования выявили, что «сухая» очистка исследуемыми адсорбентами, при большой концентрации примесей в очищаемом биодизельном топливе, не способна очистить топливо до требований ГОСТа.

Водная промывка (очистка) биодизельного топлива хорошо удаляет мыло, остатки метанола, и возвращает нейтральную среду, но не удаляет нерастворимую в воде органику. После водной промывки биотопливо легче «осушается» из-за отсутствия связывающих воду мыла и метанола. Таким образом, для получения лучших результатов очистки биодизельного топлива, следует последовательно проводить водную и адсорбционную очистки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Гаврилов В.П., Грунис Е.Б.** Состояние ресурсной базы нефтедобычи в России и перспективы ее наращивания. *Геология нефти и газа*. 2012. №5. С. 30–38.
2. **Давыденко Б.И., Порожун В.И., Розанова Г.Н.** Состояние и проблемы недропользования на углеводородное сырье в Российской Федерации. *Геология нефти и газа*. 2010. №5. С. 9–35.
3. **Марков В.А., Иващенко Н.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А.** Сравнительный анализ показателей дизельного двигателя, работающего на смесях нефтяного дизельного топлива и растительных масел. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2012. С. 59–73.
4. **Терентьев В.В., Краев Д.Е., Телегин И.А., Баусов А.М.** К вопросу использования биодизельного топлива в технике. В сборнике: *Аграрная наука в условиях модернизации и инновационного развития АПК России. Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием*. Иваново. 2020. С. 156–159.
5. **Терентьев В.В., Аكوпова О.Б., Баусов А.М., Галкин И.М., Твердов А.В., Телегин И.А.** Исследование триботехнических характеристик смазочных материалов на основе растительного сырья. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2014. Т. 14. № 1. С. 69–73.
6. **Акопова О.Б., Рязанцева А.В., Терентьев В.В.** . Использование дезинтеграторной технологии при создании экологичных смазочных композиций. *Аграрный вестник Верхневолжья*. 2016. № 4 (17). С. 83–91.
7. **Кучкина А.Ю., Сущик Н.Н.** Источники сырья, методы и перспективы получения биодизель-

ного топлива. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология.* 2014. Т. 7. № 1. С. 14–42.

8. **Рябинин В.В., Шевяков А.Н.** Улучшение свойств биодизельного топлива за счет совмещения водной и сорбционной очистки. *Аграрная наука в условиях модернизации и инновационного развития АПК России: Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции с международным участием, посвященной 85-летию Ивановской государственной сельскохозяйственной академии имени Д.К. Беляева, Иваново, 29 октября 2015 года.* Иваново: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. академика Д.К. Беляева, 2015. С. 168–173.

9. **Терентьев В.В., Рябинин В.В., Телегин И.А.** Влияние различных способов очистки на характеристики биодизельного топлива. *Известия Международной академии аграрного образования.* 2018. № 41–1. С. 150–154.

10. **Терентьев В.В., Дементьев В.Д.** Влияние адсорбентов на качество очистки загрязненных моторных масел. Надежность и долговечность машин и механизмов. Сборник материалов X Всероссийской научно-практической конференции. 2019. С. 275–278.

#### REFERENCES

1. **Gavrilov V.P., Grunis E.B.** The state of the resource base of oil production in Russia and the prospects for its expansion. *Geology of oil and gas.* 2012. N 5. P. 30-38. (in Russian).

2. **Davydenko V.I., Poroskun V.I., Rozanova G.N.** The state and problems of subsurface use for hydrocarbon raw material in Russian Federation. *Geology of oil and gas.* 2010. N 5. P. 29-35. (in Russian).

3. **Markov V.A., Ivashchenko N.A., Devyanin S.N., Nagornov S.A.** Comparative analysis of indicators of a diesel engine running on mixtures of petroleum diesel fuel and vegetable oils. *Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. «Mechanical Engineering».* 2012. P. 59-73. (in Russian).

4. **Terentyev V.V., Kraev D.E., Telegin I.A., Bausov A.M.** On the question on the use of biodiesel in the

technique. In the collection: *Agrarian science in the conditions of modernization and innovative development of the agro-industrial complex of Russia.* Materials of the All-Russian scientific and practical conference with international participation. Ivanovo, 2020. P. 156-159. (in Russian).

5. **Terentyev V.V., Akopova O.B., Bausov A.M., Galkin I.M., Tverdov A.V., Telegin I.A.** Investigation of tribotechnical characteristics of lubricants based on vegetable raw materials. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2014. Vol. 14. N 1. P. 69-73. (in Russian).

6. **Akopova O.B., Ryazantseva A.V., Terentyev V.V.** The use of disintegrator technology in the creation of environmentally friendly lubricating compositions. *Agrarian Bulletin of the Upper Volga region.* 2016. N 4 (17). P. 83-91. (in Russian).

7. **Kuchkina A.Yu., Suschik N.N.** Sources of raw materials, methods and prospects for obtaining biodiesel fuel. *Journal of Siberian Federal University. Series: Biology.* 2014. Vol. 7. N 1. P. 14-42. (in Russian).

8. **Ryabinin V.V., Shevyakov A.N.** Improving the properties of biodiesel fuel by combining water and sorption cleaning. *Agrarian science in the conditions of modernization and innovative development of the agro-industrial complex of Russia: A collection of materials of the All-Russian Scientific and Methodological conference with international participation dedicated to the 85th anniversary of the Ivanovo State Agricultural Academy named after D.K. Belyaev, Ivanovo, October 29, 2015.* Ivanovo: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education Ivanovo State Agricultural Academy named after Academician D.K. Belyaeva, 2015. P. 168-173. (in Russian).

9. **Terentyev V.V., Ryabinin V.V., Telegin I.A.** Influence of various purification methods on the characteristics of biodiesel fuel. *Izvestia of the International Academy of Agrarian Education.* 2018. N 41-1. P. 150-154. (in Russian).

10. **Terentyev V.V., Dementiev V.D.** Influence of adsorbents on the quality of cleaning of contaminated motor oils. Reliability and durability of machines and mechanisms. Collection of materials of the X All-Russian Scientific and Practical Conference. 2019. P. 275–278. (in Russian).