МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Рібун Вікторія Степанівна

УДК 662.758: 665.733.5:665.753.4:665.7.038.3:662.756(043.3)

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ ОКСИГЕНВМІСНИХ ДОДАТКІВ ДО СКЛАДУ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Спеціальність 05.17.07 –
хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Челядин Любомир Іванович,
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
професор кафедри хімії

Офіційні опоненти доктор технічних наук, професор,
Гринишин Олег Богданович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу

кандидат технічних наук,
Яковлєва Анна Валеріївна
Національний авіаційний університет,
провідний науковий співробітник НДЧ

Захист відбудеться «» _____ 2021 р. о __ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09 у Національному авіаційному університеті за адресою: проспект Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного авіаційного університету за адресою: проспект Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058 і на сайті: www.nau.edu.ua.

Автореферат розіслано « » _____ 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.062.09, к.т.н., доцент Л.М. Черняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сталий розвиток транспортної інфраструктури та постійне збільшення кількості транспортних засобів перманентно висуває нові вимоги до якості моторних палив. З метою вирішення сучасних проблем у транспортному секторі країни необхідно забезпечити ефективну реалізацію нової транспортної політики України за такими пріоритетними напрямами, що сформульовані в основних стратегічних документах соціально-економічного розвитку країни на період до 2030 р., а саме: у рамках флагманської цілі «Ресурсоефективна Європа» поставлені завдання модернізувати транспортний сектор економіки щоб новації сприяли, у першу чергу, зменшенню емісії CO_2, а також активізації світової «зеленої» автомобільної та авіаційної ініціативи. Традиційно, для поліпшення експлуатаційних властивостей моторних палив до їх складу додають присадки та додатки різного функціонального призначення. Для підвищення енергетичних і екологічних характеристик на сьогодні у світі прийнято використовувати оксигенвмісні додатки. Проте, існуючі технології одержання моторних палив з присадками та додатками є досить складними та не достатньо ефективними. До того ж Україна є імпортозалежною щодо присадок і додатків до моторних палив.

Синтез та оцінка експлуатаційних властивостей нових композиційних (альтернативних) моторних палив і розроблення ефективних додатків завжди було та є актуальним науково-прикладним завданням хіммотології. Отже, удосконалення (модифікація) складу моторних палив оксигенвмісними додатками вітчизняного походження задля поліпшення енергетичних, антидетонаційних і екологічних характеристик є надто актуальним питанням, у контексті якого працюють наукові колективи України та світу. Більшість товарних присадок і їх композицій містять у своєму складі нітроген, сульфур, фосфор, цинк, магній, ферум і інші метали, а також органічні спирти, етери та естери, похідні карбонових кислот і деякі інші сполуки, що під час згорання спричиняють забруднення довкілля. Таким чином, удосконалення існуючих і розроблення нових технологій отримання ефективних вітчизняних додатків є актуальним науково-прикладним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження виконане відповідно до напряму науково-дослідної роботи кафедри хімії факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Дослідження виконувались у рамках науково-дослідної роботи «Особливості промислової технології синтезу оксигенгенеруючих добавок до моторних палив» (державна реєстрація за № 0118U100566).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає у розробленні та обґрунтуванні технологічних процесів модифікування складу моторних палив оксигенвмісними додатками із вітчизняної сировини.

Досягнення поставленої мети потребує вирішення таких основних завдань:

– виконати аналітичне дослідження сучасних тенденцій розвитку ринку моторних палив, світових і вітчизняних вимог до їх властивостей та рівня якості;

- виконати аналіз технологій з підвищення октанового числа (ОЧ) бензину та цетанового числа (ЦЧ) дизельного палива;
- розробити принципову технологічну схему отримання бензиново-етанольних сумішей із використанням абсолютизованого етанолу на основі хімічних водовіднімаючих реагентів та дослідити фізико-хімічні та експлуатаційні властивості отриманих композиційних бензинів;
- розробити композиції високооктанового бензину та дизельного палива із використанням біокомпонентів (оксигенатів) із підвищеними експлуатаційними та екологічними властивостями;
- розробити технологічну схему синтезу нового біодизельного палива;
- дослідити вплив кількісного та якісного складу палив на екологічні показники згорання під час випробовування отриманих бензинів і дизельного палива;
- розробити спосіб очищення промивальних вод і пристрій для перероблення шламових відходів, що утворюються внаслідок застосування технологій отримання оксигенвмісних додатків.

Об'єктом досліджень є модифікування моторних палив оксигенвмісними додатками для покращення їх експлуатаційних і екологічних властивостей.

Предметом дослідження є технологічні процеси отримання оксигенвмісних додатків, експлуатаційні та екологічні властивості моторних палив з біокомпонентами.

Методи дослідження. Виконання окреслених у дисертаційній роботі завдань реалізовано з використанням стандартних, загальноприйнятих у нафтохімічній галузі, а також спеціальних фізичних, фізико-хімічних, статистичних, математичних та інших методів. Аналітичні характеристики вихідних речовин і продуктів визначалися за стандартними методиками. Склад і властивості депарафінованих бензинів і дизелю, а також абсолютизованого етанолу, синтезованого біодизельного палива визначали за допомогою мас-спектрометрії, газової та газорідинної хроматографії, інфрачервоної спектроскопії, якісного та кількісного хімічних аналізів, фотоколориметрії тощо.

Наукова новизна одержаних результатів. Найбільш значущі наукові результати, що були досягнуті під час досліджень й визначають наукову новизну дисертації, полягають у такому:

- дістало подальшого розвитку знання про закономірності впливу оксигенвмісних додатків на фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики бензинів і дизельних палив;
- розвинуто теоретичне уявлення про процеси модифікації складу дизельного палива переестерифікованими формами рослинних олій та виявлено позитивний екологічний ефект модифікованих палив;
- вперше встановлено, що, завдяки спорідненості молекул етеру до етанолу та до вуглеводнів бензину, вони проявляють стабілізуючий та гомогенізуючий ефект на емульсію бензину та етилового спирту, що, в свою чергу, запобігає розшаруванню композиційних етанольних моторних палив;

– вперше виявлено синергійний вплив абсолютизованого етилового спирту та діетилового етеру на антидетонаційні властивості композиційних бензинів з додатками етервмісного абсолютизованого етанолу;

– встановлено вплив етерів багатоатомних спиртів на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості композиційних дизельних палив;

– розроблено математичну модель залежності ОЧ бензинів від вмісту етервмісного абсолютизовано етанолу. Адекватність отриманої моделі оцінювали за допомогою критерію Фішера, а значимість розрахованих коефіцієнтів – за критерієм Стьюдента.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості впровадження виконаних автором досліджень, що дали б змогу отримати рецептури високоякісних моторних палив, що дозволяють розширити асортимент вітчизняних моторних палив, забезпечити їх високу екологічність та бути економічно ефективними;

– удосконалено технологічну схему переестерифікації ріпакової олії зі збільшенням виходу біодизельного палива на 10–15 % та зменшеням кількості побічних продуктів і відходів та зростанням ЦЧ біодизельного палива на 8–10 од.;

– удосконалено технологію абсолютизації етилового спирту, що підвищує ОЧ бензину ефективніше (на 5–8 од.), аніж промислові зразки абсолютного етанолу, оскільки новий абсолютизований спирт, у своємо складі містить діетиловий етер (на 2–5 %);

– розроблено технологічну схему абсолютизації етилового спирту з повторними використанням водовіднімаючого реагента, що створює можливість отримувати в абсолютизованому етанолі домішку діетилового етеру;

– отримано композиції високооктанового бензину та дизельного палива із використанням оксигенатів із вітчизняної сировини з підвищеними експлуатаційними та екологічними властивостями (10–50 %). Це дозволило підвищити ОЧ бензину на 5 од. та ЦЧ дизельного палива на 6 од. (за концентрації біокомпоненту 10 %);

– розроблено спосіб збирання та перероблення шламових відходів, що створює умови для перероблення кубового залишку у гранульований матеріал, що може бути використаний як технологічна добавка у будівельній та нафтовій галузях;

– доведено, що позитивний вплив нових зразків оксигенвмісних додатків на екологічні характеристики композиційних палив відбувається через зменшення кількості випускних газів, зокрема, діоксидів вуглецю та сірки.

Результати роботи впроваджені у навчальний процес Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника для підготовки фахівців з хімії (розроблено методичні рекомендації до лабораторного практимуму «Аналіз нафти та нафтопродуктів»)

Практична значущість роботи підтверджена актом випробуваня якості дослідної партії біодизелю.

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні літературного огляду, експериментальної частини роботи, опрацюванні та аналізуванні одержаних

результатів, їх узагальнення та формулювання висновків та рекомендації до застосування синтезованих додатків. Авторка брала участь у формулюванні мети, завдань, обговоренні методів і результатів експериментальних досліджень разом з професорами Куртою С. А. та Челядином Л. І.

Апробація роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи обговорювались, доповідалися та отримали позитивну оцінку на конференціях різного рівня: XIX Всеукраїнській інтернет-конференції «Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку» (м. Переяслав Хмельницький, 2015); IV науково-практичній конференції з міжнародною участю «Природничі читання» (м. Чернівці, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні тенденції сьогодення в сфері природничих, гуманітарних та точних наук» (м. Івано-Франківськ, 2017); XI International Conference Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-11) (м. Івано-Франківськ, 2018); IV International Scientific and Practical Conference «International Trends in Science and Technology» (Warsaw, 2018), International Conference Energy and fuel (Krakow, 2018); Національному форумі «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (м. Київ, 2018); XVII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії**,** Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара (м. Дніпро**,** 2019); 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering» (Lviv, 2019).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 21 науковій праці, в тому числі: розділ колективної монографії, 9 статей у фахових виданнях і 2-статті у виданнях, що входять до міжнародних науково-метричних баз даних Scopus та Web of Science, а також 9 тез доповідей на конференціях різного рівня.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел із 247 найменувань. Загальний обсяг роботи складає 161 сторінку і містить 33 таблиці та 54 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету дисертаційної роботи та завдання досліджень, вказано наукову новизну та практичну цінність роботи. Наведено відомості щодо апробації роботи та публікацій, а також відзначено особистий внесок автора. Викладені основні положення дисертації, що виноситься на захист.

У першому розділі подано критичний аналіз літературних джерел і патентної бази про основні властивості моторних палив, типи додатків до палив, проблеми синтезу та приготування композиційних палив. Особлива увага приділена синтезу оксигенвмісних додатків. З аналізу літератури визначено, що приготування палив із додаванням спиртів та ефірів без їх попередньої модифікації може погіршувати фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив, зокрема знижувати ефективність їх згорання.

Встановлено напрями досліджень, що мають на меті удосконалити синтез оксигенгенвмісних додатків до моторних палив та вивчити їх вплив на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив.

У другому розділі розглянуто основні характеристики вихідних реагентів, методи аналізу та запропоновано методики комплексної депарафінізації палив зі взаємним збагаченням вилученими продуктами, синтезу абсолютизованого етилового спирту з вмістом діетилового етеру та переестерифікації тригліцеридів ріпакової олії до етилових естерів вищих жирних кислот та етилових етерів гліцеролу. Для досліджень використовували дослідний метод визначення октанового числа бензину з використанням еталонних сумішей ізооктану з гептаном. Хроматографію етанолу і бензинів проводили на газорідинному хроматографі за методикою визначення оксигенвмісних сполук у бензинах (hpchem/sequence/d161124as/method/d4815n.m) через внутрішній стандарт (ISTD). Для визначення складу та молекулярної маси біодизелю застосовували метод газової хроматографії з додатковою естерифікацією метанолом відповідно до ДСТУ ISO 5509-2002 та мас-спектрометричний метод з використанням приладу Autoflex II RF 20 Bruker Daltonics. Для встановлення складу абсолютизованого спирту були проведені мас-спектрометричні дослідження на приладі МХ-7304 А, АО SELMI та ІЧ спектральний аналіз вихідного 95 %, промислового 100 % та абсолютизованого розробленою методикою етилового спирту.

Третій розділ присвячений дослідженню процесів депарафінізації палив і абсолютизації етилового спирту.

Для вилучення ізопарафінів з дизельного палива тіокарбамідом запропоновано композицію, що складається з тіокарбаміду, етилового спирту та змоченого водою SiO_2, а для вилучення парафінів із бензину – композицію, що складається з карбаміду, етанолу та змоченого водою SiO_2. Депарафінізація дозволила вилучити до 2 % ізопарафінів з бензину та 0,6 % парафінів з дизельного палива. Після збагачення дизпалива парафінами, а бензину – ізопарафінами, вивчено фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив (рис. 1–6).

Для оцінки якості бензину та дизельного палива проведено їх фракціонування в лабораторних умовах (рис. 1, рис. 2) та визначено зміну показника заломлення фракцій бензину (рис. 3) та дизельного палива (рис. 4).

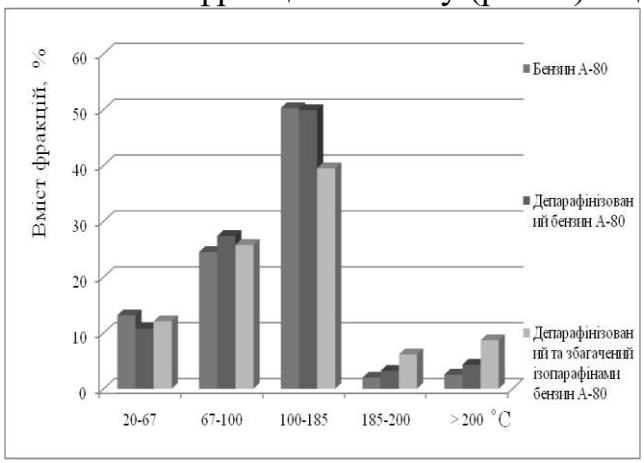

Рис. 1. Зміна фракційного складу бензину марки А-80 залежно від способу обробки

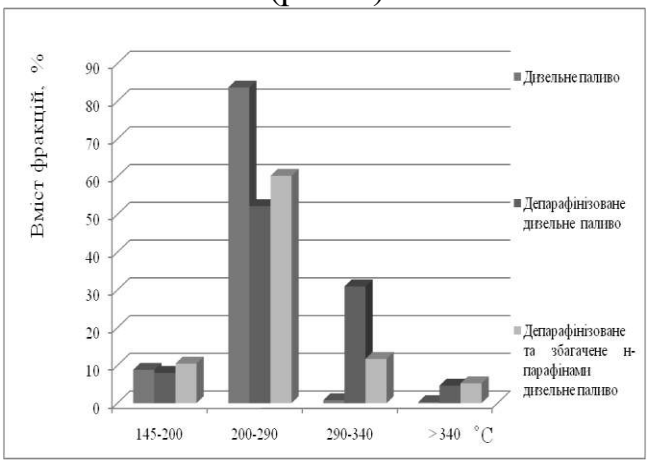

Рис. 2. Зміна фракційного складу дизельного палива залежно від способу обробки

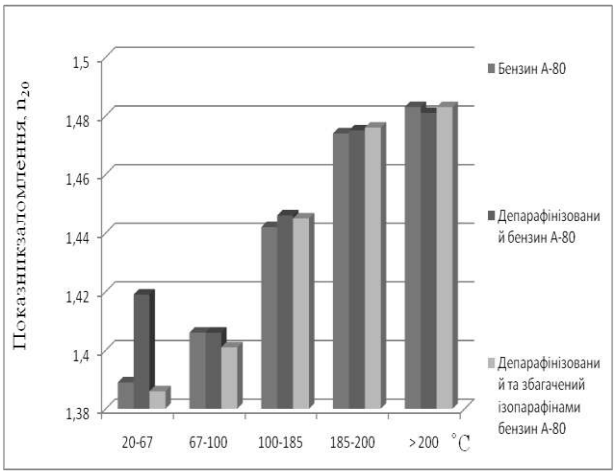

Рис. 3. Зміна показника заломлення фракцій бензину марки А-80 у залежності від способу його оброблення

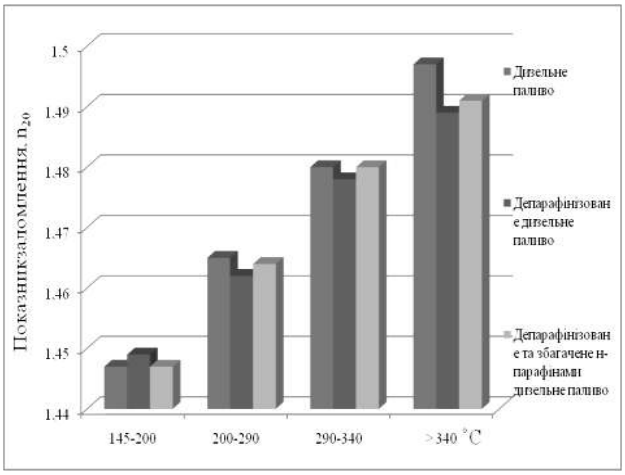

Рис. 4. Зміна показника заломлення фракцій дизельного палива у залежності від способу його оброблення

Крім того, депарафінізовані та збагачені моторні палива були проаналізовані стосовно зміни ОЧ і ЦЧ у залежності від типу обробки. ОЧ бензину та ЦЧ дизельного палива зростають при їх депарафінізації та збагаченні ізо- та н-парафінами відповідно (рис. 5, 6).

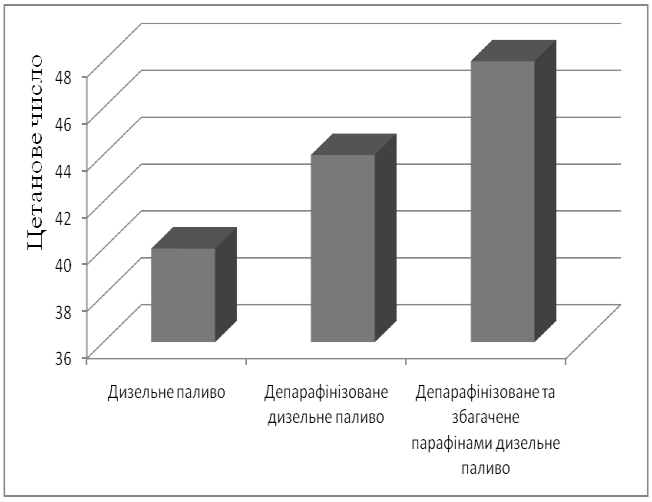

Рис. 5. Зміна ОЧ бензину залежно від способу його оброблення

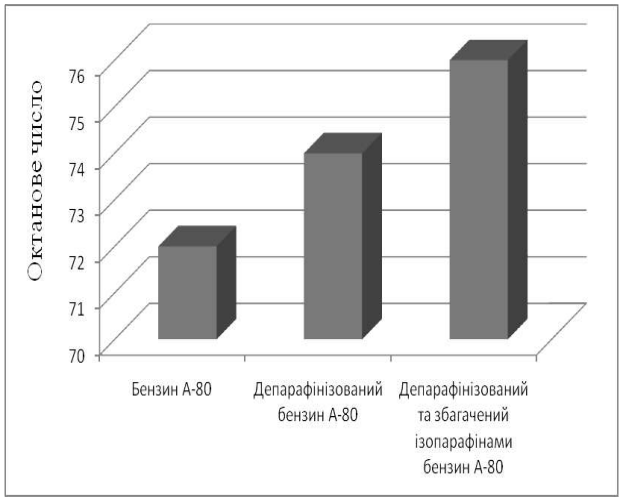

Рис. 6. Зміна ЦЧ дизельного палива залежно від способу його оброблення

Досліджено вплив гідропероксиду кумолу (ГПК), параацетальдегіду (ПАА) та етилового спирту (Е) на густину (рис. 7) та час згорання (рис. 8) бензину при додаванні цих додатків до складу бензину у кількості 5 %. Проаналізувавши дані з рис. 7 і 8, можна стверджувати, що етанол не критично змінює характеристики бензину, що робить його досить привабливим для використання як оксигенвмісного додатку. Проте, звичайний спирт-ректифікат з массовою часткою етанолу 92–93 % виявляє низку недоліків при змішуванні його з бензином, тому необхідно застосовувати абсолютний спирт (99,9 %).

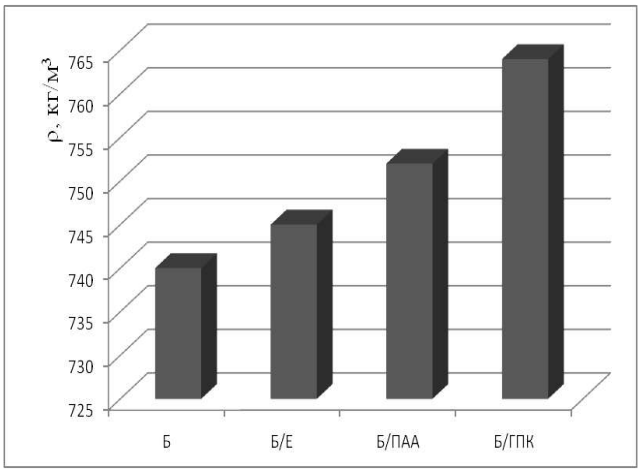

Рис. 7. Залежність густини бензину від природи оксигенвмісного додатку: Б – бензин марки А-92; Б/Е – бензин з етанолом; Б/ПАА – бензин з параацетальдегідом; Б/ГПК – бензин з гідроперооксидом кумолу

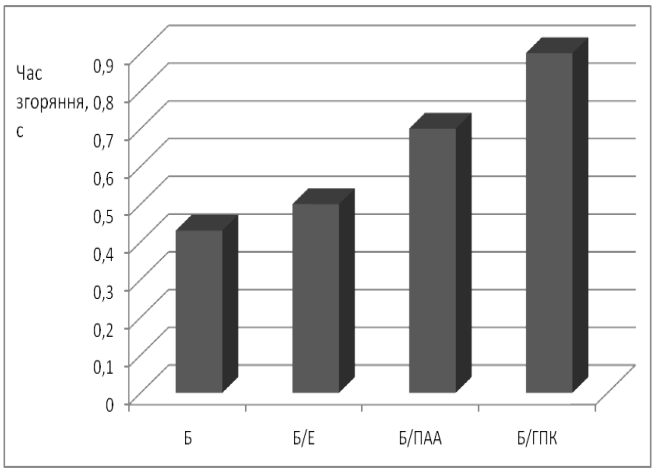

Рис. 8. Тривалість згорання бензину: Б – бензин марки А-92; Б/Е – бензин з етанолом; Б/ПАА – бензин з параацетальдегідом; Б/ГПК – бензин з гідроперооксидом кумолу

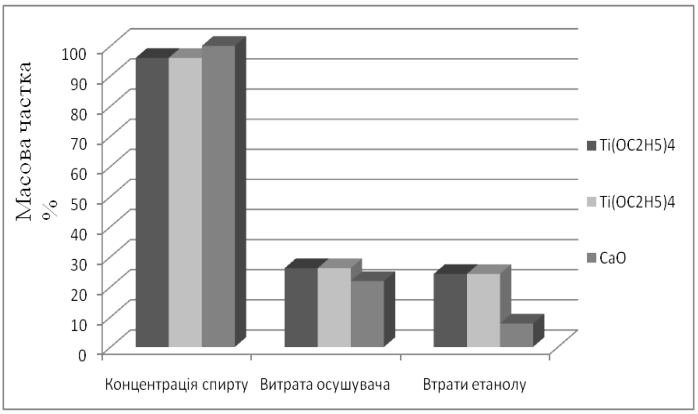

Рис. 9. Вплив природи осушувача на процес абсолютизації етилового спирту

Абсолютизацію здійснювали різними видами осушувачів. Для вивчення якості абсолютизованого етилового спирту виконано хроматографічний аналіз, ІЧ спектроскопію та мас спектрометрія вихідного етилового спирту (95 % об.), етанолу абсолютизованого промисловим способом і CaO.

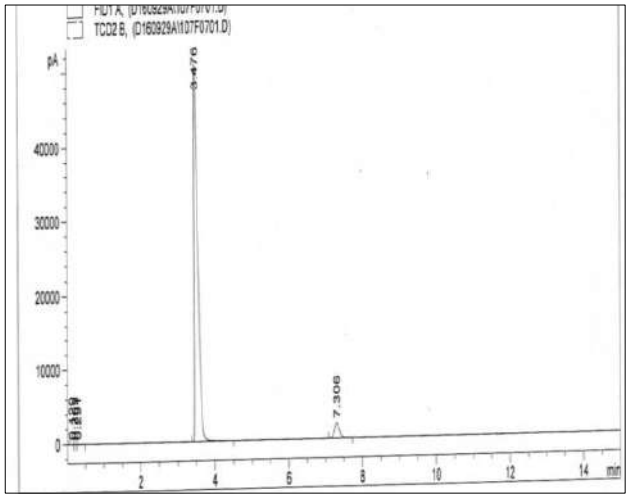

Рис. 10. Хроматограма вихідного етилового спирту (95,0 % об.)

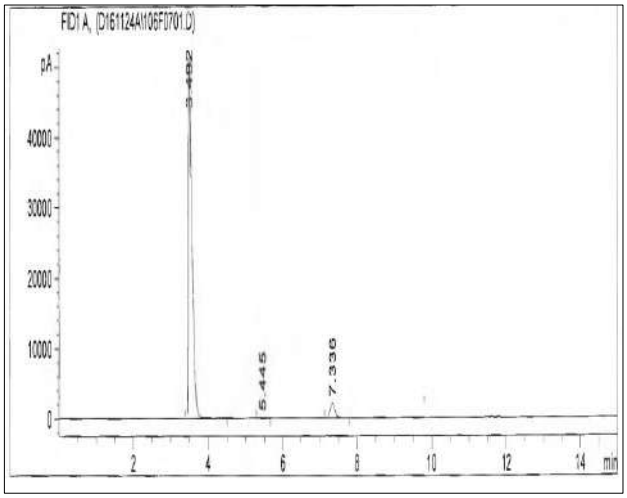

Рис. 11. Хроматограма етанолу абсолютизованого промисловим способом

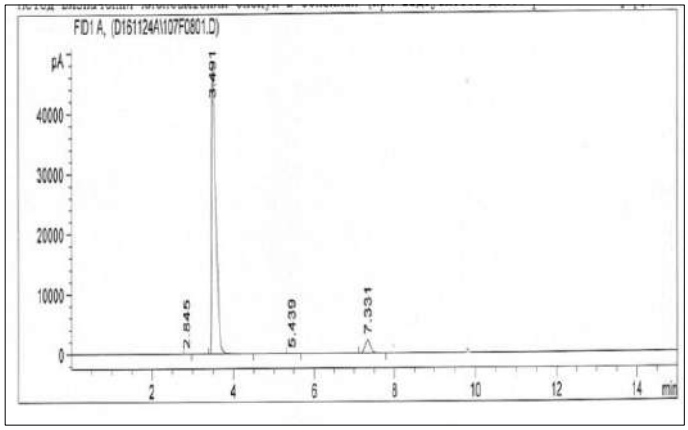

Рис. 12. Етанол, абсолютизований оксидом кальцію

На хроматограмі етанолу, абсолютизованого оксидом кальцію (рис. 12) видно пік, що відповідає часу утримання 2,845 хв. Такий час може відповідати домішці з низькою температурою кипіння. Вміст цієї домішки в етанолі, абсолютизованому оксидом кальцію 2,3432% мас.

В області поглинання 1052 см$^{-1}$ (рис. 13), що відповідає коливанням зв'язків С-О-С, спостерігається різниця за інтенсивністю поглинання. Найбільша інтенсивність коливання спостерігається в абсолютизованого оксидом кальцію етанолу, що може свідчити про наявність діетилового етеру.

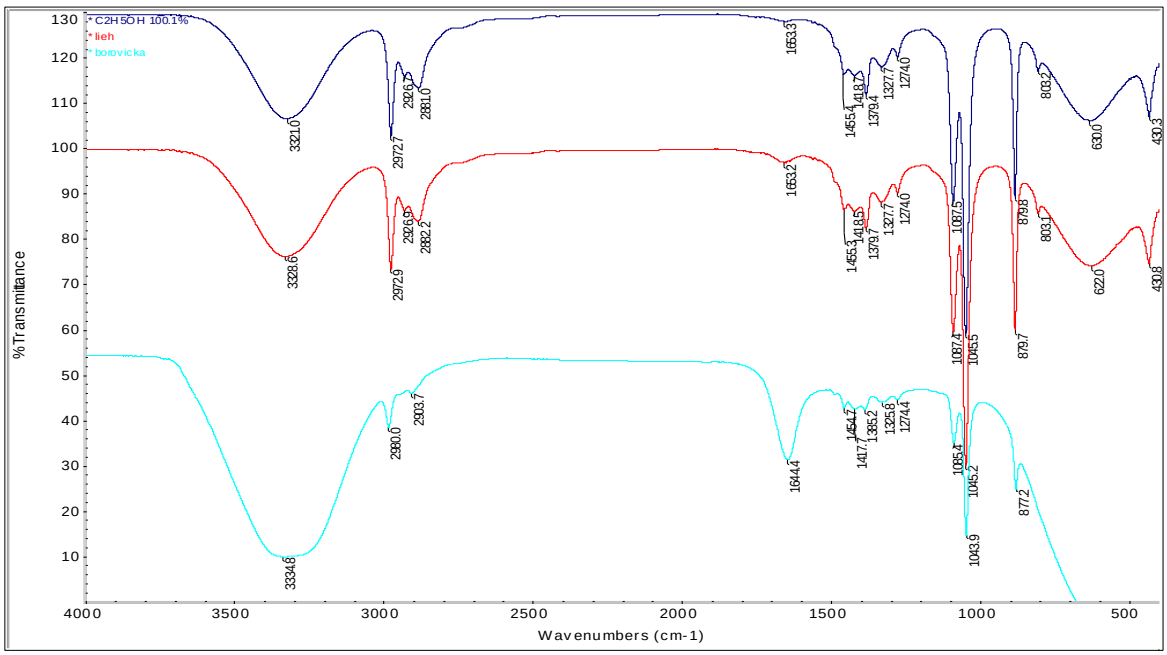

Рис. 13. ІЧ спектри етилових спиртів:
1 – вихідний 95 %; *2* – етанол, абсолютизований оксидом кальцію;
3 – абсолютизований промисловим способом

Додатково були виконані мас-спектрометричні дослідження вихідного та абсолютизованого оксидом кальцію етанолу. Для абсолютизованого оксидом кальцію етанолу (рис. 14, 2) у складі радикалів домішок у ньому, за молекулярною масою можуть знаходитися тільки два типи вільних радикалів: з молекулярними масами 45.15 м.о.-$C_2H_5O^{\bullet}$ (44 м.о.) і 73,16 м.о.-$(C_2H_5)_2O^{\bullet}$ (74 м.о.). Ці радикали можуть утворюватися при дії електронів мас-спектрометра на етиловий спирт і діетиловий етер-$(C_2H_5)_2O$, що був ідентифікований на хроматограмі абсолютизованого оксидом кальцію етанолу як невідома домішка.

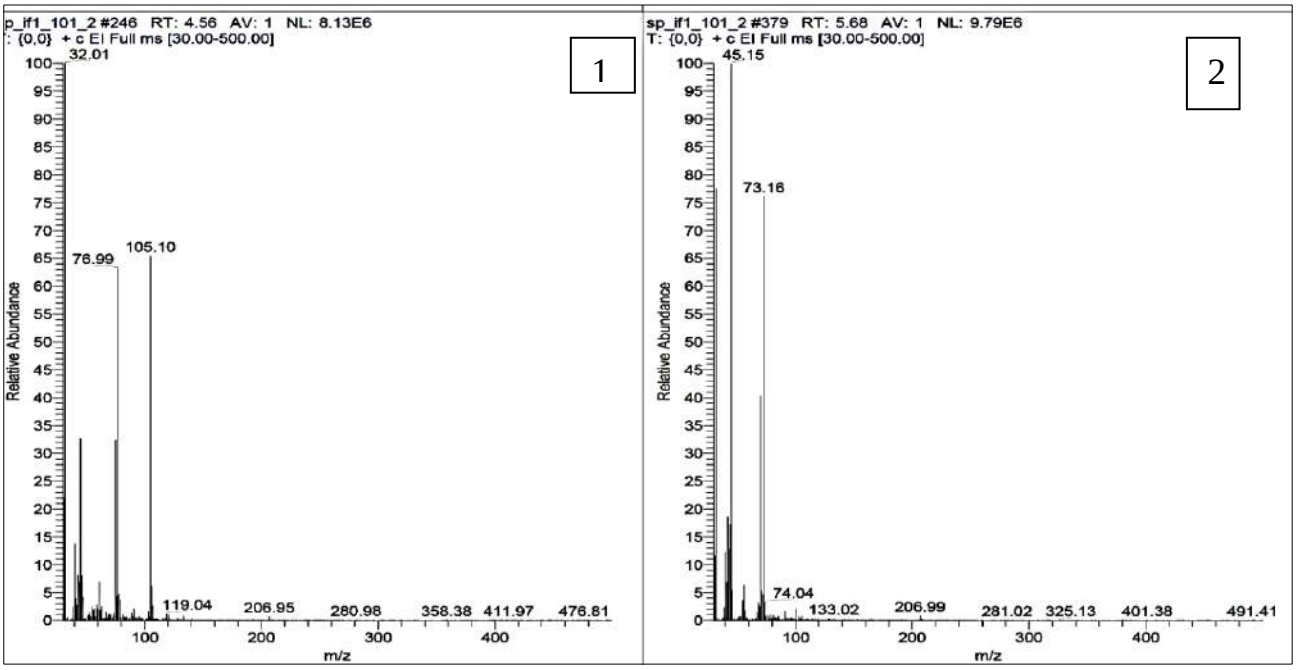

Рис. 14. Мас-спектри:
1 – вихідного етанолу; *2* – абсолютизованого кальцій оксидом етанолу

Для пітвердження точності ідентифікації діетилового етеру була побудована залежність температур кипіння трьох спиртів та діетилового етеру від часу утримання їх на хроматографі (рис. 15).

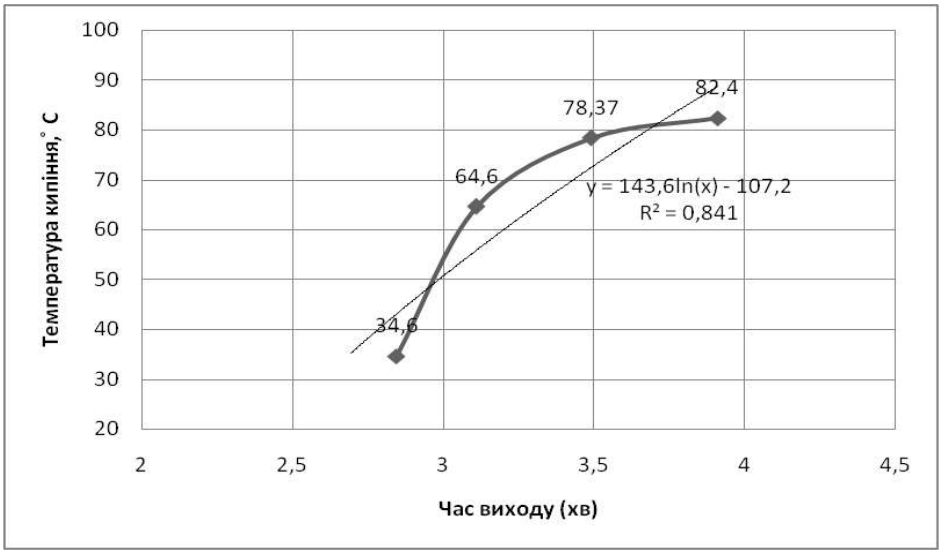

Рис. 15. Залежність температури кипіння ізопропанолу (82,4 ºС), етанолу (78,37 ºС), метанолу (64,6 ºС) та діетилового етеру (34,6 ºС) від часу виходу на хроматограмі

На нашу думку, утворення діетилового етеру відбувається за механізмом міжмолекулярної дегідратації, оскільки прожарений оксид кальцію має підвищену реакційну здатність і може дегідратувати молекули етилового спирту за наведеним нижче рівнянням:

$$C_2H_5O\text{-}H + Ca{=}O + H\text{-}O\text{-}C_2H_5 \rightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + Ca(OH)_2 \qquad (1)$$

Для вивчення властивостей бензиново-етанольних сумішей було проаналізовано їх фізико-хімічні властивості. Зразки були приготовлені зі спиртом різної концентрації (100 % абсолютизований оксидом кальцію етанол, 96 % та 90 % етанол) у різному співвідношенні з бензином (рис. 16–19).

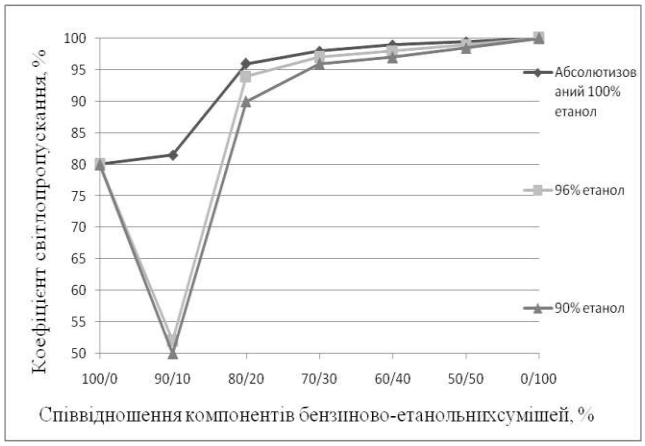

Рис. 16. Залежність світлопропускання бензиново-етанольних сумішей від ступеня абсолютизації етанолу та його вмісту в суміші

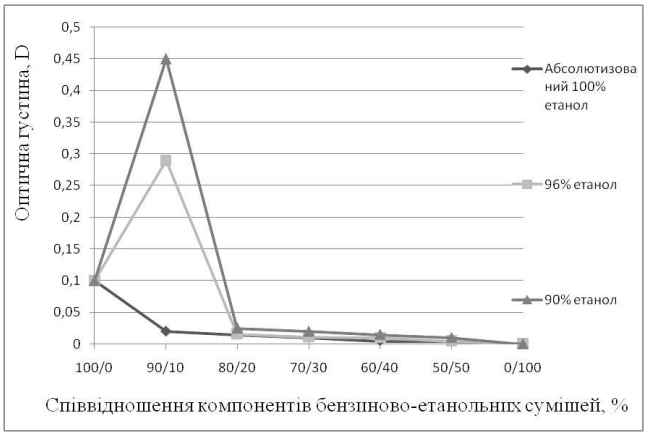

Рис. 17. Залежність оптичної густини бензиново-етанольних сумішей від ступеня абсолютизації етанолу та його вмісту в суміші

Бензин, спирт та вода утворюють емульсію, оскільки у присутності дрібнодисперсних крапель води порушується стабільність бензиново-етанольних сумішей. Молекули спирту володіють спорідненістю до бензину через алкільний радикал та до води через наявність полярних -ОН груп і можуть слугувати стабілізаторами. Але, якщо концентрація етанольних молекул низька, то вони не можуть забезпечити емульгування. Наявність відхилення від прямолінійної залежності оптичної густини та коефіцієнта світло пропускання від вмісту неабсолютизованого етанолу в бензиново-етанольних сумішах за концентрації етанолу 10 % об. (рис. 16, рис. 17) свідчить про нездатність малих кількостей етилового спирту емульгувати водно-бензинову систему. З цією метою було додатково вивчено показник заломлення сумішей бензину зі спиртами різних концентрацій та з їх різним вмістом (рис. 18, 19).

Для розрахунку ОЧ бензинів з додатками етервмісного етанолу за експериментальними даними була розроблена математична модель наведена нижче:

$$ОЧ_{БЕ} = \left(26.44 - 0.29 \cdot \left(ОЧ_0 - \left(4.6 \cdot \sqrt[4]{C_{ДЕЕ}}\right)\right)\right) \cdot \ln\left(C_E\right) + \left(1.32 \cdot \left(ОЧ_0\right) - 29.49\right) \quad (2)$$

Було доведено, що етиловий спирт, що містить у своєму складі діетиловий етер, може більш інтенсивно підвищувати ОЧ бензину, що додатково підтверджено отриманою математичною інтерпретацією (рис. 20, 21). Абсолютизований етанол позитивно впливає на час згорання бензиново-етанольних сумішей, що зростає прямопропорційно збільшенню частки абсолютизованого спирту в суміші (рис. 22) і регулює ефективність згорання бензину та його антидетонаційні характеристики.

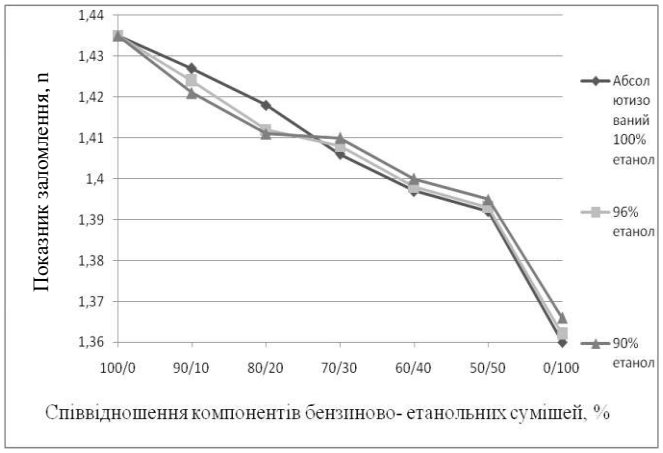

Рис. 18. Залежність показника заломлення бензиново-етанольних сумішей від ступеня абсолютизації етанолу та його вмісту в суміші

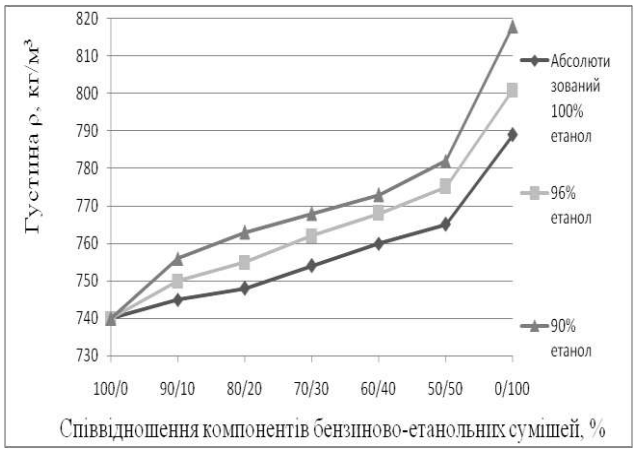

Рис. 19. Залежність густини етанольних сумішей від ступеня абсолютизації етанолу та його вмісту в суміші

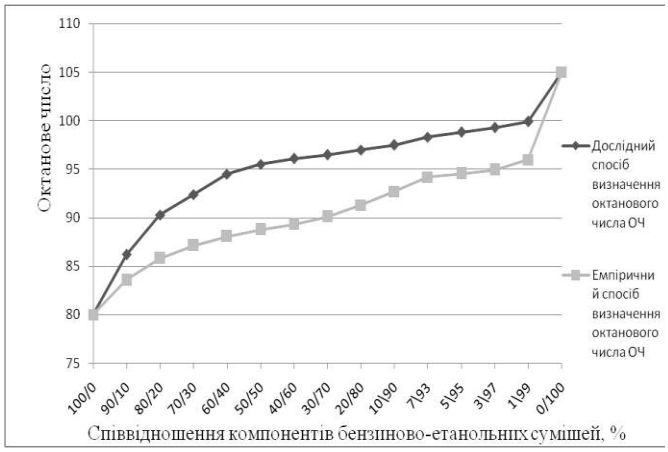

Рис. 20. Залежність ОЧ бензину А-80, від кількості доданого абсолютизованого етанолу з домішкою діетилового етеру

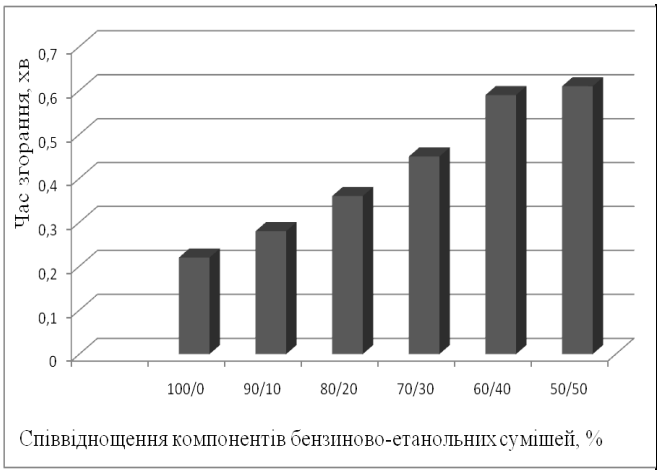

Рис. 22. Тривалість згорання бензиново-етанольних сумішей від частки абсолютизованого етанолу

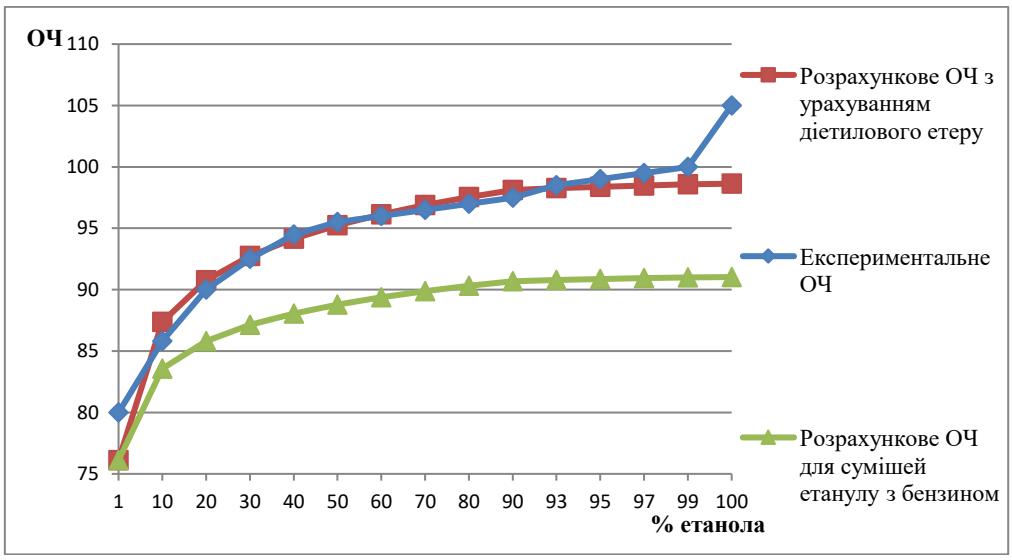

Рис. 21. Порівняння ОЧ сумішей, визначених експериментальним і розрахунковим методом

У четвертому розділі було вивчено властивості етерів та естерів як оксигенвмісних додатків, а також властивості композиційних моторних палив на їх основі.

Природними та доступними естерами є рослинні олії. Було досліджено властивості дизельного палива з додатками рослинних олій, зокрема соняшникової, лляної, ріпакової, рицинової, соєвої, пальмової, гарбузової, конопляної, кунжутної, обліпихової, розторопшевої, гірчичної, оливкової, шипшинової та кукурудзяної олій. З наведеної на рис. 23 гістограми видно, що до складу дизельного палива можна ввести не більше 6 % олій без суттєвої зміни в'язкості сумішей. Температура замерзання практично не змінюється при додаванні до суміші таких типів олій, як лляна, ріпакова, кунжутна, гірчична та кавунова, тому їх можна використовувати як для літнього, так і для зимового дизельного палива. Однак, при додаванні усіх інших видів рослинних олій можна побачити значне підвищення температури замерзання до мінус 5–мінус 10 ° С. Це означає, що ці типи олій можуть бути додані лише до літнього дизельного палива.

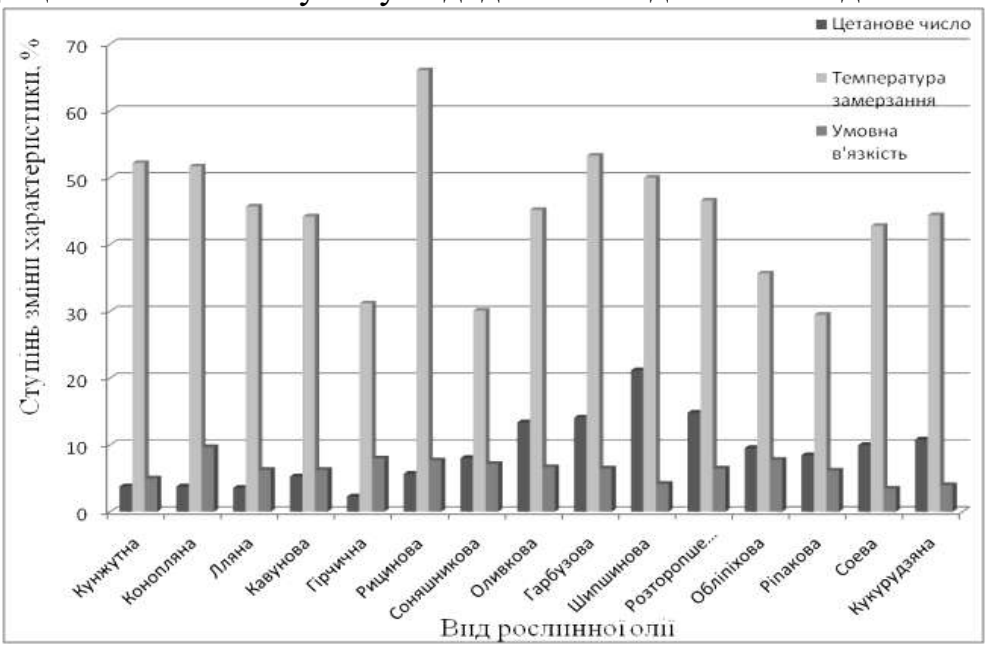

Рис. 23. Порівняльна гістограми впливу природи рослинної олії (вміст олії в суміші 4 %) на ступінь (%) зміни основних фізико-хімічних параметрів дизельного палива

Основним критерієм вибору олії для подальшої модифікації була зміна температури замерзання, оскільки саме цей показник дизельного палива зазнає найбільшого впливу при додаванні рослинних олій. Враховуючи жирнокислотний склад, дійшли висновку, що завдяки оптимальній ненасиченості та невисокому вмісту довгих карбонових ланцюгів ріпакова олія та її естери проявлятимуть найкращі фізико-хімічні та експлуатаційні властивості. Тому для подальшого вивчення була обрана ріпакова олія, крім того, сировина для її виробництва в Україні вирощується в промислових масштабах.

Наступним етапом роботи було проведення переестерифікації ріпакової олії для синтезу біодизелю. Переестерефікація виконувалася за допомогою абсолютизованого етилового спирту, що запобігає присутності додаткової води в реакційній системі. Для досягнення високого ступеня змішування ріпакової олії з

етиловим спиртом та іншими компонентами реакційної суміші використано емульгатор нейоногенного типу. Визначені ЦЧ та фізико-хімічні параметри синтезованого біодизельного палива наведені у табл. 1. Додатково було виконано фракціонування біодизельного палива (рис. 24) та визначено густину, оптичну густину та світлопропускання біодизелю та його фракцій. Як видно з рис. 24, біодизель, на відміну від дизельного палива, складається з двох фракцій, причому фракція, що википає у межах температур 320–340 ºС, міститься у біодизелі у найбільшій кількоті – 90 % об. У таких же температурних межах википає 90 % дизельного палива. За комплексом експериментальних даних дійшли висновку, що характе-ристики синтезованого біодизелю є досить подібними до характеристик товарного традиційного дизельного палива, що визначає його придатність для використання в дизельних двигунах.

Таблиця 1

Характеристики отриманого біодизельного палива, етилових естерів за EN-142114 та біодизельного палива за ДСТУ 7178:2010

Найменування характеристики	Отримане біодизельне паливо	Етилові естери EN-142114	Біодизельне паливо ДСТУ 7178:2010
Густина, кг/м^3	882	860–900	860–900
В’язкість, мг/с	5,3	3,5–5,0	3,5–5,0
Кислотне число, мг КОН/г	0,48	≤ 0,50	≤ 0,50
Йодне число, гJ_2/100	116	120	120
Температура застигання, ˚С	мінус 9	мінус 10	
Цетанове число	55	≥ 51	≥ 51

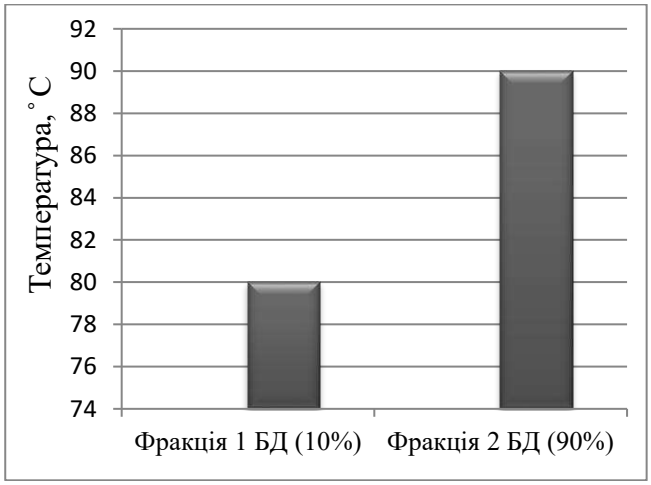

Рис. 24. Фракціонування синтезованого біодизельного палива БД:
фракція 1 БД – 10 % та фракція 2 БД – 99 %

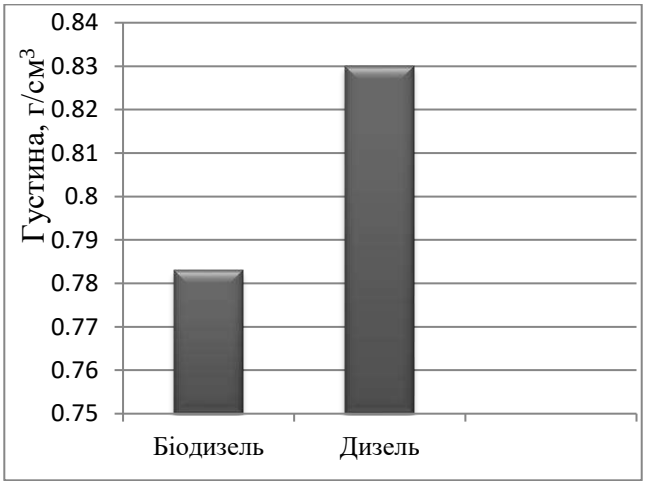

Рис. 25. Порівняння густини традиційного та синтезованого дизельного палива

Для підтвердження наявності етилових етерів гліцеролу було виконано газохроматографічний та мас-спектрометричний аналіз синтезованого біодизелю, ріпакової олії, з якої він був синтезований та товарного нафтового дизельного палив. Встановлено, що очевидна різниця у складі ріпакової олії та отриманого біодизелю спостерігається при переестерифікції етанолом. Вміст естерів етанолу

і олеїнової кислоти в біодизелі на 10,85 % менше, ніж у вихідної ріпакової олії. У той же час, на хроматограмі з'являється пік неідентифікованої речовини (10,7 %, $t_{кип.}$ = 135–158 °С) перед каприновою кислотою (C_{11}, $t_{кип.}$ = 268 °С) (рис. 26), причому ця речовина не зникає навіть після додаткового метоксилювання синтезованого біодизелю метанолом перед аналізом. Тобто, можна стверджувати, що в синтезованому біодизелі можуть міститися прості етери етанолу та гліцеролу (моно-, ди- та триетилати гліцеролу) з температурами кипіння нижче 250 °С.

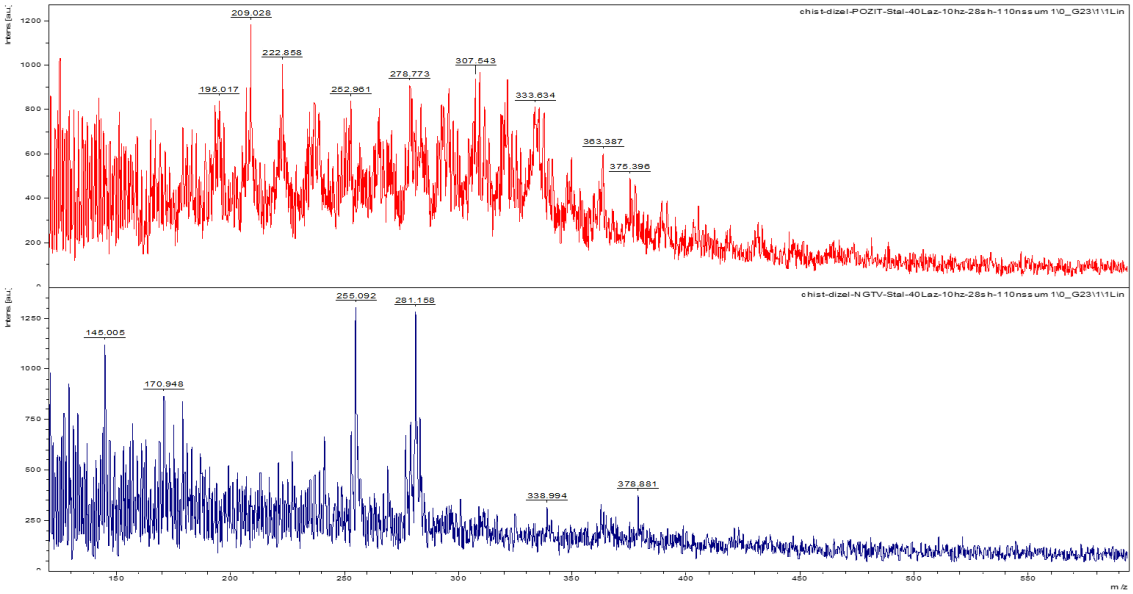

Рис. 26. Мас-спектри нафтового дизельного палива

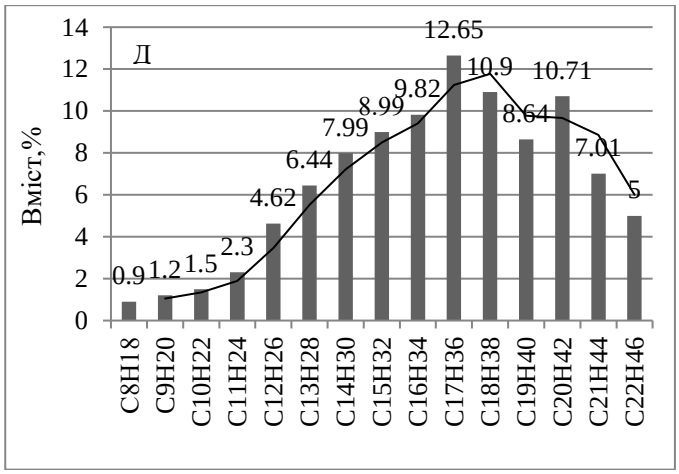

Рис. 27. ММР фракцій дизельного палива

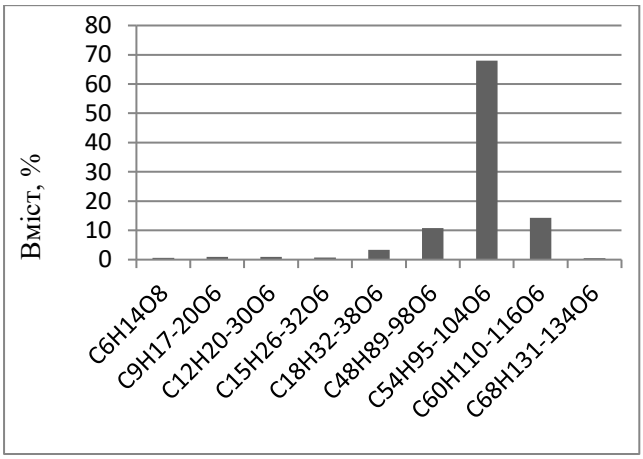

Рис. 28. Молекулярно-масовий розподіл фракцій ріпакової олії

Молекулярно-масовий розподіл ріпакової олії (рис. 27, 28) вказує на наявність в ріпаковій олії трьох фракцій C_{15}–C_{19}, що формують високотемпературні властивості ріпакової олії з температурою википання 320–360 °С. Це підтверджує припущення про те, що синтезований біодизель більш монодисперсний. Вміст фракції C_{17} у складі біодизельного палива (рис. 29) становить 82 %, що в 7 разів більше, ніж вміст цієї ж фракції в дизельному паливі ДП (C_{17} = 12 %).

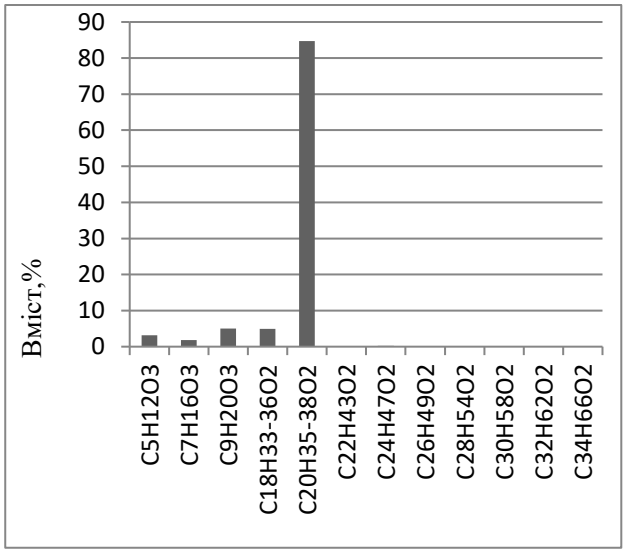

Рис. 29. ММР фракцій біодизельного палива під час фракціонування 5%,50%,90%,96%

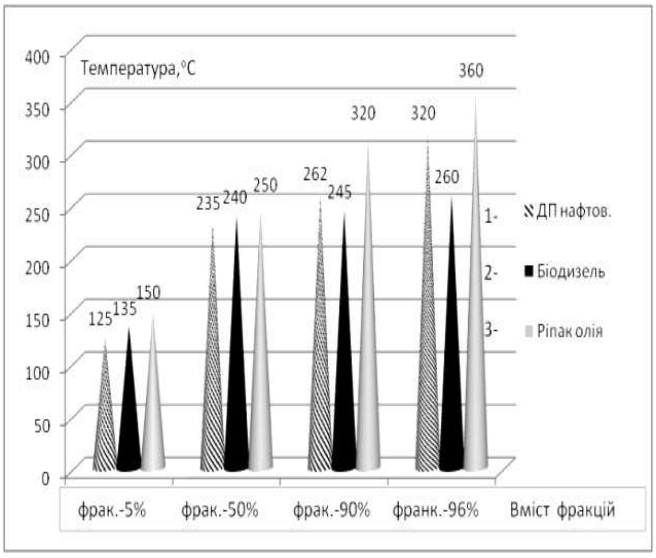

Рис 30. Фракційний склад традиційного, біодизельного палива та ріпакової олії

Як видно з рис. 30, біодизель фактично містить тільки дві фракції: 5 % відганяється за температури 135 °С (що підтверджує наші припущення про можливий вміст етилатів гліцерину з $t_{кип}$ = 135–158 °С); 50 % відганяється за температури 240 °С; 90 % – за температури 245 °С; 96 % – за температури 260 °С, що підтверджує припущення про дві основні фракції біодизеля.

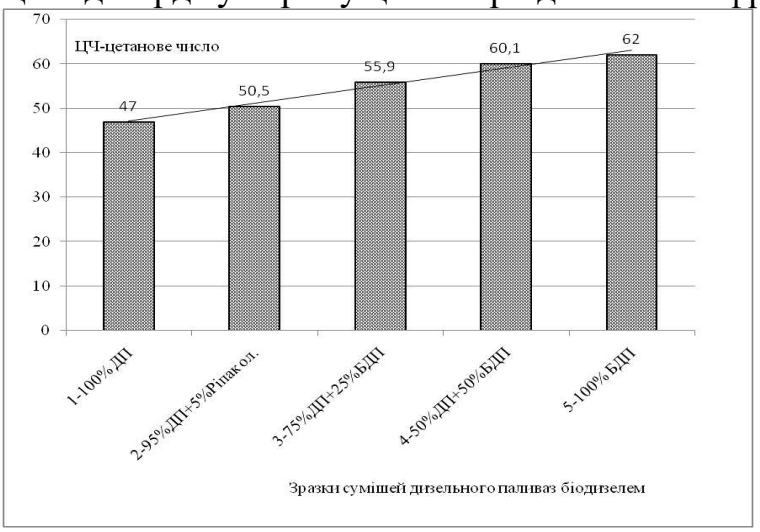

Рис. 31. Порівняння ЦЧ: *1* – ДП – нафтове дизельне паливо; *2* – суміш 95 % ДП та 5 % ріпакової олії; *3* – суміш 75 % ДП та 25 % біодизелю БДП; *4* – суміш 50 % ДП та 50 % БДП; *5* – біодизельне паливо.

Також було проаналізовано суміші біодизелю з нафтовим дизельним паливом та визначено цетанове число біодизелю та цих сумішей. Досліджено чотири зразки: біодизелю, отриманого нашим способом (БД) та його сумішей з нафтовим дизельним пальним (ДП) (25:75 та 50:50), а також суміш ДП з ріпаковою олією (95:5) і здійснено порівняння з цетановим числом нафтового дизельного палива ДП (рис. 31).

З рис. 31 видно, що навіть додавання 5 % ріпакової олії підвищує ЦЧ дизельного палива до 50,5 одиниць. У подальшому додаванням до нафтового дизельного палива (ДП) 25 % біодизельного палива (БД) ЦЧ було збільшене до 55,9 од.. Найбільше значення ЦЧ було досягнуто додаванням до 50 % біодизеля (60,1), оскільки ЦЧ 100 % біодизельного палива становить 62 од..

У п'ятому розділі запропоновано удосконалену технологічну схему безвідходного синтезу біодизельного палива. Крім стадії синтезу, технологічний процес включає такі операції, як вилучення нерозчинного в ріпаковій олії та біодизелі натрій сульфату таі промивання біодизельної фази від непрореагованих етанолу, кислоти та емульгатора. Центрифугування біодизельної фази забезпечує вилучення залишків промивальної води та отримання чистого біодизельного палива. Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання біодизельного палива, що складається з етилових естерів вищих жирних кислот і етилових етерів гліцерину, наведена на рис. 32.

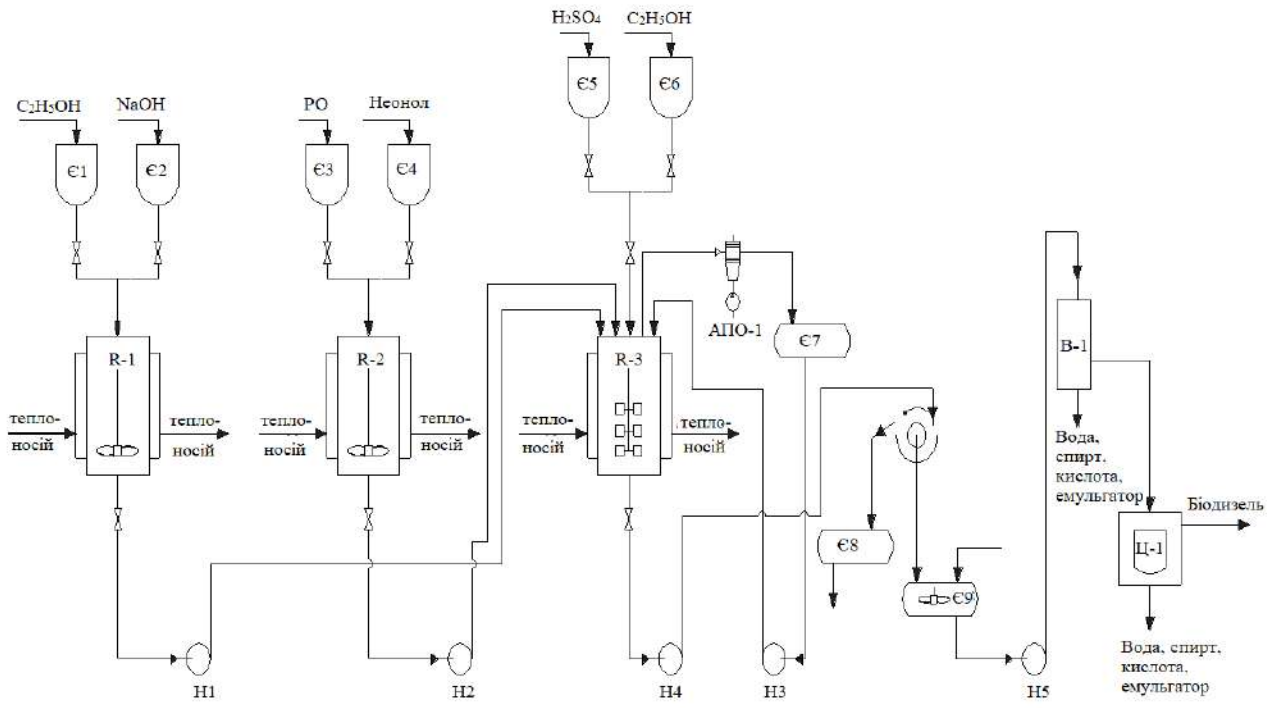

Рис. 32. Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання біодизелю: Є-1 – ємність етанолу, Є-2 – ємність NaOH, Р-1 – реактор приготування спиртового розчину натрій гідроксиду, Є-3 – ємність РО, Є-4 – ємність неонолу, Р-2 – реактор підготовки РО, Р-3 – реактор переестерифікації, Є-5 – ємність H_2SO_4 , АПО-1 – апарат повітряного охолодження, Є-6 –ємність для етанолу, Є-7 – проміжна ємність для етанолу; Є-8 - ємність для Na_2SO_4, Ф-1 – фільтр, Є-9 – промивна ємність, В-1 – відстійник, Ц-1 – центрифуга, Н-1-5 – насос

Матеріальний баланс запропонованої вище технології наведено у табл. 2, а компонентний склад кубового залишку у табл. 3.

Загальна маса біодизельного пального, що можна отримати зі 100 кг ріпакової олії, складає 19,68 + 105,14 = 124,82 кг, де 15,8 % ЕЕГ та 84,2 % ЕЕВЖК.

Під час виконання роботи встановлено, що кількість органічних сполук суттєво впливає на показник ХСК. Результати досліджень очищення стічних вод під впливом електрообробки та відокремлення завислих частинок на похилих пластинках тонкошарового відстійника наведені у табл. 3

Таблиця 2

Матеріальний баланс синтезу біодизельного палива

Прихід			Витрата		
Реагент	*m*, кг	ω, %	Продукт	*m*, кг	ω, %
NaOH	13,42	5,08	ЕЕГ	19,68	7,45
C_2H_5OH	131,16	49,68	ЕЕВЖК	105,14	39,82
РО	100	37,87	Неонол	3	1,14
Неонол	3	1,14	C_2H_5OH	92,01	34,85
H_2SO_4	16,45	6.23	Na_2SO_4	28,82	10,92
			H_2O	12,08	4,57
			Втрати	3,01	1,25
Усього	264,03	100	Усього	264,03	100

Таблиця 3

Результати очищення промивальних вод за електрохімічною технологією

№ з/п	До очищення		Параметри		Після очищення		Ступінь очищення α, %
	Завислі частинки, мг/дм^3	ХСК$_1$, мгО$_2$/дм^3	Напруга в електро-пристрої, В	Витрата, дм^3/год	Завислі частинки, мг/дм^3	ХСК$_2$, мгО$_2$/дм^3	
1	10,4	172, 6	10	8	3,1	22,8	86,8
2	15,5	255,5	12	8	3,2	28, 4	88,9
3	19,8	381,4	12	10	2,3	30,1	92,1
4	15,4	317,8	14	10	3,2	27,5	91,3
5	12,6	285,1	12	8	3,3	21,3	92,5

Під час виконання досліджень у межах цього розділу дійшли висновку, що збільшення часу обробки в електропристрої до п’яти хв через зміни витрати стічної води через нього, підвищує ступінь очищення максимально, а в результаті експериментальних досліджень встановлено, що при очищенні стічних вод за новою технологією ХСК знижується на 86,8–92,5 %.

Вплив компонентного складу одержаного біодизельного палива та бензину на вміст і склад продуктів їх згорання досліджували в лабораторних умовах та встановили, що склад забруднюючих компонентів, таких як CO_2 та SO_2 зменшується в порівнянні з традиційними паливами, що вказує на можливість зменшення негативного впливу на якість атмосферного повітря.

Для перероблення утвореного натрій сульфату під час виконання досліджень нами було запропоновано новий пристрій з утилізації шламу у гранульований матеріал застосований у будівництві та нафтодобувній галузі.

Отже, у дисертаційній роботі показано, що удосконалена технологія є ефективною, оскільки дозволяє збільшити вихід біодизеля на 10–15 %, зменшити кількість побічних продуктів та відходів, що утилізуються, а також, зменшити кількість шкідливих викидів в атмосферу на 10–15 %.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливе науково-прикладне завдання, що характеризуються новизною та має практичне значення та полягає у розробленні технології отримання оксигенвмісних додатків з вітчизняної сировини та нових композицій моторних палив з поліпшеними експлуатаційними та екологічними властивостями.

1. Виконано аналіз сучасних тенденцій розвитку ринку моторних палив, зокрема, щодо технологій підвищення ОЧ бензинів і ЦЧ дизельних палив. Встановлено, що значним фактором зменшення імпортозалежності моторних палив є дослідження альтернативних палив, виконання наукових досліджень щодо удосконалення складу композиційних палив з використанням біокомпонентів. Встановлено, що неодмінним елементом удосконалення технологій отримання моторних палив додавання різних функціональних присадок і додатків, без яких виробництво якісних продуктів на сьогодні виявляється неможливим або занадто дорогим.

2. Удосконалено технологію абсолютизації етилового спирту, що може підвищувати ОЧ бензину ефективніше (на 5–8 од.), аніж промислові зразки абсолютного етанолу, оскільки новий абсолютизований спирт, у своєму складі містить діетиловий етер (на 2–5 од.).

3. Розроблено принципову технологічну схему отримання бензиново-етанольних сумішей із використанням абсолютизованого етанолу на основі хімічних водовіднімаючих реагентів та отримано композиції високооктанового бензину та дизельного палива із використанням біокомпонентів (оксигенатів) –10–50 %, що дозволило поліпшити їх експлуатаційні та екологічні властивості. Це дозволило підвищити ОЧ бензину на 5 од. та ЦЧ дизельного палива на 6 од. Обгрунтовано оптимальний вміст біокомпоненту 10 % із врахуванням вимог національних стандіртів і результатів експериментальних даних. Встановлено, що, завдяки спорідненості молекул етеру до етанолу та до вуглеводнів бензину, вони проявляють стабілізуючий та гомогенізуючий ефект на емульсію бензину та етилового спирту, що, в свою чергу, запобігає розшаруванню композиційних етанольних моторних палив;

4. Удосконалено технологічну схему переестерифікації ріпакової олії зі збільшенням виходу біодизельного палива на 10–15 % та зменшеням кількості побічних продуктів і відходів та зростанням ЦЧ біодизельного палива на 8–10 од.

5. Встановлено, що склад таких шкідливих компонентів як CO_2 та SO_2 зменшується на 10–15 % у порівнянні з традиційними паливами, що вказує на значне поліпшенння екологічних властивостей.

6. Розроблено спосіб збирання та перероблення шламових відходів, що створює умови для перероблення кубового залишку у гранульований матеріал, що може бути використаний як технологічна добавка у будівельній та нафтовидобувній галузі.

7. Встановлено, що реалізація технології синтезу біодизельного палива дозволяє знизити ХСК на 86,8–92,5 %, що вказує на можливість значного зменшення забруднень під час очищення промивальних вод.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Праці, опубліковані у фахових виданнях, що входять до наукометричних баз SCOPUS та WEB OF SCIENCE:

1.Starchevskyy V., Ribun V., Kurta S., Khatsevich O. Properties and Composition of Absolutized Ethanol and its Effect on the Gasoline Octane Number. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. № 12/3. P. 346–354 (Scopus).

Здобувачем виконані дослідження та встановлено вплив абсолютизованого етанолу на антидетонаційні характеристики етанолу з домішками діетилового етеру.

2. Ribun V., Kurta S., Hromovy T., Khatsevich O. Improving the Thechnology of Synthesis and Properties of Biodiesel. *Physics and chemistry of solid state*. 2018. № 19/3. P. 258–269 (Web of Science).

Здобувачем виконано основний об'єм досліджень та встановлено вплив синтезованого біодизелю на антидетонаційні характеристики композиційних палив.

Праці, опубліковані у закордонних виданнях

3. Kurta S.A., Ribun V.S., Fedorchenko S.V. Dewaxing of Motor Fuels is the Complex Method of Increasing the Octane and Cetane Numbers of Gasoline and Diesel. *Deutscher Wissenschaftsherold German Science Herald*. 2017. № 3. P. 76–92.

Здобувачем виконано дослідження, розрахунки та узагальнено отримані результати.

4. Kurta S., Ribun V. The Properties of Diesel Fuel with Additives Based on Vegetable Oils. *Open Access Peer Journal Science Review*. 2017. № 7. P. 4–8.

Здобувачем виконані дослідження та встановлено вплив 15 видів рослинних олій на експлуатаційні та фізико-хімічні характеристики композиційних дизельних палив.

5. Kurta S., Mykytyn I., Voronych A., Ribun V. Monitoring Ambient Air Quality in the Carpathian Region of Ukraine. *Chemistry and Chemical Engineering*. 2018. № 12. P. 31–37.

Здобувачем виконано основний об'єм досліджень та встановлено вміст у повітрі оксидів, що є компонентами вихлопних газів після згорання традиційних палив.

6. Kurta S., Ribun V., Khatsevich O. Current State of Syntesis and Use of Oxigen Generating Additives. *Evolution in Polymer Technology Journal*. 2019. №2/4. P. 1–7.

Здобувачем виконано аналітичний огляд вітчизняної та зарубіжної патентної бази та узагальнено матеріали.

7. Cheladyn L., Ribun V., Tarasiuk I. The impact of biofuels on amount of concumed air and CO_2, SO_2 emissions during the combustion of composite fuels. *Slovak international scientific journal*. 2020. № 48. P. 3–6.

Здобувачем виконано дослідження, розрахунки та узагальнено отримані результати.

Праці, опубліковані у вітчизняних фахових виданнях

8. Рібун В. С, Федорченко С. В., Курта С. А. Властивості моторного палива з активаторами згорання. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія*. 2015. №19. С. 93–99.

Здобувачем виконані дослідження та встановлено вплив ступеню абсолютизації етилового спирту на фізико – хімічні властивості етанольних бензинів.

9. Курта С. А., Рібун В. С. Сучасний стан використання оксигенвмісних добавок до палив (огляд). *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника*. 2019. №23. С.122–129.

Здобувачем виконано аналітичний огляд сучасної періодичної літератури та узагальнено матеріали.

10. Челядин Л. І, Рібун В.С, Челядин В. Л. Технологічні та екологічні аспекти удосконалення способу отримання біопалив з рослинних олій. *Екологічна безпека та ресурсокористування*. 2020. № 2/22. С. 57–64.

Здобувачем виконано дослідження, розрахунки та узагальнено отримані результати.

11. Chelyadyn V., Mandryk O., Chelyadyn L., Ostafiychuk B., Shostakivski I., Hrytsuliak H., Moklyak V., Ribun V. Physico-Electrochemical Purification of Sewage from Petrochemical and Munitipal Objects. *Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*: розділ колективної монографії. Львів, 2020. С. 484–506.

Здобувачем виконано основний об'єм досліджень та узагальненно результати.

12. Челядин Л. І., Рібун В. С., Візінович В. В., Тарасюк І. В. Технологія перетворення матеріалів енергетичних і нафтопереробних об'єктів. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2020. № 4/77. 2020. С. 7–15.

Здобувачем виконані дослідження, розрахунки та узагальнено отримані результати.

Наукові праці, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

13. Рібун В.С. Властивості бензину з добавками оксигенгенеруючих активаторів згорання. *Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку*: матеріали XIX всеукр. інтернет-конф., м. Переяслав Хмельницький, 24–25 груд. 2015 р. Переяслав Хмельницький, 2015. С. 211–217.

Здобувачем виконано дослідження та підготовлено доповідь.

14. Рібун В.С., Курта С.А., Федорченко С.В. Депарафінізація моторних палив, як один із способів підвищення октанового числа бензину та цетанового числа дизелю. *Природничі читання*: матеріали міжнар. IV наук.-практ. конф., м. Чернівці, 18–21 трав. 2017 р. Чернівці, 2017. С. 142.

Здобувачем виконані дослідження та узагальнено результати.

15. Ribun V., Kurta S. Synthesis and properties of the motor fuel combustion activators. *Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-11)*: XI International Conference, Ivano-Frankivsk, May 21–25 2018 Ivano-Frankivsk, 2018. P. 321–322.

Здобувачем виконано дослідження, підготовлена доповідь та проведена апробація роботи.

16. Рібун В. С., Курта С. А. Властивості та склад абсолютизованого етанолу після дегідратуючих компонентів. *Інноваційні тенденції сьогодення в сфері природничих, гуманітарних та точних наук*: матеріали міжнар. наук.-практ. конф., м. Івано-Франківськ, 17 жовт. 2017 р. Івано-Франківськ, 2017. С. 7–9.

Здобувачем виконано дослідження та підготовлено доповідь.

17. Рібун В. С., Курта С. А. Переестерифікація ріпакової олії абсолютним етанолом з використанням в якості каталізатора етаноляту натрію. *International Trends in Science and Technology*: IV International Scientific and Practical Conference, Warsaw, July 31 2018 Warsaw, 2018. P. 58–63.

Здобувачем виконані дослідження, узагальнено результати та підготовлена доповідь.

18. Ribun V., Kurta S., Hromovy T. The improvement of synthesis technology of oxygen-generating additives to diesel fuel. *Energy and fuel*: International Scientific and Practical Conference, Krakow, September 19–21 2018 Krakow, 2018. P.103.

Здобувачем виконані дослідження, підготовлено доповідь та здійснено апробацію роботи.

19. Рібун В.С., Курта С.А., Пенгрин М.М. Удосконалення технології переробки відпрацьованих природних олив в біодизель. *Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології*: тези доп. нац. форуму (м. Київ, 22–23 листопада 2018 р.). Київ, 2018. С. 130–131.

Здобувачем виконані дослідження, підготовлено доповідь та здійснено апробацію роботи.

20. Рібун В.С., Пенгрин М.М., Курта С.А. Особливості синтезу та властивості оксигенвмісних присадок згоряння моторних палив. *Конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії*: матеріали XVII всеукр. конф., м. Дніпро, 20–23 трав. 2019 р. Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, 2019. С. 121–124.

Здобувачем виконано дослідження та підготовлено доповідь.

21. Kurta S. A., Ribun V. S., Penhryn M. M. Properties of Gasoline with Additives of Combustion Activators. *Chemical Technology and Engeneering*: 2nd International Scientific Conference, Lviv, June 24–28 2019 Lviv Politechnic National University, 2019. P. 29–33.

Здобувачем виконано дослідження та підготовлено доповідь.

АНОТАЦІЯ

Рібун В. С. Розроблення технологічних процесів отримання оксигенвмісних додатків до складу моторних палив. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів», Національний авіаційний університет, м. Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробленню технології оксигенвмісних додатків до бензинів і дизельного палива, що дозволяють покращити експлуатаційні та екологічні характеристики композиційних палив.

У дисертаційній роботі досліджували етиловий спирт, природні тригліцериди та їх переестерифіковані форми. На першому етапі за допомогою карбаміду та тіокарбаміду був доочищений бензин і дизельне паливо відповідно, а також було проведене збагачення бензину вилученими з дизпалива ізопарафінами та дизельного палива – парафінами, вилученими з бензину. Це дало змогу підвищити октанове й цетанове число бензину та дизелю.

Як ефірні оксигенвмісні додатки до дизельного палива в роботі досліджували природні тригліцериди рослинних олій та їх переестерифіковані форми. Для оптимізації фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей палив природні тригліцериди рослинних олій (зокрема ріпакової), були модифіковані способом переестерифікації абсолютизованим етиловим спиртом з використаням нейоногенного емульгатора неонол-9. Досліджено композиційні палива на основі нафтового дизельного палива та синтезованого біодизелю. Встановлено, що синтезовані продукти за всіма параметрами відповідають ДСТУ 7178:2010, ДСТУ 7687:2015. Запропоновано удосконалену технологічну схему переесетерифікації ріпакової олії, очищення стічних вод, що утворюються при промиванні біодизелю, та пристрій переробки шламових відходів у гранульований продукт, що може застосовуватись як технологічна добавка у будівельній та нафтовидобувній галузі.

Ключові слова: абсолютизований етанол, діетиловий етер, рослинні олії, переестерифікація, біодизель, композиційне паливо, октанове число, цетанове число.

ABSTRACT

Ribun V. S. Development of technological processes for obtaining oxygen-containing additives to the motor fuel compositions. – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Technical Sciences in the speciality 05.17.07 – «Chemical technology of fuels and lubricants». National Aviation University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the improvement of the technology of oxygen-containing additives to gasoline and diesel fuel, which allow to improve the operational and ecological characteristics of blended fuels.

It has been investigated ethyl alcohol absolutization, natural triglycerides and their transesterified forms. In the first stage, urea and thiourea were used to refine gasoline and diesel fuel, respectively, and to enrich gasoline with isoparaffins extracted from diesel fuel and diesel fuel with paraffins extracted from gasoline. This made it possible to increase the octane and cetane numbers of gasoline and diesel.

Absolute ethyl alcohol should be added to prevent stratification of motor fuels. Using mass spectrometric studies, IR spectral and chromatographic analysis, it was shown that the absolutization of ethyl alcohol with calcined calcium oxide and additional dehumidifier filled with calcium chloride promotes the formation of impurities of diethyl ether. Studing composite fuels based on absolute ethyl alcohol, which contains an diethyl ether, it was found that it improves both physicochemical properties, in particular the stability of gasoline-ethanol fuels, and the performance properties of such fuels.

Natural triglycerides of vegetable oils and their transesterified forms were investigated as essential oxygen-containing additives to diesel fuel. Using express analyzers the cetane number and freezing point of composite fuels based on diesel and 15 types of vegetable oils were investigated. It was found that the addition of even small amounts of vegetable oils t increases he cetane number of diesel fuel from 47 to 55–60 units. However, vegetable oils also increase the freezing point of diesel, so it is recommended to use them for summer fuels.

The physicochemical and operational properties of natural triglycerides of vegetable oils, in particular rapeseed oil, were modified by transesterification with absolute ethyl alcohol using a nonionic emulsifier neonol-9. Using mass spectrometric and gas chromatographic analysis found that synthesized biodiesel consist of fatty acids ethyl esther and ethyl ethers of glycerol. Blended fuels based on diesel and synthesized biodiesel have been studied. It is established that the synthesized products meets DSTU 7178:2010, DSTU 7687:2015. It has beem proposed an improved technological scheme of rapeseed oil transesterification, wastewater treatment generated during biodiesel washing and a device for processing sludge waste into a granular product, which can be used as a technological additive in the construction and oil industries.

Key words: absolute ethanol, diethyl ether, vegetable oils, transesterification, biodiesel, composite fuel, octane number, cetane number.