

УДК (665.7032.52/54+662.767):665.633

Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения

А. М. Данилов, Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ ДАНИЛОВ — доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом ОАО Всероссийский НИИ по переработке нефти (ВНИИ НП). Область научных интересов: химия и технология присадок и добавок к топливам, разработка смазочных материалов для экстремальных условий, история органической химии и нефтепереработки.

ЭДУАРД ФЕЛИКСОВИЧ КАМИНСКИЙ — доктор технических наук, профессор, Генеральный директор ОАО ВНИИ НП. Область научных интересов: технология глубокой переработки нефти, экологические проблемы производства и применения нефтепродуктов.

ВСЕВОЛОД АРТУРОВИЧ ХАВКИН — доктор технических наук, профессор, заместитель Генерального директора ОАО ВНИИ НП. Область научных интересов: технология глубокой переработки нефти и производства моторных топлив.

111116 Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, ВНИИ НП, тел/факс (095) 361-26-11.

Под собирательным термином «альтернативные топлива» понимаются, в принципе, все вещества, способные гореть, которые с большим или меньшим успехом могут быть использованы вместо классических топлив из нефти и углей в двигателях внутреннего сгорания или в энергетических установках. Первоначально основным назначением альтернативных топлив считалась замена ими топлив из традиционного нефтяного сырья, ресурсы которого ограничены.

Об исчерпаемости запасов нефти и необходимости перехода на другие виды топлива ученые задумывались уже в те времена, которые сейчас мы относим чуть ли не к началу развития нефтехимического синтеза и нефтепереработки. В.Е. Тищенко в монографии «Химическая промышленность и война», опубликованной в 1923 г., писал: «Каменный уголь дорожает, запасы его истощаются и это обязывает соблюдать величайшую экономию в его использовании... В Северной Америке добыча нефти идет таким быстрым темпом, что сведущими людьми ... высказываются опасения за полное истощение нефтяных запасов в течение ближайших 30 лет» [1]. С тех пор прошло несколько десятилетий, из недр земли извлечены десятки миллиардов тонн нефти, ежегодные объемы ее добычи возросли в сотни раз, а потенциал добычи нефти оценивается все теми же 30-ю годами. Нефтяное изобилие действовало расслабляющим образом, и к альтернативным топливам обращались только в крайнем случае, главным образом, те страны, которые были обделены нефтяными ресурсами. Наиболее перспективными для применения в двигателях внутреннего сгорания были признаны продукты ожижения углей, горючие газы и жидкие продукты их переработки, спирты, а также растительные масла. Особое место в этом перечне заслуживает водород

как наиболее энергоемкий и экологически чистый носитель энергии.

Использование ненефтяного сырья не только расширяет ресурсы топлив, но часто позволяет улучшить их экологические характеристики. Сегодня проблема экологичности топлива приобрела самостоятельное значение в связи с ужесточением экологических требований, предъявляемых как к самим топливам, так и к продуктам их сгорания. Эти требования указаны в ряде международных документов, на которые ориентируется и Россия. В нашей стране введены в действие ГОСТ Р.51866 на автомобильные бензины и ТУ 38.401-58-296-2001 на дизельные топлива, которые соответствуют европейским нормам EN-228 и EN-590. Будучи членом Женевского соглашения, Россия с 1999 г. применяет правила ЕЭК ООН при сертификации транспортных средств. В табл. 1 и 2 приведены экологические нормы, которым должны удовлетворять современные автомобильные топлива [2, 3]. Что касается продуктов сгорания, то на них также вводятся нормы (табл. 3), выполнение которых достигается как совершенствованием конструкции автомобилей, так и улучшением состава топлив [2, 4].

Основные экологические требования к топливам сводятся к следующему:

- отказ от соединений свинца при производстве автомобильных бензинов;
- строгое ограничение содержания бензола в автомобильных бензинах;
- ограничение содержания ароматических углеводородов, особенно полициклических, в бензинах и дизельных топливах;
- ограничение содержания олефиновых углеводородов в автомобильных бензинах;

Таблица 1

Некоторые экологические показатели качества автомобильных бензинов

Показатель	Правила ЕЭК ООН № 83 и № 49; стандарт на бензин по ГОСТ 2084	Евро-1 и Евро-2, стандарт на бензин по EN № 228-1993	Евро-3, стандарт на бензин по EN № 228-2000	Евро-4, стандарт на бензин по EN № 228-2003
Концентрация свинца, мг/дм ³ , не более	0,013*	0,010	0,005	—
Массовая доля серы, %, не более	0,10	0,05	0,015	0,003
Объемная доля бензола, %, не более	Не нормируется	5	1	1
Содержание ароматических углеводородов, %, не более	55**	Не нормируется	42	30
Содержание олефинов, %, не более	25**	—	18	14

* Концентрация 0,013% условно считается отсутствием свинца, так как практически не влияет на работу каталитических нейтрализаторов отработавших газов. ** Требования комплекса методов квалификационной оценки.

Таблица 2

Некоторые экологические показатели качества дизельных топлив

Показатель	Правила № 49 ЕЭК ООН, стандарт на топливо по EN 590-93	Евро-2, стандарт на топливо по EN 590-96	Евро-3, стандарт на топливо по EN 590-2000
Цетановое число, не менее	45	49	51
Массовая доля серы, % не более	0,3—0,5	0,050	0,035
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % не более	Не нормируется		11
Смазывающие свойства, мкм, не более	Не нормируется	460	460

Таблица 3

Предельно допустимые выбросы двигателей легковых автомобилей

Нормирующий документ	Тип двигателя	Год введения требований		Предельно допустимые выбросы, г/км				
		Западная Европа	Россия	СО	СН	NO _x	СН + NO _x	твердые частицы
Евро-1	Бензиновый	1993	1999	2,72	—	—	0,97	—
	Дизельный			2,72	—	—	0,97	0,14
Евро-2	Бензиновый	1996	2002	2,2	—	—	0,05	—
	Дизельный			1,0	—	—	0,7	0,08
Евро-3	Бензиновый	2000	2004	2,3	0,2	0,15	—	—
Евро-4	Бензиновый	2005	2008	1,0	0,1	0,08	—	—
	Дизельный			0,5	0,1	0,25	0,3	0,025

— ограничение содержания серы в бензинах и дизельных топливах вплоть до тысячных долей процента;

— постепенное ограничение эмиссии продуктов неполного сгорания: монооксида углерода, углеводородов, твердых частиц и оксидов азота.

Концепция реформулированного бензина* предусматривает введение в топливо кислородсодержа-

щих соединений до 2,2—2,7% (в расчете на кислород). Кроме того, Всемирная топливная хартия [5] не рекомендует вводить в светлые топлива зольные компоненты, а Калифорния, «законодатель экологической моды» на автомобильные топлива, ввела ограничение на содержание азота в топливах для дизельных двигателей [6]. Дискутируется также вопрос о необходимости снижения выбросов углекислого газа.

* В отличие от бензинов, вырабатываемых по традиционной технологии (формуле), в состав реформулированного бензина входят нетрадиционные компоненты, прежде всего эфиры и спирты.

Для того чтобы выяснить, какой вклад в решение всех этих проблем может внести применение альтернативных топлив, дадим оценку их физико-химическим и эксплуатационным характеристикам в сравнении с традиционными топливами (табл. 4) [7–9]. Газообразные природные и спиртовые топлива, эфиры, водород не содержат серы, олефиновых и ароматических углеводородов, так что при их использовании экологическая проблема защиты от серосодержащих со-

единений, полициклических ароматических углеводородов и других вредных веществ практически отпадает. Отметим, что введение в бензины спиртов и их производных повышает октановое число бензинов, что снимает остроту вопроса о необходимости отказа от этилированного бензина, а также позволяет снизить содержание в нем ароматических углеводородов. Более сложным является вопрос о взаимосвязи мощностных параметров двигателя и токсичности продуктов сгорания.

Таблица 4

Физико-химические и эксплуатационные характеристики традиционных и альтернативных топлив

Показатель	Автомобильный бензин	Дизельное топливо (летнее)	Метанол	Этанол	Диметиловый эфир	Сжатый природный газ	Сжиженный газ	Водород	Эфиры растительных масел
Плотность при 20 °С, кг/м ³	740–760	820–850	795	789	2,091	150 ^а	550	70 ^б	875–900
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	0,5–0,7	3,5–6,0	0,55	1,76	—	—	—	—	3,5–5,0 ^в
Температура, °С									
застывания (кристаллизации)	< –60	< –10	–98	–115	–138	–182	–187	–259	0 ÷ –5
кипения	35–200	180–360	65	78	–25	–162	–42	–253	> 200
вспышки	< 0	< 40	8	13	–41	—	—	—	> 100
самовоспламенения	350–400	230–300	464	423	350	650–700	550–600	500–510	300–350
Октановое число (исследовательский метод)	80–98	—	104–115	106	—	100–110	90–110	30–40	20–25
Цетановое число	—	40–45	3–5	8	> 55	—	18–22	45–90	50–55
Отношение С/Н	5,5	6,5	3	4	4	3	4,5	—	6,5
Содержание серы, %	< 0,1 ^г	< 0,2 ^г	0,0	0,0	0,0	0,0	< 0,003	0,0	< 0,1
Теплота									
сгорания низшая, МДж/кг	41–44	42–43	20	25	25	49–50	45–46	118	37–38
парообразования, кДж/кг	200	210	1100	900	470	—	—	48	—
Теплота сгорания стехиометрической смеси (объемная теплопроизводительность), МДж/м ³	3,5	3,4	3,6	3,6	3,6	3,2	3,5	3,0	>3,4
Массовая теплопроизводительность, МДж/кг	2,7	2,8	2,6	2,6	2,6	2,7	2,8	3,3	2,7
Теплоемкость при 20 °С, кДж/(кг·град)	2,0–2,1	1,9	2,5	2,4	—	2,2	1,65	14,2	—
Стехиометрическое количество воздуха, требующееся для полного сгорания топлива, кг/кг	14–15	14,0–14,5	6,5	8,5	8,9	17,0–17,5	15	34,8	13,5–14,5
Максимальная температура пламени при α = 1 °С	2060	2100	1910	1960	—	2020	2030	2180	2000
ПДК _{рз} , мг/м ³ д	100	100	5	1000	—	300	300	—	—

^а При 20 МПа. ^б При 20 К. ^в При 40 °С. ^г См. табл. 1 и 2. ^д Предельно допустимая концентрация паров в воздухе рабочей зоны.

Представление о взаимосвязи токсичности продуктов сгорания и параметров работы двигателя, помимо анализа данных, представленных в табл. 4, дают следующие основные закономерности, справедливые при стехиометрическом составе топливной смеси:

— эмиссия CO и углеводородов возрастает с увеличением соотношения C/H в топливе и уменьшается с повышением температуры сгорания топливной смеси;

— эмиссия оксидов азота NO_x увеличивается с повышением температуры сгорания топливной смеси;

— мощность двигателя и его экономичность увеличиваются с повышением теплопроизводительности топливной смеси;

— расход топлива и, соответственно, пробег автомобиля при одной и той же топливной заправке увеличивается с уменьшением теплоты сгорания топлива;

— эмиссия CO₂ снижается с уменьшением соотношения C/H и со снижением расхода топлива, т.е. с повышением экономичности двигателя.

Кроме того, надо учитывать различную способность топлива к образованию отложений и нагаров на деталях топливной аппаратуры и камеры сгорания. Отложения нарушают нормальный режим горения и приводят к снижению экономичности работы двигателя и увеличению токсичных выбросов продуктов неполного сгорания. Наиболее сильное влияние оказывают ароматические и олефиновые углеводороды, а кислородсодержащие соединения, напротив, способствуют снижению отложений и нагаров.

Таким образом, при использовании спиртов и газообразного топлива снижаются выбросы углеводородов, CO и оксидов азота, а водород в качестве топлива устраняет опасность образования CO и углеводородов, но в этом случае увеличивается эмиссия NO_x. Что касается расхода топлива, то при использовании спиртов он возрастает примерно вдвое, а при использовании газообразного топлива и водорода снижается. Мощностные параметры двигателя, напротив, в случае спиртов несколько возрастают, а при работе на газообразном топливе и водороде уменьшаются. Объяснение последнему следует искать в особенностях стехиометрического состава горючей смеси.

Конечно, приведенная оценка эффективности альтернативных топлив, в том числе их экологичности, весьма ориентировочная и требует корректировки с учетом двух обстоятельств. Во-первых, эффективность применения того или иного вида топлива справедливо оценивать по «полному жизненному циклу», т.е. с учетом их производства, транспортировки и т.д. [10]. Такой анализ имеется пока лишь для некоторых случаев, но необходим, поскольку дает наиболее объективную картину. Для примера в табл. 5 приведены сведения о суммарной эмиссии углекислого газа в процессе производства и использования некоторых видов топлива [11]. Оказывается, что водород по этому показателю — не самое лучшее топливо, а наиболее предпочтительны виды топлива из возобновляемого растительного сырья.

Во-вторых, следует принять во внимание то обстоятельство, что конструкторы двигателей стремятся наиболее полно использовать достоинства топлив и какими-либо техническими решениями компенсировать их недостатки. В свете такого подхода требуется более детально рассмотреть каждый вид топлива. Проблема адаптации новых топлив к существующим двигателям осложняется тем, что технический парк разрабатывался в расчете на жидкие нефтяные топлива, с ориентировкой на них и конструировались двигатели, создавалась инфраструктура, разрабатывались соответствующие теоретические положения и накапливался определенный практический опыт. Поэтому на первом этапе (на котором, собственно, мы сейчас и находимся) приходится идти на компромисс между требованиями к топливу, определяемыми существующими двигателями, и возможностями топлив особой природы. Заметим, что эта точка зрения не относится к продуктам ожигения углей (искусственное жидкое топливо), поскольку традиционными процессами нефтепереработки они могут быть превращены в топлива, полностью соответствующие нефтяным аналогам. Однако в случае использования других топлив, не похожих на традиционные углеводородные, возникают определенные требования, для соблюдения которых двигатель должен пройти небольшую модификацию, либо альтернативные топлива вводятся в стандартные топлива в количествах, не изменяющих их эксплуатационные свойства.

Таблица 5

Суммарная эмиссия углекислого газа (в г/кВт) при производстве и применении различных видов топлив

Топливо	Двигатель	Эмиссия CO ₂
Бензин из нефти	С принудительным воспламенением	327
Сжатый природный газ	То же	224
Сжиженный нефтяной газ	— “ —	276
Этил-трет-бутиловый эфир	— “ —	408/278*
Этанол	— “ —	530/169*
Дизельное из нефти	Дизельный	308
Диметилловый эфир	То же	318
Растительные масла	— “ —	410/201*
Водород жидкий	— “ —	627

* В знаменателе — с учетом расхода CO₂ на фотосинтез.

Газообразное топливо — единственный вид альтернативного топлива, для которого в России решены технические и экологические проблемы использования [12]. Основная трудность перехода автомобильного транспорта на газовое топливо заключается в необходимости создания соответствующей инфраструктуры: заводов, хранилищ, заправочных станций. Приходится учитывать и психологию потребителя, с предубеждением относящегося к непривычному газообразному топливу.

Сжатый природный газ, по составу представляющий собой преимущественно метан, может использоваться как моторное топливо после сравнительно несложной переделки двигателя и автомобиля, которая заключается в установке баллонов, рассчитанных на давление примерно 20 МПа, и внесении изменений в конструкцию системы топливоподачи. Благодаря высокому значению октанового числа, природный газ является отличным топливом для двигателей, работающих по циклу Отто. Использование природного газа в дизельных двигателях затрудняется из-за его сравнительно высокой температуры самовоспламенения и соответственно низкого цетанового числа. Чтобы преодолеть это затруднение, используют так называемую двухтопливную систему — небольшое количество дизельного топлива впрыскивается в камеру сгорания в качестве запального заряда, а затем подается сжатый природный газ.

Вследствие более низкого содержания углерода, чем в нефтяных топливах (75% в метане против 80—90% в бензинах), при сгорании природного газа образуется меньше CO_2 , например, по сравнению с бензинами — в 1,22 раза. По этой же причине, а также благодаря полному отсутствию в природном газе ароматических углеводородов в камере сгорания отлагается меньше нагара. Последнее обстоятельство имеет важное значение, поскольку образование нагаров и отложений в топливной системе и камере сгорания нарушает оптимальный режим работы двигателя и приводит к перерасходу топлива и к увеличению выбросов продуктов неполного сгорания.

Топливоздушная смесь, приготовленная на основе природного газа, не содержит жидкой фазы, а, сле-

довательно, равномернее распределяется по цилиндрам двигателя и не смывает с их поверхности смазку. Благодаря этому, как показали эксплуатационные испытания, моторесурс двигателя и срок службы свечей зажигания увеличивается на 30—40%, а срок службы масла — в 2—3 раза.

В отличие от жидких топлив достаточно полное сгорание метана происходит при большем избытке воздуха, что способствует снижению эмиссии оксидов азота и продуктов неполного сгорания. В табл. 6 приведена сравнительная оценка удельных выбросов токсичных веществ, образующихся при работе двигателя легкового автомобиля общей массой 1,5 т при использовании различных видов топлива [13].

Отметим недостатки, проявляющиеся при эксплуатации автомобилей на сжатом природном газе. Устанавливаемые на автомобиле массивные газовые баллоны увеличивают его массу и снижают грузоподъемность. Запас хода при одной заправке сравнительно невелик, составляет около 250—300 км. На 7—8% увеличивается трудоемкость обслуживания и ремонта автомобиля. Существенным недостатком является снижение до 20% мощности двигателя, вследствие которого на 5—6% уменьшается максимальная скорость, на 24—30% увеличивается продолжительность разгона, автомобиль плохо преодолевает крутые подъемы. Отмечается также, что затрудняется пуск двигателя.

Сжиженный нефтяной газ на 90—95% представляет собой смесь пропана и бутана с примесью более тяжелых углеводородов. По обеспечиваемым мощностным и экологическим характеристикам двигателей сжиженный нефтяной газ близок к сжатому природному газу. Из устанавливаемых на автомобиле баллонов со сжиженным нефтяным газом (под давлением около 1,6 МПа) газ через испаритель дозируется в двигатель. Основные недостатки этого вида топлива: процесс испарения несколько ухудшает его пусковые свойства, для работы двигателя при низких температурах воздуха требуется установка специальных подогревателей либо пуск и прогрев двигателя производятся с использованием стандартного бензина.

Спирты имеют давнюю традицию применения в двигателях внутреннего сгорания. В настоящее время

Таблица 6

Выбросы токсичных веществ (в г/км) при работе бензинового и дизельного двигателей на разных видах топлива

Вещество	Бензиновый двигатель			Дизельный двигатель	
	Бензин	Бензин с системой снижения токсичности отработавших газов	Сжатый природный газ	Дизельное топливо	Двухтопливная система
Оксид углерода	2,5—10	1—2,5	0,5—1,5	0,2—1,6	0,2—1,0
Оксиды азота	1—1,8	0,25—0,45	0,5—0,9	0,5—1,8	0,5—1,8
Неметановые углеводороды	1,0—2,0	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2
Сажа (дымность по Хартриджу, %)	—	—	—	4—40	2—15
ПАУ*	0,003—0,03	0,0015—0,02	0,003—0,009	—	—

* Полициклические ароматические углеводороды.

они в основном используются как топливо для гоночных автомобилей, поскольку увеличивают мощность двигателя при одновременном снижении температуры в камере сгорания. Благодаря более низкой температуре отработавших газов, интенсивному теплоотводу из цилиндров и более полному сгоранию, эффективный КПД двигателя, работающего на спиртах, выше, чем при работе на нефтяном топливе. При использовании спиртов снижается эмиссия продуктов неполного сгорания топлив, уменьшается сажеобразование и тем самым повышается чистота деталей двигателя и топливной аппаратуры. Однако одновременно возрастают выбросы альдегидов, возможно увеличение эмиссии оксидов азота.

Из спиртов преимущественное применение как топливо получили метанол и этанол. Высшие спирты могут служить в качестве стабилизирующих добавок. Метанол и этанол обладают почти вдвое более низкой теплотворной способностью по сравнению с нефтяными топливами, что означает удвоенный расход их для обеспечения одной и той же работы двигателя. Кроме того, спирты гигроскопичны, имеют плохие смазывающие свойства, коррозионно агрессивны (за счет окисления до соответствующих кислот), плохо совмещаются с конструкционными материалами. Непосредственное их использование требует внесения некоторых изменений в конструкцию двигателя. Обычно низшие спирты используют в качестве добавок к базовому топливу с целью частичной его замены. Однако допустимое количество добавляемых спиртов невелико. Так, ГОСТ Р.51866 и Всемирная топливная хартия вводят следующие количественные ограничения на добавление спиртов в автобензины: метанола — 3%(об.), этанола — 5, других спиртов — 7—10%. Введение спиртов в бензины позволяет повысить их октановые числа. Цетановые числа спиртов, напротив, очень низкие, и с этим связаны серьезные затруднения в применении спиртов в дизельных двигателях. Тем не менее к проблеме использования спиртов в качестве топлив для дизелей проявляется большой интерес.

Метанол — весьма эффективное топливо для двигателей с принудительным зажиганием благодаря его высокому октановому числу. Метанол может быть использован как самостоятельное топливо, так и в качестве добавки к бензину. Во всех случаях его применение позволяет снизить токсичность выхлопных газов двигателя. Ниже представлены данные по токсичным выбросам (г/цикл), полученные при испытании автомобиля «мерседес-бенц», работающего на бензине и метаноле по европейскому циклу [9]:

	СО	Углеводороды	Оксиды азота
Бензин	140	6,0	8,0
Метанол	32	5,5	0,7

Применение 100%-ного метанола ограничивается вследствие его высокой токсичности и агрессивности по отношению к конструкционным материалам. Как показали исследования смесей метанола и углеводородных топлив, в бензин можно вводить до 5% безводного метанола, при этом бензометанольная смесь (БМС) остается гомогенной, если в нее не попадает влага. В бензометанольной смеси может раствориться не более 0,1% (масс.) воды, при больших ее концен-

трациях смесь расслаивается, причем объем воднометанольной фазы превышает объем добавленной воды. При охлаждении бензометанольная смесь сначала мутнеет, затем расслаивается. Поэтому существует минимальная температура, при которой эта смесь может использоваться в качестве топлива. Для предотвращения расслаивания в бензометанольные смеси вводят в качестве стабилизаторов высшие спирты, например, *трет*-бутиловый или изобутиловый, что, впрочем, помогает мало.

Метанол, содержащийся в бензометанольной смеси, окисляется до муравьиной кислоты, которая вместе с бензином может попадать в смазочное масло и разрушать щелочные присадки. Наиболее подвержены разложению алкилсалицилаты, наименее — алкилсульфонаты [14]. Впрочем, испытания показали, что при использовании БМС-5 за весь срок службы масел (марки М8В, М6/10В, М6₃/10Г) заметного снижения их качества не происходит. Отмечалась лишь тенденция к снижению щелочности и повышению сульфатной зольности масел [15].

Одной из особенностей метанола, ограничивающих его применение, является способность легко диффундировать через некоторые полимеры, что вызывает необходимость специального подбора материалов для топливопроводов [16].

В России широко исследовались бензометанольные смеси БМС-5 и БМС-15 с содержанием метанола соответственно 5 и 15% (об.). Полученные результаты не позволили рекомендовать их к применению [17].

Существуют две группы методов, предусматривающих частичную и полную замену нефтяного топлива [18]. При частичной замене метанол подмешивается к топливу в количестве 10—40%. Могут быть использованы готовые метанола-топливные эмульсии [19] или же метанол в виде паров подается во впускную линию. В последнем случае, правда, увеличиваются выбросы СО и углеводородов. Но есть и преимущество — исключается проблема стабильности метанола, которая возникает при использовании метанола-топливных смесей. Однако из-за низкой воспламеняемости паров метанола в него приходится вводить до 20% алкилнитратов или оснащать двигатель свечой зажигания. В качестве добавки, повышающей цетановое число метанола, могут быть использованы также диметилловый и диэтиловый эфиры.

В заключение отметим, что метанол рассматривается как перспективный источник энергии для топливных элементов [20], обеспечивающих «нулевой выброс» для использующих их автомобилей. Предполагают, что при серийном производстве топливных элементов стоимость вырабатываемой ими электроэнергии будет приемлемой для массового потребителя.

Этанол в качестве добавки к топливам более эффективен, чем метанол, так как он лучше растворяется в углеводородах и менее гигроскопичен. Широко известно применение газохолода (смесь бензина с 10—20% этанола) в США, а также в Бразилии, располагающей большими ресурсами спирта, вырабатываемого из сахарного тростника. Вообще, этанол представляет особый интерес в качестве добавки к топливу в странах, богатых растительными ресурсами, например, на Украине. В России ВНИИ НП совместно с АвтоВАЗом проведены испытания автобензинов типа АИ-95 с 5—10% этанола [17]. Показано, что добавка

5% этанола к бензину не ухудшает эксплуатационных характеристик двигателя и не требует предварительной регулировки карбюратора. Что касается экологичности этого топлива, то отмечается существенное снижение выбросов СО и небольшое — углеводородов, эмиссия альдегидов и оксидов азота несколько возрастает. Увеличение концентрации этанола в бензине до 10%, приводящее к обеднению бензовоздушной смеси, ухудшает эксплуатационные характеристики автомобиля практически при всех его режимах работы. Фазовая стабильность этанола-топливных смесей выше, чем метанола-топливных, но все равно требуется их стабилизация. Наиболее эффективными стабилизаторами являются алифатические спирты С₄—С₅, сивушные масла, оксигетилированные ПАВ.

Простые эфиры в качестве топлива имеют то преимущество перед спиртами, что они лучше растворяются в топливах, менее гигроскопичны и менее коррозионно агрессивны. В качестве добавки к топливам во всех странах, в том числе и в России, широко используется метил-*трет*-бутиловый эфир. Исследована возможность применения метил-*трет*-амилового, этил-*трет*-бутилового, диизопропилового и других эфиров, а также продуктов метилирования олефинсодержащих газов нефтепереработки.

Эфиры традиционно добавляют в автомобильные бензины. В последние годы обозначился интерес к диметоксиметану, диметиловому и диэтиловому эфирам как к компонентам дизельного топлива. В большой степени это объясняется их хорошей воспламеняемостью в двигателе и, следовательно, высокими цетановыми числами.

Диметиловый эфир может непосредственно впрыскиваться в камеру сгорания двигателя или использоваться в качестве добавки к сжиженному газу, метанолу или стандартному дизельному топливу. Для операции впрыскивания диметилового эфира, являющегося при обычных условиях газом, требуется специальная система топливоподачи, поскольку данный эфир обладает плохими смазывающими свойствами, имеет очень низкую вязкость и, подобно всем газам, легко сжимается [21]. При использовании диметилового эфира в качестве добавки к базовому топливу проблема впрыска упрощается и одновременно решаются другие проблемы. Так, например, диметиловый эфир повышает цетановое число метанола. Как показали испытания, при работе двигателей на диметиловом эфире практически полностью отсутствует сажеобразование. Однако возрастает эмиссия оксидов азота, что требует оборудования двигателя каталитическими нейтрализаторами.

Диэтиловый эфир еще более удобен в применении и эффективен, так как он представляет собой жидкость (хотя и низкокипящую) и его цетановое число превышает 125 (по некоторым сведениям достигает 160). Добавка 10% диэтилового эфира в дизельное топливо повышает его цетановое число в среднем на 4 ед. [22], что позволяет отказаться от применения токсичных и взрывоопасных алкилнитратов.

Биодизельное топливо привлекло внимание исследователей сравнительно недавно, но быстро приобрело важное значение. Согласно стандарту США, за биодизельное топливо принимаются моноалкиловые эфиры жирных кислот, получаемых из растительного

или животного сырья. Важнейшее достоинство применения биодизельного топлива — замена продуктов нефтепереработки на природное возобновляемое сырье.

Быстрое упрочение позиций биотоплива объясняется стремлением поддержать сельскохозяйственного производителя, поскольку сырьем для биодизельного топлива являются рапсовое, подсолнечное, пальмовое и другие растительные масла, а также свиной жир. Введение в топливо непереработанных масел нежелательно, так как они имеют повышенную вязкость, сравнительно низкую теплопроизводительность, что уменьшает мощность двигателя в среднем на 15%, обладают плохими пусковыми свойствами при пониженной температуре, а из-за наличия свободных кислот плохо совмещаются с конструкционными и уплотнительными материалами и имеют склонность к окислению при хранении. Поэтому масла подвергают алкилированию. Полученные моноэфиры соответствующих кислот обладают улучшенными низкотемпературными свойствами, имеют более низкую вязкость по сравнению с кислотами, а цетановое число повышается с 30—40 до 50—80.

Наиболее распространенным топливом этого типа является так называемый рапсметиловый эфир, который в заметном количестве используется в Швеции, ФРГ, Франции и других странах. Его можно добавлять к дизельному топливу в концентрации до 30% без дополнительной модификации двигателя. В западноевропейских странах принято решение об обязательной добавке 5% рапсметилового эфира в дизельное топливо, но в некоторых странах, например в Швеции, его используют как самостоятельное топливо. Стоимость топлива на основе рапсметилового эфира в настоящее время примерно в два раза выше, чем нефтяного дизельного топлива, но можно полагать, что объемы производства метилированных растительных масел будут увеличиваться, что приведет к снижению их себестоимости до приемлемого уровня.

Широкие испытания рапсметилового эфира и его добавок к дизельному топливу в США и Европе показали, что при его использовании снижается эмиссия углеводородов и СО, а интенсивность образования оксидов азота остается без изменения. Было отмечено некоторое увеличение выбросов озонобразующих компонентов: ароматических углеводородов, олефинов и альдегидов [23]. Поэтому двигатели, работающие на биотопливе, должны быть оборудованы каталитическими нейтрализаторами. Наблюдается также увеличение образования твердых частиц, но при этом их характер иной, чем при работе на дизельном топливе. Собственно сажи содержат немного твердых углеродных частиц, их основная часть состоит из растворимых органических соединений, представляющих собой главным образом несгоревшие частицы биотоплива. Исследование мутагенной активности твердых частиц показало, что она ниже, чем у твердых частиц, образующихся при сгорании дизельного топлива.

Примечательно, что в присутствии моноалкиловых эфиров растительных кислот улучшаются свойства малосернистых экологически чистых дизельных топлив [24]. Это очень важное обстоятельство, поскольку снижение содержания серы в топливе приводит к потере его смазывающих свойств. Этот показатель приходится нормировать. Для улучшения смазывающих

свойств топлива в него необходимо вводить специальные присадки.

Для алкилирования масел можно использовать не только метанол, но и другие доступные спирты. В этом отношении перспективен этанол. В частности, цетановые числа этиловых эфиров жирных кислот на 10—15 ед. выше, чем соответствующих метиловых эфиров.

В заключение уделим несколько слов будущему альтернативным топлив в России. Их применение, за исключением углеводородных газов, уже использующихся на практике, — пока еще далекая перспектива. В данный момент на очереди спирты и диметиловый эфир. На 2005 год запланирована реализация на опытно-конструкторском уровне результатов их исследований как топлив [25].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко В.Е. Журнал Русского физико-химического о-ва. Часть химическая. Отд. 2. 1923, № 6—7, с. 49—89.
2. Соколов В.В. Состояние и перспективы производства присадок к топливам. Материалы заседания Комитета по топливам и смазочным материалам ассоциации нефтепереработчиков России. Под ред. А.М. Данилова. М.: Техника, 2003.
3. Емельянов В.Е., Туровский Ф.В. Экология и промышленность России, 2001, № 1, с. 4—5.
4. Соколов В.В., Туровский Ф.В. Новое в применении топлив на автомобильном транспорте. Сб. ст. М: НИИАТ, НПСТ «Трансконсалтинг», 2003, с. 118—127.
5. World-Wide Fuel Charter — April 2000. ACEA, AAM, EMA, JAMA.
6. Russel T.J., Batt R.J., Mulqueen S.M. 3rd Int. Colloquim «Fuel-2000». Ostfildern, Jan. 17—18, 2001. Technische Akademie Esslingen.
7. Данилов А.М. Введение в химмотологию. М.: Техника, 2003, 462 с.
8. Смаль Ф.В., Арсенов Е.Е. Перспективные топлива для автомобилей. М.: Транспорт, 1979, 151 с.
9. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989, 271 с.
10. Звонов В.А., Козлов А.В., Теренченко А.С. Автостроение за рубежом, 2001, № 12, с. 14—20.
11. Douaud A. Pétrol. et Techn., 2002, № 436, p. 58—59.
12. Пронин Е.Н. Проблемы экологии автотранспорта России. Материалы городской науч.-практич. конф. «Автотранспортный комплекс и экологическая безопасность». Москва, 3—4 марта 1999 г. С. 219—220.
13. Гуляев С.А. Автомоб. пром-сть., 1995, № 2, с. 28—30.
14. Лаихи В.Л., Шор Г.И., Боренко Л.В., Балак Г.М., Марьяхин И.М., Трофимова Г.Л. Химия и технол. топлив и масел, 1985, № 11, с. 11—13.
15. Фрумин И., Кожескин А., Котельникова О., Лаихи В. Автомоб. транспорт, 1988, № 3, с. 31—32.
16. Dewimille B., Duricz G., Rabilloud J.-M., Bonhoure F., Moulinier P., Beziau C. Rev. Inst. Fr. Petr., 1997, v. 52, № 6, p. 643—649.
17. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. М.: Химия, 2000, 232 с.
18. Кутенев В.Ф., Звонов В.А., Козлов А.В. Там же, с. 221—226.
19. Лиханов В.А., Плотников С.А. Метанола-топливные эмульсии в тракторных дизелях. Киров: НИИСХ Северо-Востока, 2000, 96 с.
20. Science, 1999, v. 285, № 5428, p. 622, 684—685.
21. Kahitani Sh., Oguma M., Mori T. SAE Techn. Pap. Ser., 2000, 01-2004, p. 1—19.
22. Bailey B., Eberhardt J., Goguen S., Erwin G. SAE Techn. Pap. Ser., 1997, 972978, p. 1—7.
23. Schroder O., Krahl J., Munak A. SAE Techn. Pap. Ser., 1999, 01-3561, p. 1—11.
24. Munson J.V., Hertz P.B., Dalai A.K., Reaney M.J. SAE Techn. Pap. Ser., 1999, 01-3590, p. 1—10.
25. Кутенев В.Ф., Звонов В.А., Корнилов Г.С. Проблемы экологии автотранспорта России. Материалы городской науч.-практич. конф. «Автотранспортный комплекс и экологическая безопасность». Москва, 3—4 марта 1999 г. с. 14—150.