ДВНЗ « Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Міністерство освіти і науки України
Національний авіаційний університет
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Рібун Вікторія Степанівна

УДК 662.758: 665.733.5:665.753.4:665.7.038.3:662.756(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

Розроблення технологічних процесів отримання оксигенвмісних додатків до складу моторних палив

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів
Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В. С. Рібун

(Підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Челядин Любомир Іванович,
доктор технічних наук

Київ – 2021

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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИЕРТАЦІЇ

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 Ehanol and its Effect on the Gasoline Octane Number. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. № 12/3. P. 346–354 (Scopus).

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 листоп. 2018 р.). Київ, 2018. С. 130–131.

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.

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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ……...……. 12
ВСТУП…… 13
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГІЙ МОДИФІКАЦІЇ ПАЛИВ ТА ДОДАТКІВ ДО НИХ 19
1.1. Загальна характеристика моторних палив та процесів їх горіння …... 19
1.1.1. Класифікація та загальні вимоги до палив…… 19
1.1.2. Вплив фізико-хімічних показників на експлуатаційні властивості моторних палив…… 21
1.1.3. Теоретичні основи реакції горіння моторних палив…… 24
1.1.4. Організація процесу горіння палива у двигунах внутрішнього згорання ……... 25
1.2. Використання додатків до моторних палив для покращення їх експлуатаційних характеристик……..…….. 27
1.2.1.Модифікатори горіння палива…….. 27
1.2.2. Оксигенвмісні додатки до моторних палив…… 30
1.3. Загальна характеристика альтернативних видів моторних палив…..… 31
1.4. Технологічні процеси депарафінізації палив карбамідом та тіокарбамідом ……..……...……. 33
1.5. Застосування спиртових додатків для одержання композиційних бензинових палив …… 37
1.5.1. Властивості та характеристики спиртових палив…… 38
1.5.2. Способи абсолютизації етилового спирту як компонента палив…… 41
1.5.3. Технології виробництва спиртових палив…….. 43
1.6. Застосування рослинних олій та продуктів їх переробки для одержання композиційних дизельних палив…… 44
1.6.1. Характеристики та основні аспекти застосування дизельних палив з додаванням рослинних олій…… 46
1.6.2. Технології синтезу біодизельного палива……..... 48

1.6.3. Композційні палива на основі біодизельного палива, їх властивості та характеристики ..……. 50
1.6.4. Шляхи перетворення гліцерину в оксигенвмісні компоненти палив... 58
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ І ГОТОВИХ ПРОДУКТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕНЬ…… 53
2.1. Основні характеристики реагентів…… 53
2.2. Методики проведення експериментальних досліджень …….. 56
2.2.1. Методика абсолютизації спирту…….. 56
2.2.2. Методика комплексної депарафінізації та деізопарафінізації палив… 58
2.2.3. Методика переестерифікації тригліцеридів ріпакової олії…… 60
2.3. Методики аналізу……. 62
2.3.1. Визначення ступеня абсолютизації спирту…… 62
2.3.2. Фотоколориметричний аналіз сировини і продуктів…… 63
2.3.3. Визначення октанового та цетанового чисел палив…….. 64
2.3.4. Хроматографічний аналіз продуктів…… 65
2.3.5. Мас-спектральний метод аналізу…… 65
2.3.6. Інші методи аналізу…….. 66
РОЗДІЛ 3. ПОКРАЩЕННЯ АНТИДЕТАНОЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ ВВЕДЕННЯМ ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК…….. 67
3.1. Депарафінізація дизельного палива тіокарбамідом з виділенням ізопарафінів з дизельного палива……..……..…… 67
3.2. Депарафінізація бензину карбамідом з виділенням н-парафінів з бензину 69
3.3. Дослідження результатів введення н-парафінів із бензину в дизельне паливо та введення ізопарафінів із дизельного палива в бензин…… 71
3.4. Визначення характеристик моторних палив після додавання до них оксигенвмісних додатків…… 78
3.5. Удосконалення методу абсолютизації спирту для подальшого приготування бензиново-етанольних сумішей…… 79
3.5.1. Абсолютизація спирту з тетрабутоксититаном та тетраетоксититаном... 80

3.5.2. Абсолютизація спирту зі спеціально приготованим кальцій оксидом. 81
3.5.3. Характеристики спирту, абсолютизованого кальцій оксидом…….. 82
3.6. Вивчення характеристик та октанового числа бензиново-етанольних сумішей…… 88
3.6.1.Вивчення часу та повноти згоряння бензиново-етанольних сумішей.. 98
РОЗДІЛ 4. ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ ДОДАВАННЯМ ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК.. 99
4.1. Визначення характеристик природних олій рослинного походження як оксигенвмісних додатків для нафтового дизельного палива……. 99
4.2. Удосконалення технології переетерифікації рослинних олій та вивчення властивостей отриманого біодизельного палива…… 107
4.2.1. Визначення складу, молекулярної маси та молекулярно-масового розподілу отриманого біодизелю……... 110
4.2.2. Визначення фракційного складу, цетанового числа біодизелю та його сумішей із нафтовим дизельним паливом…… 121
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ ОКСИГЕНВМІСНИХ ДОДАТКІВ ТА ПАЛИВ НА ЇХ ОСНОВІ…….. 118
5.1 Технологічна схема переестерифікації ріпакової олії в біодизельне паливо……... 118
5.2. Матеріальний баланс процесу…… 121
5.3. Склад відпрацьованих газів, що утворються у результатів спалювання отриманих палив……. 123
5.4. Екологічні технології очищення стічних вод та переробки кубового залишку…… 127
5.4.1. Технологія очищення стічних вод…… 127
5.4.2. Устаткування і технологія переробки шламу-осаду……..…… 130
ВИСНОВКИ……. 132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ…… 134
ДОДАТКИ…… 157

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

БДП – біодизельне паливо

БЕ – бензиново-етанольні суміші

ВЖК – вищі жирні кислоти

ВКД – висококисневі додатки

ДВЗ – двигун внутрішнього згорання

ДП – дизельне паливо

ДЕЕ – діетиловий етер

ЕЕГ – етилові етери гліцеролу

ЕЕЖК – етилові естери жирних кислот

ЕТБЕ – етил-трет-бутиловий етер

ЕС – етиловий спирт

ЖК – жирні кислоти

ІПС – ізопропіловий спирт

ЙЧ – йодне число

ККД – коефіцієнт корисної дії

КЧ – кислотне число

МЕЖК – метилові естери жирних кислот

ММ – молекулярна маса

ММР – молекулярно-масовий розподіл

МТАЕ – метил-трет-аміловий етер

МТБЕ – метил-трет-бутиловий етер

ОЧ – октанове число

РО – ріпакова олія

ЦЧ – цетанове число

ВСТУП

Актуальність теми дисертації. 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 ативізації 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 обгрунтуванні 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 показ-ники 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 повтор-ними 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); Національноому 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 Engeneering (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 160 сторінок і містить 33 таблиці та 54 рисунки.

РОЗДІЛ 1.
АНАЛІЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГІЙ МОДИФІКАЦІЇ ПАЛИВ ТА ДОДАТКІВ

Скорочення світових запасів нафти і продуктів її переробки, а також погіршення екологічної ситуації ставить питання про використання альтернативних видів палива для двигунів внутрішнього згоряння. Одним з напрямів одержання таких видів палива є перероблення відновлюваної біологічної сировини з подальшим виробництвом палив для двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) з примусовим запалюванням та запалюванням від стиснення. Продукти перероблення відновлюваної сировини можуть використовуватися або як повна заміна нафтовим паливам, або як компоненти для модифікування складу традиційних палив нафтового походження. Застосування палив на основі відновлюваної сировини дозволить скоротити споживання нафтового палива і зменшити інтенсивність забруднення навколишнього середовища.

1.1. Загальна характеристика моторних палив та процесів їх горіння

Паливо – це природна або штучно створена органічна речовина, що використовується для отримання енергії у результаті її спалювання [1, 2]. Якщо спалювання відбувається у ДВЗ, то згаданий процес супроводжується виконанням механічної роботи у вигляді руху транспортного засобу.

1.1.1. Класифікація та загальні вимоги до палив

Існує значна кількість підходів до класифікацій палив. Автори [1-4] наводять такі основні класифікаційні ознаки: агрегатний стан (тверді, рідкі, газоподібні); здатність до відновлення (викопні та відновлювальні); походження (нафтові, альтернативні, сумішеві або композиційні); спосіб одержання (природні і штучні); теплотворна здатність (високо-, середньо- та

низькокалорійні). За призначенням палива поділяють на п'ять груп, які наведені у табл. 1.1 [5].

Таблиця 1.1

Класифікація палив за призначенням [5]

№ з/п	Тип палива	Застосування
1	Карбюраторні (для двигунів з примусовим запалюванням повтряно-паливної суміші)	Бензини авіаційні
		Бензини автомобільні
		Зріджені гази
2	Дизельні (для двигунів із запалюванням повтряно-паливної суміші внаслідок стиснення)	Для швидкохідних дизельних двигунів
		Для середньо- і малооборотних дизельних двигунів
3	Реактивні	Для повітряно-реактивних двигунів
		Ракетні палива
4	Газотурбінні	Для газових турбін
5	Пічні та котельні	Для топкових установок

Незалежно від типу паливо має відповідати таким вимогам: повністю згоряти з найбільшим виділенням енергії у вигляді тепла на одиницю маси або об’єму з мінімальним утворенням токсичних і корозійно-агресивних продуктів; забезпечувати своєчасне утворення однорідної палив-повітряно суміші (ППС)і мати оптимальну випаровуваність; безперебійно подаватися системою живлення двигуна у різних кліматичних умовах; не викликати труднощів при транспортуванні та зберіганні; бути хімічно стабільним і не погіршувати свої експлуатаційні властивості з часом; мати задовільні низькотемпературні властивості; не містити корозійно-агресивні сполуки і механічні домішки; бути недорогим, нетоксичним і забезпеченим сировинними ресурсами [6]. Всім цим вимогам тією чи іншою мірою відповідають нафтові палива.

1.1.2. Вплив фізико-хімічних показників на експлуатаційні властивості моторних палив

Якість палив визначається комплексом фізико-хімічних, експлуатаційних та екологічних властивостей. До фізико-хімічних відносяться густина, елементний та фракційний склад, в'язкість, поверхневий натяг, теплоємність, тощо, які дозволяють побічно робити висновки про такі експлуатаційні властивості, як випаровування, горючість, займистість, детонаційна стійкість, прокачуваність та змащувальна здатність палив, від яких залежать надійність, довговічність та економічність роботи ДВЗ, коефіцієнт корисної дії двигуна та галузь їх застосування [7].

Такі експлуатаційні властивості моторних палив, як фізична та хімічна стабільність, токсичність, пожежо- та вибухонебезпечність, корозійна агресивність та інші відіграють важливу роль у процесах їх зберігання, транспортування та експлуатації [8].

Найбільш поширеними видами моторних палив, на сьогоднішній день, є бензин та дизельне паливо (ДП). Бензин складається з вуглеводнів C_5-C_{10}, що належать до різних класів, серед яких переважають нормальні та ізопарафіни, нафтени та ароматичні вуглеводні. Температури википання бензину перебувають у межах 35–205 °С [9]. Сучасні бензини повинні мати високу енергетичну ємність, що характеризується за показником теплоти згоряння, добрі сумішоутворювальні властивості (випаровуваність), мають бути стійкими до детонації, нагароутворення, бути стабільними та корозійно не агресивними, не містити механічних домішок та відповідати екологічним вимогам [10].

Будь-яке паливо згоряє у двигуні у вигляді ППС [239]. Тому, здатність палива добре випаровуватись впливає на його сумішеутворювальні властивості. У свою чергу, процес утворення ППС залежить від таких фізико-хімічних характеристик палива, як фракційний склад, густина, в’язкість, тиск насиченої пари, поверхневий натяг, тощо [11, 12]. Теплота згоряння визначає потужність та економічність роботи двигуна. Вона залежить від вуглеводневого складу бензину та визначається калориметрично [13]. В’язкість бензину впливає на

його здатність випаровуватись, оскільки значення в'язкості зі зниженням температури збільшується, а випаровуваність відповідно зменшується, що створює труднощі під час експлуатації [14].

Від фракційного складу залежать пускові характеристики двигуна, його економічність та екологічність. Фракційний склад характеризується: температурою початку кипіння ($t_{п.кип}$,); температурою перегонки 10 % ($t_{10\%}$), яка характеризує наявність легких пускових фракцій; температурою перегонки 50 % ($t_{50\%}$), яка вказує на кількість середньокиплячих фракцій (100–115 °С), що характеризують здатність двигуна до роботи у режимі холостого ходу; температурою перегонки 90 % ($t_{90\%}$); температурою кінця кипіння $t_{к.кип}$. ці температури характеризують повноту згорання палива, схильність до утворення нагару та відкладень. Якщо інтервал між $t_{90\%}$ і $t_{к.кип}$ невеликий, то якість такого бензину є досить високою [15].

Детонаційна стійкість бензинів характеризує здатність палива протистояти самозайманню під час стиснення у камері згорання. Дана характеристика виражається октановим числом (ОЧ), що чисельно рівне відсотковому вмісту ізооктану в суміші з н-гептаном, яка за детонаційною стійкостю еквівалентна випробуваному бензину. ОЧ ізооктану прийняте рівним 100, а гептану – 0 [16]. Під час транспортування, зберігання та застосування властивості палив можуть змінюватися в результаті фізичних, хімічних чи біологічних процесів. Властивість бензинів зберігати свої властивості називають стабільністю [17].

ДП містить у своєму складі різні класи вуглеводнів складу C_{10}-C_{20}, серед яких переважають вуглеводні з середньою молекулярною масою (ММ) ~200-250. Википає ДП в температурних межах 150–380 °С. Процес згоряння ДП істотно відрізняється від процесу згоряння бензину, оскільки ППС утворюється безпосередньо в камері згоряння, а запалювання ППС відбувається у результаті її стиснення. Тому найважливішими фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками ДП є прокачуваність, випаровуваність, займистість, в'язкість, корозійна активність, низькотемпературні та екологічні властивості [18]. Обсяг

ДП, що подається до камери згорання, залежить від легкості його проходження системою живлення, тобто від прокачуваності. Прокачуваність, в свою чергу, залежить від густини, в'язкості та низькотемпературних властивостей. Висока в’язкість призводить до обмеження фільтрувальної здатності, а низька – до змін у процесі подачі ДП. Низькотемпературні властивості та в’язкість безпосередньо пов’язані та можуть спричиняти негативні зміни під час експлуатації палива за понижених температур. Показниками низькотемпературних властивостей є температура помутніння ($t_{пом}$), температура застигання ($t_{заст}$) – температура, за якої ДП втрачає свою текучість та гранична температура фільтрування ($t_{гр.ф}$), – температура, за якої ДП проходить крізь фільтри паливної системи з відповідною швидкістю. Як правило, зберігається така закономірність у значеннях низькотемпературних властивостей:

$$t_{заст} < t_{гр.ф} < t_{пом} \qquad (1.1)$$

На здатність до сумішоутворення впливають такі фізико-хімічні показники ДП як густина, в’язкість, фракційний склад, поверхневий натяг тощо [19, 20].

Фракційний склад ДП визначається температурою перегонки 50% ($t_{50\%}$) та 96% ($t_{96\%}$). Від $t_{50\%}$ залежать пускові властивості, оскільки вона визначає наявність легких фракцій палива, а $t_{96\%}$ – наявність важких фракцій, які негативно впливають на сумішеутворення та характеризують повноту згорання палива і схильність до нагароутворення [21].

Займистість визначає здатність ДП до самозаймання та характеризується температурою самозаймання, за якої ДП самовільно спалахує. Тампература самозаймання залежить від хімічного та фракційного складу дизельного палива, а також від умов роботи двигуна. Мірою займистості дизельних палив прийнято вважати цетанове число (ЦЧ), яке вказує на відсотковий вміст цетану (100 одиниць) в суміші з α-метилнафталіном (0 одиниць), займистість якої така сама, як у випробовуваному паливі. Значення ЦЧ ДП визначається державними стандартами і повинно знаходитися в межах 40–60 одиниць, оскільки

використання ДП з ЦЧ менше 40 спричиняє жорстку роботу двигуна, а ЦЧ більше 60 одиниць знижує повноту згоряння ДП, підвищуючи його витрату [22].

Сучасні палива є досить стабільними і можуть зберігатися до трьох років. Вони здебільшого складаються з середніх дистилятів нафтових фракцій, які є достатньо фізично стабільними. Хімічна- та термічна стабільність залежать від складу палива. Кількісною мірою схильності до нагароутворення є показник коксування, який відповідно до стандарту не повинен перевищувати 0,05 %. Чим легше паливо за фракцінйим складом, тим меншою є схильність до утворення лакових та нагарлвих відкладень. Йодне число визначає кількість ненасичених сполук, а зольність – мінеральний залишок, який утворюється у результаті спалювання палива (max=0,01–0,02 %) [23].

Корозійні властивості ДП залежать від складу палива. На відміну від бензинів, корозійні властивості ДП залежать лише від вмісту Сульфуру, що міститься у меркаптанах [24]. Вуглеводневим складом палив зумовлена переважна більшість експлуатаційних їх характеристик. При цьому, присутність вуглеводнів одного і того ж класу може покращувати властивості одних палив та погіршувати властивості інших, які залежать не лише від присутності певних класів вуглеводнів, а й від їх будови та кількості [25].

1.1.3. Теоретичні основи реакції горіння палива

Горіння – це хімічний процес окиснення вуглеводнів палива, який супроводжується стрибкоподібним підвищенням температури та великим екзотермічним ефектом [26]. Залежно від агрегатного стану палива та окисника вирізняють гомогенне та гетерогенне горіння. Гомогенне горіння відбувається під час спалювання газоподібного палива, а гетерогенне – рідкого та твердого палива. За швидкістю протікання процес горіння поділяють на повільне та миттєве, яке має вибуховий характер [27]. Швидкість реакції горіння також залежить від співвідношення концентрацій палива та окисника. У випадку порушення цього співвідношення (збагачена або збіднена суміш) реакція

сповільнюється і відповідно зменшується ефективність згораяння палива. За сучасними уявленнями, реакції горіння є ланцюговими, де роль активних центрів відіграють вільні радикали. Механізм горіння вуглеводнів можна представити наступною схемою:

ініціювання: $RH + O – O \rightarrow R\cdot + HOO\cdot$; (1.2)

ріст ланцюга: $R\cdot + O – O \rightarrow ROO\cdot$; (1.3)

$ROO\cdot + R'H \rightarrow ROOH + R'\cdot$; (1.4)

обрив ланцюга: $R\cdot + R'\cdot \rightarrow R - R'$; (1.5)

$R'\cdot + ROO\cdot \rightarrow R'OOR$; (1.6)

$R\cdot + R'OO\cdot \rightarrow R'OOR$. (1.7)

На початкових стадіях за низьких температур ці реакції протікають досить повільно. Хімічна енергія палива та окисника витрачається на накопичення вільних радикалів. У міру накопичення енергії у вигляді тепла процес самовільно пришвидшується, і відбувається ланцюговий вибух. Тому спільною умовою для всіх реакцій горіння палива є нагрівання ППС до температури, не нижчої граничної. Займання палив може бути і примусовим [28].

1.1.4. Організація процесу горіння палива у двигунах внутрішнього згорання

Температура, яка необхідна для займання палива від джерела запалювання, називається температурою займання або самозаймання у випадку згоряння палива без контакту з джерелом запалювання. Розрізняють два типи горіння палива в залежності від способу сумішоутворення: кінетичне та дифузійне. При кінетичному горінні ППС утворюється перед загоранням, а при дифузійному ці процеси протікають одночасно і паралельно. У реальних умовах зазвичай спостерігається дифузійно-кінетичний змішаний спосіб горіння. Температура горіння на практиці (дійсна) та розрахована теоретично (емпірична) також відрізняються, оскільки відбувається теплообмін та тепловтрати [29].

Кількості палива та окисника, які вступають у хімічну реакцію мали б бути стехіометричними. Оскільки горюча частина палива містить C, H, S, то за рівняннями горіння цих елементів можна обчислити теоретичну кількість кисню, що необхідна для спалювання 1 кг палива. Розрахунки показують, що необхідно витратити 2,67 кг кисню, щоб спалити 1 кг вуглецю; 8 кг кисню, щоб спалити 1 кг водню та 1 кг кисню, щоб спалити 1 кг сірки. За формулою (1.8) знаходять теоретичну масу кисню $m_т(O)$, яка необхідна, щоб спалити 1 кг палива.

$$m_т(O) = \frac{2{,}67\omega(C)+8\omega(H)+\omega(S)-\omega(O)}{100\%} \qquad (1.8)$$

де ω(C), ω(H), ω(S), ω(O) – масові частки елементів у паливі, %

З формули (1.9) можна знайти теоретичну масу повітря $m_т$ (пов.), яка потрібна для спалювання 1 кг палива:

$$m_{т\ пов.} = \frac{2{,}67\omega(C)+8\omega(H)+\omega(S)-\omega(O)}{23{,}6} \ . \qquad (1.9)$$

Для зручності визначення кількості повітря використовують об'ємні одинці. Оскільки 1 м^3 повітря важить 1,29 кг, то за формулою (1.10) знаходять теоретичний об'єм повітря $V_т$(пов.), необхідний для спалювання 1 кг палива:

$$V_{т\ пов.} = \frac{m_m}{1{,}29} \ . \qquad (1.10)$$

На практиці повністю спалити паливо неможливо, тому зазвичай застосовують надлишок повітря, що має назву фактичний або дійсний об'єм повітря $V_ф$. Для зручності розрахунків введене поняття коефіцієнта надлишку повітря α, який характеризує співвідношення між теоретично обчисленою кількістю повітря та фактичною:

$$\alpha = \frac{V_ф}{V_m}. \qquad (1.11)$$

Якщо α=1, то ППС вважають нормальною, якщо α >1,15 – бідною, а якщо α<0,8 – багатою.

Значення коефіцієнта надлишку повітря залежить від повноти згоряння палива. За формулами (1.12) і (1.13) визначають α при повному та неповному згоранні відповідно:

$$\alpha = \frac{1}{1-\frac{3,76\varphi(O_2)}{\varphi(N_2)}}\ ; \qquad (1.12)$$

$$\alpha = \frac{1}{1-\frac{3,76\varphi(O_2)-0,5\varphi(CO)}{\varphi(N_2)}}\ , \qquad (1.13)$$

де $\varphi(O_2)$, $\varphi(N_2)$, $\varphi(CO)$ – об'ємні частки кисню, азоту та моноксиду вуглецю в продуктах згорання, які вимірюють газоаналізаторами.

Знаючи склад продуктів згорання, можна охарактеризувати процесс горіння, оскільки продукти повного згорання палива відрізняються від продуктів неповного його згорання [30].

1.2. Використання додатків до моторних палив для покращення їх експлуатаційних характеристик

Традиційно додатки до палив класифікують за їх цільовим призначенням. Наприклад, деякі автори [31] пропонують поділяти додатки на: стабілізатори, які дозволяють зберігати фізико-хімічні та експлуатаційні властивості, та модифікатори, які надають паливам нових якостей. Ряд авторів [31] виділяють мийні та інші типи додатків, зокрема так звані оксигенати.

1.2.1. Модифікатори горіння палива

Розрізняють модифікатори спалахування, горіння, тертя та модифікатори колоїдно-хімічних властивостей палив. Залежно від типу палива модифікатори спалахування поділяють на антидетонаційні додатки (для бензинів) та промотори спалахування (для ДП) [32]. Серед антидетонаторів найбільшого поширення набув свого часу такий додаток як тетраетилсвинець (ТЕС), унікальні антидетонаційні властивості якого відкрили в 1921 р. інженери фірми «General motors research corporation» (США) Міджель і Бойд [31]. Але через високу токсичність використання ТЕС в більшості країн світу на сьогоднішній день заборонене. У наші дні розробка антидетонаторів ведеться за двома напрямками: пошук нових нетоксичних (хоча б таких, що наближаються за ефективністю до свинцевих) антидетонаторів, які містять метал, та модифікація

складу бензинів додаванням ароматичних амінів та оксигенвмісних сполук (оксигенатів) [33].

Наприклад, широко досліджувались сполуки з вмістом марганцю – циклопентадієнілтрикарбоніл марганець (ЦТМ) і метилциклопентадієніл-трикарбоніл марганець (МЦТМ), а також заліза – пентакарбоніл заліза або фероцен та диізобутиленовий комплекс пентакарбонілу заліза. Серед антидетонаторів на основі ароматичних амінів сьогодні виробляються і застосовуються в автомобільних бензинах технічний метиланілін (суміш 90 % метиланіліну і 10 % аніліну), що отримала назву «Екстралін», і присадка «АДА», основою якої є також метиланілін [34-36].

Широке застосування знайшли так звані оксигенати – загальна назва нижчих спиртів та простих етерів, що використовуються як високооктанові компоненти моторних палив, прийняті в хіммотології [15]. Спектр оксигенатів, що застосовують у сучасних технологічних процесах виробництва палив, великий: етери – метил-*трет*-бутиловий (МТБЕ), метил-*трет*-аміловий (МТАЕ), етил-*трет*-бутиловий (ЕТБЕ), диізопропіловий, тощо; спирти – метанол, етанол та деякі вищі спирти. Оксигенвмісні сполуки володіють як антидетонаційними, так і мийними властивостями. Ці додатки мають високе ОЧ (>100) – за їх використання підвищується повнота згорання палива, внаслідок чого зменшуються викиди оксиду вуглецю і сажі в атмосферне повітря. Але на даний час інтерес до ЕТБЕ й ЕТАЕ у світі зменшується, оскільки існують дані, що вони отруюють довкілля. Тому в США частково заборонено їх використання з 2010 року [37-39].

На сьогоднішній день вже неможливо обійтися без високооктанових кисневмісних додатків до бензинів, тому на зміну етерам поступово приходять спирти та додатки, в складі яких є спирти. Вітчизняними розробниками запропонована стабілізуюча антидетонаційна добавка до бензинів САД, яка містить майже 60 % висококисневої добавки (ВКД), циклогексанол і метиланілін. Їх поєднання забезпечує так званий синергетичний ефект підвищення ОЧ, крім того, має стабілізуючі властивості [40].

У ДП додають промотори займання – додатки, що покращують займистість ДП в умовах низьких температур. Поширеними промоторами займання є ізопропілнітрат (ІПН) і циклогексилнітрат (ЦГН). Додавання 1 % ІПН до ДП підвищує ЦЧ дизельного палива на 10-12 одиниць [41].

До модифікаторів горіння відносять антитидимні, антитинагарні додатки та каталізатори горіння [31]. Антитидимні присадки призначені для зниження емісії частинок сажі у відпрацьованих газах дизельного двигуна. На дополум'яних стадіях горіння в камері згоряння відбувається інтенсивний крекінг і піроліз палива, в результаті чого утворюється сажа [42]. На думку М. О. Лернера, всі антитидимні додатки поділяють на два типи. До першого відносяться сполуки лужноземельних металів, основна дія яких полягає в диспергуванні часток сажі. До другого типу відносяться сполуки перехідних металів, які інтенсифікують вигоряння частинок сажі за рахунок перенесення кисню з перших стадій горіння на останні, де його не вистачає. Це можливо завдяки здатності перехідних металів змінювати свою валентність:

$$M_xO_y + C \rightarrow M_xO_{y-1} + CO \qquad (1.14)$$

Найбільш ефективними є антитидимні металовмісні додатки, до складу яких входять барій та марганець, наприклад, "Галад 40" [33].

Антидимні присадки призначені для поступового випалювання сажі. За кордоном споживачу пропонують додатки на основі розчинних у паливі сполук заліза та міді. Часто до складу додатків входять поверхнево-активні речовини (ПАР) [31, 32]. Призначенням антинагарних додатків є зменшення нагароутворення в камері згоряння дизельного двигуна та попередження закоксовування поршневих кілець. Додатків, що мали б широке використання в Україні, не виробляють, але розроблені дослідні зразки, наприклад, «Антикокс», що містить у своїй композиції каталізатор горіння – мідну сіль органічної кислоти.

Призначенням каталізаторів є ініціювання горіння палива, особливо на останніх стадіях, які характеризуються нестачею кисню. Найбільший ефект від використання каталізаторів горіння спостерігають у ДП, горюча суміш яких у

камері згоряння гетерогенна, тобто утворена парами та дрібними краплями палива та часточками сажі. Загалом же, чим важче фракційний склад палива, тим ефективнішою є дія додатків. Як активний компонент каталізатора горіння використовують сполуки металів, що каталізують окиснення вуглеводнів: заліза, міді, марганцю, тощо. Також, на сьогоднішній день запатентовані беззольні додатки на основі пероксидів. В цьому випадку їх називають ініціаторами. Робочі концентрації каталізаторів горіння в паливі можуть бути досить низькими – в межах 5–50 млн$^{-1}$ металу-каталізатора. Концентрації самих додатків в такому випадку можуть складати соті долі відсотка [43].

Модифікатори тертя поділяють на такі три групи: додатки для припрацювання деталей, протизносні та антифрикційні присадки. Модифікатори колоїдно-хімічних властивостей класифікують на деемульгатори, антипінні додатки, коагулятори та зменшувачі випаровування [31].

1.2.2. Оксигенгенвмісні додатки до моторних палив

Оксигенатами називають нижчі спирти та етери, які використовують як високооктанові компоненти моторних палив. Така назва додатків, які містять атоми окгигену, традиційно прийнята в хіммотології. Їх виробляють з альтернативної сировини: метанолу, етанолу, бутиленів та аміленів, які, у свою чергу, отримують з вугілля, газу, рослинних олій та іншої відновлюваної сировини, а також важких нафтових залишків. Використання оксигенатів значно розширює ресурсну базу для одержання моторних палив і дозволяє покращити їх якісні характеристики. Бензини з додатками оксигенатів характеризуються кращими мийними властивостями, ефективнішим та екологічнішим протіканням процесу горіння, оскільки під час згорання таких палив утворюється менше оксидів вуглецю та неспалених вуглеводнів [44, 45].

Серед оксигенатів МТБЕ першим знайшов широке використання завдяки кращим фізико-хімічним властивостям порівняно зі спиртами. ОЧ МТБЕ за дослідницьким методом – 110, а за моторним – 102. Перевагою МТБЕ є його

добра розчинність у бензині, відсутність негативного впливу на стабільність палив, а також зменшення витрати палива, в якому він міститься. Незважаючи на всі переваги МТБЕ в деяких країнах він заборонений через виявлення його в питній воді [46, 47]. Також, як оксигенат широко застосовують ЕТБЕ, який має досить високе ОЧ за дослідницьким методом (118), на відміну від спиртів не є гігроскопічним, а на відміну від МТБЕ може бути отриманий з відновлюваних джерел рослинної сировини [48].

Серед спиртів найкращі антидетонаційні характеристики мають етиловий та ізопропіловий спирти, які є менш токсичними. Недоліком ізопропілового спирту є те, що його отримують з невідновлюваної сировини. Найдешевшим оксигенатом є метиловий спирт, однак його практично не використовують через високу токсичність та низькі енергетичні та експлуатаційні показники [49-51]. Багато дослідників наводять приклади істотного підвищення якості моторного палива завдяки введенню в паливо етилового спирту як оксигенату. Враховуючи те, що запаси нафти на планеті вкрай обмежені, а етанол можна отримувати з постійно відновлюваних джерел рослинної сировини, біомаси, а також вугілля, побутових відходів, виробництво палив звмістом етанолу є досить перспективним. Крім того, його антидетонаційні властивості є значно кращими порівняно з іншими окгигенвмісними присадками. А певні недоліки, що спостерігаються під час використання етанолу можна усунути додаванням стабілізаторів або удосконаленням конструкцій двигунів [52-56].

1.3. Загальна характеристика альтернативних видів моторних палив

Альтернативні моторні палива – це палива, які одержують з нетрадиційних джерел сировини [57]. За фізико-хімічними властивостями та умовами зберігання альтернативні моторні палива поділяють на три основні групи:

1) палива на нафтовій основі з додатками ненафтового походження у вигляді оксигенвмісних сполук, зокрема спиртів, естерів, водно-паливних

емульсій, які за своїми експлуатаційними властивостями наближаються до нафтових дистилятних палив;

2) синтетичні (штучні) рідкі палива, що одержують переробленням рідкої, твердої чи газової сировини. Вони за своїми властивостями близькі або ідентичні традиційним нафтовим паливам. До цієї групи можна зарахувати бензини, палива для ГТД, ДП та газоподібні палива, які одержують із важких нафт, природних бітумів, вугілля, горючих сланців; бензини, які одержують з метанолу, та палива, одержані із синтез-газу ($CO+H_2$);

3) ненафтові палива – це палива, які істотно відрізняються за своїми фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями, а деколи й за агрегатним станом від традиційних. До цієї групи належать спиртові палива, які використовують у чистому вигляді (метанол, етанол та їхні суміші з вищими спиртами), естерні палива (метилові та етилові естери жирних кислот – МЕЖК та ЕЕЖК), а також газоподібні палива – природний стиснений газ, природний зріджений газ, аміак водень тощо [58,59].

Використання ненафтових палив зумовлює необхідність модифікації двигуна та розроблення спеціальних систем зберігання палива. Склад продуктів горіння альтернативних палив досить різноманітний. Вміст оксидів азоту безпосередньо залежить від температури горіння палива. Вихід оксиду вуглецю залежить від елементного складу (співвідношення C:H), відповідно до якого альтернативні палива порівняно з бензином характеризуються зменшеним вмістом CO або його повною відсутністю [60].

Переробка вугілля, сланців, природних бітумів та біомаси є перспективним напрямом задоволення потреб суспільства у моторних паливах. Більшість альтернативних видів сировини характеризуються нижчим вмістом гідрогену, високим вмістом оксигену, нітрогену та сульфуру, що зумовлює нижчу питому теплоту згорання такої сировини [58].

На сьогоднішній день виробництво та дослідження нових способів синтезу моторних палив ведеться за такими напрямками:

1) переестерифікація природних олій (а саме, ріпакової, соєвої, рижієвої, пальмової, тощо) на естерні біопалива (біодизельне паливо – БДП);

2) переробка природних вуглеводів і полісахаридів бродінням на біоспирти;

3) виробництво біододатків широкого асортименту до композиційних палив, створених на основі традиційних і нових альтернативних палив;

4) виробництво із природньої сировини (вугілля, природного газу, біогазу) напівсинтетичного і синтетичного палив типу палив для ГТД та суміші синтетичного гасу із сучасними традиційними паливами;

5) розвиток, виробництво та використання водневого палива;

6) виробництво композиційних (сумішевих) палив на основі нафтових та альтернативних компоннентів. До них, зокрема, відносять композиційні палива, які містять 10–30 % об. естерних біопалив – МЕЖК/ЕЕЖК складу C_{16}–C_{18} та 70–90 % традиційного ДП, а також композиційне паливо для бензинових двигунів, яке містить 5–85 % біоетанолу та інших біокомпонентів [58, 61].

Актуальність використання спиртів і відповідних алкілацетатів як альтернативних енергоносіїв зумовлено скороченням ресурсів та токсичністю таких високооктанових компонентів палив, як ароматичні вуглеводні та органічні аміни і нітросполуки, що використовують для підвищення детонаційної стійкості бензинів.

1.4. Технологічні процеси депарафінізації палив карбамідом та тіокарбамідом

Однією з основних вимог до нафтопродуктів є їх низька динамічна в’язкість або текучість за низьких температур. Втрата текучості палив та олив пояснюється здатністю твердих вуглеводнів (нормальних парафінів) зі зниженням температури кристалізуватись з розчинів нафтопродуктів з утворенням колоїдної системи, яка зв’язує рідку фазу. Водночас вуглеводні, які не бажані в паливах є цінною сировиною і знаходять широке застосування в інших галузях народного господарства [62].

Процес вилучення парафінів з нафтопродуктів називають депарафінізацією. Відомі такі різновиди депарафінізації, як кристалізаційна, карбамідна, адсорбційна, мікробіологічна, каталітична гідродепарафінізація та електродепарафінізація. Найширше використання отримали методи екстрактивної кристалізаційної депарафінізації та карбамідної депарафінізації нфтопродуктів для пониження температури їх застигання [63].

Депарафінізація нафтопродуктів карбамідом та тіокарбамідом базується на утворенні комплексів (клатратів) вуглеводнів з карбамідом та тіокарбамідом. Ці комплекси відносять до тунельних адуктів-клатратів. Німецьким вченим М. Ф. Бенгом було встановлено, що аліфатичні сполуки лінійної будови, (наприклад, н-алкани з довжиною вуглецевого ланцюга шість та більше атомів карбону) здатні до утворення з карбамідом кристалічних комплексів [63]. А сильно розгалужені, циклічні та ароматичні алкани не проявляють такої здатності. Молекули карбаміду набувають спіралевидної форми завдяки наявності водневих зв’язків між атомами гідрогену та оксигену. Х-променевий аналіз карбаміду свідчить, що будова його кристалічної гратки є тетрагональною. Відстань між шести молекулами карбаміду в елементарній його комірці складає 0,37 нм. А у середині спіралі, що утворена цими шістьма молекулами, знаходиться тунель гексагональної форми діаметром 0,525 нм. Оскільки переріз молекули н-алкану складає приблизно 0,42 нм, вони вміщаються у так званий тунель та утримуються там ван-дер-Ваальсовими силами. Натомість перерізи молекул ароматичних вуглеводнів, ізо- та та циклоалканів перевищують розмір тунелю, який утворюють молекули карбаміду, тому вони не утворюють адуктів з карбамідом (рис. 1.1.) [64].

При формуванні комплексів з карбамідом утворюються такі рівноважні системи за Зімершедом:

карбамід (s)↔ карбамід (d); (1.15)

н-парафіновий вуглеводень(s) або (l)↔ н-парафіновий вуглеводень (d); (1.16)

карбамід (d) + н-парафіновий вуглеводень (d) ↔комплекс (d); (1.17)

комплекс (d) ↔комплекс (s), (1.18)

де s, l, d відповідають твердій, рідкій та розчиненій фазі.

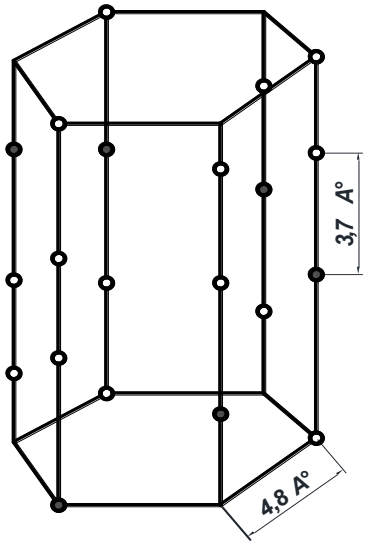


Рис. 1.1. Гексагональна структура карбаміду з н-алканами [64]

Для визначення співвідношення між кількістю молів карбаміду та вуглеводню використовують таке співвідношення:

$$m=0,6848\cdot(n-1) + 2,181, \quad (1.19)$$

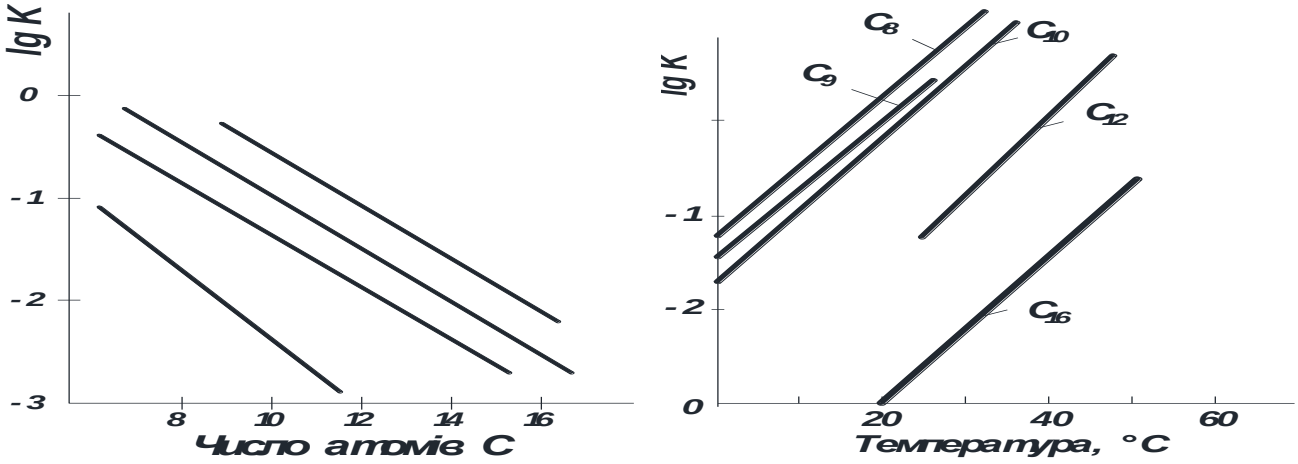
де n – кількість атомів карбону у вуглеводні.

У відповідності з рівнянням 1.16, константа рівноваги дорівнює мольній частці парафінового вуглеводню, що знаходиться в рівновазі з твердим реагентом. Редліхом була сформульована залежність між lgK (при 25˚С) та мольним співвідношенням m [65]:

$$lgK = 2,2 - 0,403m. \quad (1.20)$$

З вище наведених рівнянь можна зробити висновок про те, що зі збільшенням молекулярної маси алкану збільшується співвідношення між кількістю карбаміду та вуглеводню. Чим довший ланцюг н-алкану, тим його комплекс з карбамідом стабільніший, а енергія у формі теплоти утворення комплексу зростає, оскільки збільшується його молекулярна маса. Величина К залежить від хімічної структури парафінового вуглеводню. Найменше значення К спостерігається у парафінових вуглеводнів. З підвищенням їх молекулярної маси величина К зменшується (рис. 1.2а). На рис. 1.2 б видно, що К зростає з підвищенням температури комплексоутворення. Для кожного вуглеводню існує

верхня межа температури, при якій може існувати комплекс. Вище цієї межі відбувається руйнування комплексу. Найбільш стійкі комплекси утворюють н-парфіни [65].



а) б)

Рис. 1.2. Залежність константи рівноваги утворення комплексів від:
а – кількості атомів карбону вуглеводню; б – температури [65]

Тіокарбамід також здатний до утворення комплексів тунельного типу, але через меншу стабільність водневих зв’язків між атомами гідрогену та сульфуру сформований канал має більші розміри, тому відбувається утворення комплексів з більшими за поперечним перерізом молекулами ізоалканів [66].

Існують різні технологічні способи здійснення карбамідної депарафінізації. Сам процес полягає у контактуванні сировини з карбамідом за температури 10–50 °С, відділенні комплексу у вигляді осаду та руйнуванні комплексу за температури 70–100 °С. На практиці застосовують три варіанти карбамідної депарафінізації: з використанням водно-спиртового розчину карбаміду, водного розчину карбаміду та кристалічного карбаміду [67].

Особливістю процесу карбамідної депарафінізації кристалічним карбамідом є те, що карбамід на всіх стадіях процесу перебуває в твердому стані, в якості активатора утворення адуктів використовують метиловий чи етиловий спирти, а як розчинник – легкий бензин «Галоша» [68].

Утворення і розклад комплексу здійснюється в реакторах з мішалками, а розділення суспензії – на безперервно діючих центрифугах. Парафін виводиться на регенерацію та очищення, а карбамід повертається в реактор комплексоутворення. Спирт регенерують водною екстракцією з розділенням фаз, а бензин – дво-триступеневим відпарюванням і ректифікацією [69].

1.5. Застосування спиртових додатків для одержання композиційних бензинових палив

Як правило, композиційними (або сумішевими) називають палива, отримані в результаті змішування палива на основі нафтової сировини, зі спиртами або додатками на основі спиртів, БДП або іншими естерними додатками [70]. Як естерні додатки використовують алкілацетати, які є економічно доступними складовими композиційних палив. Прикладом ацетатів, які виробляються промисловістю, є низькомолекулярні алкілацетати, в яких кількість атомів карбону в алкільному замісникy коливається від одного до чотирьох (метил-, етил-, пропіл- та бутилацетати тощо). У таблиці 1.2 наведено основні фізико-хімічні властивості алкілацетатів, що дають можливість характеризувати їх як компоненти композиційних моторних палив [71].

Проаналізувавши властивості алкілацетатів, можна зробити висновок про те, що вони досить добре змішуються з паливами, мають необхідну енергетичну ємність та достатні низькотемпературні властивості [71].

Таблиця 1.2

Фізико-хімічні властивості деяких алкілацетатів

№ з/п	Фізико-хімічні властивості	етил ацетат	*н*-бутил ацетат	*втор*-бутил-ацетат	*ізо*-бутил-ацетат
1	Температура топлення, $T_{пл.}$, °С	-82,4	-76,8	-105	-98,9
2	Температура кипіння, $T_{кип.}$, °С	77,1	126,3	112,2	116,5
3	Густина, d_4^{20}, г/см^3	0,9	0,881	0,87	0,858
4	В’язкість динамічна за 20 °С, η, мПа·с	0,706	0,773	0,717	0,710
5	Ентальпія випаровування, $\Delta H_{вип.}$,кДж/кг	256,5	273,3	267,7	262,5
6	Ентальпія спалювання, $\Delta H_{спал.}$, кДж/кг	-2530	-2980	-2965	-2970
7	Температура спалаху, $T_{сп.}$, °С	23	27	31	20
8	Температура самозаймання, $T_{самосп.}$, °С	362	421	419	423

1.5.1. Властивості та характеристики спиртових палив

Останнім часом як моторні палива набули поширення так звані спиртові композиційні палива. Компонентами таких палив зазвичай є метиловий, етиловий та бутилові спирти. Оскільки спирти мають високі ОЧ, то їх вводять у низькооктанові бензини для покращення антидетонаційних властивостей останніх. Слід також зазначити, що спиртові палива є більш екологічними, оскільки в результаті їх спалювання утворюється менше токсичних речовин у відпрацьованих газах. В таблиці 1.3 наведено деякі фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики бензину та нижчих спиртів [72, 73].

Як видно з таблиці 1.4, чим вище ОЧ бензину, тим більшу кількість певного спирту слід додати для того, щоб підняти октанове число на одну одиницю. Загалом, відомою є неленійна залежність ОЧ палива від вмісту високооктанових компонентів. Попри високе ОЧ метанолу, його застосування є недоцільним через високу токсичність, корозійну здатність та високі витрати на виробництво.

Таблиця1.3

Фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики бензину та деяких спиртів

№ з/п	Властивість	Бензин	Метанол	Етанол	*н*-бутанол
1	Густина при 20 °С, кг/м^3	740	792	789	809
2	Калорійність, МДж/кг	46	19,5	26	38
3	Теплота пароутворення, кДж/кг	330	1104	850	591,2
4	Температура кипіння, $T_{кип.}$, °С	33-205	64,7	78	117
5	Температура займання, °С	< 0	6	13	34
6	Температура самозаймання, $T_{самоз.}$, °С		440	363	345
7	Тиск пари при 20 °С	60	37	15,8	6,1
8	Маса повітря, яка необхідна для спалювання 1 кг палива	14,9	6,52	9	12,7
9	Октанове число: - за дослідницьким методом (RON) - за моторним методом (MON)	 92-100 82-84	 106-135 87-95	 108 94	 118 106

Останнім часом провідні світові компанії (British Petroleum та Dupont) займаються випробовуванням композиційних палив на основі бензину та біобутанолу. Водночас суміші бутилового спирту та МТБЕ виглядають досить перспективними, з точки зору зменшення використання МТБЕ, від якого через його токсичність виробники поступово відмовляються. Останнім часом ведуться також дослідження сумішей ДП зі спиртами. Основною проблемою використання такого палива є погана сумісність та взаємна розчинність компонентів через наявність залишкової води (4–6 %) у промислових марках етанолу та його нестабільність за низьких температур [74-83].

Таблиця1.4

Концентрація спиртів для підвищення ОЧ бензину на одиницю, %

№ з/п	Спирт	Еталонне паливо з ОЧ 70 одиниць	Еталонне паливо з ОЧ 92 одиниці
1	Метанол	1,19	2,0
2	Етанол	1,07	1,44
3	*н*-пропанол	1,25	2,00
4	*н*-бутанол	2,00	5,29
5	*н*-пентанол	6,77	знижує ОЧ

Автори [84,85] пропонують композиції, які містять емульгатори для підвищення стабільності дизельно-спиртових емульсій. Як емульгатори використовують різноманітні ПАР, зокрема стеарат калію, суміш диетанол аміну та олеїнової кислоти [86]. Проведені стендові та експлуатаційні дослідження показують, що робота дизеля на етанолвмісних ДП дозволяє зменшити витрату ДП до 17,5–19 %. У відпрацьованих газах зменшується вміст сажі на 11–72 %, а оксидів азоту – на 15–75 % в порівнянні з роботою на традиційному нафтовому ДП [78, 87].

Проблему застосування бензиново-спиртових сумішей можна вирішувати двома шляхами: додаванням до сумішей стабілізаторів, які запобігають розшаруванню компонентів [88-93] або застосуванням абсолютного етилового спирту, в якому відсутній водний компонент, який спричиняє розшарування паливної суміші [94-96].

Щоб уникнути необхідності введення додаткових речовин та покращити екологічні характеристики палива перспективним є застосування абсолютного етилового спирту. Оскільки бензин розчиняється в спирті, а не навпаки, то зменшення кількості спирту в системі негативно впливає на її стабільність. Відомі роботи з дослідження залежності стабільності бензино-етанольних-сумішей (БЕС) від ступеня абсолютизації етанолу та від його кількісного

вмісту. Наприклад, з авіаційними бензинами абсолютний етанол змішується без обмежень, що показано у таблиці 1.5 [94].

Таблиця 1.5

Температура розшарування сумішей авіаційного бензину та абсолютного етанолу, ˚С

№ з/п	Концентрація спирту, % мас.	Склад суміші (спирт : авіабензин), %				
		50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
1	95,5	- 10,0	15,0	1,0	12,0	-
2	96,5	-25,0	-18,0	-11,5	-4,5	6,0
3	97,5	-41,0	-35,0	-28,0	-24,0	-15,5
4	98,5	-59,5	-53,5	-48,5	-45,0	-40,0
5	99,5	< -70,0	< -70,0	< -70,0	-68,0	-64,5
6	100	< -70	< -70,0	< -70,0	< -70,0	< -70,0

Інші автори теж наводять дані про залежість стабільності БЕС від ступеню абсолютизації етанолу [96]. Існує думка, що чим вищий ступінь абсолютизації спирту, тим вища його гігроскопічність, проте роботи авторів [97] вказують, що ця залежність неістотна, різниця між гігроскопічністю абсолютного спирту та спирту-ректифікату практично відсутня, а гігроскопічність спирто-бензинових сумішей є меншою за гігроскопічність абсолютного етилового спирту.

Таким чином, можна припустити, що волога, присутня у повітрі не є суттєвим чинником, що обмежує або встановлює спеціальні умови до зберігання таких композиційних палив.

1.5.2. Способи абсолютизації етилового спирту як компонента палив

На сьогодні відомі такі методи отримання абсолютного спирту: зв’язування води водопоглинаючими речовинами; абсолютування під тиском на багатоколонкових ректифікаційних установках; азеотропна ректифікація

трикомпонентних систем); дифузія парів крізь пористі перегородки або молекулярні сита [98, 99].

Використовуючи як осушувач прожарений оксид кальцію, можна досягнути концентрації етанолу на рівні 99,8 %, використовуючи ошурки магнію – 99,95 %. За комбінованого використання натрію та диетилфталату (або диетилоксалату) етанол можна абсолютизувати до 99,5 % [100].

Ще одним способом отримання абсолютного етилового спирту є розділення сумішей в комплексі ректифікаційних колон, які працюють за різних значень тиску. В основі методу лежить залежність вмісту етанолу в суміші від тиску. Як правило, установка складається з двох колон. В першій колоні отримують спирт міцністю 70–95 %, який надходить до другої колони, що працює під тиском. Значення тиску у різних методах ректифікації варіюється у межах від 8 кПа до 7,6 МПа. В другій колоні отримують абсолютний спирт (99,2 %). Недоліком цих методів є їхня висока енергоємність, оскільки ректифікаційні колонки працюють під тиском і потребують застосування пари високого тиску або інших високотемпературних носіїв для забезпечення параметрів ректифікації на колонах високого тиску [101-106].

Багато промислових ректифікаційних установок, які виробляють абсолютний етанол, використовують азеотропний метод з застосуванням третього компонента, який утворює азеотропи з компонентами суміші – спиртом і водою. Аналіз літературних даних показує, що третім компонентом можуть виступати такі речовини, як бензол, толуол, ізооктан, циклогексан та гексан, які здатні утворювати азеотропи з етанолом та водою [107, 108]. Чистота спирту, абсолютизованого такими методами досягає 99,7 % [107-117].

Існують і інші є способи, що базуються на явищі адсорбції. Для цього спиртово-водну суміш переводять у парову фазу, в якій молекули води перебувають у недисоційованій формі і можуть бути відділені за допомогою адсорбентів. Ці адсорбенти поглинають з парової суміші лише молекули води і можуть бути регенеровані для повторного використання. До таких адсорбентів

відносять полімерні композиції на основі діоксолів, силікагелі, синтетичні цеоліти тощо. Технологічно вони можуть бути оформлені у вигляді мембран, які являють собою керамічні трубки, внутрішня поверхня яких покрита тонким шаром цеоліту, або у вигляді молекулярних сит. Відомий різний склад синтетичних цеолітів, але найбільшого застосування набули алюмокалієві та алюмонатрієві цеоліти, оскільки мають високу адсорбційну здатність [118 – 129].

Зважаючи на високу вартість синтетичних цеолітів, розроблено методи абсолютизації етанолу, в яких використовують так звані природні цеоліти – клиноплилопіт та морденіт. Останні існуютьу вигляді руд і поширені на певних територіях України, що є беззаперечною перевагою їх використання [130–132].

1.5.3. Технологічні процеси виробництва спиртових палив

Світове споживання композиційних спиртових палив на основі етанолу постійно зростає. Деякі експерти вважають, що до кінця 2021 року щорічне виробництво етанолу досягне 120 млрд л на рік [133–135].

Суміші етилового спирту та бензину позначають літерою Е та цифрою, що вказує на кількість його у композиційному паливі. Найпоширенішими є марки Е7 та Е5. Ці композиції отримують емульгуванням низькооктанових бензинів з етиловим спиртом.

Технологія виготовлення спиртово-бензинових композицій передбачає такі етапи:

- підготовка етанолу;
- подача диспергованого спирту в потоці бензину;
- аналіз, визначення якості та паспортизація готового продукту [136].

Для зниження вартості процесу виробництва спиртових палив розроблено спосіб, в якому поєднані процеси ректифікації браги та випаровування спиртових і вуглеводневих сумішей. У спиртовій колоні спільно переробляються пари бражного дистиляту та бензину, що дає змогу

мінімізувати вміст води в спиртовому паливі. Такі бензини отримали назву бензаноли або газохоли [137–140].

1.6. Застосування рослинних олій та продуктів їх переробки для одержання композиційних дизельних палив

У світі досить помітною є тенденція до зростання виробництва олій та їх похідних. Дані Департаменгу сільського господарства Сполучених Штатів свідчать про те, що у 2017–2018 маркетинговому році вироблено 194,5 млн. т різних природних олій, що вдвічі більше, ніж за попередній період [141]. За результатами аналізу виробництво олій протягом останнього десятиліття збільшилося майже на 50 %, а структура світового експорту (рис. 1.3) показує, що Україна має дость великі потужності на світовому ринку [141].

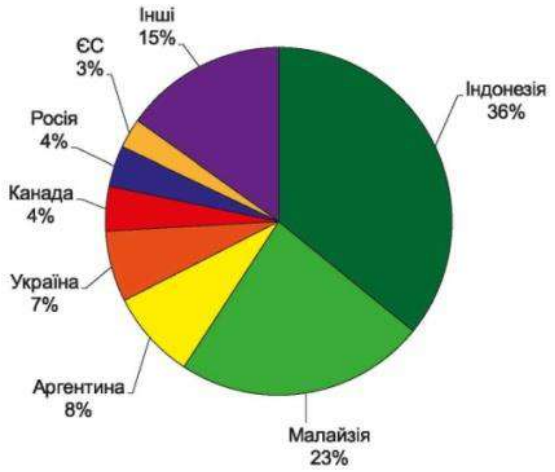


Рис. 1.3. Частка світового експорту олій найбільшими виробниками у 2017–2018 маркетинговому році [141]

Директива Європейського Союзу 2009/23/ЄС зобов’язала країн-членів до 2020 року забезпечити частку біопалив у загальному обсязі викоистання моторних палив на рівні 10%, а Розпорядження Кабінету Міністрів України № 791 зобов’язує впровадити план з виконання цієї директиви, що, в свою чергу, робить досить актуальним використання рослинних олій як відновлювальних джерел енергії [142, 143]. Як відомо, рослинні олії складаються в основному з тригліцеридів, які є естерами вищих ненасичених жирних кислот та гліцерину

[144, 145]. Присутність оксигену в молекулах тригліцеридів сприяє підвищенню повноти згоряння і, відповідно, зменшенню емісії шкідливих речовин у відпрацьованих газах [146].

Використання олій як альтернативи ДП вивчалося багатьма дослідниками [147, 148], попри їхню відмінність за певними характеристиками, зокрема за нижчою теплотою згорання; більшою густиною та в'язкістю, затримкою запалення та утворення відкладень у камері згоряння [149-151].

В таблиці 1.6 наведено порівняльну характеристику найпоширеніших рослинних олій та нафтового ДП [152, 153].

Таблиця 1.6

Властивості рослинних олій та дизельного палива [152, 153]

Паливо/ олія	Температура спалаху, °С	Густина за 20 °С, кг/м^3	Динамічна в'язкість за 20, °С, мПа·с	Нижча теплота згоряння, МДж/кг
ДП літнє	66,5	840	3,41	43,14
Кукурудзяна	277,0	916	66,5	39,5
Пальмова	330,0	910	87,5	36,54
Ріпакова	246,0	915	73,97	39,70
Соєва	254,0	918	71,90	39,60
Соняшникова	274,0	916	69,5	39,60

Властивості олій залежать від жирнокислотного складу тригліцеридів. Зокрема довжина жирнокислотних радикалів та наявність подвійних зв'язків у їх складі визначає основні властивості олій, а також продуктів їх перероблення. Склад найпоширеніших рослинних олій наведений у таблиці 1.7 [154, 155].

Автори [156] зазначають, що зі збільшенням кількості карбону у співвідношенні С:Н у молекулах тригліцеридів підвищується їх молекулярна маса (ММ), температура кипіння та деякі інші властивості, що негативно впливає на процес згорання олії в двигуні. Проте автори [150, 156, 157]

стверджують, що модифікування олій нагріванням покращує їхні властивості та нівелює вплив на характеристики згорання завдяки зменшенню густини, в'язкості та поверхневого натягу олій. Важливою перевагою використання олій є зменшення емісії оксидів нітрогену та, особливо, сульфуру [149–157].

Таблиця 1.7

Жирнокислотний склад рослинних олій [154,155]

Олія	Жирні кислоти								C:H молярне співвідношення
	C8:0; C14:0 октанова; тетрадеканова	C16:0 пальмітинова	C16:1 пальмітолеїнова	C18:0 стеаринова	C18:1 олеїнова	C18:2 лінолева	C18:3 ліноленова	інші	
Кукурудзяна	0 -0,6	8,6-16,5	0-0,4	1-3,3	20-42,2	39,4-62,5	0,5-1,5	0,5-2,1	0,516
Пальмова	0-2	40-47	0-0,6	3-6	36-44	6-12	0-0,5	0-0,1	0,535
Ріпакова	0-0,2	3,3-60	0-3,0	4-6	52-65	18-25	10-11	0-7,4	0,555
Соєва	0-0,2	8-13,3	8-13,3	3-5	18-26	49-57	6-9	0,3-2,4	0,554
Соняшникова	0-0,3	5,6-7,6	0-0,3	3-6	14-40	48-74	0-0,2	0-2,4	0,558

1.6.1. Характеристики та основні аспекти застосування дизельних палив з додаванням рослинних олій

В зв'язку з наявністю певних негативних наслідків для двигуна під час роботи на чистих оліях низка досліджень присвячена вивченню властивостей сумішей олій та дизельного палива. Для приготування таких сумішей використовують широкий асортимент рослинних олій як сирих, так і відпрацьованих: лляна, пальмова, соняшникова, кукурудзяна, соєва, ріпакова тощо [158, 159]. Авторами [160-162] вивчено властивості композиційного палива на основі соєвої олії та ДП. Встановлено, що використання сумішей, які містять від 20 % до 70 % соєвої олії спричиняють нерівномірну роботу двигуна

та засмічення фільтрів. Суміші з відпрацьованою соєвою олією набувають фізико-хімічних властивостей, що подібні до чистих ДП після впливу високих температур. Але екологічні показники використання таких сумішей як палива набагато кращі, ніж показники чистих ДП.

Суміші ДП та соняшникової олії, які містять 50 % олії спричиняють значне утворення нагару та відкладень, що пошкоджують двигун. Проте, якщо суміш містить 20 % олії та 80 % ДП, то відкладення незначні, що не призводить до втрати потужності двигуна. На таких сумішах доцільною є короткострокова експлуатація двигуна. За вмісту 5 % олії в композиційному паливі не спостерігається значних відмінностей в роботі двигуна в порівнянні з традиційним ДП [163, 164]. Нещодавні дослідження сумішей, що містили у своєму складі лляну олію, показали позитивні результати за показником емісії шкідливих речовин у відпрацьованих газах, а експлуатація двигунів на сумішах, які містили 20 – 25 % лляної олії не спричиняла пошкоджень двигуна. 10 %-ві суміші за фізико-хімічними властивостями та експлуатаційними характеристиками цілком задовольняли вимоги до нафтового ДП [165–167].

Суміші ДП з 5–10 % кукурудзяної олії також знижують емісію оксидів нітрогену та сульфуру, моноксиду карбону та можуть бути використані під час експлуатації ДВЗ, оскільки майже не відрізняються від ДП за властивостями [168-170]. Хороші характеристики під час короткостроковій роботі двигуна показали композиційні палива на основі ДП та пальмової олії, але після довготривалої експлуатації у двигуні з’являються відкладення та пошкоджується інжекторна система вприску палива [171].

Велика кількість робіт присвячена дослідженням сумішей ДП з ріпаковою олією (РО). В роботах авторів [172–176] зазначено, що найефективнішим є використання сумішей, які містять не більше 20 % РО. Застосування цих сумішей знижує викиди токсичних компонентів відпрацьованих газів, а ККД двигуна та витрати палива змінюються в межах 2 %, що є цілком допустимим. Отже, найоптимальнішим є використання сумішей, які містять до 10 %

рослинних олій. Основною перевагою застосування композиційних палив на основі ДП та олій є низька токсичність відпрацьованих газів [158-176].

1.6.2. Технології синтезу біодизельного палива

Деякі властивості рослинних олій обмежують їхнє застосування як компонентів ДП. Ці властивості зумовлені наявністю в молекулах тригліцеридів олій залишків гліцерину [177]. Проте, переестерифіковані форми олій – відомі як БДП, не мають цих недоліків і володіють властивостями, близькими до властивостей ДП. Як відомо [178], традиційний процес отримання БДП передбачає використання каталізаторів та включає такі стадії: перестерифікація, розділення на фракції, сепарація естерової та гліцеринової фаз, фільтрування та відгонка залишкового спирту. Процес переестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами відбувається у присутності каталізаторів – лужних, кислотних або ферментативних [179]. Серед них лужні каталізатори мають найбільшу реакційну здатність, а процес переестерифікації може відбуватися за змішаним йонно-радикальним механізмом [180].

На сьогоднішній день поширеними є технології як на основі гомогенного лужного, так і кислотного каталізу. Як гомогенний каталізатор зазвичай використовують розчини гідроксидів лужних металів [181-184], концентровані розчини сильних мінеральних кислот (сульфатної та соляної) або алкілбензолсульфокислоти [185]. Проте застосування мінеральних кислот вимагає вищих температур проведення реакції та робить процес довготривалішим. Залишки таких каталізаторів є корозійно агресивними до деталей двигуна [186]. Застосування гетерогенного каталізу дозволяє виключити стадію нейтралізації залишків лугів чи кислот у розчинах, але такий процесс протікає в більш жорстких умовах (температура ~200–300 °C та тиск до 20 атм); деякі каталізатори досить швидко втрачають активність та потребують регенерації [187-189]. Прикладом твердих гетерогенних каталізаторів є попередньо зневоднений цеоліт типу А в лужній формі (Li, Na, K). Як стверджують автори [190], за кількості каталізатора 1–1,5 %,

температури 350–400 °С та мольного співвідношення олія:спирт – 4:1, реакція триває 24 год, а ступінь конверсії олії становить 96 %. Очевидно, що такий тривалий час проведення реакції є суттєвим недоліком процесу.

Автори [191] встановили, що використання змішаного каталізатора WO_3/ZrO_2 в реакції переестерифікації метанолом за температури 250 °С, за молярного співвідношення метанолу до олії 4:1 все ж потребує двадцятигодинної реакції для досягнення конверсії олії на рівні 90 %. Основні гетерогенні каталізатори, такі як CaO [192, 193], MgO [194] та нано-MgO [195], застосовувалися в надкритичній переестерифікації для того, щоби зменшити початкові параметри. Результати застосування цих каталізаторів показують суттєвий вплив температури на вихід та час реакції. Автори [196, 197] пропонують наносити нанокристали каталізатора ZnO на внутрішню поверхню реактора, який виготовлений у вигляді змійовика. Реакційна суміш рухається змійовиком за надкритичних умова. Такий процесс суттєво знижує температуру та час реакції. Використання гетерогенного каталізатора Al_2O_3 також дозволяє пришвидшити реакцію переестерифікації в надкритичних умовах [198, 199].

Аміносполуки (1,3-bis(ізопропіламіно)-пропан-2-ол) як каталізатори, застосовують у магнітному полі для активації процесу. Процес ведуть за температури 65 °С і співвідношення спирту до олії 6:1. Вихід БДП становить 95–97 % [200].

Проаналізувавши роботи, можна підсумувати, що використання каталізаторів звичайно прискорює реакцію переестерифікації, проте потребує додаткових витрат на відділення та регенерацію каталізаторів. Тому деякі автори [201] пропонують безкаталітичний спосіб отримання БДП в надкритичних умовах, який, однак, потребує значного надлишку спирту в системі та високих температур і тисків [202].

Тривалість реакції переетерифікації та повнота конверсії олії залежить також від технологічних аспектів, наприклад, інтенсивності перемішуваня, адже спирт та рослинні олії є незмішуваними компонентами. Найпоширенішим є спосіб механічного перемішування. Кавітаційне, турбулентне

гідрозмішування в потоці та циркуляційне змішування застосовують у реакторах безперервної дії та забезпечують повне перемішування реагентів [203-205].

Наступним важливим етапом технології одержання БДП є сепарація гліцеринової та естерної фази та очищення останньої від залишків спирту. Автори [206] пропонують виділення естерів вакуумною дистиляцією за тиску 100 – 130 Па, температури 170–220 °С без попередньої підготовки. Проте етери виділені таким способом різко втрачають свою стабільність. У роботі [207] проводять промивку естерної фази водою за понижених температур та перемішування.

1.6.3. Композційні палива на основі біодизельного палива, їх властивості та характеристики

БДП, без сумніву, має низку переваг над традиційним нафтовим ДП: безпечність, нетоксичність, здатність до біорозкладання, менша токсичність відпрацьованих газів та можливість використання в звичайних дизельних двигунах. Інші переваги включають використання відновлюваної сировини, вищі ЦЧ та кращі змащувальні властивості. До недоліків БДП відносять його низьку хімічну стабільність, знижену енергоємність, що призводить до втрати потужності майже на 5–10 %, зміну густини і в’язкості за тривалого зберігання [208, 209]. У зв’язку з цим широкого застосування набули суміші БДП та ДП. Такі суміш маркують літерою «В». Цифра біля літери вказує на відсотковий вміст БДП в суміші, наприклад, В20 містить 20 % БДП і 80 % нафтового ДП. Проблемам використання сумішевих палив присвячена низка досліджень [210-214]. Автори [215] тестували суміші В10, В20 і В100 (чисте БДП). Робочі характеристики і викиди визначалися за різних швидкостей та умов повного навантаження двигуна. Результати досліджень показали відповідність сумішей стандартам ASTM D 6751. Спостерігалася залежність між зменшенням викидів та вмістом БДП у сумішах: за використання В10 кількість викидів зменшувалася на 9,21 %, а В20 – на 23,68 %.

Дослідники [216-218] вивчали суміші ДП з БДП на основі пальмової олії або її сумішей з іншими оліями. За вмісту такого БДП на рівні 30 % властивості сумішей відповідали стандарту ASTM D 7767 для сумішевих палив. Крім того, додавання до 30 % БДП знижує температуру застигання з 14 °С для чистого БДП до від'ємних температур для В30. Проте на кожні 10 % БДП спострігається зменшення енергоємності палива у середньому на 1,42 % і лише суміші, які не містять більше 30 % біодизелю, за своїми властивостями відповідають вище згаданим стандартам [217]. Також спостерігається зниження викидів СО та рівня шуму на 2,5 % [218].

У роботі [219] встановлено, що зі збільшенням вмісту БДП в сумішах змінюється густина, в'язкість, теплота згорання, температура спалазху, помутніння та фільтрування. Оптимальний вміст БДП на основі МЕЖК повинен становити менше 20 % для того, щоб суміш відповідала стандартам ASTM D 6751 та EN 14214.

Також виявлено вплив складу жирнокислотних залишків на низькотемпературні властивості. Нівелюється цей вплив лише за низького вмісту (10–20 %) БДП в суміші [220]. Загалом суміші БДП з ДП мають кращі властивості як в порівнянні з чистим БДП, так і в порівнянні з нафтовим ДП. Особливо це стосується екологічних показників, адже зменшується димність відпрацьованих газів. Важливим недоліком використання таких сумішей є збільшення рівня викидів оксидів нітрогену, що, на думку авторів [221], можна зменшити регулюванням кута випередження впорскування палива.

1.6.4. Методи перетворення гліцерину в оксигенвмісні компоненти палив

Гліцерин, який залишається у результаті синтезу БДП, є побічним продуктом і створює технологічну проблему для виробників БДП. Останнім часом проводяться дослідження в напрямку етерифікації залишкового гліцерину та вивчення характеристик етерів гліцерину як оксигенвмісних додатків до палив [222, 223]. Автори [224] провели етерифікацію гліцерину, сепарованого від естерної фази в процесі синтезу БДП абсолютним етанолом

над мезоструктурованими силіційвмісними сполуками з нанесеними аренсульфоновими кислотами та отримали етилові етери гліцерину. Найкращими умовами для високої конверсії гліцерину в етилові етери є: температура 200 °С, мольне співвідношення етанол:гліцерин = 15:1, час проведення реації 4 год., а кількість каталізатора 14 %.

У роботі [225] гліцерин етерифікували ізобутанолом. Реакцію проводили у рідкій фазі з використанням каталізаторів Hyflon (кислотні йонообмінні смоли), нанесених на діоксид силіцію, в періодичному режимі за температури від 323 до 342 К, мольному співвідношенні ізобутанол:гліцерин > 3. Час реакції становив 6 год.

Етери гліцерину при додаванні їх до сумішей олій з ДП, знижують в’язкість та покращують низькотемпературні властивості цих сумішей [226]. Також ці сполуки вважають високоякісними додатками, які можуть бути використані як самостійне паливо або у сумішах з БДП [227, 228].

Перспективними додатками до моторних палив є не лише етери, а і їх ацеталі. Вони мають здатність покращувати властивості моторних палив. Так, зольketаль має високе ОЧ змішування і додавання лише 10 % зольketалю піднімає ОЧ бензину на 9,4 одиниці [229].

РОЗДІЛ 2
ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ І ГОТОВИХ ПРОДУКТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для вирішення поставлених завдань дисертаційної роботи визначено загальну схему проведення наукових досліджень, під час складання плану роботи взято до уваги специфіку об'єкта досліджень, проаналізовано літературу щодо методології проведення експериментальних досліджень.

Дисертаційна робота має прикладний характер, у зв'з цим під час її виконання застосовувалися як емпіричні, так і теоретичні методи наукового пізнання. Використано монографічний метод, метод аналізу статистичних даних, систематизації, порівняння. Застосовано стандартні методики визначення фізико-хімічних та експлуатаційних показників моторних палив. Використано методи мас-спектрометрії, газової та газорідинної хроматографії, інфрачервоної спектроскопії, якісного і кількісного хімічних аналізів, фотоколориметрії.

2.1. Основні характеристики реагентів

Етанол (C_2H_5OH) – спирт етиловий ректифікований ДСТУ 4222:2003. Безбарвна, прозора, летка легкозаймиста рідина. ММ етанолу 46,07 г/моль, густина в межах 0,8098 – 0,8126 г/см^3, температура кипіння – 78,174 °С.

Кальцій оксид (CaO) – марка ч., ГОСТ 86577-76. Порошок білого кольору, ММ – 56,08 г/моль, густина – 3,34 г/см^3, температура плавлення – 2627 ° С.

Тетрабутоксититан ($(C_4H_9O)_4Ti$) – марка ч., ТУ 2637-003-58565824-2005. В'язка, прозора рідина жовтого кольору. ММ – 320,5 г/моль, густина – 0,9004 г/см^3, температура кипіння – 287 ° С.

Карбамід (NH_2-CO-NH_2) – марка А, ДСТУ 7312:2013. Кристалічна речовина білого кольору. ММ – 60,06 г/моль, густина – 1,32 г/см^3, температура плавлення – 133 ° С.

Тіокарбамід (NH_2-CS-NH_2) – марка ч., ГОСТ 6344-73. Тіосечовина. Технічні умови. Кристалічна речовина білого кольору. ММ – 76,12 г/моль, густина – 1,405 г/см^3, температура плавлення – 176 °С.

Бензин – марка А-92-Євро-5, ДСТУ 7687:2015 Бензини автомобільні. Євро. Горюча, легкозаймиста, особливо небезпечна рідина, здебільшого безбарвна з характерним запахом. Густина – в межах 0,720–0,775 г/см^3, температура кипіння – 40–205 °С, температура самозаймання від 225 до 370, температура спалаху в межах -27 до -39, температурні межі займання: нижня – від -27 до -39, верхня – від -8 до - 27. ОЧ за дослідним методом – 93,0, ОЧ за моторним методом – 84,0.

Дизельне паливо – літнє, марки ДП-З-Євро 5-В0, класу F, ДСТУ 7688:2015. Горюча, легкозаймиста рідина жовтуватого кольору. Густина в межах 0,800–0,845 г/см^3, температура кипіння – 200–360 °С, температура спалаху – 62 °С, температура застигання – -5 °С. ЦЧ – 51, цетановий індекс – 46.

Параацетальдегід – рідина з характерним запахом. Розчинна у воді, етанолі та етерах, густина – 0,8618 г/см^3, температура плавлення – 96 ° С, температура кипіння – 152 ° С, температура спалаху – 31 ° С, температура самозаймання – 420 ° С.

Гідропероксид кумолу – рідина з характерним запахом. Погано розчинна у воді, добре розчинна в етанолі та діетиловому етері, температура кипіння – 124 ° С, показник заломлення – 1,4049.

Соняшникова олія – рафінована за ДСТУ 4492:2005. Олія соняшникова має притаманний соняшниковій олії запах, середня ММ жирних кислот – 275–286 г/моль, густина – 0,922 г/см^3, в’язкість при 20 °С – 60,6•10^{-6} мм^2/с, температура спалаху не нижче – 180 °С, температура помутніння – 17 °С, кислотне число (КЧ) – 0,25 мг КОН/г, йодне число (ЙЧ) – 119 г I_2/100г.

Оливкова олія – рафінована за Codex stan 22-1981 маслянista жовтувата або зеленувата рідина, густина – 0,910 г/см^3, КЧ – 0,6 мг КОН/г, ЙЧ – 78 I_2/100г.

Соєва олія – рафінована за ДСТУ 4534:2006. Олія соєва – маслянista рідина зеленувато коричневого кольору без стороннього запаху, густина – 0,923 г/см^3, в'язкість при 20 °С – 60•10^{-6}мм^2/с, температура помутніння – 9 °С, температура застигання – 16 °С, КЧ – 4 мг КОН/г, ЙЧ – 130 I_2/100г.

Кукурудзяна олія – марки П за ДСТУ ГОСТ 8808:2003 від світло-жовтого до коричневуватого кольору без осаду, присмаку і гіркоти, густина – 0,923 г/см^3, в'язкість при 20 °С – 60,6•10^{-6}мм^2/с, температура застигання – 12 °С. КЧ не більше 0,4 мг КОН/г, ЙЧ 130 I_2/100г.

Кунжутна олія – холодного пресування за ТУ У 154-36997530-001:2011 жовтувата маслянista рідина, густина – 0,919 г/см^3.

Лляна олія – холодного пресування за ТУ У 154-36997530-001:2011 жовтувато-зеленувата маслянista рідина, густина – 0,930 г/см^3, температура застигання – 19 °С. КЧ не більше – 0,55 мг КОН/г, ЙЧ – 130 I_2/100г.

Рицинова олія – холодного пресування за ТУ У 154-36997530-001:2011 прозора жовтувата маслянista рідина, густина – 0,960 г/см^3, температура застигання – 12 ° С. КЧ не більше – 1,5 мг КОН/г, ЙЧ – 88 I_2/100г.

Гарбузова олія – холодного пресування за ТУ У 154-36997530-001:2011 маслянista рідина від темно-жовтуватого до темно-зеленого кольору.

Кавунова олія – холодного пресування за ТУ У 154-36997530-001:2011 маслянista рідина жовтуватого кольору.

Олія розторопші – холодного пресування за ТУ У 154-36997530-001:2011 жовтувата маслянista рідина.

Гірчична олія – холодного пресування за ТУ У 154-36997530-001:2011 жовтувата маслянista рідина з солодкуватим присмаком, густина 0,918 г/см^3.

Конопляна олія – холодного пресування за ТУ У 154-36997530-001:2011 зеленувата маслянista рідина, густина – 0,918 г/см^3, ЙЧ – 145 I_2/100г.

Ріпакова олія – ДСТУ 8175:2015 Олія ріпакова. Технічні умови. Маслянista жовта рідина. Середня молекулярна маса – 894,15 г/моль, густина – 0,919 г/см^3, в'язкість при 40 °С – 36 мм^2/с, температура спалаху – 318 °С,

температура помутніння – -9 °С, температура застигання – -20°С, КЧ – 2,9 мг КОН/г, ЙЧ – 118 I_2 г/100г.

За даним статті [230] рафінована РО містить 65,73 % мононенасичених та 27,03 % поліненасичених вищих жирних кислот.

Натрій гідроксид (NaOH) – марка ч., ГОСТ 4328-77. Кристалічна речовина білого кольору, добре розчинна у воді та спирті. ММ – 40 г/моль, густина – 2,13 г/см^3, температура плавлення – 323 ˚С.

Сульфатна кислота (H_2SO_4) – марка ч., ТУ У20.1-055766356-077:2015. Прозора маслянista рідина без запаху і кольору. ММ – 98,08 г/моль, густина – 1,83 г/см^3, масова частка – H_2SO_4 93,6–95,6%.

Хлоридна кислота – марка А за ДСТУ 2904-94 Кислота соляна синтетична технічна. Технічні умови прозора жовтувата рідина масова частка хлороводню HCl – 93,6–95,6%.

Абсолютний спирт – містить не більше 0,2 % води за ГОСТ Р 52673 – 2006 Спирт етиловий з харчової сировини. Терміни та визначення.

БДП – рідина жовтого кольору, що не змішується з водою, густина якого за ДСТУ 7178:2010 складає 860–900 кг/м^3 Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів складає за 15 °С 860–900 кг/м^3, кінематична в’язкість при 40 °С – 3,5–5 мм^2/с, температура спалаху не менше 120 °С, ЦЧ не менше 51 одиниці, КЧ становить 0,50 мг КОН/г, ЙЧ – 120 г I_2/100.

2.2. Методики проведення експериментальних досліджень

2.2.1. Методика абсолютизації спирту

Етиловий спирт з масовою часткою етанолу 92,6 % абсолютизовували за допомогою реагентів, які хімічно звязують воду: тетрабутоксититан та свіжо приготований кальцій оксид.

Тетрабутоксититан гідролізує в присутності навіть малих кількостей води за реакцією (2.1) [231]:

$$(C_4H_9O)_4Ti + 4H_2O \rightarrow 4C_4H_9OH + Ti(OH)_4\downarrow. \qquad (2.1)$$

Реакція проходила за звичайних умов. 90 мл тетрабутоксититану приливали до 162,17 мл (200 г) етилового спирту, який містить 7,4 % води. Відгонку абсолютного спирту здійснювали на лабораторній установці, зображеній на рис.2.1. Установка складалася з круглодонної колби (1) з насадкою В'юрца (2), в яку був поміщений термометр для контролю температурного режиму перегонки (3), зворотного холодильника (4), алонжа для вакуумної перегонки (5), до якого під'єднана хлоркальцієва трубка (6), заповнена кальцій хлоридом, та колби-приймача (7). Після завантаження реагентами колбу поміщали на масляну баню (8), яку розміщували на електронагрівальному пристрої (9).

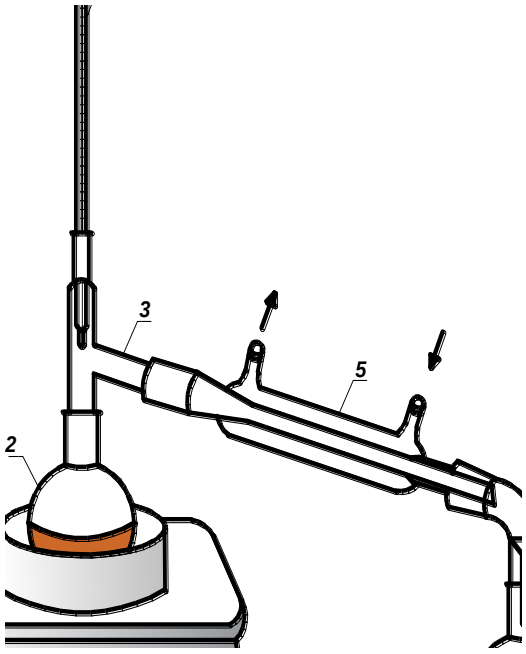


Рис. 2.1. Лаборторна установка для абсолютизації етилового спирту: 1 – електронагрівач; 2 – круглодонна колба; 3 – насадка В'юрца; 4 – термометр; 5 – зворотний холодильник; 6 – вакуумний аллонж з хлоркальцієвою трубкою, заповненою ватою та просушеним кальцій хлоридом; 7 – колба-приймач

Перегонку етилового спирту здійснювали за температури 78 – 78,8 °С. Після припинення перегонки реакційну суміш підігрівали до температури кипіння бутанолу 118 °С і відганяли бутанол. Осад гідроксиду титану просушували за температури 125 °С. Всі продукти зважували для складання матеріального балансу процесу.

Кальцій оксид екзотермічно взаємодіє з водою за рівнянням 2.2 [232]

$$CaO + H_2O \rightarrow (CaOH)_2. \quad (2.2)$$

Перед використанням кальцій оксид прожарювали на протязі 1 год при 850 °С в муфельній печі для розкладання домішок у вигляді карбонатів. Після прожарювання оскиду кальцію охолоджували в ексикаторі до кімнатної температури і одразу змішували з 162,17 мл (200 г) етилового спирту, який містить 7,4 % (мас.) води.

Реакція взаємодії кальцій оксиду з водою проходить швидко з екзотермічним ефектом. Присутність кальцій хлориду запобігає потраплянню вологи з навколишнього середовища до відігнаного етанолу. Відгонку абсолютного етилового спирту проводили при 78 – 78,8 ° С на установці, зображеній на рис. 2.1.

2.2.2. Методика комплексної депарафінізації та деізопарафінізації палив

Карбамід та тіокарбамід здатні утворювати з парафінами та ізопарафінами комплекси, тому вони були використані для депарафінізації бензину та деізопарафінізаії ДП [233].

Наважку бензину або ДП (1000 г) та попередньо розтертий у порцеляновій ступці карбамід або тіокарбамід (160 г), розчинник (ізооктан, петройлерний ефір або воду (не більше 8-9 г) поміщали в колбу (1, рис 2.2) і термостатували за підвищеної температури та інтенсивного перемішування. В отриману суміш поступово за допомогою ділильної лійки (3) краплями додавали розраховану кількість активатора (8-9 г метилового або етилового спирту, ацетону метилетилкетону або води). Фіксували індукційний період, який дорівнює часу, що пройшов від введення першої краплі активатора до початку реакції комплексоутворення (кристалізації). Початок комплексоутворення характеризується підвищенням температури реакційної суміші, що відображається показами термометра. Різниця між температурою реакційної суміші (покази термометра 2) і температурою теплоносія (покази термометра 6) залежить від вмісту комплексоутворюючих вуглеводнів у паливі.

Процес комплексоутворення вели у пониженому температурному режимі та з постійним перемішуванням суміші і завершували через 1 год після початку комплексоутворення, підтримуючи відповідну температуру.

Після закінчення комплексоутворення вміст колби переносили на фільтр та відфільтровували під вакуумом. Комплекс залишався на фільтрі, і його двічі промивали водою (кількість води за масою повинна бути рівна масі вихідного карбаміду чи тіокарбаміду). Всі фільтрати збирали разом. Промитий комплекс переносили в дволітрову хімічну склянку та розкладали водою, нагрітою до 80 – 90 °С об’ємом не менше 1 л. При розкладанні комплексу утворювалися два шари: верхній – розчин н-парафінів або ізопарафінів у відповідному розчиннику і нижній – водний розчин карбаміду чи тіокарбаміду.

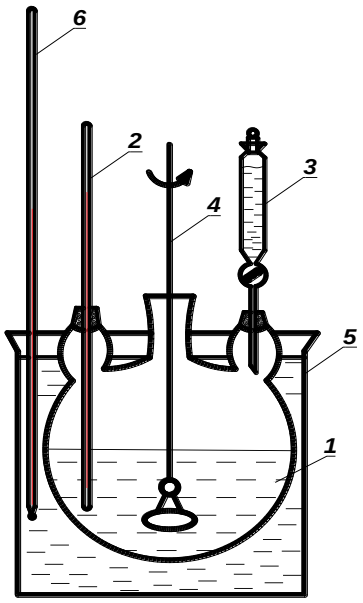


Рис. 2.2. Лабораторна установка для проведення де- та деізопарафінізації: 1 – тригорла колба; 2, 6 – термометри, 3 – ділильна лійка, 4 – мішалка, 5 – термостат

Систему розділяли у ділильній лійці. Розчин н-парафінів або ізопарафінів промивали водою для видалення слідів карбаміду чи тіокарбаміду та активатора, відфільтровували на подвійному паперовому фільтрі для видалення слідів води. З фільтратів, які містять суміш ДП або бензину з водою, вилучали воду.

Для насичення ДП н-парафінами їх комплекс з карбамідом також розкладали за допомогою ДП, в якому розчиняли комплекс при нагріванні і постійному перемішуванні. Отриманий розчин фільтрували. Н-парафіни при розчиненні повністю переходили в розчинник – ДП. На фільтрі залишався карбамід.

Для насичення бензину ізопарафінами їх комплекс з тіокарбамідом розкладали бензином. Комплекс нагрівали з перемішуванням до повного розчинення і фільтрували. На фільтрувальному папері залишався тіокарбамід, а ізопарафіни переходили в бензин.

2.2.3. Методика переестерифікації тригліцеридів ріпакової олії

Реакцію переестерифікації (синтез БДП) проводили в стаціонарних умовах на лабораторній установці, яка зображена на рис. 2.3. Вона складалася з електронагрівача (1), масляної бані (2), в яку занурена тригорла колба (3). Колба обладнана термометром (4), ділильною лійкою (5), в яку поміщена сульфатна або соляна кислота, зворотним холодильником (6) для конденсації парів етилового спирту та мішалкою зі скляною насадкою для запобігання взаємодії між реакційною масою та металічною насадкою.

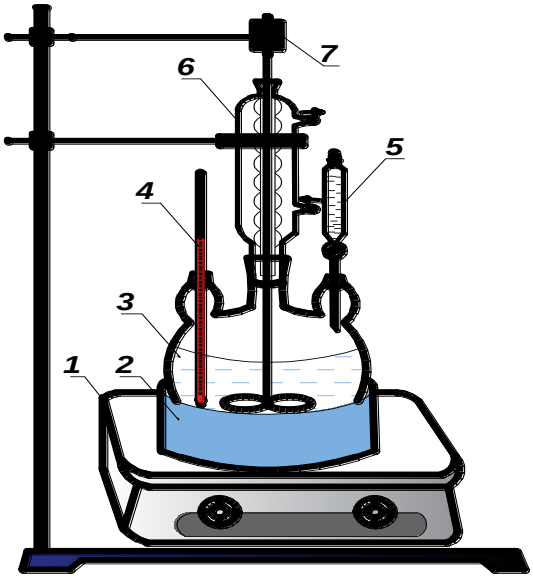


Рис. 2.3. Лабораторна установка синтезу біодизелю: 1 – електронагрівач; 2 – масляна баня; 3 – чотиригорла колба; 4 – термометр, 5 – ділильна лійка; 6 – зворотний холодильник; 7 – електродвигун з мішалкою

На першому етапі проводили синтез етилату натрію [233]:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH. \quad (2.3)$$

Натрій етанолят може бути сентизований у лабораторії за реакцією металічного натрію з етанолом:

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + H_2. \quad (2.4)$$

Ця реакція є екзотермічною і дуже бурхливою, тому ми обрали інший шлях синтезу, який базується на зміщенні рівноваги оборотної реакції натрій гідроксиду в бік утворення етаноляту натрію. Зміщення рівноваги забезпечують надлишком етанолу в системі, або відгоном води, що дуже складно забезпечити, враховуючи те, що її температура кипіння є вищою від температури кипіння спирту. Тому ми зупинилися на використанні надлишку спирту. Співвідношення луг:спирт становило приблизно 1:2,5. Для забезпечення повноти проходження реакції натрій гідроксид у кількості 14,6 г слід подрібнювати до порошкоподібного стану та при постійному перемішуванні розчиняли у 42 мл етанолу. Хоча реакція є екзотермічною і суміш розігрівається, цього недостатньо для розчинення натрій гідроксиду в спирті та протікання реакції синтезу етилату натрію. Тому в колбі з реакційною масою підтримували температуру на рівні 78–80 °С. Реакцію проводили протягом 0,5–1 год.

Як було зазначено в літературному огляді, існують різні методики синтезу БДП з кислотними чи лужними каталізаторами, але ми вирішили зупинитися на застосуванні етилату натрію, ріпакової олії та сульфатної кислоти.

РО було модифіковано нагріванням до 100-120 °С з емульгатором неонолом-9, який покращує змішування олії з етиловим спиртом. Модифіковану олію у кількості 270 г поміщали у тригорлу колбу, в яку поміщена механічна мішалка, зворотний холодильник та термометр, і нагрівали до 75 °С. При постійному перемішуванні поступово додавали етилат натрію та

витримували реакційну масу за температури 78 °С протягом 1-1,5 год. Після цього додавали 259 г етилового спирту, щоб забезпечити надлишок етанолу до олії у співвідношенні 1:6. Таке співвідношення є найоптимальнішим для протікання реакції. Після того додавали до реакційної маси сульфатну або соляну кислоту для нейтралізації реакційної маси та переведення солей вищих жирних кислот (мил) у нерозчинні в органічних речовинах сульфати або хлориди та вищі жирні кислоти, які вступають у реакцію естерифікації з надлишком етанолу. Реакція естерифікації протікає в кислому середовищі, тому додавали сульфатну кислоту до pH=6.

Синтез можна описати такими реакціями:

$$3C_2H_5ONa + CH_2OR_1CHOR_2CH_2OR_3 \rightarrow R_1R_2R_3(COONa)_3 +$$

$$CH_2OC_2H_5\text{-}CHOC_2H_5\text{-}CH_2OC_2H_5 \quad (2.5)$$

$$2R_1R_2R_3(COONa)_3+3H_2SO_4\rightarrow 3Na_2\ SO_4+ 2R_1COOH+ 2R_2COOH+ 2R_3COOH \quad (2.6)$$

$$R_1COOH\ + R_2COOH+ R_3COOH+ 3C_2H_5OH \rightarrow R_1COOC_2H_5+$$

$$R_1COOC_2H_5+R_1COOC_2H_5 \quad (2.7)$$

Реакційну суміш залишали для відстоювання, після чого декантували рідку фазу, а солі відфільтровували за допомогою вакуумної фільтрації.

Для очищення синтезованого БДП від залишків неорганічних солей його піддавали центрифугуванню протягом 3–5 хв., а потім кілька разів промивали водою для видалення залишків кислоти та спирту.

2.3. Методики аналізу кількісних та якісних характеристик палив та їх компонентів

2.3.1. Визначення ступеня абсолютизації спирту

Ступінь абсолютизації спирту визначали за алкометричними таблицями відповідності густини етилового спирту його концентрації (табл. 2.1). Густину отриманого абсолютизованого етанолу визначали пікнометричним методом [235].

Калібрування пікнометра проводять дистильованою водою і знаходять точний об’єм пікнометра за формулою 2.1.

$$V = \frac{g_2 - g_1}{0{,}99823}, \tag{2.8}$$

де V – об’єм пікнометра,

g_1 – вага пустого пікнометра, г,

g_2 – вага пікнометра з водою, г,

0,99823 – маса 1 мл води за t=20˚С.

Після цього воду виливають, ополіскують пікнометр спиртом, висушують в сушильній шафі за 100–105 °С, охолоджують в ексикаторі, заповнюють аналізованим спиртом та зважують. Густину знаходять за формулою 2.9 або за формулою 2.10.

$$\rho = \frac{g_3 - g_1}{V}, \tag{2.9}$$

де ρ – густина абсолютизованого спирту, г/см^3,

g_1 – вага пустого пікнометра, г,

g_3 – вага пікнометра зі спиртом, г,

V – об’єм пікнометра.

$$\rho = \frac{g_3 - g_1}{g_2 - g_1} \cdot 0{,}99823, \tag{2.10}$$

де ρ – густина абсолютизованого спирту, г/см^3,

g_1 – вага пустого пікнометра, г,

g_2 – вага пікнометра з водою, г,

g_3 – вага пікнометра зі спиртом, г,

0,99823 – маса 1 мл води за t=20 °С.

Таблиця 2.1

Таблиця відповідності густини розчинів етилового спирту до їх концентрації

№ з/п	Концентрація, % мас.	Густина, г/см^3
1	*2*	*3*
1	70	0,8677
2	72	0,8629
3	74	0,8581
4	76	0,8532

1	*2*	*3*
5	78	0,8483
6	80	0,8434
7	82	0,8385
8	84	0,8335
9	86	0,8284
10	88	0,8232
11	90	0,8180
12	91	0,8153
13	92	0,8126
14	93	0,8096
15	94	0,8070
16	95	0,8042
17	96	0,8014
18	97	0,7985
19	98	0,7955
20	99	0,7924
21	100	0,7893

2.3.2. Фотоколориметричний аналіз сировини та продуктів

Оптичну густину та світлопропускання сумішей визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК – 2 у кюветі шириною 10 мм при довжині хвилі 540 нм. Як еталонний розчин використовували бензин або ДП.

2.3.3. Визначення октанового та цетанового чисел палив

ОЧ та ЦЧ палив та їх сумішей визначали експрес-методом за допомогою октано/цетанометра типу Shatox 300. Принцип роботи полягає у визначенні детонаційної стійкості бензинів, самозаймистості ДП і параметрів олій на підставі вимірювання їх діелектричної проникності і питомого опору. Датчик приладу являє собою нерозбірну конструкцію у вигляді склянки ємністю 75 мл [236].

Визначення ОЧ сумішей бензинів проводили за методикою [237] за дослідницьким методом використовуючи еталонні суміші ізооктану і н-гептану.

Емпіричне визначення ОЧ БЕС проводили з використанням розрахункового методу згідно роботи [46] за формулою:

$$ОЧ_{БЕС}=[26,44 – 0,29(ОЧ_0)] \ln C_E + [1,32(ОЧ_0) – 29,49], \quad (2.11)$$

де $ОЧ_{БЕС}$ – ОЧ бензино-етанольної суміші,

$ОЧ_0$ – ОЧ базового бензину,

C_E – вміст етанолу в бензино-етанольній суміші, % (об.)

2.3.4. Хроматографічний аналіз продуктів

Хроматографію етанолу і бензинів проводили на газрідинному хроматографі за методикою визначення кисневмісних сполук в бензинах (HPCHEM/SEQUENCE/ D161124AS/METHOD/D4815N.M) за внутрішнім стандартом (ISTD) на основі відкаліброваних 15 відомих речовин, в тому числі і етанолу.

Для визначення складу та ММ БДП використовували метод газової хроматографії з додатковою естерифікацією метанолом за ДСТУ ISO 5509-2002. Рослинні олії. Метод визначення жирнокислотного складу. Аналіз проводили на газовому хроматографі «Кристал 2000» з полум'яно-йонізаційним детектором і програмуванням температури, з випарником за температури не нижче 300 ℃. Газохроматографічна колонка довжиною 1,2–2 м та внутрішнім діаметром 2–4 мм сконструйована з нержавіючої сталі або скла.

2.3.5. Мас-спектральний метод аналізу продуктів

Для визначення ММ та молекулярно-массового розподілу (ММР) ДП, БДП та ріпакової олії був застосований масс-спектрометричний метод MALDI – ToF та LDI – ToF матрично активованої лазерної десорбції/іонізації. Обидва методи використовують часові аналізатори та реалізовуються на приладі Autoflex II RF 20 Bruker Daltonics.

Мас-спектрометричні дослідження проб вихідного 95 % та абсолютизованого даним способом етилового спирту були проведені для визначення складу абсолютизованого спирту та додаткової ідентифікації

невідомої домішки. Зразки були проаналізовані на мас-спектрометрі МХ – 7304 А, АО. SELMI.

2.3.6. Інші методи аналізу

Для встановлення складу абсолютизованого спирту був проведений ІЧ спектральний аналіз вихідного 95 %, промислового 100 % та абсолютизованого у рамках виконання роботи етилового спирту.

РОЗДІЛ 3
ПОКРАЩЕННЯ АНТИДЕТАНОЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ ВВЕДЕННЯМ ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК

3.1. Депарафінізація дизельного палива тіокарбамідом з виділенням ізо-парафінів з дизельного палива

Антидетонаційні характеристики палив залежать від їх хімічного складу. Розгалужені та ароматичні вуглеводні мають високе ОЧ, а н-вуглеводні – ЦЧ. Зважаючи на невідповідність якості вітчизняного товарного палива європейським зразкам, проведено дослідження їх складу і виявлено невеликі кількості ізопарафінів у ДП та н-парафінів у бензині. Відомою є методика вилучення н-парафінів за допомогою карбаміду з утворенням комплексів кластерного типу. Для вилучення ізопарафінів з ДП використана методика депарафінізації з тіокарбамідом. В результаті проведених досліджень знайдено композицію, яка дає змогу вилучити ізопарафіни з ДП. Опрацьовано суміші різного складу з використанням етилового спирту як активатора та води як каталізатора.

Важливо не допускати грудкування суміші, тому до складу композиції додано зволожений водою SiO_2. Необхідна кількість тіокарбаміду визначена експериментальним шляхом. Менший від визначеного вміст тіокарбаміду призводить до погіршення ефективності видалення ізопарафінів із ДП, а більший вміст тіокарбаміду унеможливлює процес перемішування і контакту фаз та підвищує втрати палива. В таблиці 3.1 наведено склад композиційної суміші, яка задовольняє всім згаданим вище умовам.

Як видно з таблиці 3.1, густина ДП після депарафінізації зменшується, а показник заломлення зростає. Отриманий після депарафінізації ДП осад комплексу тіокарбаміду та ізопарафінів був проаналізований на вміст ізопарафінів до осушення, після осушення і після екстракції водою або бензином. Кількість ізопарафінів (табл. 3.2), осаджених з ДП тіокарбамідом з

активуванням етиловим спиртом та з додаванням змоченого водою SiO_2, не перевищує 8,3 % до осушення, 2, 2% після осушення та 2% після екстракції бензином.

Таблиця 3.1

Склад композиції для депарафінізації ДП тіокарбамідом та характеристики палива до та після очищення

№ з/п	Суміш реагентів для депарафінізації ДП		
	Реагент	Маса, г	Вміст, %
1	ДП	1000	84-85
2	Тіокарбамід	160-165	13,5-14
3	C_2H_5OH	8-9	0,67-0,75
4	H_2O	8-9	0,67-0,75
5	SiO_2	2-4	0,16-0,3
	∑	1178-1187	100
Основні показники ДП до депарафінізації			
n_{20} = 1,46771, ρ = 0,830 г/см^3			
Основні показники ДП після депарафінізації			
m = 860 г, $m_{осаду}$ = 188 г (15,9 %), $m_{втрат}$ = 130 г n_{20} = 1,4687, ρ = 0,822 г/см^3			

Таблиця 3.2

Результати депарафінізації ДП та екстракції ізопарафінів водою або бензином

Маса реагентів для депара-фінізації, m, г	Маса осаду до осушення, m, г	Вміст ізопарафінів до осушення, %	Маса осаду після осушення, m, г	Вміст ізопарафінів після осушення, %	Маса осаду після екстракції, m, г	Вміст ізопарафінів після екстракції, %
ДП, депарафінізоване тіокарбамідом з екстракцією бензином						
1178	188	8,3	184	2,2	157,33	2

Слід зазначити, що екстракція ізопарафінів бензином призводить до часткового потрапляння тіокарбаміду в бензин, що стає причиною незначного спотворення результатів.

3.2. Депарафінізація бензину карбамідом із виділенням н-парафінів з бензину

Для вилучення н-парафінів з бензину була застосована композиція, яка складалася з експериментально визначених кількостей карбаміду, активатора етилового спирту та зволоженого водою SiO_2 для запобігання грудкуванню компонентів суміші. В таблиці 3.3 наведено склад композиції для вилучення парафінів із бензину та його характеристики до та після депарафінізації.

Дані з таблиці 3.3 показують часткове зростання густини бензину після депарафінізації та незначну зміну показника заломлення.

Далі було визначено вміст парафінів до сушки і після сушки осаду, який отриманий після депарафінізації бензину та після екстракції парафінів водою (табл. 3.4).

Для бензину, депарафінізацію якого проводили карбамідом з активатором етиловим спиртом і зволоженим водою SiO_2, вміст вилучених н-парафінів складав до осушування 4,52 %, після осушування осаду 6 %, а після екстракції – 0,6 % (табл. 3.4).

Таблиця 3.3

Склад композиції для депарафінізації бензину карбамідом та характеристики палива до та після очищення

№ з/п	Суміш реагентів для депарафінізації бензину карбамідом		
	Реагент	Маса, г	Вміст, %
1	Бензин	1000	86,8
2	Карбамід	140	12,1
3	C_2H_5OH	6	0,5
4	H_2O	6	0,5
5	SiO_2	1	0,1
	∑	1153	100
Основні показники бензину до депарафінізації			
n_{20} = 1,4285, ρ = 0,745 г/см^3			
Основні показники бензину після депарафінізації			
m = 860 г, $m_{осаду}$ = 189,2 г (16,4 %), n_{20} = 1,4287, ρ = 0,746 г/см^3, $m_{втрат}$ = 103 г			

Таблиця 3.4

Результати експерименту з депарафінізації бензину та екстракції парафінів водою

Маса реагентів для депара-фінізації, m, г	Маса осаду до осушення, m, г	Вміст парафінів до осушення, %	Маса осаду після осушення, m, г	Вміст парафінів після осушення, %	Маса осаду після екстракції, m, г	Вміст парафінів після екстракції, %
1153	189,2	4,52	156,88	6,0	0,39	0,6

3.3. Дослідження результатів введення н-парафінів з бензину в дизельне пальне та введення ізо-парафінів із дизельного пального в бензин

Для оцінки якості бензину та ДП була проведена їх розгонка на фракції в лабораторних умовах. Для порівняльного аналізу було досліджено фракційний склад таких зразків палива: вихідного недепарафінізованого, депарафінізованого та збагаченого ізо- або н-парафінами. Результати розгонки бензину на складові фракції наведені у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Результати розронки бензину А-80

№ з/п	Маса фракції, m, г	Об'єм фракції V, мл	Показник заломлення фракції, n_{20}	Вміст, %, масс.	Час відгонки, τ, хв	Температурні межі, t,˚C
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Бензин А-80						
1	26,34	39	1,389	13,17	13	20 – 67
2	48,99	71	1,406	24,495	37	67 – 100
3	100,53	130	1,422	50,265	37	100 – 185
4	4,03	6	1,474	2,015	54	185 – 200
5	4,00	5	1,483	2,55	55	> 200
∑	183,89	245	1,4285	92,0	55	
втрати	16,11			8,0	55	
Всього	200			100	55	
Бензин А-80 депарафінізований карбамідом						
1	21,55	31	1,419	10,775	13	20 – 67
2	54,72	71	1,406	27,36	10	67 – 100
3	99,8	130	1,446	49,9	35	100 – 185
4	6,47	8	1,475	3,235	39	185 – 200
5	8,66	11	1,481	4,33	39	> 200
∑	191,2	251	1,4287	95,4	39	
Втрати	8,8			4,6	39	

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Всього	200			100	39	
Бензин А-80 депарафінізований карбамідом та збагачений ізопарафінами вилученими з ДП						
1	24,23	37	1,386	12.115	15	20 – 67
2	51,58	80	1,401	25,79	20	67 – 100
3	79	95	1,445	39,5	25	100 – 185
4	12,32	15	1,476	6,16	25	185 – 200
5	17,39	15	1,483	8,695	25	> 200
∑	184,52	242		92,26	25	
Втрати	15,48			8,39	25	
Всього	200			100	25	

На рис. 3.1. наведено розподіл фракцій зразків бензину у залежності від способів його оброблення. Під час депарафінізації фракційний склад змінюється у напрямку зменшення обсягу легких та середніх фракцій та збільшення обсягу важких фракцій, але не більше, ніж на 1 – 3 % (табл. 3.5, рис 3.1).

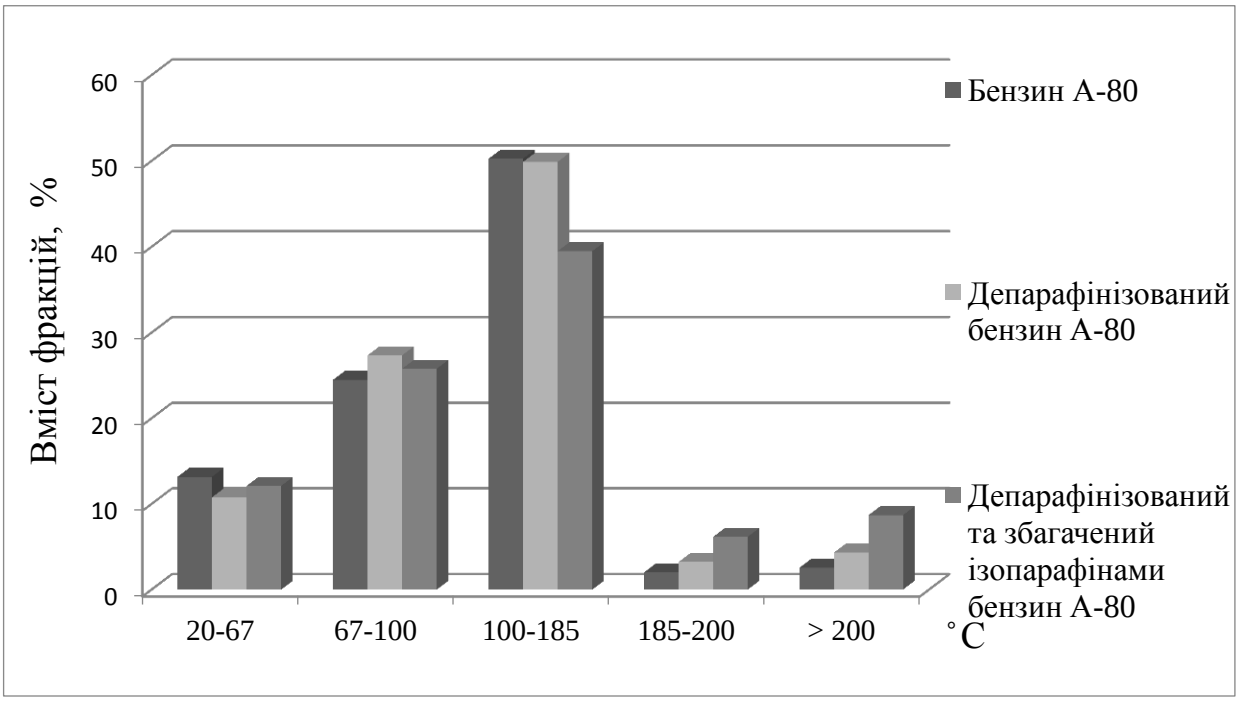


Рис. 3.1. Зміна фракційного складу бензинуА-80 залежно від способу обробки

Очевидно це пов’язано з тим, що карбамід в процесі депарафінізації вилучає з бензину н-парафіни низькокиплячих та вискокиплячих фракцій, майже не змінюючи при цьому вміст фракцій з температурою кипіння в межах 100-185 ˚С. Можна зробити висновок про те, що вміст карбаміду в депарафінізаційній композиції не повинен перевищувати 12 %. Водночас збагачення депарафінізованого бензину ізопарафінами, вилученими з дизельного палива, істотно зменшує (10 %) вміст фракцій з температурою кипіння в межах 100-185 ˚С та підвищує вміст важких фракцій з температурою кипіння в межах 185-200 ˚С вдвічі. Це явище можна пояснити присутністю ізопарафінів, виділених з дизельного палива, що має важчий фракційний склад, саме в цих фракціях.

Результати аналізу зміни показника заломлення фракцій вихідного, депарафінізованого та збагаченого ізопарафінами бензину наведені на рис. 3.2.

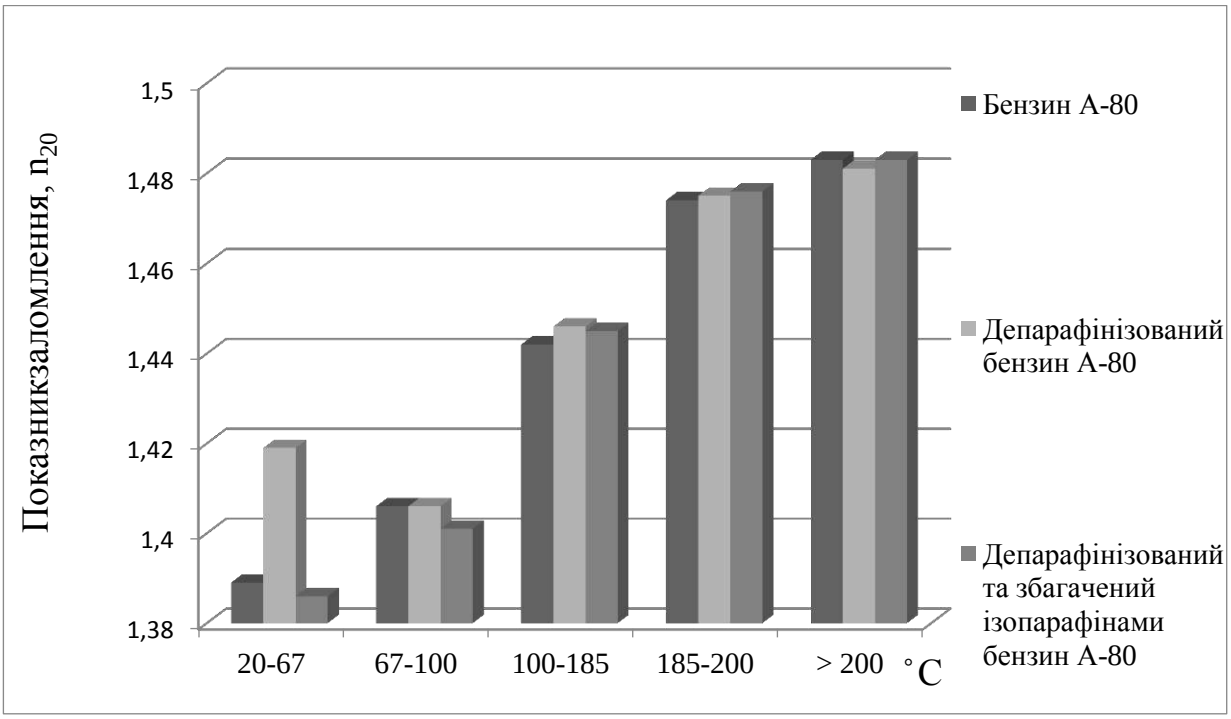


Рис. 3.2. Зміна показника заломлення фракцій бензину А-80 залежно від способу його обробки

У результаті депарафінізації спостерігається зростання показника заломлення легких фракцій, які переганяються за температур в межах 20–67 ˚С, що, в свою чергу, підтверджує збільшення вмісту цих фракцій.

Для вивчення впливу способу обробки ДП на його фракційний склад була проведена фракційна розгонка вихідного, депарафінізованого тіокарбамідом ДП та депарафінізованого ДП, збагаченого н-парафінами, вилученими з бензину. Результати розгонки зразків доержаних ДП наведені у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Результати розгонки дизельного палива

№ з/п	Маса фракції, m, г	Об'єм фракції, V, м	Показник заломлення фракції, n_{20}	Вміст, %, мас.	Час відгонки, τ, хв	Температурні межі, t, ˚С
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Вихідне ДП						
1	17,71	23,5	1,447	8,86	10	145-200
2	118,6	146	1,465	83,66	55	200-290
3	48,72	62	1,480	0,795	75	290-340
4	1,59	1,2	1,497	0,31	75	> 340
∑	186,62	132,7	1,467	93,0	75	
втрати	13,38			6,69	75	
Всього	200			100	75	
ДП, депарафінізоване тіокарбамідом						
1	16,1	21	1,449	8,05	5	145-200
2	104,4	130	1,462	52,2	12	200-290
3	61,68	78	1,478	30,93	32	290-340
4	9,31	12	1,489	4,66	32	> 340
∑	191,67	241	1,467	95,84	32	
втрати	8,33			4,16	32	
Всього				100	32	
ДП, депарафінізоване тіокарбамідом та збагачене н-парафінами вилученими з бензину						
1	20,1	327	1,447	10,5	12	145-200

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
2	120,5	150	1,464	60,25	55	200-290
3	23,5	28	1,480	11,75	70	290-340
4	10,5	13	1,491	5,25	70	> 340
∑	174,6	218	1,6771	87,3	70	
втрати	25,4			12,7	70	
Всього	200			100	70	

На рис. 3.3 наведено розподіл фракцій зразків бензину у залежності від способів його оброблення.

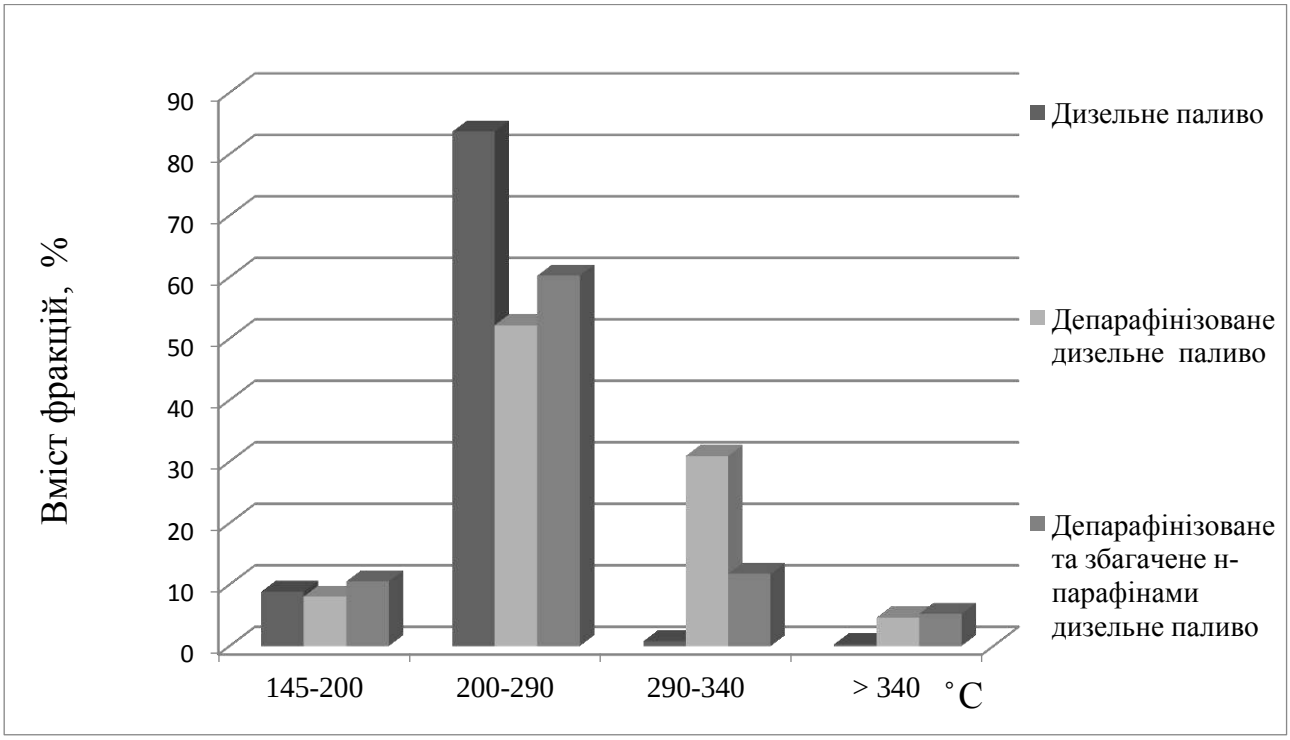


Рис. 3.3. Зміна фракційного складу дизельного палива в залежності від способу обробки

З таблиці 3.6 та рис. 3.3 видно, що в дизельному паливі, депарафінізованому тіокарбамідом, значно зростає вміст важких фракцій, які википають в температурних межах 290–340 ˚С (до 30 %) та фракцій, які википають за температури вище 340 ˚С (більше 4 %), проте збагачення депарафінізованого ДП н-парафінами покращує цю ситуацію і значно знижує вміст даних фракцій (на 28 %). Депарафінізація значно знижує вміст середніх

фракцій з температурою википання 200–290 ˚С і майже не впливає на вміст низькокиплячих фракцій. Введення н-парафінів у ці фракції також підвищує їх вміст. Очевидно, що, вилучені з бензину ізопарафіни, майже рівномірно розподілилися у фракціях ДП.

На рис. 3.4 наведено результати досліджень зміни показника заломлення фракцій вихідного, депарафінізованого та збагаченого н-парафінами ДП.

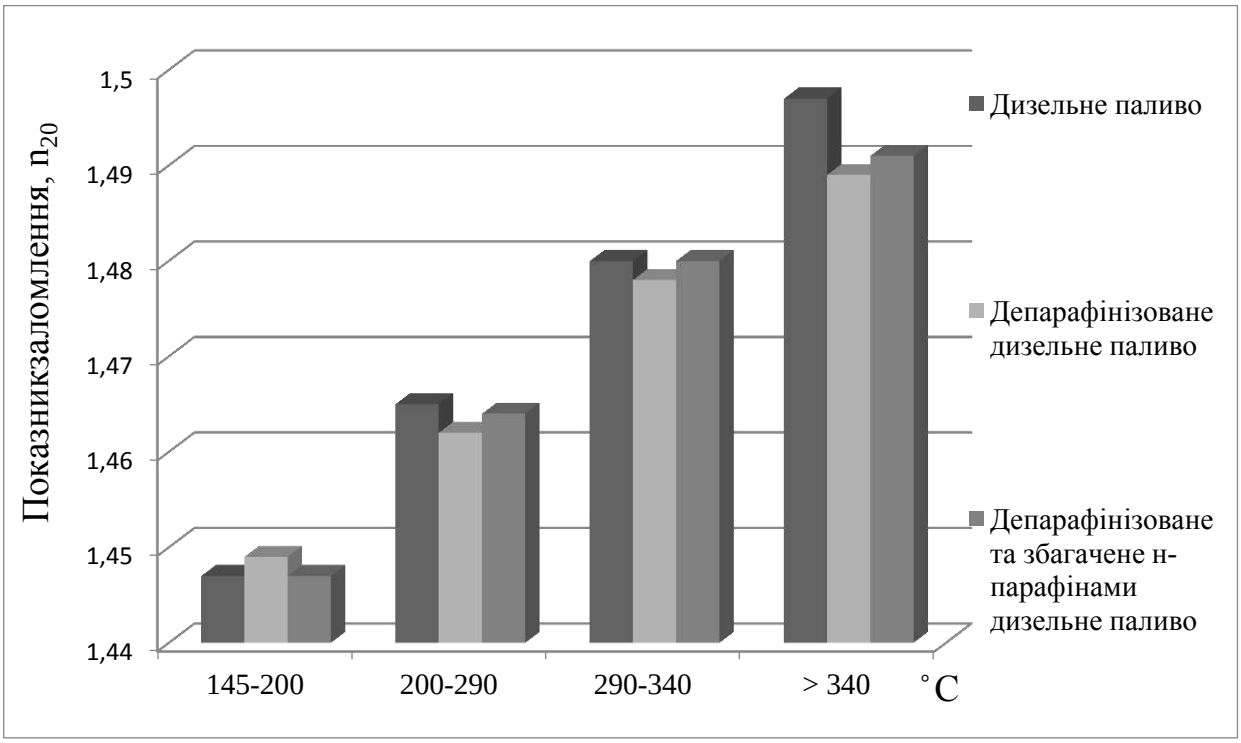


Рис. 3.4. Зміна показника заломлення фракцій ДП в залежності від способу його оброблення

Показник заломлення практично всіх (окрім низькокиплячих) фракцій депарафінізованого тіокарбамідом ДП знижується, що вказує на зменшення кількості ізопарафінів. Проте введення н-парафінів вирівнює ситуацію, і відмінність між показниками заломлення фракцій ДП та депарафінізованого і збагаченого н-парафінами ДП стає несуттєвою.

Крім того, депарафінізовані та збагачені моторні палива були проаналізовані на зміну ОЧ та ЦЧ залежно від типу оброблення. На рис. 3.5 та рис. 3.6 наведено результати досліджень зміни антидетонаційних властивостей бензину та міри самозаймнання ДП відповідно.

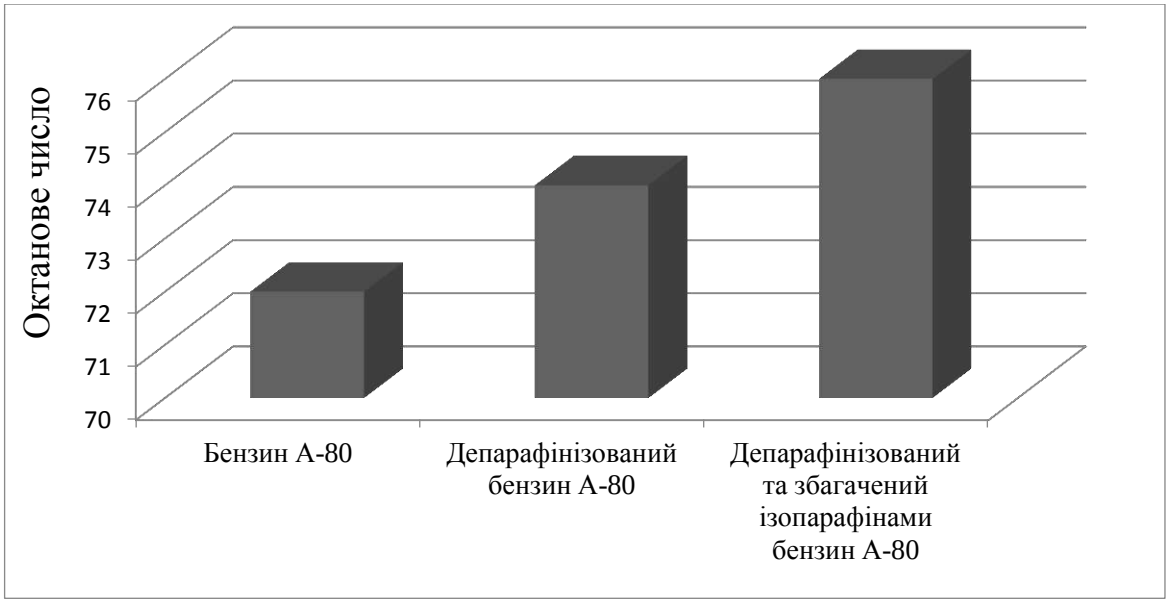


Рис. 3.5. Зміна ОЧ бензину залежно від способу його оброблення

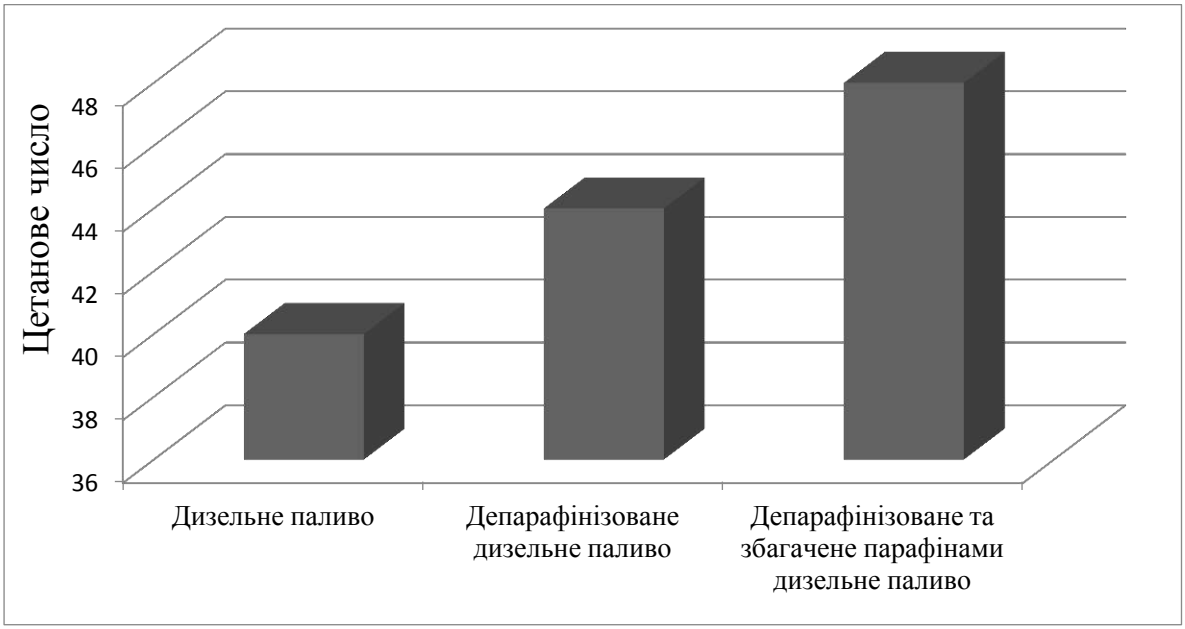


Рис. 3.6. Зміна ЦЧ ДП залежно від способу його оброблення

ОЧ бензину та ЦЧ ДП зростають у результаті їх депарафінізації та збагачення ізо- та н-парафінами відповідно. Це пов’язано з введенням до складу бензину ізо-парафінів з достатньо високим ОЧ та введенням в ДП н-парафінів з порівняно високим ЦЧ, що чинить позитивний вплив на антидетонаційні характеристики бензинів та займистість ДП.

3.4. Визначення характеристик моторних палив, модифікованих оксигенвмісними додатками

Підвищення ефективності згорання палива можна вирішувати не лише збільшенням ОЧ та ЦЧ палив, а й модифікуванням їх оксигенгенвмісними додатками, зокрема пероксидами, альдегідами та спиртами.

Було досліджено вплив гідропероксиду кумолу (ГПК), параацетальдегіду (ПАА) та етилового спирту (Е) на густину та час згоряння бензину при введенні цих додатків до складу бензину у кількості 5 % (рис. 3.7).

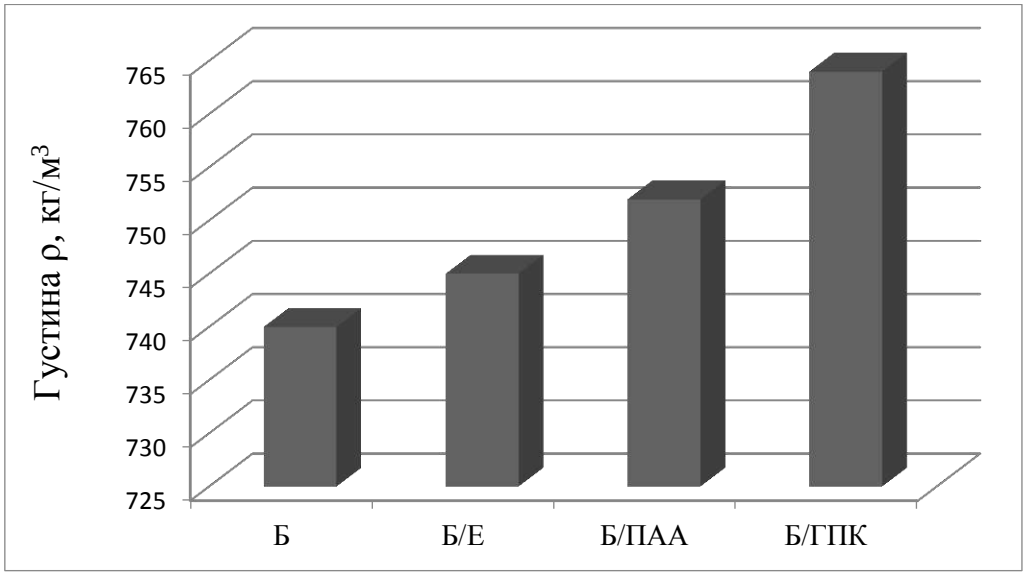


Рис. 3.7. Залежність густини бензину від природи оксигенвмісного додатку: Б – бензин А-92, Б/Е – бензин з вмістом етанолу, Б/ПАА – бензин з вмістом параацетальдгіду, Б/ГПК – бензин з вмістом гідропероксиду кумолу

Оскільки, густина палива залежить від складу палива і чинить визначальний вплив на витрату палива та його пускові властивості необхідним є ідентифікація характеру впливу досліджених оксигенвмісних додатків а властивості палива.

Процес згоряння палива визначається його антидетонаційними характеристиками. Так, якщо паливо містить надто багато легких фракцій, його густина є нижчою, а час згоряння меншим, відповідно горіння відбувається детонаційно (на що вказує так званий стукіт двигуна), що негативно позначається на його роботі і може призвести до виходу двигуна з ладу.

Зроблено припущення, що етанол, параацетальдегід та гідропероксид кумолу повинні збільшувати час згоряння автомобільних бензинів, крім того, маючи в складі атом Оксигену, сприяють підвищенню повноти згорання палива (рис. 3.8.).

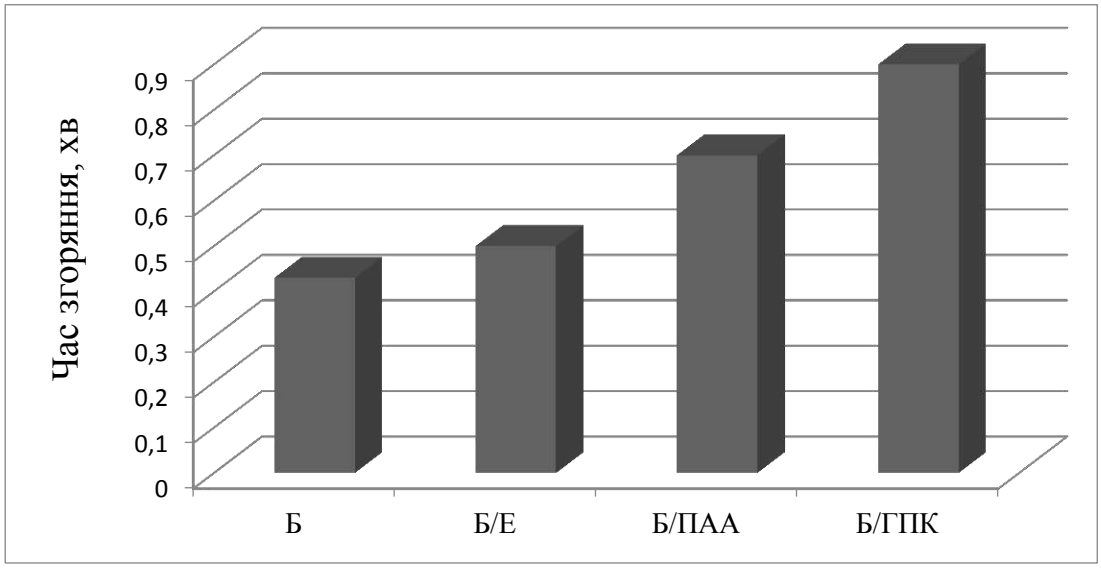


Рис. 3.8. Залежність часу згорання бензину від природи оксигенвмісного додатку: Б – бензин А- 92, Б/Е – бензин з вмістом етанолу, Б/ПАА – бензин з вмістом параацетальдгіду, Б/ГПК – бензин з вімстом гідропероксиду кумолу

Проаналізувавши дані з рис. 3.7 і 3.8, можна стверджувати, що етанол не критично змінює такі характеристики бензину, як густина та час згоряння, що робить його найоптимальнішим компонентом для використання як оксигенвмісного додатку, тому решту сполук були відкинуті і продовжено вивчення бензиново-етанольних сумішей.

3.5. Удосконалення методу абсолютизації спирту для одержання бензиново-етанольних сумішей

Традиційно, товарний спирт-ректифікат з масовою часткою етанолу 92–93 % виявляє низку недоліків, зокрема, під час змішування його з бензином. У зв'язку з цим виникає необхідність застосовувати абсолютний спирт (99,9 %), що практично не містить у своєму складі води. Для абсолютизації використовували різні види осушувачів.

3.5.1. Абсолютизація спирту тетрабутоксититаном та тетраетоксититаном

Враховуючи те, що тетрабутокси- та тетраетосититан гідролізують навіть у присутності малих кількостей води за їх допомогою було абсолютизовано етиловий спирт з масовою часткою 92,5 %. В таблицях 3.7 і 3.8 наведено результати абсолютизації етанолу за допомогою тетрабутокси- та тетраетоксититану.

Таблиця 3.7

Результати абсолютизації етилового спирту тетраетоксититаном

Кількість вихідного етанолу (92,5 % мас, 96% об)		Кількість абсолюти-зованого етанолу		Вихід абсолюти-зованого етанолу	Кількість $Ti(OC_2H_5)_4$		Густина абсолюти-зованого етанолу	Концентрація абсолюти-зованого етанолу	
V, мл	m, г	V, мл	m, г	% мас	m, г	%	г/см^3	% об	%мас
100	82,15	85,0	68,83	83,79	20,54	25,0	0,8098	95,41	93,0
100	82,16	85,10	68,63	83,54	20,63	25,11	0,8065	95,85	93,5
100	82,10	77,59	62,18	75,73	21,51	26,20	0,8014	97,49	96,0
100	82,10	77,59	62,18	75,73	21,51	26,20	0,8014	99,5	96,0

Таблиця 3.8

Результати абсолютизації етилового спирту тетрабутоксититаном

Кількість вихідного етанолу (92,5 % мас, 96% об)		Кількість абсолюти-зованого етанолу		Вихід абсолюти-зованого етанолу	Кількість $Ti(OC_4H_9)_4$		Густина абсолюти-зованого етанолу	Концентрація абсолютизо-ваного етанолу	
V, мл	m, г	V, мл	m, г	% мас	m, г	%	г/см^3	% об	%мас
100	82,15	85,0	69,07	84,08	20,54	25,0	0,8126	95,41	92,0
100	82,16	85,10	68,63	83,54	20,63	25,11	0,8065	95,85	93,5
100	82,10	77,59	62,18	75,73	21,51	26,20	0,8014	97,49	96,0
100	82,10	77,59	62,18	75,73	21,51	26,20	0,8014	99,5	96,0

Як видно з даних таблиць, характеристики спирту, абсолютизованого тетрабутокси- та тетраетоксититаном майже не відрізняються. Це можна пояснити однаковою природою цих реагентів. А в результаті гідролізу тетрабутоксититану виділяється побічний продукт – титан (IV) гідроксид, який необхідно додатково утилізувати або переробляти, що вимагає додаткових витрат і є економічно невигідним. Крім того, ступінь абсолютизації етанолу, якої вдалося досягнути, є не достатньо високою.

3.5.2. Абсолютизація спирту спеціально приготованим оксидом кальцію

Оскільки терабутокси- та тетраетоксититан є досить дорогими реагентами і в результаті абсолютизації утворюється побічний продукт у вигляді осаду (титан IV гідроксид) та бутанол (при застосуванні тетрабутоксититану). Тому для абсолютизації етилового спирту був використаний більш і реакційно активний осушувач – свіжопрожарений за високих температур (850˚С) оксид кальцію. Ефективність процесу абсолютизаії оксидом кальцію наведено у табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Результати абсолютизації етанолу свіжопрожареним кальцій оксидом

Кількість вихідного етанолу (92,5 % мас, 96% об)		Кількість абсолюти-зованого етанолу		Вихід абсолюти-зованого етано лу	Кількість CaO		Густина абсолюти-зованого етанолу	Концентрація абсолютизо-ваного етанолу	
V, мл	m, г	V, мл	m, г	% мас	m, г	%	г/см^3	% об	% мас
100	82,15	96	75,77	92,23	18	21,91	0,7893	100	100
100	82,16	93	73,41	89,36	17,8	21,66	0,7894	99,97	99,95
100	82,10	93	73,42	89,43	17,5	21,32	0,7895	99,92	99,89
100	82,10	90	71,09	86,59	17	20,71	0,7899	99,59	99,51

На рис. 3.9 наведено порівняльний аналіз ефективності застосування досліджених осушувачів для процесу абсолютизації етилового спирту.

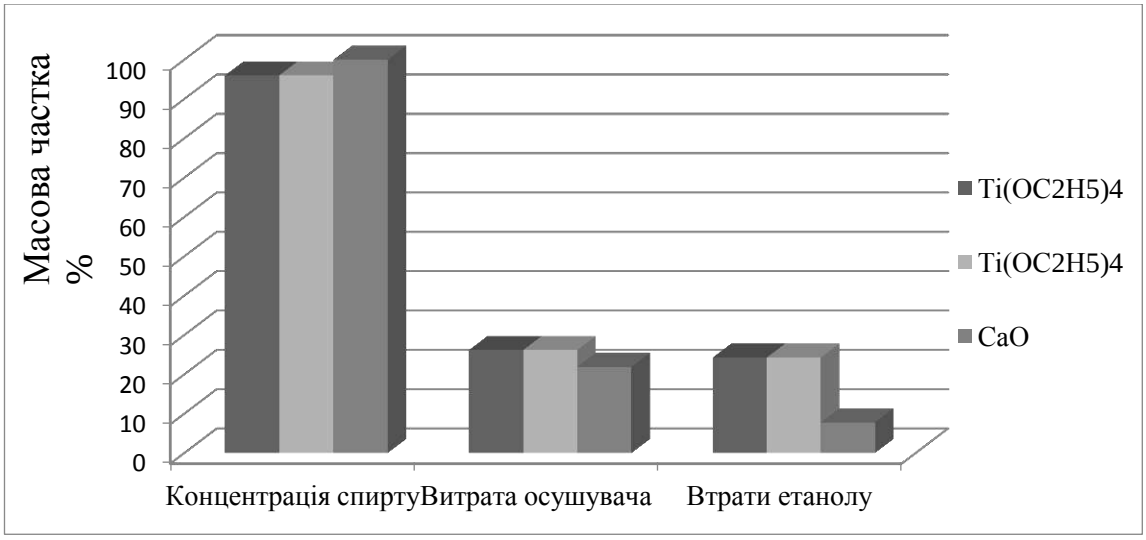


Рис. 3.9. Вплив природи осушувача на процес абсолютизації етилового спирту

Проаналізувавши дані таблиць 3.7, 3.8 та 3.9 та рис. 3.9, можна побачити, що при застосуванні оксиду кальцію витрата осушувача зменшується до 20 % (порівняно з 25 % для тетрабутокси- та тетраетоксититану), концентрація абсолютизованого спирту зростає до 99,5–100 %. Крім того, зменшуються втрати абсолютизованого спирту з 25 % до 8–13 %, що свідчить про більшу ефективність оксиду кальцію як реагента, що хімічно зв'язує воду.

Хімічне зв'язування води свіжопрожареним оксидом кальцію відбувається з утворенням гідроксиду кальцію. Крім того, після повторного прожарювання утвореного $Ca(OH)_2$, його можна легко регенерувати до CaO, який може використовуватися в наступному циклі осушування.

3.5.3. Характеристики спирту, абсолютизованого оксидом кальцію

Для вивчення якості абсолютизованого етилового спирту були проведені хроматографічний аналіз, ІЧ спектрокопія та мас-спектрометрія вихідного етилового спирту (95 % об.), абсолютизованого промисловим методом та абсолютизованого оксидом кальцію етилового спирту.

Концентрація вихідного етанолу відповідно до хроматограми (рис. 3.10, табл. 3.10) становила 97,8 %, а не 95%, як було визначено пікнометричним способом. Також в його складі виявлено домішки метилтретбутилового етеру в кількості 0,09531%.

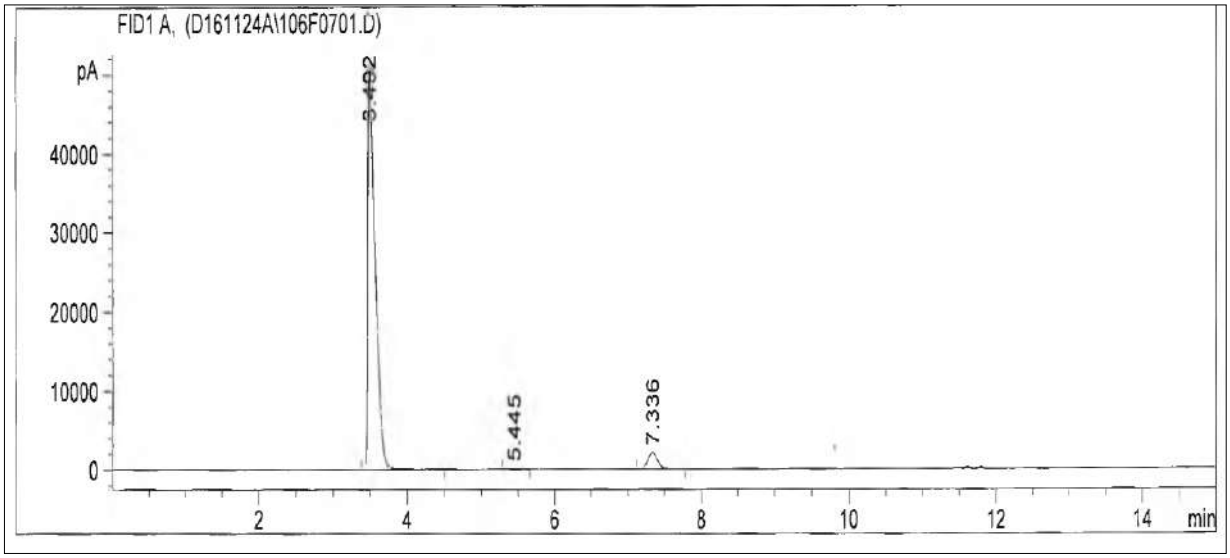


Рис. 3.10. Хроматограма вихідного етилового спирту (95,0 % об.)

Хроматографічний аналіз етилового спирту абсолютизованого промисловим способом показав вміст етанолу – 103,03% (рис. 3.11, табл. 3.10). Різниця 0,03% може бути похибкою приладу або методу аналізу виробника спирту.

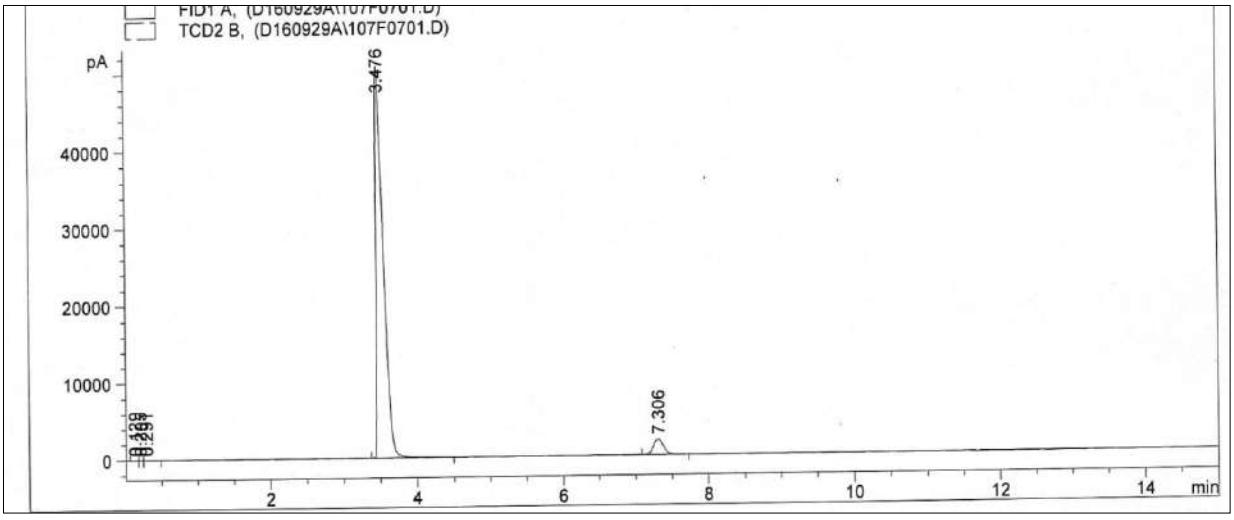


Рис. 3.11. Хроматограма етанолу, абсолютизованого (99,99% об.) промисловим способом

На хроматограмі етилового спирту, абсолютизованого оксидом кальцію (рис. 3.12), видно пік, який відповідає часу виходу 2,845 хв. Такий час виходу може відповідати домішці, яка має досить низьку температуру кипіння. Вміст

цієї домішки в абсолютизованому оксидом кальцію спирті становить 2,343 % (мас.) (табл.3.10).

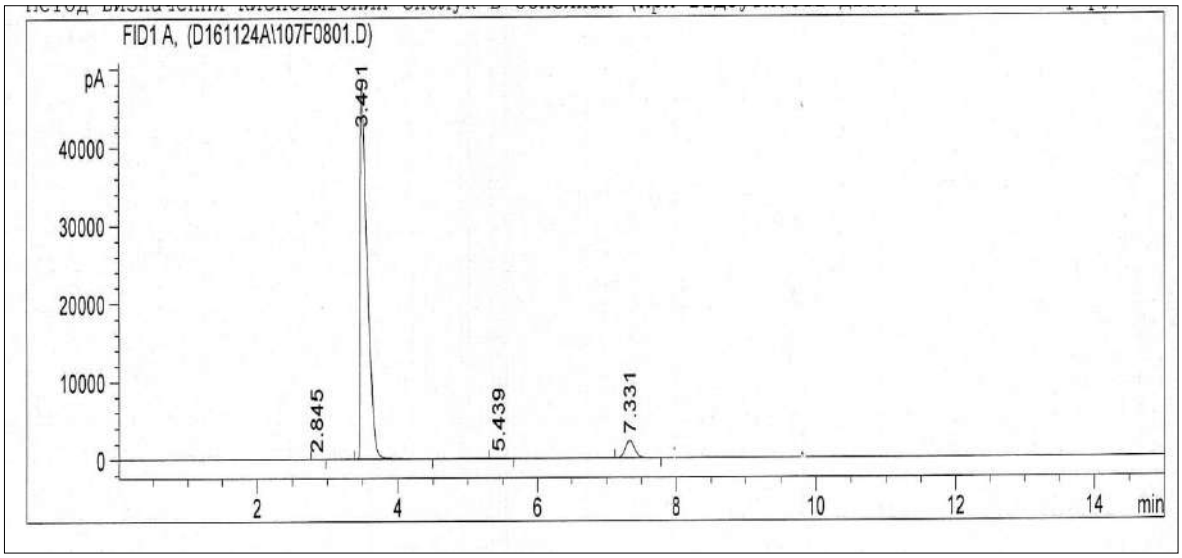


Рис. 3.12. Хроматограма етанолу, абсолютизованого (99,95%) кальцій оксидом

Таблиця 3.10

Інтерпритація даних хроматограм етилових спиртів різного ступеня абсолютизації

№ з/п	Назва	Час утримування, хв.	95% етанол		Абсолютний етанол (промисловий зразок)		Абсолютний етанол (отриманий зразок)	
			Площа (pA*s)	Вміст	Площа (pA*s)	Вміст	Площа (pA*s)	Вміст
1	ДЕЕ	2,845	-	-	-	-	2,013	2,343
2	Етанол	3,492	3,421	97,849	3,496	99,99	3,314	97,572
3	МТБЕ	5,445	328,773	9,53	-	-	36,476	3,433
4	ДМЕ (ISTD)	7,336	1,886	7,03	1,836	6,82	2,018	7,63
5	Всього без ISTD,%	97,945			103,03		99,95	
6	Всього з ISTD, %	104,979			106,847		103,097	

Як видно з рис. 3.12 та таблиці 3.10 у зразку етанолу, абсолютизованого оксидом кальцію, спостерігається наявність домішки, що може бути

ідентифікована як діетиловий етер (ДЕЕ). На нашу думку, утворення ДЕЕ може відбуватися за механізмом міжмолекулярної дегідратації, оскільки прожарений кальцій оксид має підвищену реакційну здатність і може дегідратувати молекули етилового спирту за наведеним нижче рівнянням:

$$C_2H_5O\text{-}H + Ca{=}O + H\text{-}O\text{-}C_2H_5 \rightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + Ca(OH)_2. \qquad (3.3)$$

Додатково для вивчення складу отриманого абсолютизованого етанолу проведено спектральний аналіз отриманого зразка абсолютизованого етанолу, вихідного етилового спирту та етанолу, абсолютизованого промисловим способом (рис. 3.13).

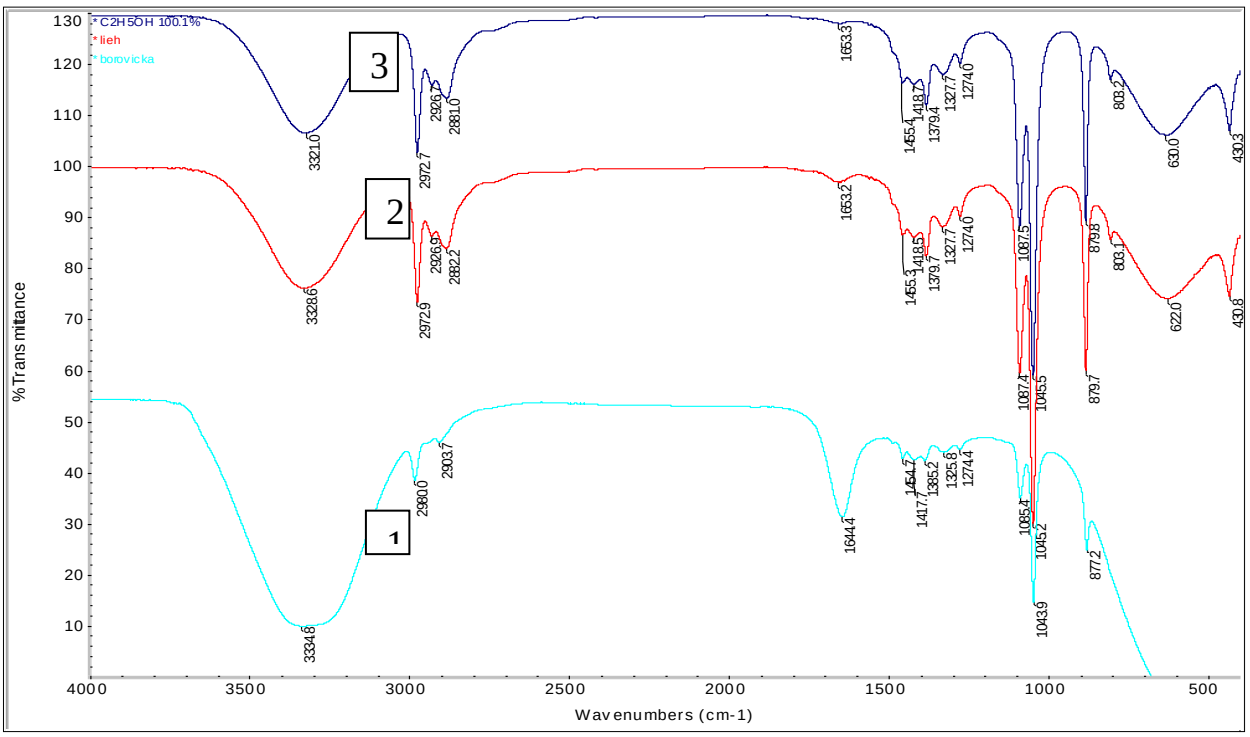


Рис. 3.13. ІЧ спектри етилових спиртів: 1 – вихідний; 2–абсолютизований оксидом кальцію; 3 – абсолютизований промисловим способом

Як видно з рис.3.13, ІЧ-спектри всіх трьох вказаних зразків етилового спирту майже не відрізняються. Тільки в двох областях поглинання, а саме 3320-3330см$^{-1}$ та 1630-1640 см$^{-1}$, очевидна різниця між інтенсивністю поглинання коливання відповідних груп, які значно зменшуються від максимуму у вихідного не абсолютизованого 95 % спирту (крива 1 ІЧ спектру

рис. 3.13) до мінімуму в абсолютизованому промисловим способом етанолі (крива 3 ІЧ спектру рис. 3.13). Такі відмінності в інтенсивностях поглинання свідчать про зменшення кількості води в досліджених зразках з 4–5 % у вихідному не абсолютизованому етанолі (крива 1) до 0,1–0,05% в етанолі, абсолютизованому кальцій оксидом (крива 2) і до 0% у абсолютизованому промисловим способом етанолі (крива 3). Тому поглинання в області 3320-3330 $см^{-1}$, яке відповідає за валентні коливання гідроксильних груп в молекулах H_2O, зменшується за інтенсивністю на 20 % (згідно спектрограми рис. 3.13). Крім цього, на спектрограмах абсолютизованого оксидом кальцію 99,95% етанолу (крива 2), та абсолютизованого промисловим способом етанолу (крива 3) зникає поглинання в області 1630-1640 см-1 (деформаційні коливання подвійних зв'язків С=С або С=О) [10], яке присутнє у вихідному спирті (крива 1 ІЧ). Такі деформаційні коливання можуть свідчити про наявність кетонів, альдегідів та ефірів і відповідають наявності у вихідному етиловому спирті МТБЕ, який ідентифікувався в хроматограмах вихідного та абсолютизованого оксидом кальцію етилового спирту (рис. 3.10 і 3.12) в кількостях від 0,034–0,095 %.

В області поглинання 1052 $см^{-1}$, яка відповідає коливанням зв'язків С-О-С, спостерігається різниця в інтенсивності поглинання. Найбільша інтенсивність коливання спостерігається в абсолютизованого оксидом кальцію етилового спирту. Це, у свою чергу, підтверджує наявність ДЕЕ в етанолі.

Додатково були проведені мас-спектрометричні дослідження вихідного та абсолютизованого оксидом кальцію етанолу (рис. 3.14). Мас-спектр етанолу, абсолютизованого оксидом кальцію, підтверджує наші теоретичні уявлення про механізм утворення ДЕЕ під час осушування 95%-го етилового спирту. Як видно з рис. 3.14. *а*, за молекулярними масами радикалів, які утворюються під дією електронів мас-спектрометра на етиловий спирт та МТБЕ, можуть знаходитися три типи вільних радикалів з ММ: 32,01 м.о. – C_2H_5• (29 м.о.), 76,99 м.о. – $C(CH_3)_3O$• (73 м.о.) та 105,1 м.о. – $C(CH_3)_3OOCH_2$• (103 м.о).

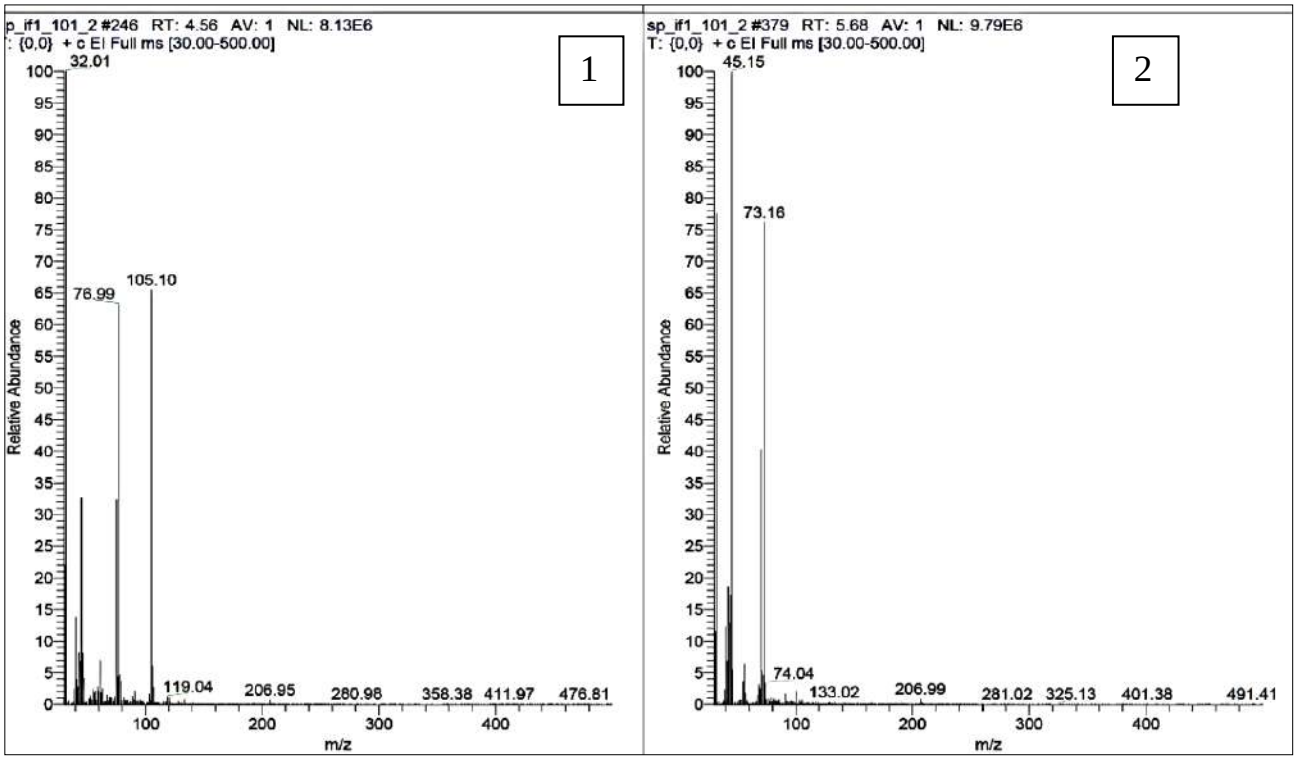


Рис. 3.14. Мас спектри: *а* – вихідного етанолу; *б* – етанолу, абсолютизованого оксидом кальцію

Водночас для етанолу, абсолютизованого оксидом кальцію (рис. 3.14. *б*) в складі радикалів домішок в ньому, за ММ можуть знаходитися тільки два типи вільних радикалів з ММ: 45.15 м.о. – C2H5O$^{\bullet}$ (44 м.о.) і 73,16 м.о. – $(C_2H_5)_2O^{\bullet}$ (74 м.о.). Радикали можуть утворюватися під дією електронів мас-спектрометра на етиловий спирт та ДЕЕ – $(C_2H_5)_2O$, що був ідентифікований на хроматограмі етанолу, абсолютизованого оксидом кальцію, як домішка (рис. 3.12, табл. 3.12).

Для підтвердження точності ідентифікації ДЕЕ була побудована залежність температур кипіння трьох спиртів та ДЕЕ від часу виходу їх на хроматограмі (рис. 3.15).

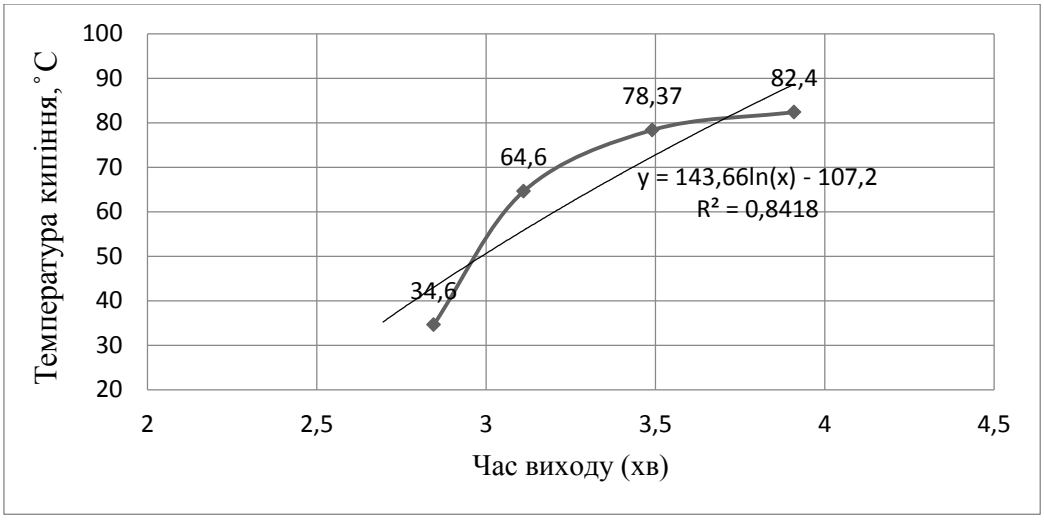


Рис. 3.15. Залежність температури кипіння ізопропанолу (82,4 ^{o}C), етанолу (78,37 ^{o}C), метанолу (64,6 ^{o}C) та діетилового етеру (34,6 ^{o}C) від часу виходу на хроматографі

Після аналізу кривих видно, що для діетилового етеру, за температури кипіння 34,6 ^{o}C час виходу склав 2,85 хв, що точно співпадало з даними на хроматографі (2,845 хв). Отже, було підтверджене припущення на основі ІЧ- та мас-спектроскопії, що під час абсолютизації вихідного етанолу, введенням 20 % оксиду кальцію можна отримати абсолютизований (99,95 %) етиловий спирт, що містить домішки діетилового етеру (2,3432 %).

3.6. Дослідження характеристик та октанового числа бензиново-етанольних сумішей

Для вивчення характеристик бензиново-етанольних сумішей (БЕС) були проаналізовані їх фізико-хімічні властивості. Зразки були приготовлені зі спиртом різної концентрації (100 % етанол, абсолютизований оксидом кальцію, 96 % та 90 % етанол) у різному співвідношенні з бензином.

Для вивчення розчинності етилових спиртів різного ступеня абсолютизації був проведений фотоколориметричний та рефрактометричний аналіз БЕС. На рис. 3.16, 3.17, 3.18 наведено криві залежностей оптичної густини, коефіцієнта світлопропускання та показника заломлення БЕС відповідно.

Бензин, спирт та вода утворюють емульсію, оскільки в присутності дрібнодисперсних крапель води порушується стабільність БЕС. Молекули спирту володіють спорідненістю до бензину за рахунок алкільного радикалу та до води через наявність полярних ОН груп і можуть слугувати стабілізаторами. Але, якщо концентрація молекул етанолу низька, то вони не можуть забезпечити емульгування молекул води та бензину. Візуально це проявляється і помутнінням.

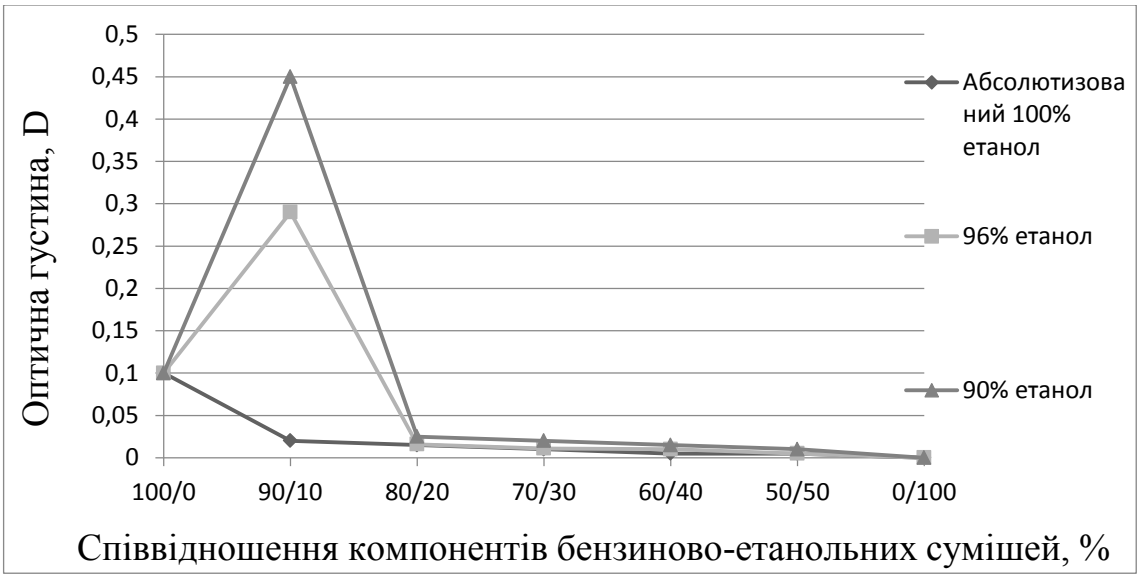


Рис. 3.16. Залежність оптичної густини БЕС від ступеня абсолютизації етанолу та його вмісту в суміші

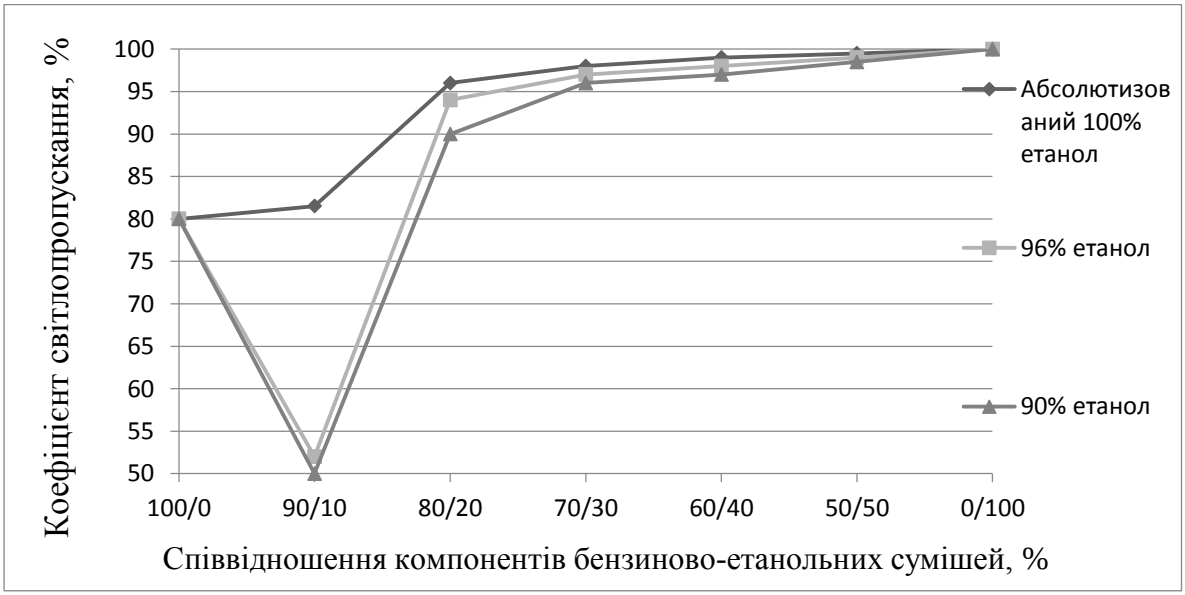


Рис. 3.17. Залежність світло пропускання БЕС від ступеня абсолютизації етанолу та його вмісту в суміші

Наявність відхилення від прямолінійної залежності оптичної густини та коефіцієнта світлопропускання від вмісту неабсолютизованого етанолу в БЕС за концентрації етанолу 10 % об. (рис. 3.16, рис. 3.17) свідчить про нездатність малих кількостей етилового спирту емульгувати водно-бензинову систему.

Додатково було вивчено показник заломлення БЕС різних концентрацій та їх різним вмістом (рис. 3.18). Високий вміст етанолу (50 % об.) достатньо змінює показник заломлення вихідного бензину (1,435). Проте введення малих кількостей спирту (до 20 % об.) не проявляє значного впливу на дану властивість.

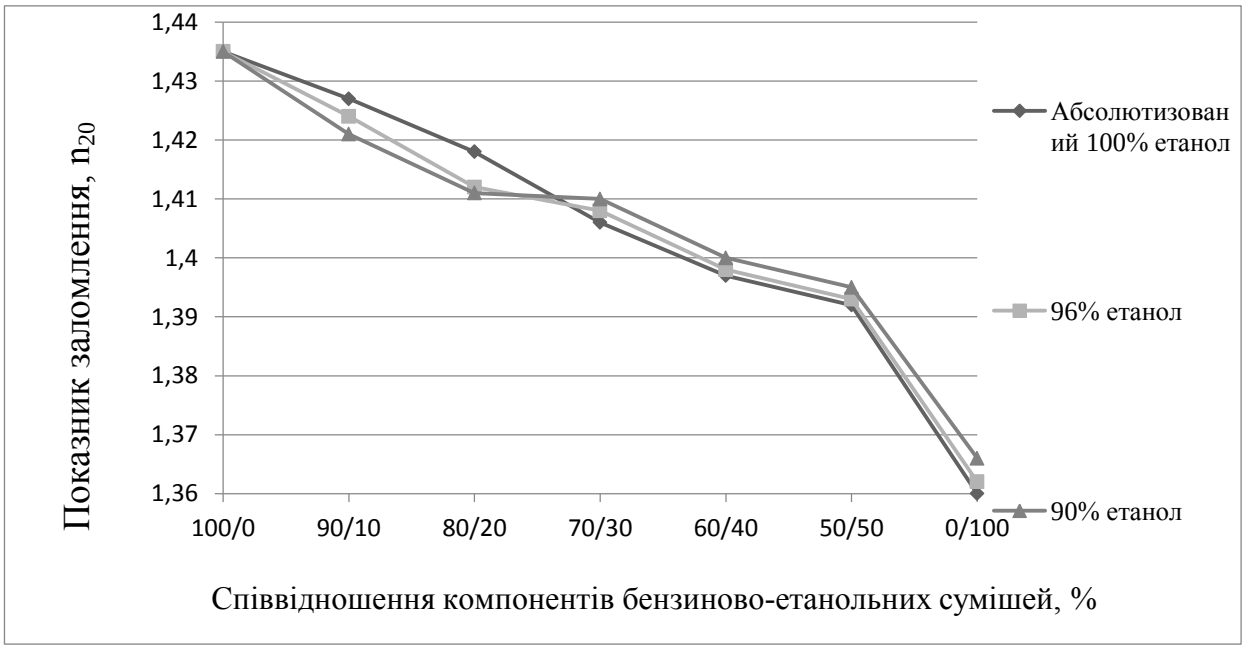


Рис. 3.18. Залежність показника заломлення БЕС від ступеня абсолютизації етанолу та його вмісту в суміші

Як видно з рис. 3.16, 3.17, 3.18, при додаванні невеликих кількостей етилового спирту до бензину (до 10 %) відбувається розшарування БЕС, проте при застосуванні абсолютизованого етанолу розшарування не спостерігається, і на кривій абсолютизованого спирту (рис. 3.16, 3.17, 3.18) можна відстежувати тенденцію до лінійної залежності стабільності БЕС від вмісту етанолу.

Оскільки густина є важливим фізико-хімічним параметром палив, було досліджено вплив концентрації етанолу на зміну густини БЕС (рис. 3.19). Криві залежностей густини модифікованого бензину від вмісту етилового спирту та

його концентрації виражають прямолінійну залежність. Зі збільшенням вмісту спирту зростає густина суміші, оскільки густина спирту є вищою за густину бензину. Крім того, це свідчить про відсутність хімічної взаємодії між молекулами етанолу та вуглеводнів бензину.

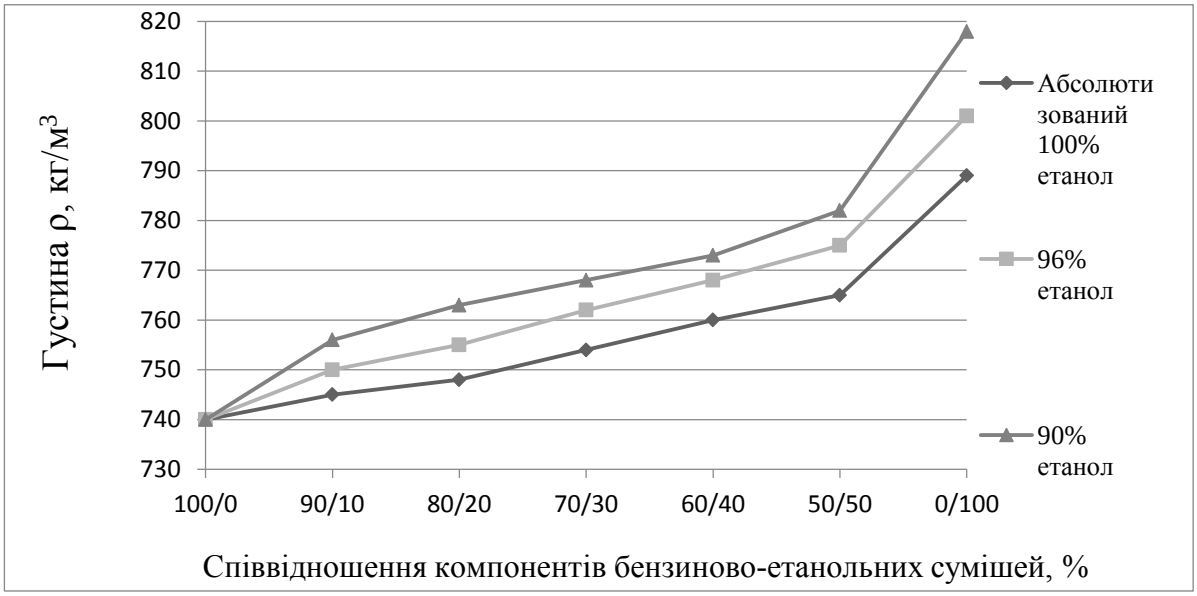


Рис. 3.19. Залежність густини БЕС від ступеня абсолютизації етанолу та його вмісту в суміші

З рис. 3.19 можна зробити висновок про те, що додавання 90 та 96 % етилового спирту у кількості до 30 % (а у випадку абсолютного спирту до 50 %) не спричиняє суттєвої зміни густини.

Надалі було досліджено вплив абсолютизованого етанолу, який містить 2,343 % ДЕЕ, на ОЧ бензинів. Попередньо проаналізовано фізико-хімічні характеристики деяких оксигенвмісних додатків для бензинів (табл. 3.11).

Як видно з табл. 3.11, ДЕЕ за густиною та молекулярною масою подібний до бензину А-95, а температура кипіння ДЕЕ ($t_{кип.}$=34,6 ^{o}C) наближається до температури початку кипіння бензину А-95 ($t_{поч.\ кип.}$=40 ^{o}C). Ці властивості особливо корисні для форсованих двигунів бензинових автомобілів в зимових умовах, коли запалювання ускладнюється низькими температурами зовнішнього середовища (< -10 ^{o}C).

Таблиця 3.11

Порівняння фізико-хімічних характеристик та ОЧ деяких оксисенгенвмісних додатків та бензину

№ з/п	Оксигенвмісні присадки	Молекулярна маса М, г/моль	Густина ρ, кг/м^3	Температура кипіння $T_{кип}$, ˚С	Октанове число
1	Диметиловий етер	46,07	0,002	- 24,9	105
2	Диетиловий етер	74,12	713	34,6	110
3	Метанол	32,04	792	64,5	156
4	Етанол	46,07	789	78,29	132
5	Бензин А-95	72	730 – 780	40 – 205	95

Тому для оцінки якості згорання БЕС, які приготовані на абсолютизованому етанолі, що містить ДЕЕ, було визначено ОЧ таких сумішей (з вмістом абсолютизованого етанолу 10–95 %) дослідним та емпіричним методами [238]. Результати оцінки наведені на рис. 3. 21.

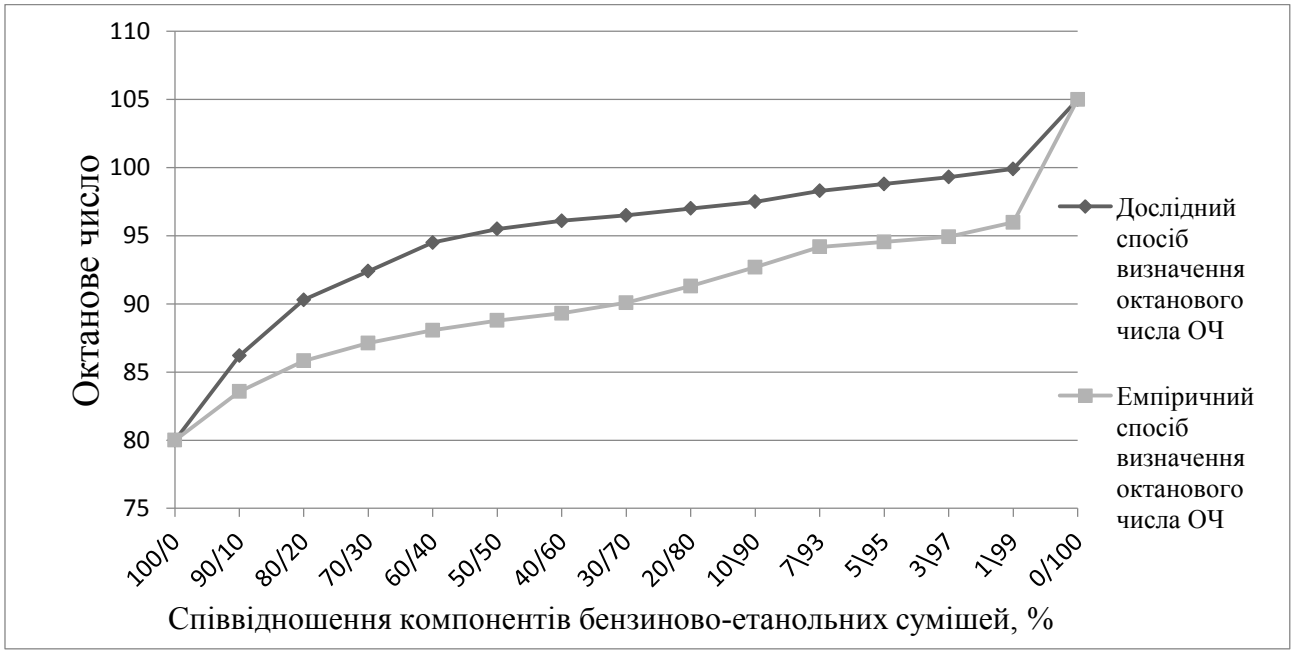


Рис. 3.21. Залежність октанового числа (ОЧ) бензину А-80 від кількості введеного абсолютного етилового спирту (99,95%) з домішкою ДЕЕ

Як видно з наведених на рис. 3.21. даних, ОЧ БЕС, визначених дослідним способом, є істотно більшими ніж визначені розрахунковим методом. Така відмінність пояснюється тим, що розрахунковий метод визначення ОЧ враховує

лише вміст бензину та етанолу у БЕС (формула 2.11). Враховуючи експериментальні дані можна припустити, підвищення ОЧ БЕС обумовлено наявність вмісту ДЕЕ у сумішах.

Надалі проведено комплекс експериментальних досліджень з визначення ОЧ БЕС без вмісту ДЕЕ, БЕС з вмістом ДЕЕ та чистого ДЕЕ. Встановлено, що етервмісний абсолютизований етанол дозволяє підвищити ОЧ БЕС.

На основі експериментальних даних була розроблена математична модель для розрахункового методу визначення октанового числа бензиново-етанольних сумішей з вмістом діетилового етеру.

$$ОЧ_{БЕ} = \left(26.44 - 0.29 \cdot \left(ОЧ_0 - \left(4.6 \cdot \sqrt[4]{C_{ДЕЕ}}\right)\right)\right) \cdot \ln\left(C_E\right) + \left(1.32 \cdot \left(ОЧ_0\right) - 29.49\right) \quad (3.2)$$

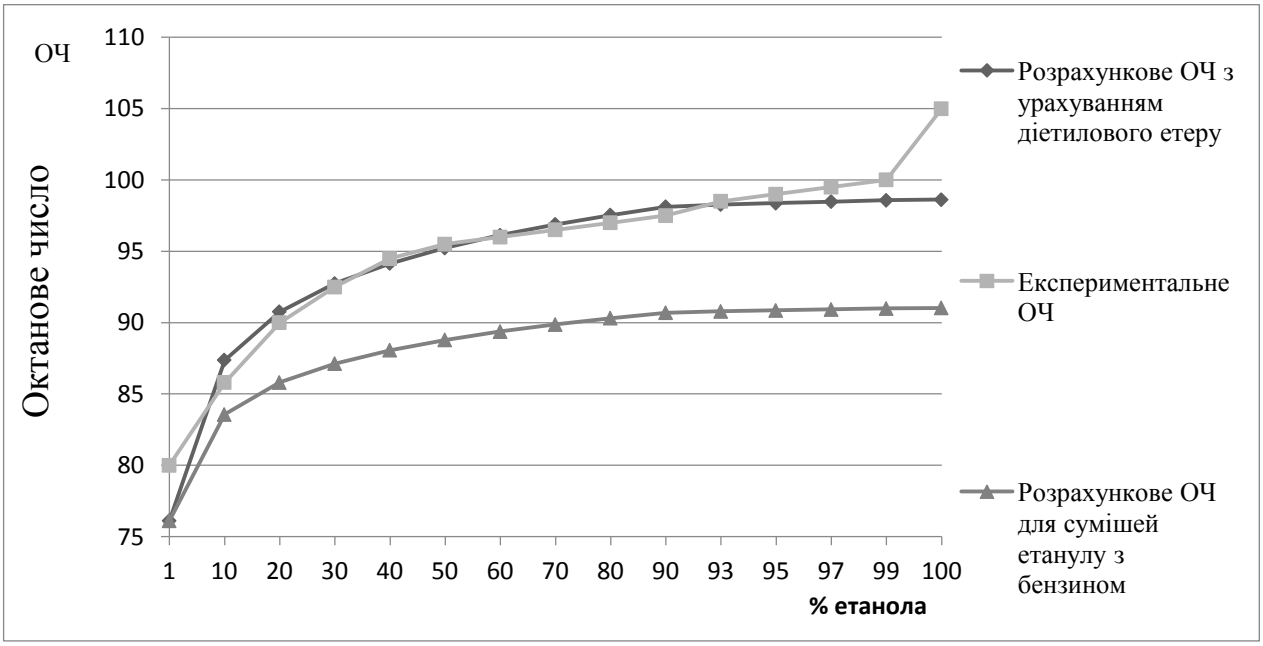


Рис. 3.22. Порівняння ОЧ сумішей, визначених експериментальним та розрахунковим методом

Таким чином, було показано (рис. 3.22), що етервмісний етиловий спирт, , може більш інтенсивно підвищувати ОЧ бензину. Вже при вмісті 20–40 % такого етанолу ОЧ бензину підвищувалося до 91–95 одиниць. Водночас за емпіричними підрахунками абсолютний спирт при тому ж вмісті повинен би підвищувати октанове число бензину А-80 до 85–88 одиниць (рис. 3.21, 3.22), тобто менш інтенсивно. У випадку максимально можливого вмісту

абсолютизованого етанолу (80–90 %) в бензині А-80 октанове число за обрахунками повинно досягати91–93 одиниць (рис. 3.21, 3.22), проте при введенні в бензин такої ж кількості етервмісного абсолютизованого спирту, октанове число зросло значно більше і досягало 97–97,5 одиниць (рис. 3.21, 3.22).

Перевірка адекватності емпіричних моделей проводилась з використанням F - критерія Фішера, який розраховується за формулою:

$$F = \begin{cases} S_{ad}^2 / S_y^2 \ якщо\, S_{ad}^2 > S_y^2 \\ S_y^2 / S_{ad}^2 \ якщо\, S_y^2 > S_{ad}^2 \end{cases}, \quad (3.3)$$

де S_{ad}^2 - дисперсія адекватності;

S_y^2 - дисперсія досліду.

Дисперсія адекватності визначається за залежністю:

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(y_{ip} - y_{ie}\right)^2}{f}, \quad (3.4)$$

де y_{ip} і y_{ie} - розраховане і експериментальне на моделі значення параметра;

f – число ступенів свободи.

Число степенів свободи визначається за формулою:

$$f = N - k, \quad (3.5)$$

де N- число дослідів;

$к$ - число коефіцієнтів апроксимації.

Число дослідів визначено як кількість експериментальних точок в діапазоні від 10 до 99 % вмісту біоетанолу у суміші. У даному дослідженні N = 13.

Число коефіцієнтів апроксимації у залежності ОЧ етанолу розраховувалось як кількість усіх числових коефіцієнтів у формулі, враховуючи показники ступенів та основи логарифмів:

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

У даному випадку $к = 7$. Тоді число ступенів свободи $f = 13\text{-}7=6$.

Дисперсія досліду розраховувалась за значеннями, отриманими в серії повторних дослідів за залежністю:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(y_i - \bar{y}\right)^2}{n-1}, \qquad (3.6)$$

де y_i та $\bar{y}$ отримані в кожному досліді і середні значення вимірюваних параметрів;

n - число повторних дослідів.

Число повторних дослідів у кожній експериментальній точці дорівнювало 3. Як результат експерименту в кожній точці бралось середнє арифметичне значення.

Модель можна вважати адекватною з відповідною надійною імовірністю, якщо розраховане значення F-критерію не перевищує табличних даних.

Надійна імовірність становить 95 %, так як під час перевірки адекватності використовувались таблиці F-критерію Фішера при 5 % рівні значущості.

Під час визначення F-критерію Фішера дисперсія досліду визначалася за серією повторних дослідів в середній точці досліджуваної зони. Для зазначеної моделі середньою була прийнята точка 50 % вмісту біоетанолу. Результати визначення адекватності наведено в табл. 5.1.

Результати, наведені в табл. 3.12 свідчать, що математична модель для визначення ОЧ етервмісних БЕС є адекватною.

Крім того, відносні відхилення модельованого параметру від експериментальних значень у більшості точок не перевищують 1 %.

Таблиця 3.12

Результати перевірки адекватності моделі

Параметр	Число ступенів	Дисперсія адекватності	Значення виміряних параметрів у повторних дослідах			Середнє значення	Дисперсія досліду	Значення F-критерію	Табличне значення
			Y_1	Y_2	Y_3				
ОЧ	6	1,269	95,4	95,3	95,8	95,5	0,07	18,1	19,3

Зважаючи на те, що до етанольних бензинів, які приготовані на основі абсолютизованого етанолу, в процесі їх зберігання, транспортування та експлуатації може потрапляти в певній кількості вода, то було вивчено вплив ДЕЕ на стабільність паливних сумішей та їх ОЧ.

Оскільки найнижчу стабільність проявляють суміші етанолу з бензином, в яких вміст спирту є менше 20 %, то саме вони були обрані для вивчення впливу ДЕЕ на стабільність БЕС (3.23, 3.24).

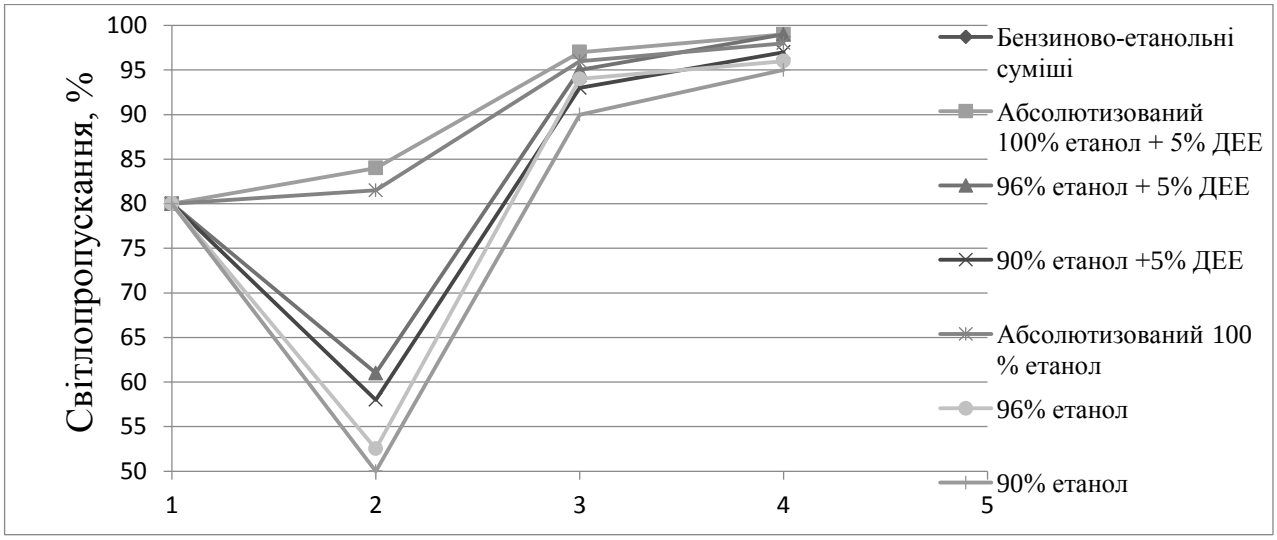


Рис. 3.23. Залежність світлопропускання БЕС з 5% вмістом діетилового етеру: 1 – 100% бензин; 2 – суміш, яка містить 90% бензину та 10 % домішки, 3 – суміш, яка містить 80% бензину та 20 % домішки; 4 – суміш, яка містить 70% бензину та 30 % домішки

Як видно з рис. 3.23 та 3.24, ДЕЕ здійснює позитивний вплив на стабільність бензиново-етанольних палив, оскільки збільшується коефіцієнт

світлопропускання та зменшується оптична густина досліджених композицій, а саме ці фізико-хімічні властивості сумішей найкраще вказують на їх стабільність: чим вищий коефіцієнт пропускання та нижча оптична густина, тим суміші є стабільнішими.

ДЕЕ, як і етиловий спирт, має кращі експлуатаційні характеристики, ніж бензин. Зокрема ОЧ обох оксигенвмісних додатків перевищують ОЧ прямогонних бензинів на 20–30 одиниць. Проте етиловий спирт має суттєвий недолік, – низький тиск насиченої парив. Цей недолік можна усунути, додаючи до бензину не чистий етиловий спирт, а його суміші з ДЕЕ.

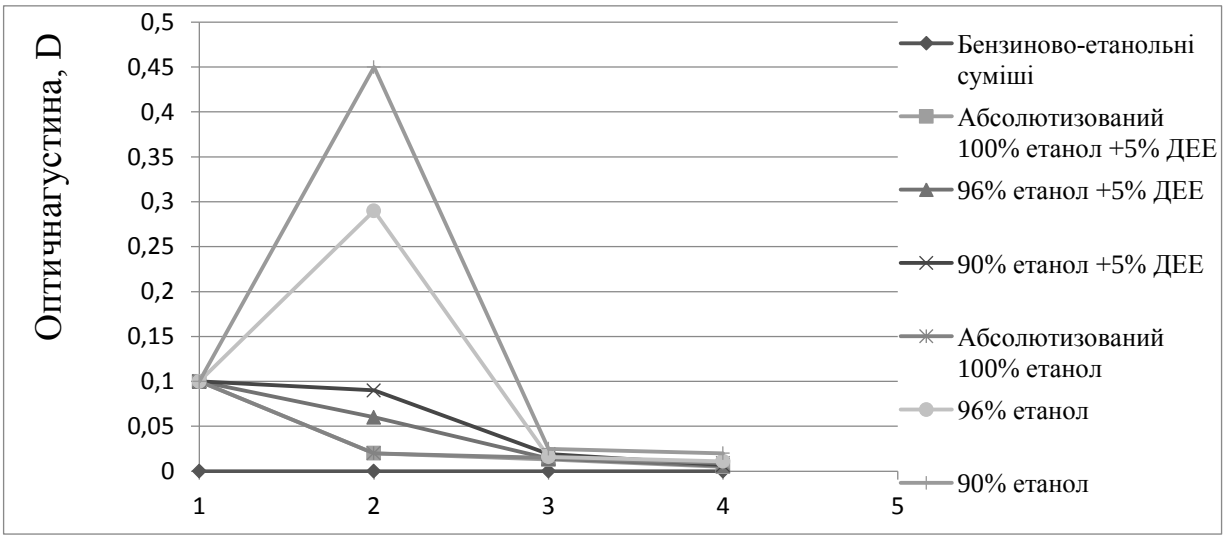


Рис. 3.24. Залежність оптичної густини 5 %-х етервмісних БЕС: 1 – 100% бензин; 2 – суміш, яка містить 90% бензину та 10 % ДЕЕ, 3 – суміш, яка містить 80 % бензину та 20 % ДЕЕ; 4 – суміш, яка містить 70 % бензину та 30 % ДЕЕ

Для вивчення впливу ДЕЕ на ОЧ БЕС було приготовано еталонні суміші та виміряно їх ОЧ за допомогою октанометра Shatox 100 (рис. 3.24). ДЕЕ та етанол чинять синергійну дію на експлуатаційні характеристики. На рис. 3.24 показано, що додавання лише етанолу або лише ДЕЕ в кількості 1 %, 2 % 3 % підвищує ОЧ сумішей на 2–3 одиниці, а додавання сумішей ДЕЕ з етанолом Е (0,5 % ДЕЕ+0,5 % Е; 1% ДЕЕ + 1% Е та 1,5% ДЕЕ + 1,5% Е) підвищують його на 4–6 одиниць.

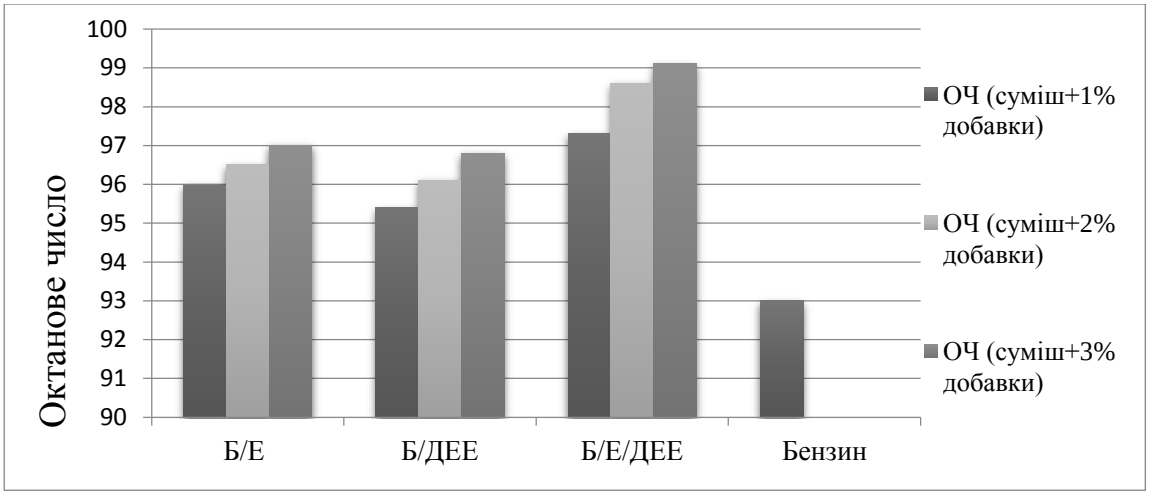


Рис. 3.24. Вплив етервмісного етанолу додатка на ОЧ бензинів

3.6.1. Вивчення часу та повноти згоряння бензиново-етанольних сумішей

Згоряння палива повинно відповідати певним параметрам, тож важливо було дослідити вплив абсолютизованого етилового спирту на час згоряння БЕС з різним співвідношенням компонентів. Швидке згоряння палива спричиняє детонацію, тому важливо встановити оптимальну кількість етилового спирту в БЕС, яка б запобігала детонаційному згорянню бензину у двигуні (рис. 3.25).

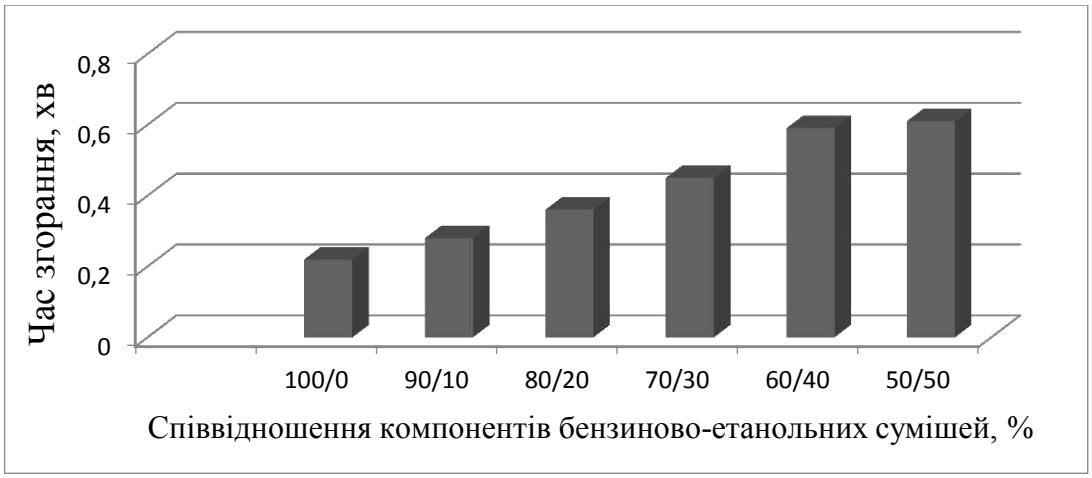


Рис.3.25. Залежність часу згорання БЕС від частки абсолютизованого етанолу

За даними, наведеними на рис. 3.25, можна спостерігати позитивний ефект від регулювання часу згорання БЕС, який зростає прямолінійно зі збільшенням частки абсолютизованого спирту в суміші. Таким чином, введення абсолютизованого спирту дозволяє регулювати ефективність згорання бензину та його антидетонаційні властивості.

РОЗДІЛ 4.
ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ ДОДАВАННЯМ ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК

Крім спиртів як оксигенвмісні додатки використовують етери та естери. Природними і доступними естерами є рослинні олії, які дуже часто є побічним продуктом різних галузей промисловості. Джерелом олій слугують різні рослини, проте кожна з них має різну доступність, вартість та фізико-хімічні властивості, які мають значний вплив на властивості палива.

4.1. Визначення характеристик природних олій рослинного походження як оксигенвмісних додатків до нафтового дизельного палива

Олії не мають сталого жирно кислотного складу (табл. 4.1). Залишки жирних кислот (ЖК) в молекулах тригліцеридів можуть значно відрізнятися як за кількістю атомів карбону у вуглеводневому ланцюзі, так і їх будовою, зокрема за кількістю ненасичених зв’язків. Ці особливості впливають на в’язкість олій та отриманих на їх основі естерів. Наприклад, значення в’язкості для *цис*-ізомерів є нижчим, ніж для *транс*-ізомерів. Проте, зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга та зменшенням насиченості зростає температура застигання олії, що призводить до кристалізації олій та естерів на їх основі. ЦЧ олії також залежить від довжини ланцюга та ступеня ненасиченості ЖК. Для олій, які містять довгі насичені карбонові ланцюги, ЦЧ досягає максимальних значень, проте різко погіршуються їх низькотемпературні властивості [239].

Рослинні олії мають достатньо високі ЦЧ та високу розчинність у ДП, що дозволяє створювати на їх основі паливну суміш з підвищеним ЦЧ.

Було досліджено властивості ДП з добавками 15 видів рослинних олій, зокрема соняшникової, лляної, ріпакової (РО), рицинової, соєвої, пальмової,

гарбузової, конопляної, кунжутної, обліпихової, розторопшевої, гірчичної, оливкової, шипшинової та кукурудзяної (рис. 4.1 – 4.3).

Таблиця 4.1

Порівняння жирнокислотного складу та не насиченості рослинних олій

Олія	Вміст ЖК (%), кількість атомів С та подвійних зв'язків у молекулі								
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:0	22:1
Кукурудзяна	-	0,03	7-16,5	1-3,3	20-43	39-62,5	0,5 -13,5	-	-
Оливкова	0-1,3	7-20	0,5-50	55-84,5	3,5-21	-	-	-	-
Ріпакова	-	0-1,5	1-6	0,5-3,5	8-60	9,5-23	1-13	-	5-56
Соєва	-	-	2,3-13,3	2,4-6	17,8-30,8	49-57,1	2-10,5	-	0,3
Соняшникова	-	-	3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74	-	-	-
Лляна	-	-	6	4	20	16	54	-	-
Рицинова	-	-	1	1	3	5	0,5	88	-
Гірчична	-	-	5,5	1,5	9	11	21	8	38

З даних на рис. 4.1 видно, що при додаванні навіть невеликих кількостей рослинних олій ЦЧ ДП зростає з 47 одиниць до 55–60 одиниць, що значно підвищує ефективність та повноту згоряння ДПта забезпечує зниження шкідливих викидів у порівнянні з чистим нафтовим паливом.

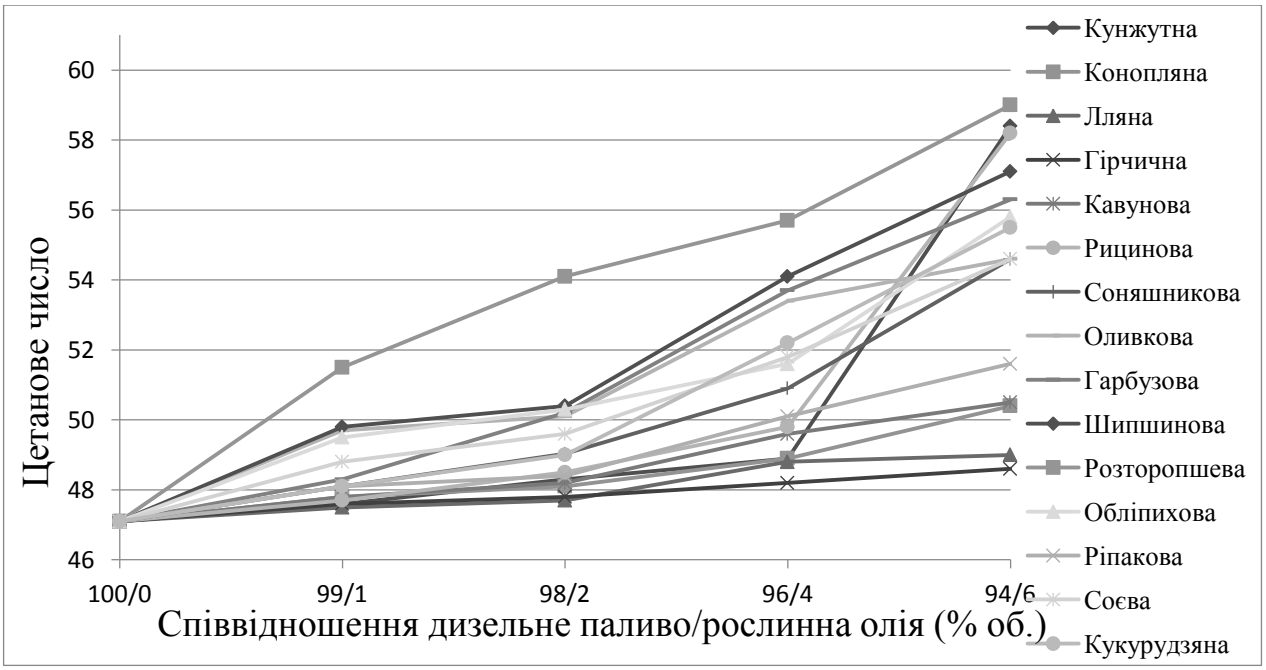


Рис. 4.1. Залежність ЦЧ ДП від природи олії та її вмісту

Як видно з рис. 4.2, більшість рослинних олій мають температуру застигання вищу, ніж ДП, тому нам довелося дослідити вплив невеликих кількостей рослинних олій на основні характеристики ДП.

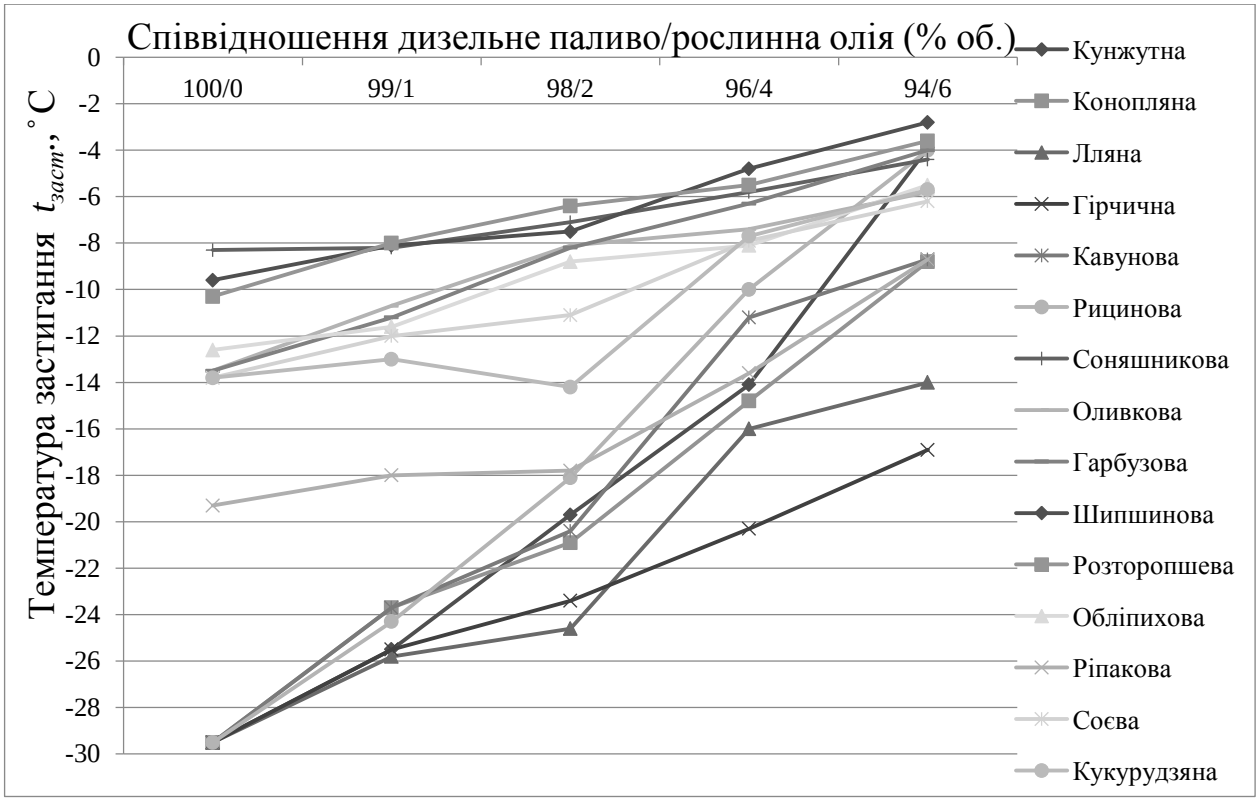


Рис. 4.2. Залежність температури застигання ДП від природи олії та її вмісту

З наведеної на рис. 4.3 залежності в'язкості від типу олії видно, що в ДП можна ввести не більше 1-6% рослинних олій без суттєвої зміни в'язкості цих сумішей. Температура застигання практично не змінюється (рис. 4.2) при додаванні в суміш таких типів олій, як лляна, РО, кунжутна, гірчична та кавунова, тому їх можна використовувати як для літнього, так і для зимового дизельного палива. Однак, при введенні всіх інших видів рослинних олій, можна побачити значне підвищення температури застигання до – -5 ... -10 ° С. Це означає, що ці типи олій можуть бути додані лише до літнього ДП.

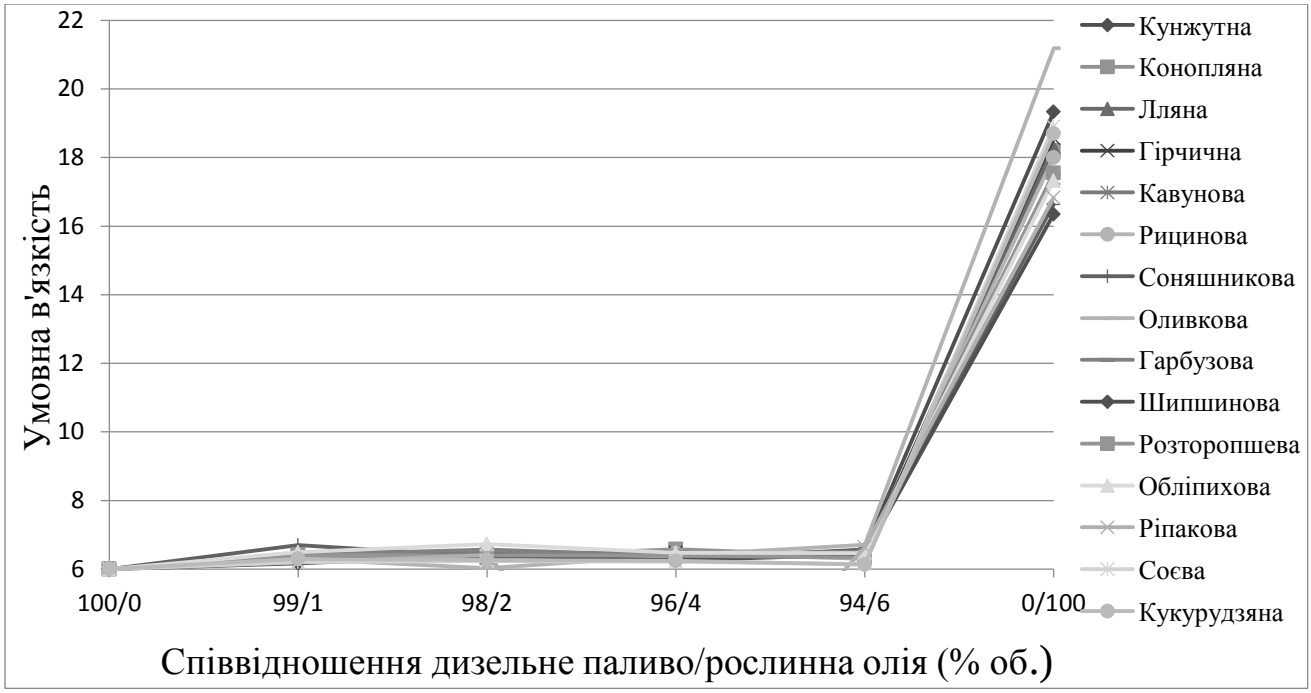


Рис. 4.3. Залежність умовної в’язкості ДП від природи доданої олії та її вмісту

Для вибору рослинної для подальної її переестерифікації було здійснено порівняння впливу кожної з них на ступінь зміни таких параметрів, як температура застигання, ЦЧ та умовна в’язкість (рис. 4.4). Основним критерієм вибору була зміна температури застигання, оскільки саме цей показник ДП зазнає найбільшого впливу при введенні рослинних олій. Зі всіх олій (рис. 4.2) РО найменше підвищує температуру застигання ДП (на 29 %), а найбільше – рицинова (на 66,1 %). ЦЧ ДП найбільше підвищує шипшинова олія (на 21,2 %), а найменше – гірчична (на 2,3 %). Конопляна олія відчутно збільшує вязкість ДП (на 9,7 %), а соєва олія – найменше (на 3,5 %).

Оливкова олія є кращою за приростом ЦЧ ДП (13,4%). Але, враховуючи жирнокислотний склад, можна спрогнозувати що завдяки оптимальній ненасиченості та невисокому вмісту довгих карбонових ланцюгів РО та її естери проявлятимуть найкращі фізико-хімічні та експлуатаційні властивості. Тому для подальшого вивчення була обрана ріпакова олія.

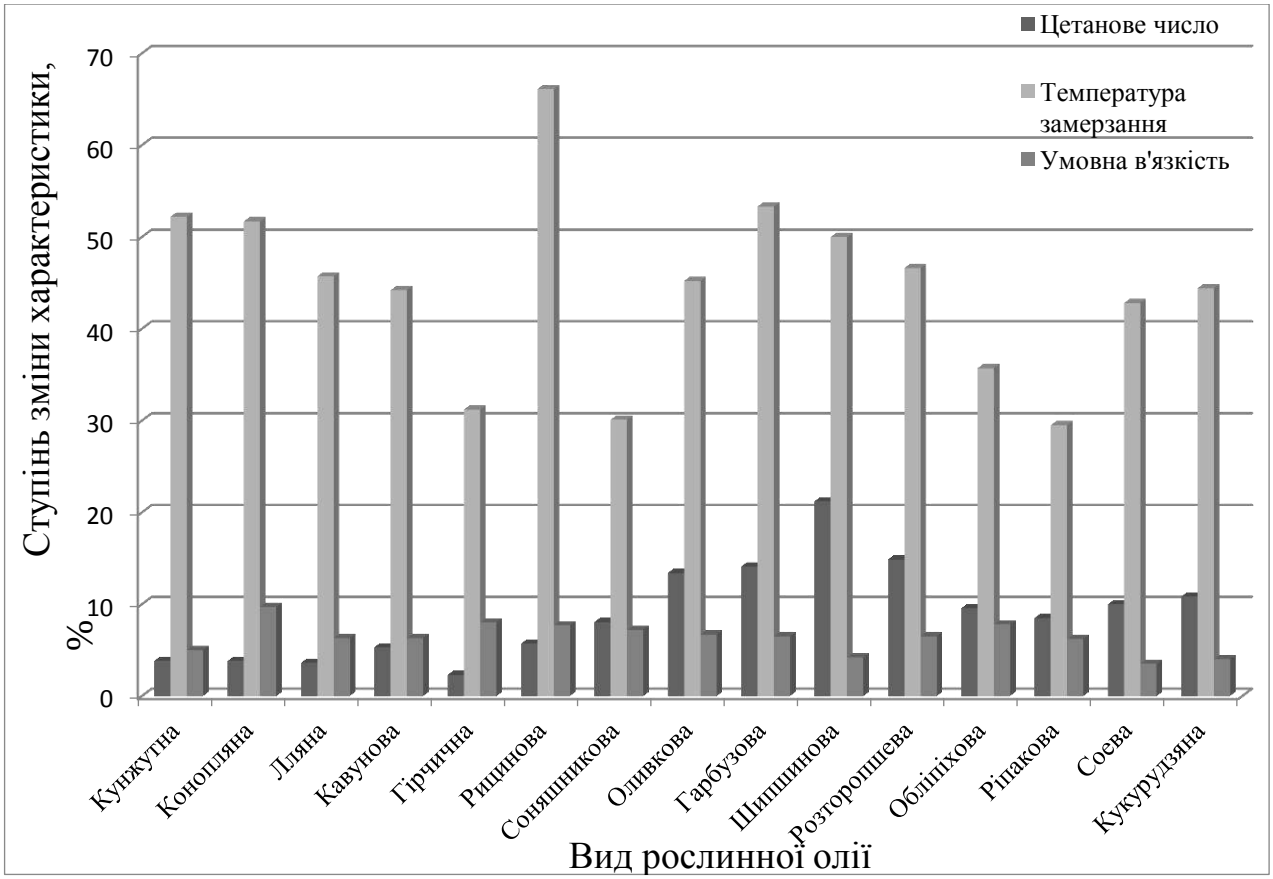


Рис. 4.4. Вплив природи рослинної олії (вміст олії в суміші 4 %) на ступінь (%) зміни основних фізико-хімічних параметрів ДП та його ЦЧ.

4.2. Удосконалення технології переетерифікації рослинних олій та вивчення властивостей отриманого біодизельного палива

Наступним етапом роботи було проведення переестерифікації РО для синтезу БДП. Переестерефікація проводилася за допомогою абсолютизованого етилового спирту з метою вилучення води з реакційної системи. Щоб досягнути високого ступеня змішування РО з етиловим спиртом та іншими компонентами реакційної суміші був використаний емульгатор нейоногенного типу (табл.. 4.2).

Визначені ЦЧ та фізико-хімічні параметри синтезованого БДП наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.2

Матеріальний баланс синтезу біодизелю

№ з/п	Реагенти до реакції		Продукти синтезу			
	Назва	Маса, г	До перегонки		Після перегонки	
			Назва	Маса, г	Назва	Маса, г
1	NaOH	38,8	Фаза 1	430	Біодизель	315,7
2	C_2H_5OH	370,025	Фаза 2	150	C_2H_5OH	248,3
3	Олія	270	Солі	64,8	-	
4	H_2SO_4	48	∑	644,8	∑	564
5	∑	727,445	Маса втрат	82,645	Маса втрат	80,8

Окрім того, додатково була проведена розгонка БДП на фракції (рис. 4.5) та визначені його густина, оптична густина та коефіцієнт світлопропускання (рис. 4.6, 4.7, 4.8).

Таблиця 4.3

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

№ з/п	Характеристика	Синтезоване БДП	Етилові естери за EN-142114	БДП за ДСТУ 7178:2010
1	Густина, кг/м^3	882	860-900	860 - 900
2	В’язкість, мг/с	5,3	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0
3	Кислотне число, мг КОН/г	0,48	≤ 0,50	≤ 0,50
4	Йодне число, г I_2/100	116	120	120
5	Температура застигання, ˚С	-9	-10	
6	Цетанове число	55	≥ 51	≥ 51

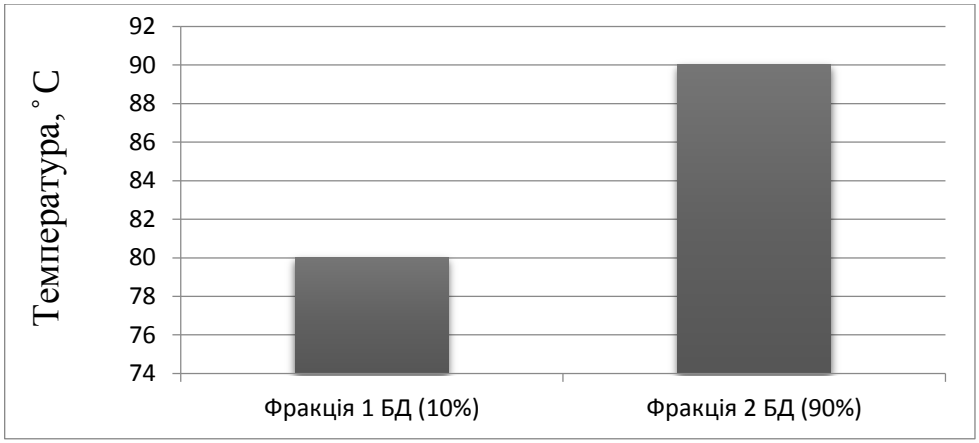


Рис. 4.5. Вміст фракцій після розгонки синтезованого БДП: фракція 1 БД – 10%, фракція 2 БД – 99%

Як видно з рис. 4.5, БДП, на відміну від ДП, складається з двох фракцій, при чому фракція, що википає в межах 320 – 340 ^{o}C, міститься у БДП у найбільшій кількості – 90 % об. У таких же температурних межах википає 90 % ДП.

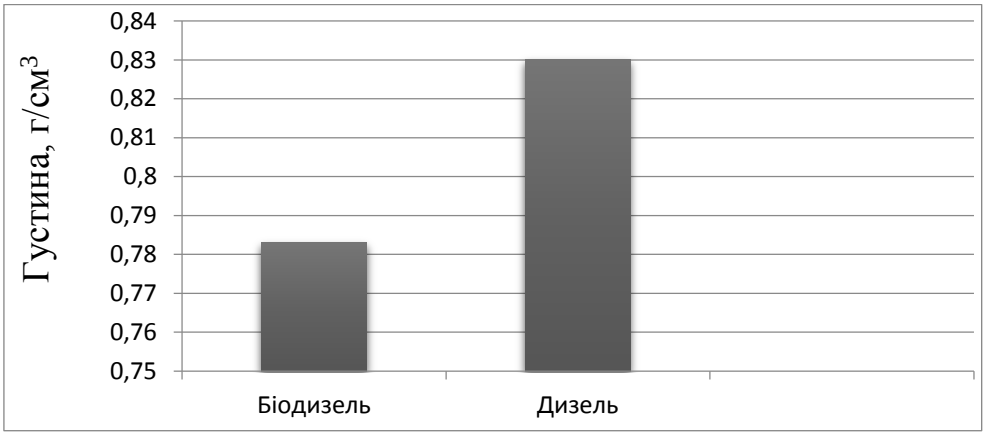


Рис. 4.6. Густина БДП та ДП

Двофракційний склад отриманого БДП зумовлений компонентним складом вихідної РО, яка за хімічною природою є естерами гліцерину та вищих ЖК, які мають близькі температури кипіння. Присутність низькокиплячої фракції (10 %) можна пояснити вмістом етилових естерів гліцерину в синтезованому БДП.

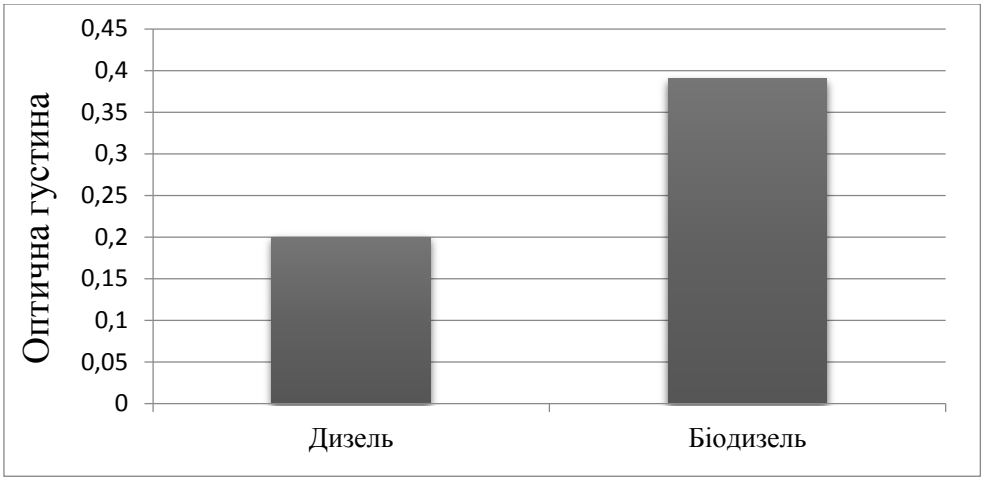


Рис. 4.7. Оптична густина БДП та ДП

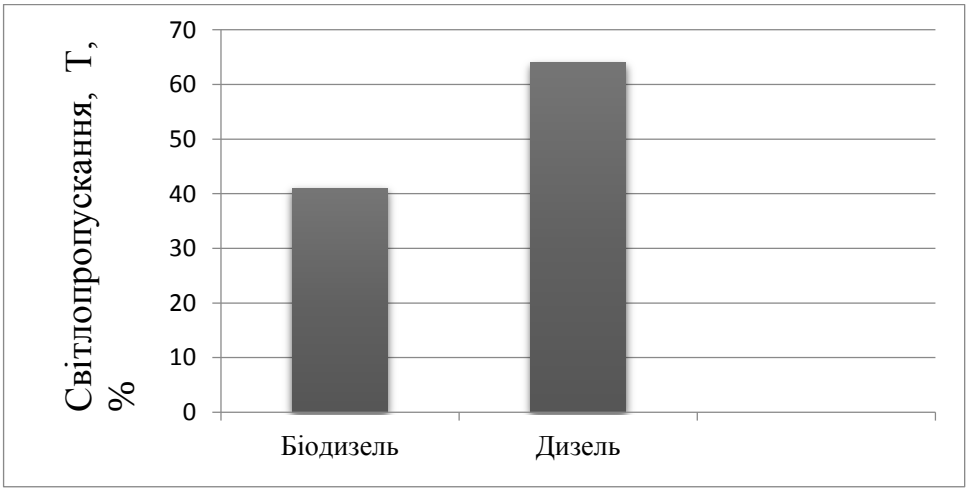


Рис. 4.8. Коефецієнт світлопропускання БДП та ДП

Дані наведені на рис. 4.5–4.8 показують, що характеристики синтезованого БДП є досить подібними до характеристик товарного ДП, що визначає його відповідність для використання в дизельних двигунах.

4.2.1. Визначення складу, молкулярної маси та молекулярно-масового розподілу біодизельного палива

Оскільки метою удосконалення процесу переестерифікації РО етанолом було переведення залишкового гліцерину в його етилові етери, то для підтвердження їх наявності було проведено газохроматографічний (рис. 4.9–4.11) та мас-спектрометричний аналіз (4.13, 4.15, 4.17) синтезованого БДП, РО,

з якої він був синтезований та товарного нафтового ДП (мас-спектрометричний аналіз).

За методикою [240] газохроматографічного визначення вмісту вищих ЖК зразки повинні бути прометоксильовані перед проведенням аналізу. У таблиці 4.4 наведена інтерпретація даних хроматограми РО та БДП.

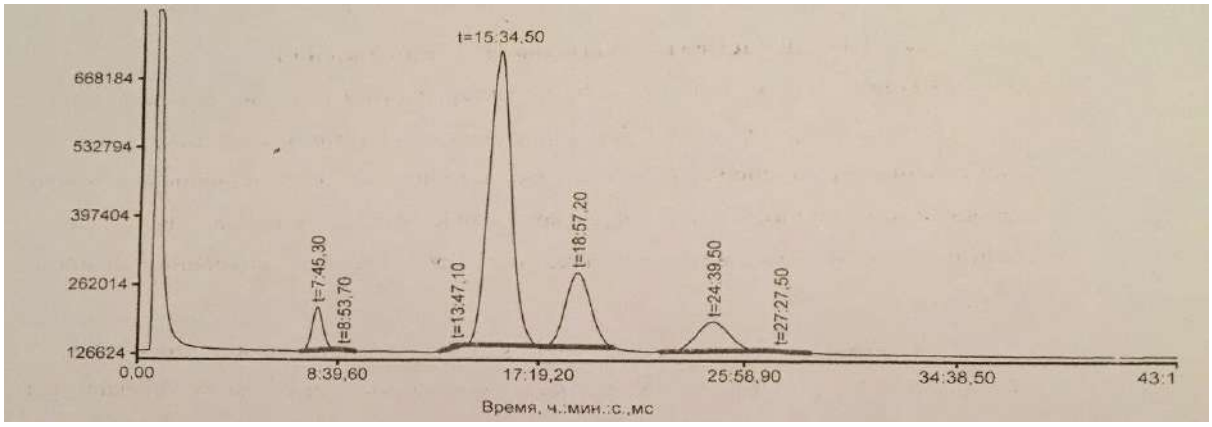


Рис. 4.9. Хроматограма РО

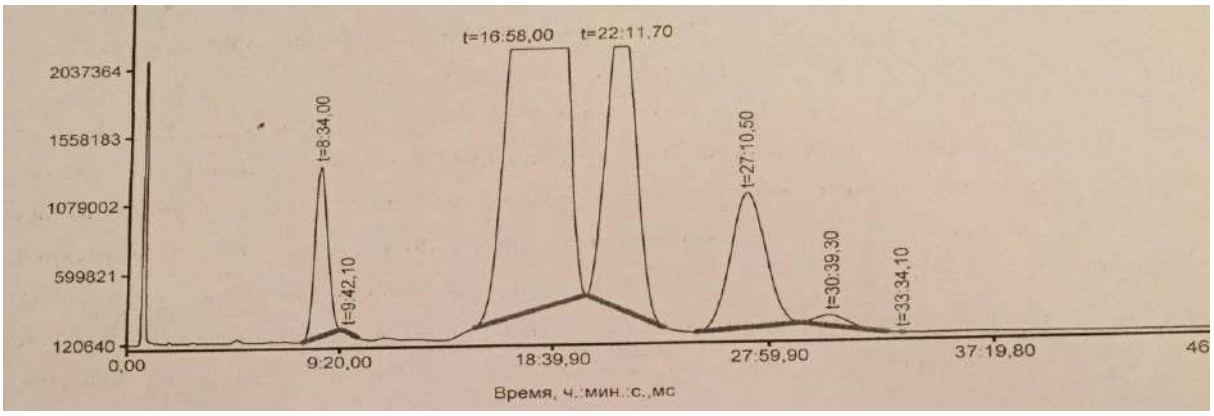


Рис. 4.10. Хроматограма неметоксильованого БДП

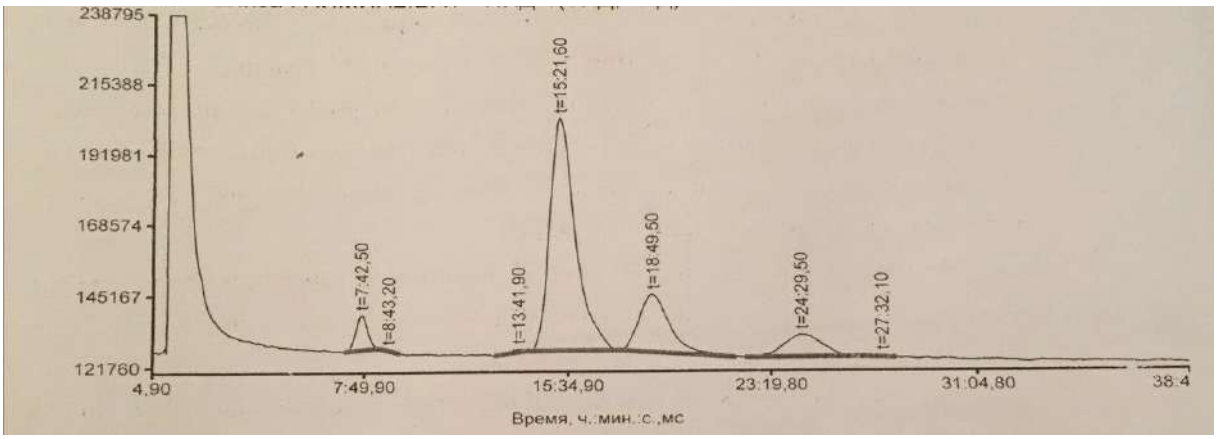


Рис. 4.11. Хроматограма метоксильованого БДП

Найбільш очевидна різниця в складі РО та отриманого нами БДП на основі РО, спостерігається при переестерифікції етанолом (рис. 4.12) за вказаних вище умов. Так, вміст естерів етанолу і олеїнової кислоти – 56,15 % в БДП на 10,85 % менше, ніж у вихідної РО (65 %). Водночас на хроматограмі з'являється пік нової неідентифікованої речовини (10,7%, $t_{кип.}$ =135–158 ^{o}C), перед каприновою кислотою (C_{11}, $t_{кип.}$ =268 ^{o}C) (табл. 4.4, рис. 4.10). Причому ця речовина не зникає навіть після додаткового метоксилювання метиловим спиртом синтезованого БДП перед аналізом (табл. 4.4, рис. 4.11).

Таблиця 4.4

Інтерпритація даних хроматограми ріпакової олії, прометоксильованого та непрометоксильованого біодизельного палива

№ з/п	Компонент	$T_{кип}$ ^{o}C	Ріпакова олія метоксильована, %	Біодизель неметоксильований, %	Біодизель метоксильований, %
1	Х1-неідентифіковані (<С10)	135-158	0,0	10,7	9,87
2	Капринова $C_9H_{19}COOH$	268	0,21	0	0,001
3	Лауринова $C_{11}H_{23}COOH$	298	0,23	0	0,001
4	Міристинова $C_{13}H_{27}COOH$	326	0,21	0	0,001
5	Пентадеканова $C_{14}H_{29}COOH$	330	0,23	0	0,001
6	Пальмітинова $C_{15}H_{31}COOH$	351	4,14	4,12	4,16
7	Стеаринова $C_{17}H_{35}COOH$	383	1,44	1,43	1,45
8	Олеїнова $C_{17}H_{33}COOH$	360	65	56,15	56,76
9	Лінолева $C_{17}H_{31}COOH$	230	18,18	17,8	17,86
10	Ліноленова $C_{17}H_{28}COOH$	184	9,29	9,78	9,85
11	Арахідонова $C_{19}H_{31}COOH$	170	0,49	0,02	0,04
12	Ерукова $C_{21}H_{41}COOH$	381	0,49	0,01	0,0

Тобто можна стверджувати, що в синтезованому БДП можуть бути прості етери етанолу і гліцерину (моно-, ди-, триетилати гліцерину) з температурами кипіння нижче 250 ^{o}C. Всі інші складові в трьох пробах: РО після метоксилювання (1), неметоксильованого БДП (2) та БДП з додатковим метоксилюванням (3) майже не відрізняються за вмістом (табл. 4.4).

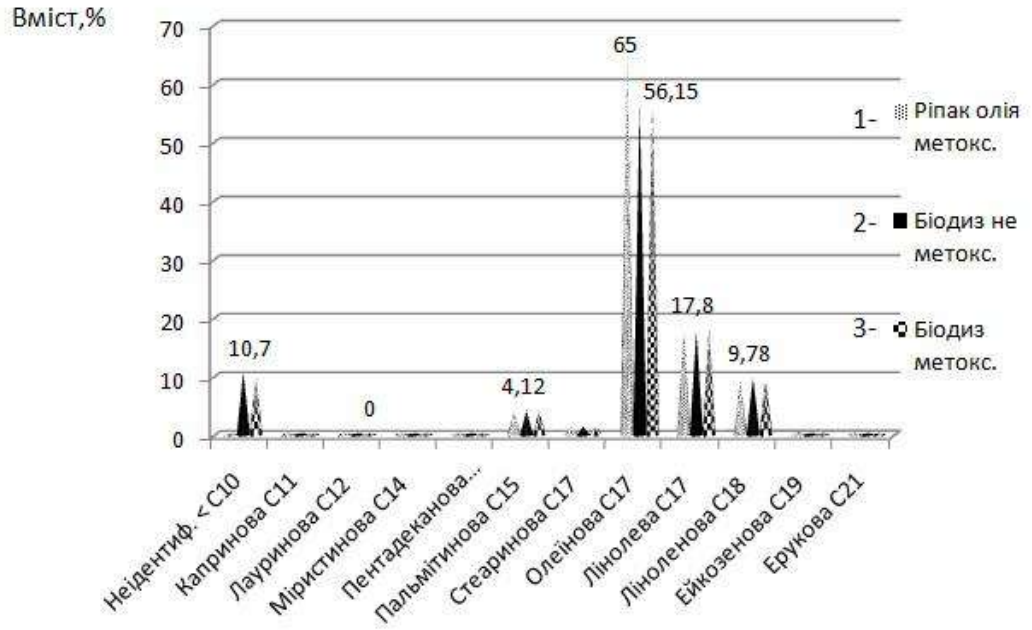


Рис. 4.12. Газохроматографічний аналіз РО, прометоксильованого та непрометоксильованого БДП

Особливе значення було надано дослідженню ММ та ММР нафтового ДП, та порівняння його з молекулярномасовим розподілом БДП та РО, на основі якої було синтезовано БДП. Для цього було проведено мас-спектрометричний аналіз трьох вище згаданих зразків (рис. 4.13, 4.15, 4,17).

Як видно з рис. 4.13 та інтерпритації мас-спектрів ДП в таблиці 4.4, для ДП найбільша сумарна ММ фракцій складових до 70 % насичених вуглеводнів з довжиною ланцюга (C_{14}–C_{20}) знаходиться в діапазоні 195–281. Решта 15 % фракцій – знаходиться нижче тетрадекану (ММ $C_{14}H_{30}$ = 190) та 13 % фракцій знаходиться вище ейкозану (ММ $C_{20}H_{42}$ =290). Тобто в нафтовому ДП яскраво виражені 3-4 фракції, що було видно за його фракційною перегонкою. Отже, нафтове ДП має полідиспесний розподіл за ММ, що добре видно на кривих ММР (рис. 4.14).

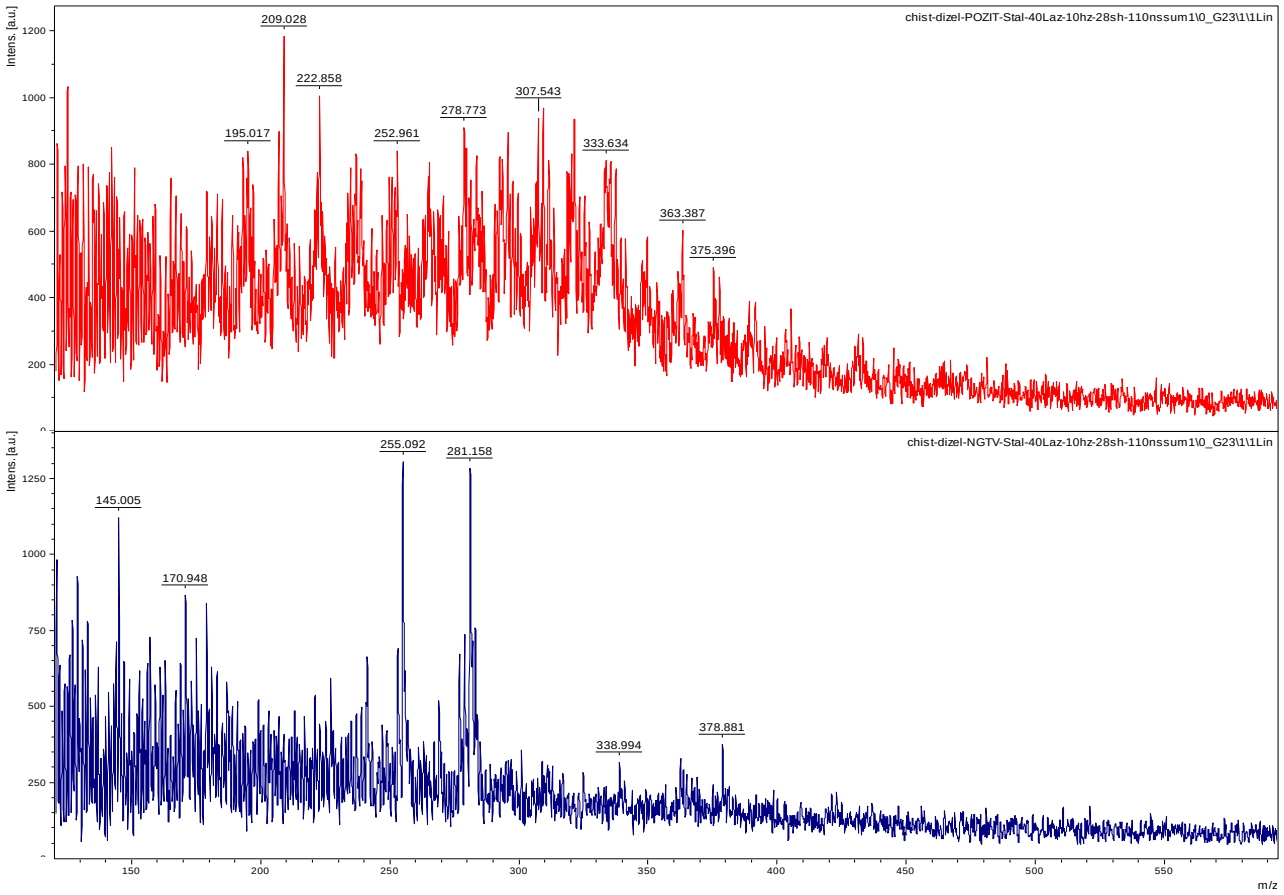


Рис. 4.13. Мас-спектри нафтового ДП

У таблиці 4.5 наведено інтерпретацію даних мас-спектрометричного аналізу ДП.

Таблиця 4.5

Інтерпритація мас-спектрів нафтового дизельного палива C_nH_{2n+2}

№ з/п	ММ	C_n		Формула	Коеф. інтенс. мас-спектр.	Вміст, %	
		Експ.	Теор.			2000 од.	%
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
1	114	8,2	8	C_8H_{18}	6,7	12,2	0,9
2	128	9,3	9	C_9H_{20}	12,2	24,3	1,2
3	145	10,2	10	$C_{10}H_{22}$	75,64	56,67	1,5
4	156	11,1	11	$C_{11}H_{24}$	60,7	103,79	2,3
5	170	12,3	12	$C_{12}H_{26}$	57,13	11,4	4,62
6	184	13,2	13	$C_{13}H_{28}$	85,77	168,26	6,44

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
7	195	14,4	14	$C_{14}H_{30}$	75,64	174,68	7,99
8	209	14,9	15	$C_{15}H_{32}$	77,1	196,46	8,99
9	222	16,1	16	$C_{16}H_{34}$	92,85	236,76	9,82
10	240	17,4	17	$C_{17}H_{36}$	96,13	294,5	12,65
11	255	18,2	18	$C_{18}H_{38}$	77,84	226,63	10,9
12	268	18,8	19	$C_{19}H_{40}$	67,84	208,26	8,64
13	281	20,2	20	$C_{20}H_{42}$	91,73	289,37	10,71
14	296	21	21	$C_{21}H_{44}$	21,42	172,61	7,01
15	307	22,12	22	$C_{22}H_{46}$	46,42	112,96	5,00
16	324	23	23	$C_{23}H_{48}$	31,26	17,225	1,33
∑	128–324	9 - 27		$C_{8\text{-}23}H_{18\text{-}48}$	6,7–96,13	1406,11	100

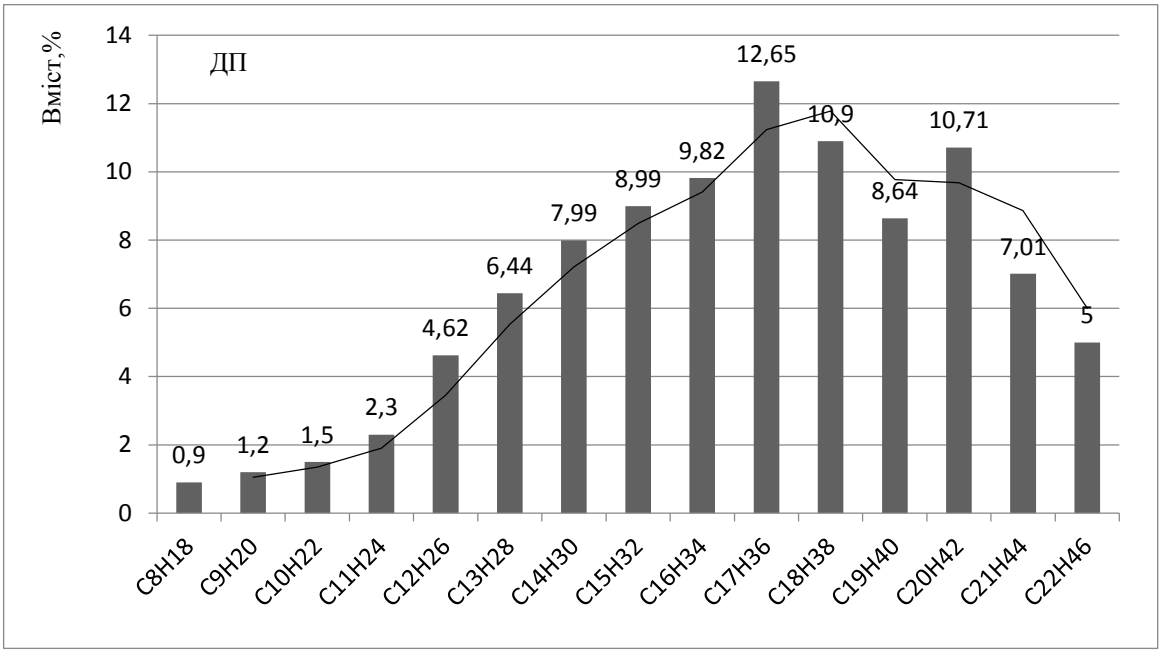


Рис. 4.14. ММР фракцій ДП

Мас-спектри БДП, на основі РО переестерифікованої етанолом, наведені на рис. 4.15. У таблиці 4.6 наведено інтерпретацію даних мас-спектрометричного аналізу синтезованого БДП.

Як видно з рис. 4.15 і таблиці 4.6 основний склад фракцій БДП (89,6 %) знаходиться в діапазоні складних естерів з довжиною ланцюга C_{15}–C_{19} з молекулярною массою біодизелю ММ C_{15}–C_{17} =265–340, що подібно до нафтового ДП. Але, синтезований нами біодизель містить у своєму складі низькомолекулярну фракцію (10 %) з довжиною вуглецевого ланцюга C_5–C_9 простих моно- ди- і триетилатів гліцерину з ММ C_5–C_9=135–159, що дуже сильно його відрізняє від нафтового ДП, де вміст цих фракцій вдвічі менший (5 %) (рис. 4.16, таб. 4.6). При цьому високомолекулярної фракції в БДП C_{21}–C_{31} майже нема (0,32 %).

Таблиця 4.6

Інтерпритація мас-спектрів БДП $C_nH_{2n+1}COOC_2H_5$ + $CH_2CHCH_2(OC_2H_5)_{1-3}$

№ з/п	ММ	Cn		Формула	Коеф. Інтенс масспектр	Вміст, %	
		Експер.	Теорет.			1000 од.	%
1	135	5	5	$OHCH_2CHOHCH_2OC_2H_5$	7	32,7	3,2
2	148	7	7	$OHCH_2CHCH_2(OC_2H_5)_2$	5	19,21	1,8
3	176	9	9	$CH_2CHCH_2(OC_2H_5)_3$	6	50,3	5,0
4	265-284	15	15	$C_{15}H_{28-31}COOC_2H_5$	12	49,88	4,9
5	298-333	16,85	17	$C_{17}H_{30-33}COOC_2H_5$	82	847,7	84,7
6	340	19,21	19	$C_{19}H_{38}COOC_2H_5$	4	10,6	0,1
7	378	21,29	21	$C_{21}H_{42}COOC_2H_5$	3	12,3	0,2
8	394	23,79	23	$C_{23}H_{45}COOC_2H_5$	2	0,71	0,06
9	422	25,07	32	$C_{25}H_{49}COOC_2H_5$	2	0,11	0,01
10	434	27,07	34	$C_{27}H_{53}COOC_2H_5$	2	0,56	0,05
11	462	29,79	43	$C_{29}H_{57}COOC_2H_5$	1	0,16	0,01
12	506	31,21	59	$C_{31}H_{61}COOC_2H_5$	2	0,74	0,07
∑	135-506	15-59		$C_{5-31}H_{31-61}COOC_2H_5$ $CH_2CHCH_2(OC_2H_5)_{1-3}$	1-82	1025,9	100

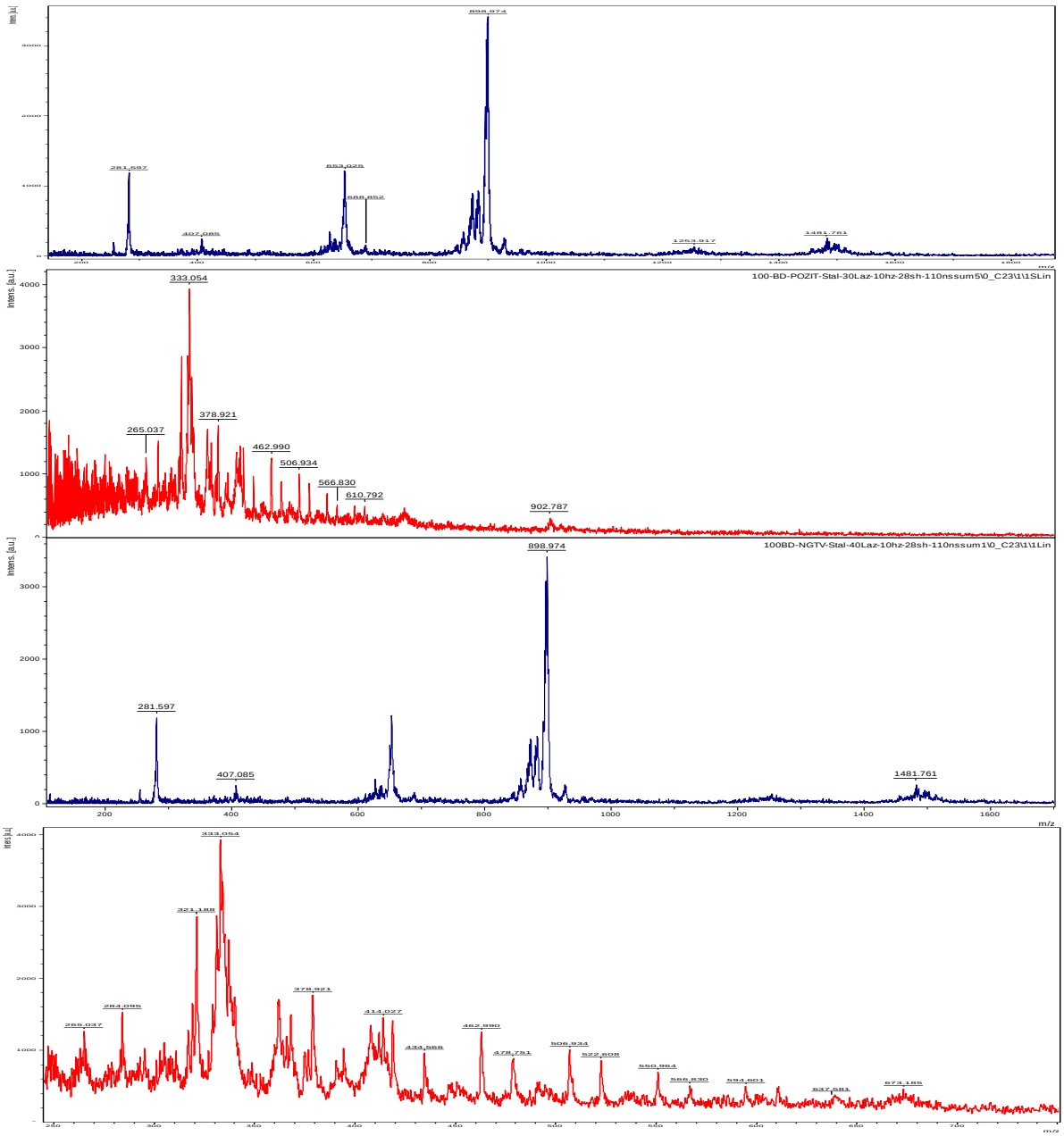


Рис. 4.15. Масспектри БДП

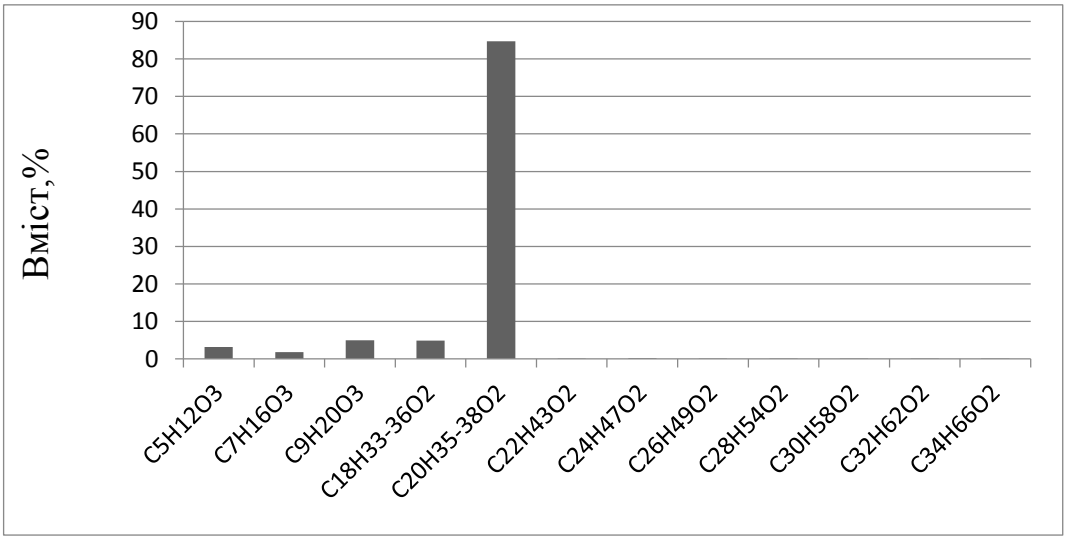


Рис. 4.16. ММР фракцій БДП

Якщо порівняти мас-спектри БДП (рис. 4.15) і вихідної РО (рис. 4.17), на основі якої він був синтезований, то в олії маємо до 93 % загальної кількості фракцій з довжиною ланцюга C_{15}–C_{32} з ММ $C_{15\text{-}C17}$=664–1055, що значно більше, ніж в БДП за вмістом (89%) і $ММ_{БДП}$=265-333.

ММР РО (рис. 4.18) вказує на наявність трьох фракцій в РО C_{15}–C_{19}, які формують високотемпературні властивості РО з температурою википання 320–360 ^{o}C. Це підтверджує припущення про те, що синтезоване БДП більш монодисперсне. Вміст фракції C_{17} в БДП становить 82%, що в 7 раз більше, ніж вміст цієї ж фракції в ДП (C_{17}=12 %).

У таблиці 4.7 наведено інтерпретацію даних мас-спектрометричного аналізу РО, на основі якої було синтезовано БДП.

Таблиця 4.7

Інтерпритація мас-спектрів РО $(C_nH_{2n\pm1}COO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$ для синтезу БДП

№ з/п	ММ	Cn	Формула	Коефіц. інтенс. мас-спек	Фракційний вміст	
					1000 од.	100%
1	179	1	$(CH_3CO)_3OCH_2OCHOCH_2$	1.2	12,2	0,6
2	216	2	$(C_2H_{4\text{-}5}CO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$	6	12,9	0,91
3	248	3	$(C_3H_{5\text{-}6}CO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$	7	12,4	0,9
4	281	4	$(C_4H_{7\text{-}9}CO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$	5	15,2	0,7
5	320	5	$(C_5H_{9\text{-}11}CO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$	35	136,0	3,3
6	664	15	$(C_{15}H_{28\text{-}31}CO)_3OCH_2OCHOCH_2$	45	180,2	10,79
7	885	17	$(C_{17}H_{30\text{-}33}CO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$	88	416,65	68,0
8	905	19	$(C_{19}H_{35\text{-}37}CO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$	64	262,0	14,3
9	1055	21	$(C_{21}H_{42\text{-}43}CO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$	2.0	20	0,5
∑	179-962	1-21	$(C_{1\text{-}21}H_{3\text{-}43}CO)_3\,OCH_2OCHOCH_2$	1.2-88	1151,55	100

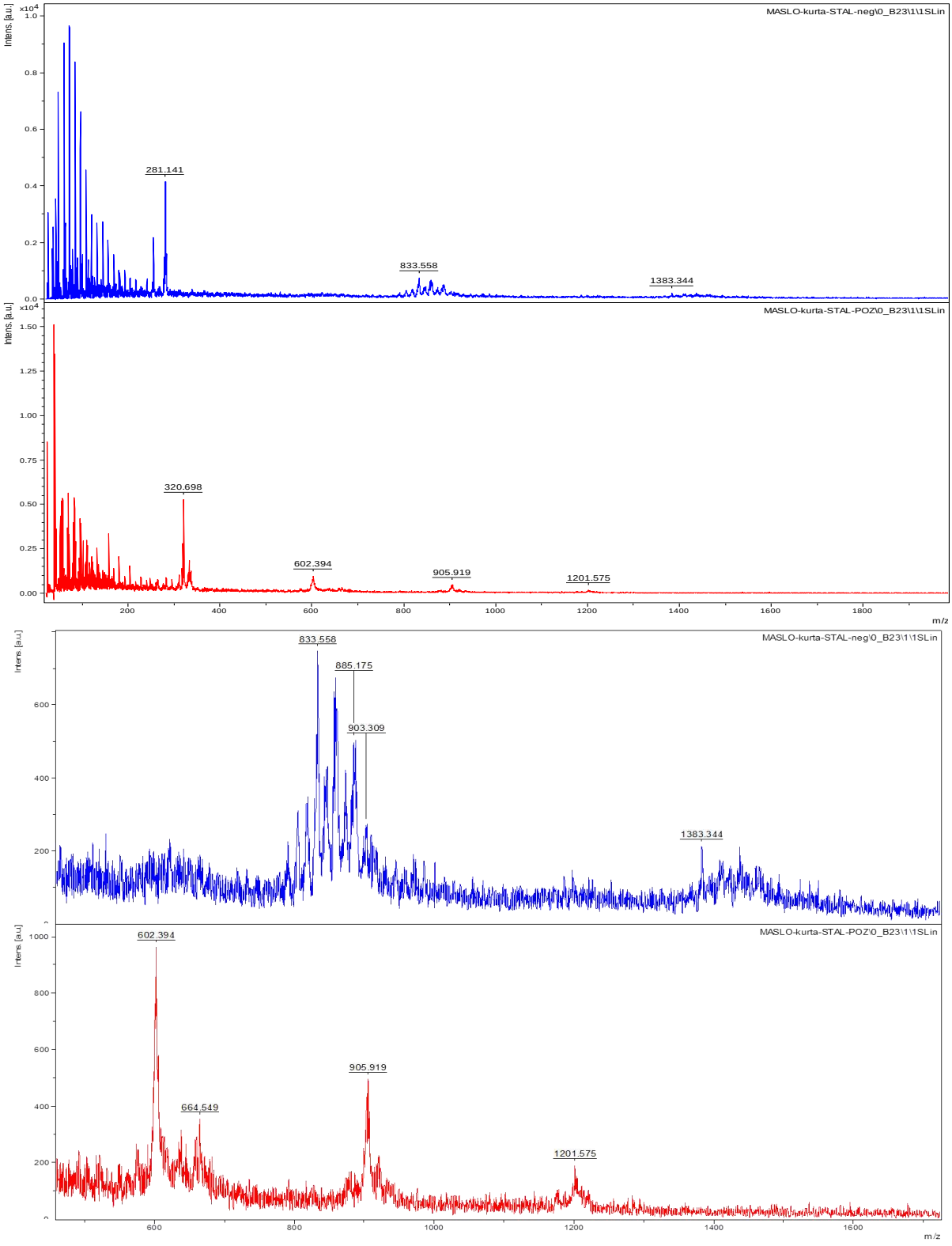


Рис. 4.17. Мас-спектри РО

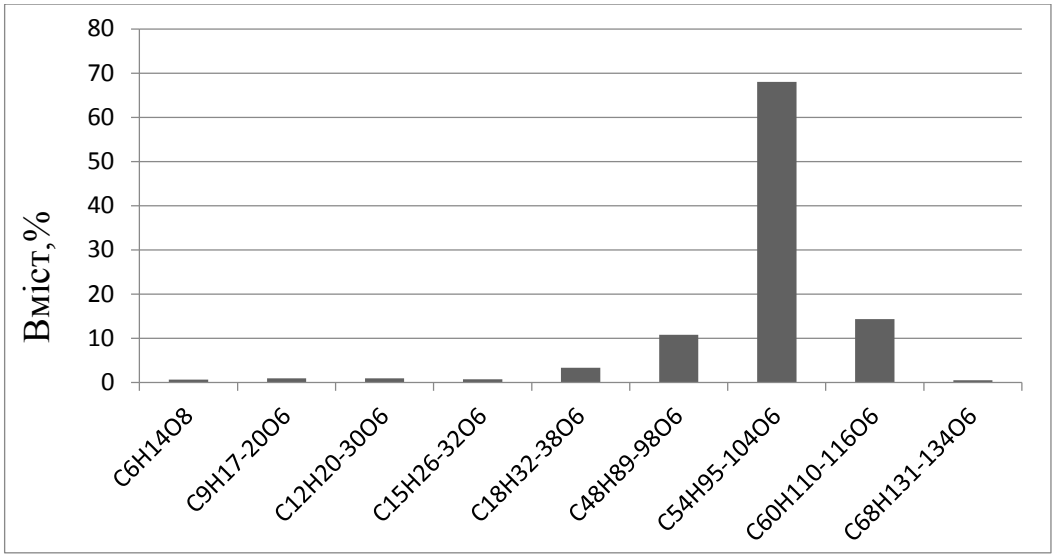


Рис. 4.18. ММР фракцій РО

4.2.2. Визначення фракційного складу, цетанового числа біодизельного палива та його сумішей з нафтовим дизельним паливом

Надалі було досліджено фракційний склад та зміну ЦЧ БДП, РО та нафтового ДП.

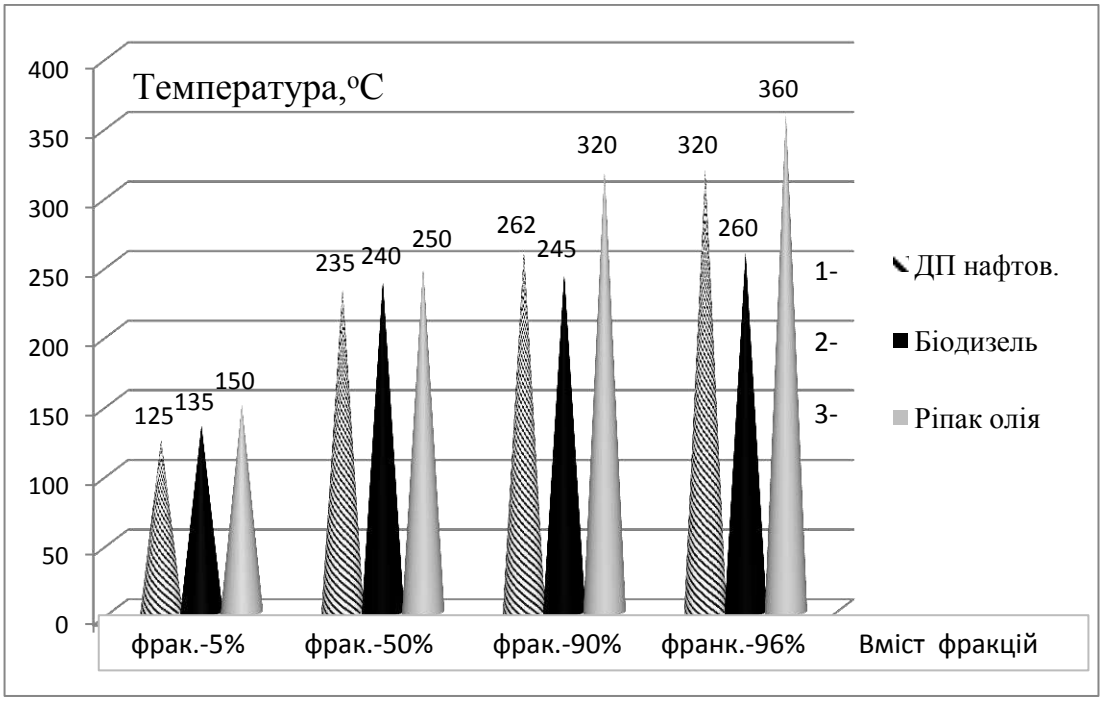


Рис. 4.19. Фракційний розподіл при перегонці 5%, 50%, 90%, 96% ДП, БДП та РО

Як видно з рис. 4.19, БДП фактично містить тільки дві фракції: фракція 5 % відганяється за температури 135 ^{o}C, що підтверджує наші припущення про можливий вміст етилатів гліцерину з $t_{кип}$=135–158 ^{o}C, фракція 50 % відганяється при 240^{o}C, 90 % – при 245^{o}C, 96% – при 260^{o}, що підтверджує припущення про дві основні фракції БДП. На відміну від цього, нафтове ДП та РО складаються як мінімум з 3–4 фракцій, останні з яких переганяються за значно вищих температур (320–360 ^{o}C).

Також було проаналізовано суміші БДП з нафтовим ДП та визначено ЦЧ БДП та цих сумішей. Визначено ЦЧ чотирьох зразків: БДП, отриманого запропонованим способом БД та його сумішей з нафтовим ДП (25:75 та 50:50), а також суміш ДП з РО (95:5) і порівняно з ЦЧ нафтового ДП (рис. 4.20).

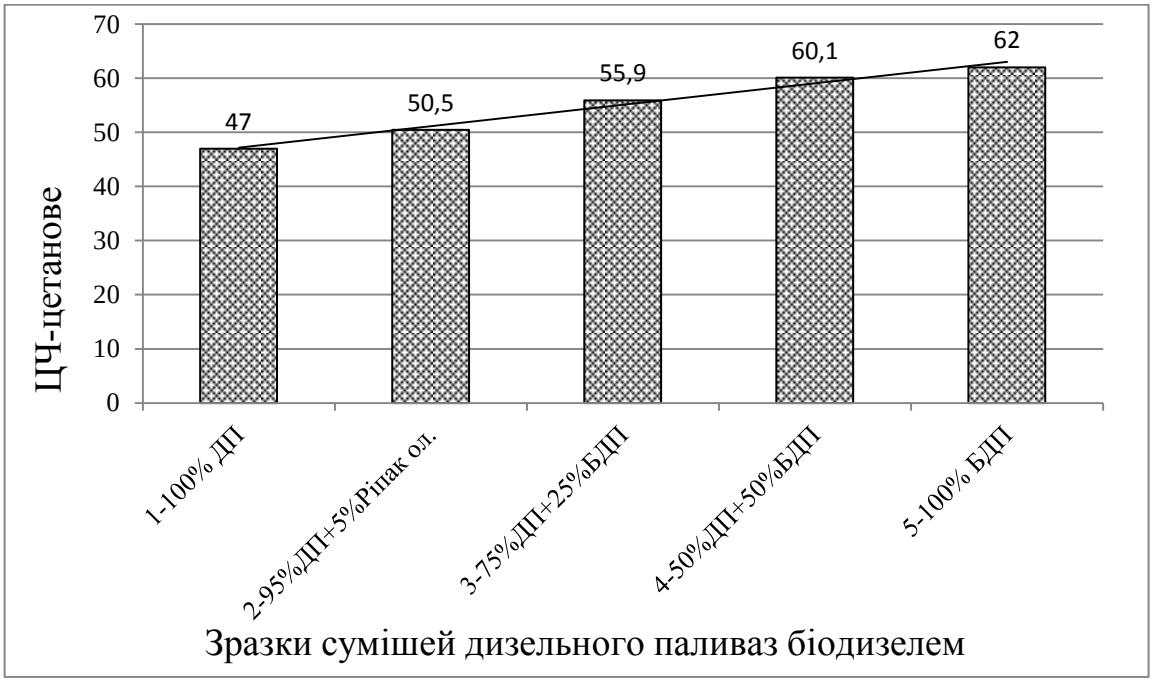


Рис. 4.20. Значення цетанового числа: 1 – ДП – нафтове ДП, 2 – суміш 95 % ДП та 5 % РО, 3 – суміш 75 % ДП та 25 % БДП, 4 – суміш 50 % ДП та 50 % БДП, 5 – БДП

З рис. 4.20 видно, що навіть додавання 5 % РО піднімає ЦЧ нафтового ДП до 50,5 одиниць. В подальшому додаванням до нафтового ДП 25 % БДП ЦЧ було збільшене до 55,9 одиниць. Найбільше значення ЦЧ було досягнуто введенням до 50 % БДП (60,1), оскільки ЦЧ 100 % БДП становить 62 одиниці.

РОЗДІЛ 5.
ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ ОКСИГЕНВМІСНИХ ДОДАТКІВ ТА ПАЛИВ НА ЇХ ОСНОВІ

5.1. Технологічна схема переестерифікації ріпакової олії в біодизельне паливо

Для модифікації РО використовували емульгатор неонол-9, який забезпечує рівномірний розподіл спиртової та олійної фаз.

Таблиця 5.1 містить принципові технологічні параметри отримання БДП переестерифікацією РО етанолом в присутності неонолу-9, який забезпечує повноту реакції.

Таблиця 5.1

Технологічні параметри отримання біодизелю

Параметри технологічного процесу	Стадії технологічного процесу		
	Синтез етилату натрію	Модифікація РО	Синтез БДП
Температура, К	351	353	348
Час, хв.	60	30	90
Інтенсивність перемішування, об./хв.	не менше 80 об./хв.	не менше 120 об./хв.	не менше 80 об./хв.
Співвідношення спирт : NaOH	2,5:1	-	-
Співвідношення спирт : РО	-	-	6:1
Вміст неонолу, %	-	3	-

Центрифугування біодизельної фази забезпечує вилучення залишків промивальної води та отримання чистого біодизельного палива.

Крім наведених у таблиці 5.1 стадій, технологічний процес включає такі операції, як вилучення нерозчинного в РО натрій сульфату. Після того, за

допомогою води проводиться промивання біодизельної фази від непрореагованих етанолу, кислоти та емульгатора.

Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання БДП, яке складається з ЕЕЖК та етилових етерів гліцерину, наведена на рис. 5.1.

Переестерифікація природних олій передбачає наявність кількох стадій. Першою стадією є алкоголіз олії, який проводять у сталевому емальованому реакторі з сорочкою для нагрівання і охолодження та з мішалкою n=120 хв.$^{-1}$ Алкоголят натрію отримують у реакторі Р1, який повинен бути виготовлений із нержавіючої сталі та обладнаний мішалкою.

Етанол та натрій гідроксид з ємностей Є1 та Є2 у відповідних мольних співвідношеннях поступають у реактор синтезу натрій етаноляту, який позначений Р1. Реакційну масу розмішують протягом однієї години за температури 78 ˚С. Реакцію проводять за атмосферного тиску та при мольному співвідношенні реагентів етанол : гідроксид натрію = 6:1. Час реакції – 60 хв. Швидкість обертання мішатки не менше 80 хв$^{-1}$.

В обладнаний мішалкою реактор Р2 з ємностей Є3 та Є 4 подають ріпакову олію (РО) та неонол. Олію модифікують за температури 80 ˚С та постійному перемішування при швидкості обертання мішалки не менше 120 хв$^{-1}$. Натрій етанолят, модифікована РО, етанол, а потім сульфатна кислота з ємності Є5 та Є6 надходять в реактор Р3, де і відбувається синтез біодизелю за температури 85 ˚С та постійного перемішування при швидкості обертання мішалки не менше 80 хв.$^{-1}$ Реакцію проводять за атмосферного тиску та при мольному співвідношенні реагентів Етанол:РО = 6:1. Тривалість реакції становить 90 хв. Пари етанолу, проходячи через апарат повітряного охолодження АПО, конденсуються у ємність Є7. Наступними етапами алкоголізу РО є розділення фаз та промивання естерної фази від непрореагованих етанолу, сульфатної кислоти та неонолу. Реакційна суміш у вигляді суспензії подається на фільтр Ф1

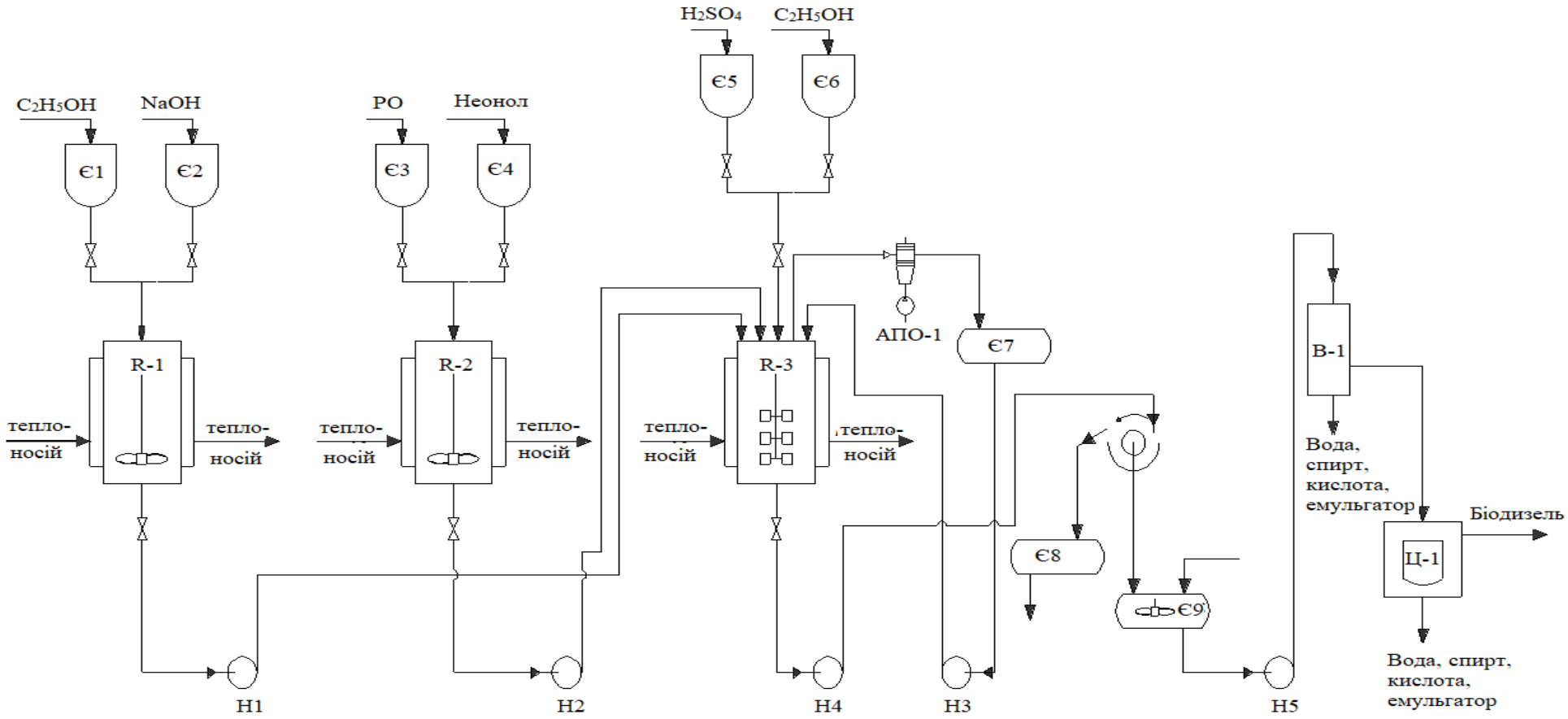


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання БДП. Є-1 – ємність етанолу, Є-2 – ємність NaOH, Р-1 – реактор приготування спиртового розчину натрій гідроксиду, Є-3 – ємність РО, Є-4 – ємність неонолу, Р-2 – реактор підготовки РО, Р-3 – реактор переестерифікації, Є-5 – ємність 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.

Після відфільтровування сульфат натрію надходить в ємність Є8, а біодизельна фаза – в ємність Є 8, куди подається вода. Ємність Є9 обладнана мішалкою, швидкість обертання якої повинна бути не менше 80 хв$^{-1}$. Промивку ведуть протягом 1 год. Емульсія, яка складається з води та естерної фази поступає у відстійник, де відбувається первинне вилучення води, а залишок відправляють на центрифугування, де відбувається повне очищення естерів від промивної води. Центрифугування триває протягом 10 хвилин при швидкості обертання центрифуги не менше 5000 хв.$^{-1}$

Залишок, який отримують після центрифугування, піддають дистиляції для вилучення етанолу, що забезпечує зменшення втрат та повторне використання регенерованого спирту. Процес ведуть за температури 78 – 80 ˚С.

Кубовий залишок після дистиляції самовільно охолоджується в апараті до температури 50 ˚С, надалі його розчиняють водою і зливають у каналізацію, що спричиняє забруднення стічних вод та , відповідно, водних ресурсів.

5.2. Матеріальний баланс роботи установки

Віповідно до вище наведеної схеми (рис. 5.1) приведемо хімічні взаємодії і перетворення, які відбуваються в установці. У таблиці 5.2 наведено матеріальний баланс потоків.

Синтезоване біодизельне паливо складаєть з етилових етерів гліцеролу (ЕЕГ) та етилових естерів вищих жирних кислот, які утворюються за наступними рівняннями реакцій:

$$NaOH + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5ONa + H_2O \qquad (5.11)$$

$$C_3H_5(COOR)_3 + 3C_2H_5ONa \rightarrow C_3H_5(O\,C_2H_5)_3 + 3RCOONa \qquad (5.12)$$

$$2RCOONa + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2RCOOH \qquad (5.13)$$

$$RCOOH + C_2H_5OH \rightarrow RCOO\,C_2H_5 + H_2O \qquad (5.14)$$

Для зменшення кількості води в системі для синтезу етилату калію було застосовано абсолютизований за наведеною в розділі 2 методикою. Реакція між

натрій гідроксидом та етанолом є оборотною, тому реагенти брали у співвідношенні n(NaOH):n(C_2H_5OH) = 1:2,5.

РО, використана у якості вихідного реагенту для отримання БДП, має середню ММ 894,15 г/моль, відповідно за рівняннями 5.15, 5.16 розрахована середня ММ залишку карбонової кислоти складає 285, 38 г/моль.

M(РО) = M(Гліцеринового залишку) + 3·M(Жирнокислотного залишку) (5.15)

M ($C_5H_9(COOR)_3$) = M(C_3H_5) + 3·M(COOR). (5.16)

Для проведення переестерифікації реагенти брали у співвідношенні n(РО): n(C_2H_5OH) = 1:6. Емульгатор неонол-9 застосовували у кількості 3 % мас. від РО. Оскільки цільовий продукт складається з двох компонентів (ЕЕГ та ЕЕЖК), то розрахунок матеріального балансу процесу (табл. 5.2) проводили на 100 кг РО.

Таблиця 5.2

Матеріальний баланс синтезу БДП

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	ЕЕЖК	105,14	39,82
РО	100	37,87	Неонол-9	3	1,14
Неонол-9	3	1,14	C_2H_5OH	95,31	36,10
H_2SO_4	16,45	6.23	Na_2SO_4	28,82	10,92
			H_2O	12,08	4,57
Всього ∑	264,03	100	Всього ∑	264,03	100
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	ЕЕЖК	105,14	39,82
РО	100	37,87	Неонол-9	3	1,14
Неонол-9	3	1,14	C_2H_5OH	95,31	36,10
H_2SO_4	16,45	6.23	Na_2SO_4	28,82	10,92
			H_2O	12,08	4,57
Всього ∑	264,03	100	Всього ∑	264,03	100

Загальна маса БДП, що можна отримати зі 100 кг ріпакової олії, складає 19,68 + 105,14 = 124,82 кг, в якому 15,8 % ЕЕГ та 84,2 % ЕЕЖК.

5.3. Склад відпрацьованих газів, що утворюються у результаті спалювання отриманих палив

Автомобільні відпрацьовані гази – це складна суміш токсичних компонентів, основними з яких є азот, кисень, оксиди вуглецю, сірки та азоту, вуглеводні, альдегіди тощо. Склад відпрацьованих газів не є сталим і може варіювати залежно від складу палива, типу ДВЗ, режиму роботи, навантаження та технічного стану автомобіля. При повному згоранні палива, яке містить в своєму складі сульфур, виділяються діоксид вуглецю, діоксид сірки, вода, кисень та азот [241, 242].

Для порівняння кількості відпрацьованих газів, що утворюються під час повного згорання бензину та ДП з кількістю газів, що утворюються при повному спалюванні отриманих композиційних палив, було розраховано теоретичний об'єм повітря, необхідний для повного спалювання 1кг палива, за формулою 5.17 та теоретичний об'єм продуктів повного згоряння за формулами 5.18 – 5.22 [243].

$$V = \frac{V_{\text{мол}}}{0{,}21}\left(\frac{\text{C}}{12} + \frac{\text{H}}{4} + \frac{S}{32} - \frac{O}{32}\right), \tag{5.17}$$

де C, H, S, O – масові частки компонентів;

$V_{\text{мол}}$ – об'єм 1 моля повітря;

0,21 – об'ємна чатка кисню вповітрі.

$$V_{CO_2} = 22{,}4\ \frac{C}{12}; \tag{4.18}$$

$$V_{O_2} = 0{,}21(\alpha - 1)V; \tag{4.19}$$

$$V_{N_2} = 0{,}79 \cdot \alpha \cdot V; \tag{4.20}$$

$$V_{H_2O} = 22{,}4\ \frac{H}{2}; \tag{4.21}$$

$$V_{SO_2} = 22{,}4\ \frac{S}{32}, \tag{4.22}$$

де V - об'єм повітря, необхідний для повного спалювання 1 кг палива.

Як етанольне композиційне паливо було обрано композицію, яка складається з 75% бензину (Б) та 25% абсолютизованого етанолу (Е), що містить 2,34% ДЕЕ. Така кількість етервмісного абсолютного етанолу підвищує октанове число бензину марки А-80 на 12,4 одиниці до 92,4 [244]. Для обчислення кількості продуктів повного згорання палива на основі дизелю (Д) була обрана композиція з 25% вмістом БДП. Цетанове число такого композиційного палива складає 55,9 одиниць (порівняно з 47 одиницями чистого ДП). У таблиці 5.3 наведено компонентний склад досліджуваних палив. Теоретичний вміст (%) елементів в етанолі, ДЕЕ, етанольному паливі та БДП розраховували за формулою 5.23. Дані про елементний вміст бензину та ДП взяті з довідника [243].

$$\omega_{\text{Елемента}} = \frac{n \cdot A_{r\ \text{Елемента}}}{M_{r\ \text{Палива}}}, \qquad (5.23)$$

де n – кількість атомів елемента;

Ar – атомна маса елемента;

Mr – молярна маса палива.

Вміст елементу в композиційних паливах визначали за формулою (5.24):

$$E_{\text{сум}} = \sum K_i E_i, \qquad (5.24)$$

де $E_{\text{сум}}$ - вміст елемента в суміші, %;

K_i - вміст і-го компонента суміші;

E_i - вміст елемента в і-му компоненті суміші.

Таблиця 5.3

Вміст елементів в паливах

Паливо	Вміст, %			
	C	H	S	O
Бензин	85	14,95	0,05	0,05
ДП	86,5	12,8	0,4	0,3
Етанол	52,17	13,04	-	13,79
ДЕЕ	64,84	13,51	-	21,65
БДП (15,8% ЕЕГ + 84,2 % ЕЕЖК)	74,25	11,47	-	14,28
75% Бензин + 25% етервмісний етанол (0,585% ДЕЕ + 24,415% Е)	76,87	17,57	0,02	5,54
75% ДП + 25% БДП	83,44	12,47	0,29	3,80

В таблиці 5.4 наведено теоретичну кількість повітря, яке необхідне для повного спалювання 1 кг палива та об’єми продуктів згоряння.

Таблиця 5.4

Склад викидних газів при повному згорянні палива

Паливо	Об’єм повітря, $V_{пов.}$, м^3	Об’єм продуктів горіння V, м^3				
		CO_2	H_2O	SO_2	O_2	N_2
Бензин	11,43	1,59	1,67	0,0004	0,96	3,36
ДП	11,10	1,62	1,43	0,003	4,66	26,3
Етанол	6,96	0,97	1,46	-	1,02	9,33
ДЕЕ	8,64	1,21	1,51	-	1,64	3,45
БДП (15,8% ЕЕГ + 84,2 % ЕЕЖК)	10,14	1,39	2,57	-	4,26	24,03
75 % Бензин + 25 % етервмісний етанол (0,585% ДЕЕ + 24,415 % Е)	7,464	1,22	1,26	0,0004	0,98	4,83
75% ДП + 25% БДП	10,86	1,56	2,79	0,003	4,56	25,73

Після теоретичних розрахунків проведено аналіз CO_2 та SO_2 у викидних газах за допомогою газоаналізаторів. Для аналізу складу газів при роботі карбюраторного двигуна на бензині марки А-95 та БЕС (25 % – етервмісного абсолютизованого етанолу) використовували портативні газоаналізатори типу Дозор. Дослідження проводили при мінімальній частоті обертання колінчастого вала n_{min} = 800 хв $^{-1}$ ± 100 хв $^{-1}$ та при максимальній частоті обертання колінчастого вала n_{max} = 2200 хв $^{-1}$ ± 100 хв$^{-1}$. На рис. 5.2 наведено порівняльний аналіз теоретичних та фактичних кількостей CO_2 у відпрацьованих газах бензину та БЕС і кількості повітря, необхідної для їх спалювання, а на рис. 5.3 – гістограму теоретичних та фактичних кількостей CO_2 та SO_2, які містяться у відпрацьованих газах ДП та композиційного БДП, яке містить 25 % синтезованого БДП і необхідної кількості повітря для їх спалювання.

Отже, наявність оксигенгенеруючих добавок у складі моторних палив знижує кількість повітря та кількість діоксиду вуглецю у відпрацьованих газах. При чому, чим більший відсоток добавки, тим істотніший її вплив.

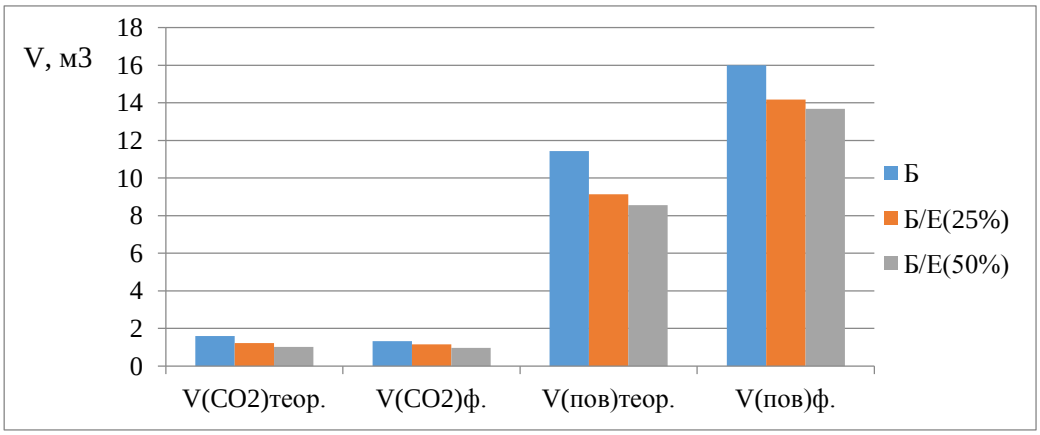


Рис. 5.2. Кількість повітря, яке необхідне для спалювання бензину (Б) і його сумішей з етервмісним етанолом (Е) та вміст діоксиду вуглецю у викидних газах

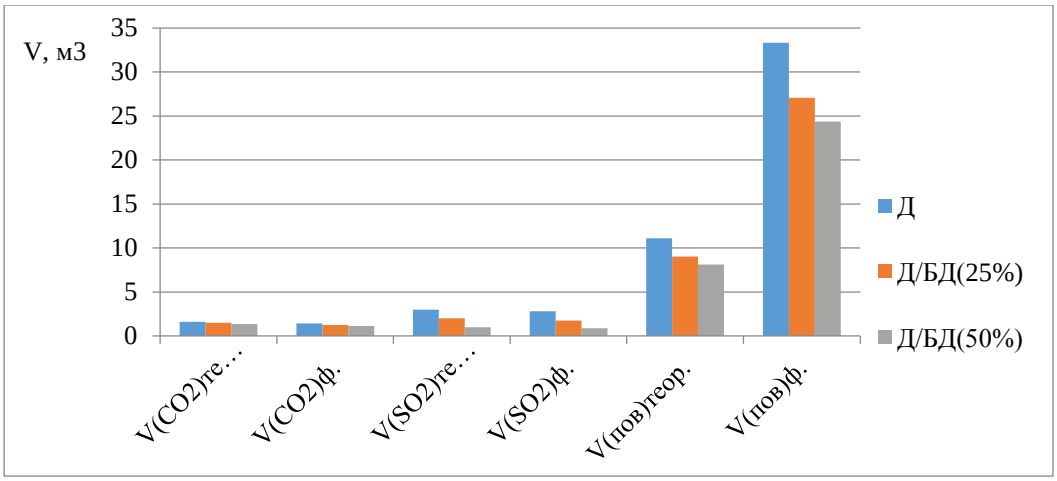


Рис. 5.3. Кількість повітря, яке необхідне для спалювання дизелю (Д) і його сумішей з біодизелем (БД) та вміст діоксиду вуглецю і діоксиду сірки у викидних газах

5.4. Екологічні технології очищення стічних вод та переробки кубового залишку

5.4.1. Технологія очищення стічних вод

Промивальні води містять залишки сульфатної кислоти, етилового спирту та неонол (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Склад промивальних вод, які утворюються у процесі синтезу біодизелю

№ з/п	Компонент	m, г	ω, %
1	Сульфатна кислота	0,3	0,2
2	Неонол-9	4,5	3
3	Етиловий спирт	15	10
4	Вода	130,2	86,8
5	∑	150	100

Очищення стічних вод проводять за різними технологіями: механічними, флотаційними, хімічними, біологічними та іншими. На сьогодні очищення стоків

проводять в малогабаритних ефективних установках [245]. Технологія переробки шламу водоочищення з використанням такої установки описана в [246]. Враховуючи сучасні тенденції до локального очищення стоків, запропоновано провести лабораторну апробацію їх очищення.

Лабораторна установка складається з ємності для забрудненої стічної води, електропристрою, випрямляча, тонкошарового відстійника, фільтра і збірника очищеної води. Електропристрій має циліндричну конструкцію, яка містить два електроди – один у центрі, а другий становить внутрішню циліндричну поверхню його корпусу. Під час розчинення залізного анода утворюються гідроксиди заліза, які мають адсорбційну активність щодо колоїдних та завислих частинок. Основні процеси, що відбуваються в об'ємі електроліту, – це зміна pH середовища; зміна окислювально-відновного потенціалу системи; фазодисперсійні перетворення домішок води (утворення або розчинення твердої фази, відділення газоподібної фази; міграція частинок); теплові зміни; окислювально-відновлювальні реакції. Дослідження проводилися в динамічних умовах.

Перший етап очищення включає проходження промивальних вод протягом 30 хв. у кількості 5 $дм^3$ через електричний пристрій з напругою 10 і 12 В в тонкошаровий відстійник, де їх легкі зважені частинки відокремлювались у верхній частині завдяки наявності бульбашок кисню та водню, а важкі зважені тверді речовини рухалися від похилих площин відстійника до його дна. Електрообробка перед відстійником спричиняє флотацію завислих і органічних забруднень у верхню частину тонкошарового відстійника газами електролізу. Очищення стічних вод на другому етапі було проведено методом фільтрації через цеоліт-клиноптилоліт (табл.5.6).

Після фільтрації визначали зміну вмісту завислих частинок та хімічне споживання кисню ХСК порівнюючи їх з початковими, показники стічної води визначалися за методиками, описаними в [246,247].

Таблиця 5.6

Характеристики стандартних марок цеоліту [29]

№ з/п	Діаметр частинок фракції d, мм	Насипна густина, кг/дм^3	Питома поверхня, м^2/г
1	1–3	1,15	13,2
2	3–5	1,14	29,1
3	5–8	1,12	40,8

Для визначення впливу часу електрообробки на загальний вміст забруднень провели дослідження ХСК, оскільки забруднення у вигляді зважених та органічних сполук найбільше впливають на цей показник. Результати досліджень попереднього очищення стічних вод під впливом електрообробки та відокремлення завислих частинок на похилих пластинках тонкошарового відстійника наведені в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

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 елетро-пристрої, В	Витрата, дм^3/год	Кількістьз авислих частинок, 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

Результати досліджень показали, що збільшення часу обробки в електропристрої до п’яти хвилин за рахунок 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 %.

Встановлено, що якість стічних вод підвищується внаслідок зменшення в них шкідливих компонентів, за рахунок електрофлотації на першій стадії очищення та фільтрації через цеоліт/клиноптилоліт на другій стадії. Це впливає на ХСК, який вказує на ступінь забруднення води органічними забруднювачами.

5.4.2. Устаткування і технологія переробки шламу-осаду

Оскільки в результаті застосування нової технологічної схеми синтезу БДП, в ємності Є8 накопичується розчин натрій сульфату, який утворює змочений залишками БДП шлам, постало питання про його переробку. Для цього був запропонований пристрій збору та переробки шламових відходів (рис. 5.4), який складається з конічного патрубка загрузки 1, що закріплений стаціонарно на корпусі диспергатора коаксіально до циліндричного корпусу, який виготовлений з діалектричного матеріалу, а нижче роміщена крильчатка диспергатора 2, що обертається від електропривода 4 і може бути виготовлена з нержавіючого матеріалу та закріплена у корпусі 3 пристрою. Конічний патрубок врізаний у корпус перемішувача 8, в якому розміщений шнек 7, що обертається від електропривода 5 через кутовий редуктор 6, та закріплений у підшипниках на торці пристрою і фільєрі змішувача. Корпус перемішувача 8, 9 в нижній циліндричній частині виготовлений з металевої сітки для витікання залишків біодизелю, які витісняються з перемішаної суміші та збираються у нижній частині, а потім через штуцер 11 збираються для подальшого промивання та використання. Натрій сульфат, проходячи крізь сито 10 з отворами діаметром 5 мм, збирається у вигляді гранульованого продукту для подальшого використання.

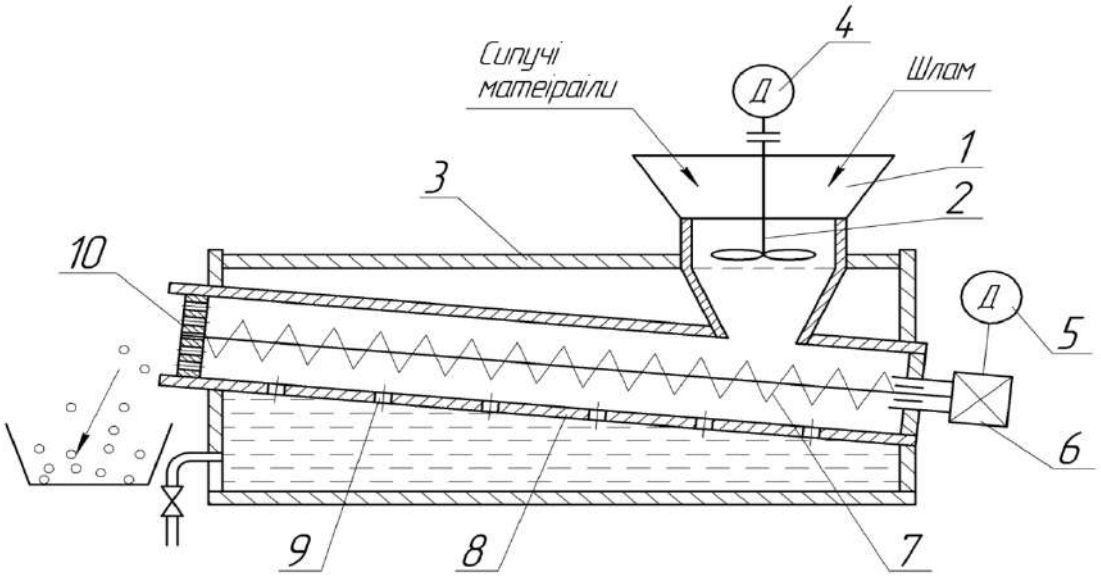


Рис. 5.4. Пристрій збору та переробки шламових відходів

Запровонована технологічна схема дозволяє збирати та ефективно утилізувати відходи, що утворюються у процесі виробництва БДП, зокрема чульфат натрію. Застосування розробленої схеми дозволяє підвищити екологічність процесу виробництва БДП, та знизити його собівартість, адже зібрані відходи, після їх очищення, можуть бути використані у інших галузях промисловості.

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 ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Соколов Р. С. Химическая технология: учеб. пособ. Москва. Владос, 2000. Т2. 448 с.

2. Процессы и аппараты химической промышленности: учеб. пособ./ Романков П. Г. и др. Л.: Химия, 1989. 560 с.

3. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення: навч. посіб. / Чабанний В. Я. та ін. Кіровоград, Центрально-Українське видавництво, 2008. 353 с.

4. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти і газу: навч. посіб. Видавництво національного університету «Львівськ політехніка», 2002. 180 с.

5. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л. Химмотология. М: Химия, 1986. 368с.

6. Francis W., Peters M.C. Fuels and fuel technology. Pergamon, 1980. 732 p.

7. Бойченко С. В. Моторні палива. Властивості та якість: навч. посіб. Київ: Центр учбової л-ри, 2017. 324 с.

8. Технологии и оборудование процессов переработки нефти и газа: учеб. пособ. / Ахметов С. А. и др. Санкт-Петербург: Недра, 2006. 868 с.

9. Ємельянов В. Е. Производство автомобильных бензинов. Москва: Техника, 2008. 192 с.

10. Гайванович В. І. Топільницький П. М., Палюх В. М. Хіммотологія бензинів. Львів: Львівська політехніка, 2000. 157 с.

11. Папок К. К., Рагозин Н. А. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и спецжидкотям. Москва: Химия, 1986. 326 с.

12. Караулов А. К., Худолий Н. Н. Автомобильные топлива. Бензин и дизельное. Ассортимент и применение: справочник. Киев: Радуга, 1999. 214 с.

13. Саранчук В. І. Хімія і фізика горючих копалин. Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. 600 с.

14. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навч. посіб. / Бойченко С. В. та ін. К: НАУ, 2012. 316 с.

15. ДСТУ 7687:2015. Бензини автомобільні євро. Технічні умови. [Чинний від 2015-05-28]. Київ, 2015. 20 с.

16. Сафронов А. С., Чумаков А. И., Орешенко А. В. Качество автомобильных топлив. Санкт-Петербург: НПИКЦ, 2006. 400 с.

17. Баннов П. Г. Основы анализа и стандартные методы контроля качества нефтепродуктов. Москва: КИНЕФ, 2005. 230 с.

18. Бойченко С. В., Иванов С. В., Бурлака В. Г. Моторные топлива и масла для современной техники: монография. Киев: НАУ, 2005. 216 с.

19. ГОСТ 20287:91. Методы определения температур текучести и застывания [Введен 1992-01-01]. Москва, 1992. 9 с.

20. ASTM D 5293^10/ Standart test method for apparent viscosity of engine oils and base stocks between – 5 and – 35 °C using cold-cranking simulator. [2010-01-01]. 2010.10 с.

21. Бойченко С. В. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Киев: КМУГА, 1999. 104 с.

22. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Чечкенев И. В. Автомобильные топлива: Химотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент. Санкт-Петербург: НПИКУ, 2002. 264 с.

23. ДСТУ 3021:95. Випробування і контроль якості продукції. Терміни та визначення. Київ: Управління держспожив стандарту, 1996. 18 с.

24. ГОСТ 6321:9. Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке. Москва: Межгосударственный комитет, 1993. 9 с.

25. Химмотология: учебн. пос. / Бойченко С. В. и др. М: Машыностроение, 2015. 250 с.

26. Горіння: веб-сайт.URL: https://wikipedia.org (дата звернення 11.10.2018)

27. Жидецький В. И. Джигирей В. С., Мельников О. В. Основи охорони праці. Львів: Афіша, 2000. 384 с.

28. Дмитров О. Д., Климчук О. А. Теорія горіння органічного палива. Конспект лекцій для студентів інженерних фахів. Одеса: Наука і техніка, 2006. 140 с.

29. Класифікація процесів горіння палива: веб-сайт. URL: nuczu. edu.ua (дата звернення 15.09.2018)

30. Технологічний процес горіння палива: веб-сайт. URL: https://studopedia.org (дата звернення 15.09.2018).

31. Данилов А. М. Применение присадок в топливах для автомобилей: справочник. Москва: Химия, 2000. 232 с.

32. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Ленинград: Химия, 1985. 312 с.

33. Присадки і добавки до моторних палив: веб-сайт. URL: https://chemwold. com.ua (дата звернення 05.10.2018)

34. Многофункциональная добавка к жидким допливам: пат: 2117691 РФ: МПК С 10 L 1/18, С 10 L 1/22. № а 97116226/04; заявл. 18.09.1998. Бюл. №2.

35. Композиція вуглеводневого палива: пат. 32265 Україна: МПК С10L1/18. № а 99020549; заявл. 02.021999; опубл. 15.12.2000. Бюл. № 7.

36. Композиційна добавка до моторних палив: пат. 52064 Україна: МПК С10L1/10, С10L1/18, С10L1/12. № а 99020549; заявл. 02.021999; опубл. 15.12.2000. Бюл. № 7.

37. Бойченко С. В., Кондакова О. Г. Аналіз екологічних властивостей компонентів традиційних і альтернативних авіаційних бензинів. *Науково-технічний збірник «Вісник національного транспортного університету*. Серія технічні науки. 2015. №3. С. 12 – 20.

38. Паустовський Ю. О., Запривода А. П. Експериментальне дослідження впливу метилтретбутилового ефіру на репродуктивну систему самців щурів. *Довкілля та здоров'я*. 2015. №1. С. 8 – 13.

39. Тсей М. Д., Кимодзий Р. М. Новые технологии для замены МТБЭ в бензине. *Нефтегазовые технологии*. 2002. №3. С. 112 – 115.

40. Использование этилового спирта в качестве добавки к дизельному топливу / Н. Т. Митусова и др. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2001. №8. С. 22 – 25.

41. Промоторы воспламенения: вэб-сайт. URL: https://globecore.ru (дата звернення 08.11.2018)

42. Боротьба із забрудненням: веб-сайт. URL: https://studfiles.net (дата звернення 08.11.2018)

43. Каталізатори горіння твердого ракетного палива: пат. 81518 Україна: МПК C 06B 45/00, C07 F17/00. № u 201203540; заявл. 26.03.2012; опубл. 10.07.2013. Бюл. №13.

44. Добавки в бензин кислородосодержащие (оксигенаты): вэб-сайт. URL: https://globecore.ru (дата звернення 08.11.2018)

45. Лычкина А. А. Оксигенаты как октанповышающие присадки к топливу. *Новая наука: теоретический и практический взгляд*. 2016. № 117-2. С. 244 – 245.

46. Метилтретбутиловый эфир МТБЭ: вэб-сайт. URL: https://chem21.info (дата звернення 18.12.2018)

47. Сайдахмедок С. И., Емельянов В. Е. Применение октанповышающих присадок и добавок при производстве автомобильных бензинов. *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2011. №1. С. 6 – 9.

48. Получение этилтретбутилового эфира из биоспиртов на цеолитах / Ширияздановв Р. Р. и др. *Башкирский химический журнал*. 201. Т. 18, №2. С. 48 – 51.

49. Применение алифатических спиртов в качестве экологических добавок в автомобильные бензины / Карпов С. А. и др. *Нефтегазовое дело*. 2006. №2. С. 1 – 12.

50. Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів / Полункин Є. В. та ін. *Катализ и нефтехимия*. 2012. №20. С. 70 – 74.

51. Вплив добавок аліфатичних спиртів на властивості бензинів: аналітичний огляд / Бойченко С. В. та ін. *Наукоємні технології*. 2015. №1 (25). С. 86 – 92.

52. Черняк Л. М., Бойченко С. В., Нешта М. В. Порівняльна характеристика випаровуваності бензинів з різними вмістом оксигенатів. *Наукоємні технології.* 2014. №4 (24). С. 526 – 531.

53. Егоров В. Н., Василевкин Е. В., Апелинский А. В. Применение оксигенатов в моторных топливах для ДВС с искровым зажиганием. *Известия МГТУ «МАМИ».* 2013. Т. 1, №1(15). С. 78 – 82.

54. Карпов С. А. Капустин В. М. Старков А. К. Автомобильные топлива с биоэтанолом. Москва: Колос, 2007. 219 с.

55. Сачивко А. В., Твердолебов В. П., Наумова О. А. Октанповышающая добавка, содержащая этанол: состав и применение в композициях автомобильных бензинов. СибГТУ, Краснодарск, 2004. 116 с.

56. Карпов С. А. Особенности применения оксигеннатов в автомобильных топливах: дис. … д-ра техн. наук: 05.17.07 / Российский государственный университет нефти и газа имени Губкина. Уфа, 2012. 450 с.

57. Альтернативне паливо: веб-сайт. URL: https://uk.wikipedia.com.ua (дата звернення 28.12.2018).

58. Классификация альтернативных топлив: вэб-сайт. URL: https://stroy-technics.ru (дата звернення 28.12.2018).

59. Братичак М. М., Баб'як Л. В. Моторні палива з альтернативної сировини: навч. посіб. Львів: видавництво Львівської політехніки, 2017. 144 с.

60. Ассад М. Р., Пенязьков О. Г. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив. Образование, расчет, эксперимент. Минск: Беларусская навука, 2010. 305 с.

61. Кириченко В. І., Сіренко Г. О., Бойченко С. В. Сучасні паливно-мастильні матеріали: стан та поступ розвитку. Частина І. Паливні матеріали: монографія. Івано-Франківськ: Супрун В. П., 2016. 208 с.

62. Богданов М. Ф., Переверзев А. Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. Москва: Гостоптехиза, 1961. 247 с.

63. Гайнулин Р. Р. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, №10. С. 257 – 265.

64. Фахрутдинов Р. З., Гречухина А. А., Солодова Н.Л. Очистка и переработка нефтяных фракций: методические указания к лабораторным работам. Казань: КНИТУ, 2006. 68 с.

65. Усачев В. В. Карбамидная депарафинизаци. Москва: Химия, 967. 236 с.

66. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу: навч. посіб. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2017. 448 с.

67. Карбамидная депарафинизация. Производство жидких парафинов: вэб-сайт. URL: https://stroy-technics.ru (дата звернення 28.12.2018).

68. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. Москва: Химия, 1978. 320 с.

69. Депарафинизация: вэб-сайт. URL: www.chemport.ru (дата звернення 05.10.2018)

70. Особливості розвитку вітчизняного ринку бензинів, моторних сумішевих та альтернативних видів палива. Перспективи виробництва: веб-сайт. URL: https://saee.gov.ua/ (дата звернення 05.10.2019).

71. Гайдай О. О. Експлуатаційні властивості етанольних бензинів з нанорозмірними сфероїдальними кластерами. дис. … к-та техн. наук: університет. 05.17.07 / Київський національний авіаційний університет. Київ, 2019. 179 с.

72. Черняк Л. М. Втрати від випаровування – шлях до погіршення якості палив. *Вісник Дніпропетровського університету залізничного транспорту*. 2013, вип 1 (43). С. 51 – 55.

73. Вдовін В. С., Бондаренко К. В. Модифікування складу авіаційних бензинів додаванням алафатичних спиртів: літературний огляд. *Открытые информационные технологии*, 2014. Вып. 64. С. 164 – 171.

74. Карташевич А. Н. Основновные принципы и расчетные соотношения теоретических исследований процесса сгорания спиртосодержащих топлив в дизеле. *Вестник БГСХА*. 2007. №2. С. 145-149.

75. Карташевич А. Н., Плотников С. А. Алгоритм расчета цетанового числа и периода задержки воспламенения при работе дизельного двигателя на спиртовых топливах. *Вестник БГСХА*. 2007. №4. С. 108-112.

76. Карташевич А. Н., Плотников С. А. Методы определения цетанового числа и периода задержки воспламенения топлив. *Агропанорама.* 2008. №4. С. 4-7.

77. Карташевич А. Н., Гурков Г. Н., Плотников С. А. Расчет показателей процесса сгорания этанолсодержащих топлив в дизеле. *Вестник БГСХА.* 2011. №3. С. 156-159.

78. Влияние добавки этанола к воздуху на эффективные показатели тракторного дизеля / Карташевич А. Н. и др. *Двигателестроение*. 2012. №1. С. 44–47.

79. Изучение свойств и разработка возобновляемых источников энергии на основе этанола / Карташевич А. Н. и др. материалы межд. научно-практ. конф. (г. Киров, 2016) *Наука-Технология-Ресурсосбережение*. 2016. Вып. 17. С. 120 – 123.

80. Плотников С. А., Смольников С. А. Создание новых видов альтернативных топлив на основе этанола. *Общество, наука, инновации*. Всерос. ежегод. научно-практ. конф.: сбор. статей, (г. Киров, 18-19 апреля 2016). Киров. Вят. гос. ун-т. 2016. С. 1358 – 1362.

81. Программа расчета периода задержки воспламенения этанолсодержащего топлива в дизеле («ПЗВ – Этанол») / С. А. Плотников, Ш. В. Бузиков, А. Н. Карташевич, Г. Н. Гурков. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2010610381 от 11.01.2010.

82. Программа расчета параметров фазы быстрого горения в дизеле при работе на этанолсодержащих топливах («ФГБ – Этанол») / С. А. Плотников, Ш. В. Бузиков, А. Н. Карташевич, Г. Н. Гурков / Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2010610380 от 11.01.2010.

83. Топливная эмульсия: пат. 2554348 Российская Федерация: МКИ C10L 10/08/ C; заявл. 04.12.2012. Бюл. №18.

84. Карташевич А. Н., Плотников С. А., Смольников М. В. Исследование свойств новых топлив на основе этанола. *Вестник Беларусской государственной сельскохозяйственной академии*. 2017. Вып. 2. С. 114 – 117.

85. Плотников С. А. Создание новых альтернативных топлив. *Концепт.* 2014. Спецвыпуск №10. С. 1 – 6.

86. Топливная эмульсия: пат. 2221839 Российская Федерация. МПК C10L 1/32; заявл. 23.10.202; опубл. 20.01.2004. Бюл. № 1.

87. Карташевич А. Н., Плотников С. А., Гурков А. Н. Применение этанолсодержащих топлив в дизеле. Часть I. Киров: Типография «Авангард», 2011. 116 с.

88. Sreenivasa T. N., Harinikumar K. M., Sathianarayana A. Study of water tolerance in hydrous ethanol-gasoline blends. *Carbon – Science and technology*. 2016. Vol. 8, No 3. P. 1 – 7.

89. Influence of ethyl acetate addition on phase stability and fuel characteristics of hydrous ethanol – gasoline blends / Manal Amine, Ezis N. Awad, Ibrahim V., Bakarat Y. *Egiptian Journal of Petroleum*. 2018. Vol. 27. P. 1333 – 1336.

90. Abdullah Ali Ahmed, Ahmed M. El – Marsy, Bakarat Y. Azeotrope formation in gasoline – ethanol blends. Part I – Impact of nonionic on E10 distilation. *Egiptian Journal of Petroleum.* 2018. Vol. 27. P. 1167 – 1175.

91. Климентова Г. Ю., Маврин В. Ю. Низкотемпературные свойства спиртосодержащих топлив. *Вестник Казанского университета*. 2014. Т. 17, №18. С. 213–215.

92. Гильмутдинов А. Т., Митькина С. А. Характер улучшения качественных характеристик топлива путем получения эульсионных высокооктановых композиций. *Башкирский химический журнал*. 2009. Т. 16, №1. С. 72 – 77.

93. Карпов С. А., Борзаев Б. Х., Капустин В. Я. Влияние неонолов на низкотемпературные свойства спиртобензиновых топлив. *Химия и технология топлив и масел.* 2008. №5. С. 23 – 29.

94. Братичак М. М., Баб'як Л. В. Моторні палива з альтернативної сировини: навч. посібник. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2017. 144с.

95. Богданов С. Н., Лаврик А. Н., Теребов А. С. Обеспечение фазовой стабильности этанольных топлив для автомобильных двигателей. *Вестник ЮУрГУ*. 2007. №3. С. 102 – 106.

96. Даниленко Т. В. Разработка топливных композиций бензинов с добавками алифатических спиртов: дис. … к-та техн. наук: 05.17.07 / Российский государственный университет нефтим и газа им. И. М. Губкина. Москва. 2005. 169 с.

97. Ирисов А. С. Спирт как моторное топливо. Москва-Ленинград: ОНТИ НКТП СССР, 1933. 137 с.

98. Стебников В. Н. Перегонка и ректификация спирта. Изд. 2-е. М: Пищевая промышленность, 1969. 450с.

99. Frolkova A. K., Raeva V. M. Bioethanol Dehydration. State of the Art. *Theoretical Foundations of Chemical Engeneering.* 2010. Vol. 44, No 4. P. 545 – 556.

100. Гитис С. С., Глаз А. И. Практикум по органической химии. Москва: Высшая школа, 1991. 153с.

101. Львов С. В. Некоторые вопросы бинарных и многокомпонентных смесей. Москва: Изд. Академии наук СССР, 1960. С. 13.

102. Process design and optimization of novel wheat-based continuous bioethanol production system / Arifeen N. et al. *Biotechnology Programm.* 2007. No 23. P. 1394 – 1403.

103. Dehydrating alcohol and the like: pat. 1676700 USA: Classifications B 01D 3/003; publ. 10.07.1928.

104. Способ получения спирта этилового абсолютированого: пат. 2449979 РФ: МПК С 07С 31/08, С 07 С 29/74; заявл. 06.04.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. №15.

105. Торшин А. В. Повышение качества этилового спирта путем совершенствования технологии эвапюрации: дис. … канд. техн. наук: 05.08.01 / Воронежский государственный университет инженерных технологий. Воронеж, 2016. 182 с.

106. Короткова Т. Г. Обоснование и разработка инновационных технологий пищевого спирта, абсолютированного этанола и биоэтанол: дис. … д-ра. техн. наук: 05.18.01 / Кубанский государственный технологический университет. Краснодар, 2013. 576 с.

107. Windadgo S. Seider W. D. Azeotropic distillation. *AlChE Journal*. 1996. Vol. 41, №1. P. 96 – 130.

108. Starula S., Oprea F., Mihaescu D. Separation and purification of anhydrous ethanol by azeotropic distillation using an entertainer. *Revista de Chemie*. 2005. Vol. 56, No 5. P. 544 – 548.

109. Font A. Asensi J. C., Ruiz F., Gomis V. Application of isooctane to the dehydration of ethanol. Design of the column Sequence too obtain absolute ethanol by heterogeneous azeotropic distillation. *Industrial Engineering Chemical Resours*. 2003. Vol. 42. P. 140 – 144.

110. Gomiz V., Pedrasa R., Frances O., Asensi J. C. Dehydration of ethanol using azeotropic distillation. *Industrial Engineering Chemical Resours*. 2007. Vol. 46. P. 4572–4576.

111. Gomiz V., Font A., Pedrasa R., Saquete M. P. Isobaric vapor–liquid and vapor- liquid-liquid equilibrium data for the system water-ethanol-cyclohexane. *Fluid Phase Equilibrium.* 2005. Vol.235. P. 7 – 10.

112. Gomiz V., Font A., Pedrasa R., Saquete M. P. Homogeniti of the water +ethanol +toluene aseotrope at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibrium*. 2008. Vol.266. P. 8 – 13.

113. Gomiz V., Font A., Pedrasa R., Saquete M. P. Isobaric wapor-liguidequilibrium data for water ethanol hexane system. *Fluid Phase Equilibrium*. 2007. Vol.259. P. 66 – 70.

114. Черепов Е. В. Технология обработки современного роизводства абсолютированого спирта и биоэтанола: дис. … канд. техн. наук: 05.18.01, 05.18.12 / Майкопский государственный технологический университет, Краснодар, 2011. 167 с.

115. Черепов Е. В., Лобода А. В., Короткова Т. Г. Технология производства биоэтанола и абсолютизированного спирта для пищевой и медицинской промышленности. *Известия вузов. Пищевая технология*. 2010. Т 5 – 6. С. 47 – 50.

116. Технологія спирту/ Маринченко В. О. та ін./; за ред. В. О. Маринченка. Вінниця: «Поділля 2000», 2003. 364 с.

117. Короткова Т. Г. Основы межфазного равновесия моделирования разделения спиртово-углеводородных смесей с двойными и тройными азеотропами. *Извесття вузов. Пищевая технология*. 2010. №4. С. 77 – 81.

118. Киреев В. А., Курс физической химии. Москва: Химия, 1975. 776 с.

119. Глинка Н. Л. Общая химия: научн. пособие. Изд. 30-е, испр. Москва, 2003. 728 с.

120. Цыганков С. П. Биоетанол. Киев: НПП «Интерсервис», 2010. 160 с.

121. Спосіб отримання спирту етилового зневодненого: пат. 105707 Україна: МПК F26D 3 / 347, B01D 61 / 36, C07C 31 / 08. № a 201300030; заявл. 02.01.2013; опубл.10.06.2014, Бюл. №11.

122. Спосіб виробництва спирту абсолютованого або паливного етанолу: пат. 50390 Україна: МПК 6 C12F 3/00, C12P 7/00. № a 200129262; заявл. 29.12.2001; опубл.15.10.2002, Бюл. №10.

123. Спосіб зневоднення водно-спиртового розчину: пат.64538 Україна: МПК C 10L 1/18, C10L 1/182, C10L 10 10, C10L 1/30, B01D 15/00. № a 2003065808; заявл. 24.06.2003; опубл.15.15.2006, Бюл. №15.

124. Новый способ обезвоживания спирта и устройство для его осуществления: пат. 2400282 РФ: МПК B01D 15/00, B01D 53/00; заявл. 16.10.2007; опубл.27.09.2010, Бюл. №10.

125. Способ получения спирта абсолютированого пат. 2265473РФ: B01D 3/14, C07C 31/08; заявл. 09.07.2004; опубл.10.12.2005, Бюл. No 12.

126. Спосіб зневоднення етанолу: пат.64538 Україна: МПК C07C 31/08. № a 201207593; заявл. 20.06.2012; опубл.25.12.2012, Бюл. №24.

127. Regenerative molecular siebe adsorbents used for alcohol dehydration: pat. 847680B2 USA: Classifications B 0120 34/08. № a 20100240524A1; app. 23.09.2010; publ. 02.07.2013.

128. Dehydration process using membranes with hydrophobic coating: pat. 847680B2 USA: Classifications B01D 53 / 00, B01D 53 / 362, B01D 53 / 628. No a 20090057224A1; app. 05.03.2009; publ. 30.07.2013.

129. Спосіб зневоднення концентрованих водно-спиртових розчинів: пат.12591Україна: МПК C07C 29 / 00. № u 200508015; заявл. 12.08.2005; опубл. 15.02.2006, Бюл. №2.

130. Спосіб дегідратації етилового спирту: пат.12591Україна: МПК C07C 07/13. № u 20042978; заявл. 12.04.2002; опубл. 15.11.2002, Бюл. №4.

131. Спосіб зневоднееня спирту: пат.7622Україна: МПК C07C 31 / 08. № u 201207593; заявл. 20.06.2012; опубл. 25.12.12, Бюл. №24.

132. Спосіб зневоднееня етанолу: пат.106112 Україна: МПК C07C 7/13. № a 201209885; заявл. 15.08.2012; опубл. 25.07.15, Бюл. №14.

133. Уминський С. М., Чучуй В. П., Інютін С. В. Альтернативні палива з біомаси. Одеса: ТЕС, 2014. 375 с.

134. Уминський С. М., Інютін С. В. Технологія отримання сумішевого палива. *Техніка і технології АПК.* 2013. №12 (51). С. 27 – 29.

135. Альтернативні палива та інші нетрадиційні джерела енергії: монографія / Адаменко О., Височанський В., Лотко В., Михайлів М. Івано-Франківськ: ІМЕ, 2001. 432 с.

136. Чучуй В. П., Уминський С. М., Інютін С. В. Альтернативні джерела енергії: навч. посіб. Одеса: ТЕС, 2015. 495 с.

137. Перспективность технологии производства бензанола на базе достижений спиртовой промышленности / Е. Н. Константинов и др. *Известия вузов. Пищевая технология.* 2009. № 2 – 3. С. 57 - -59.

138. Ачегу З. А., Короткова Т. Г., Константинов Е. Н. Совершенствование системы получения этанола для добавки в моторное топливо. *Известия вузов. Пищевая технология.* 2009. №5. С. 105 – 106.

139. Huang S., Lin T., Lee M. On gasohol production by extracting alcohol with gasoline. *Advances in Engineering Research:* proceedings of the 2016 2nd International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Engineering (AEECE). 2016.

140. Leeper S. A., Wankat P. C., Gasohol production by extraction of ethanol from water using gasoline as solvent. *Industrial Engineering Chemistry Process and Development.* 1982. Vol. 21, No 2. P. 331 – 334.

141. Олійний світ. Агробізнес сьогодні: веб-сайт. URL: http://www. agrobusines. com.ua (дата звернення 24.01. 2019).

142. Про заохочення до використання енергії, виробленої з відновлюваних джерел та якою вносяться зміни до, а в подальшому скасовуються директиви 2001/77/ЄС та 2003/30/ЄС: директива від 23 квіт. 2009 р. №2009/28/ЄС. *Офіційний вісник Європейського Союзу*.2009. 5черв.

143. Про затвердження плану заходів з імплементації Директиви Європейського Парламенту та Ради 2009/28/ЄС: Розпорядження Кабінету Міністрів від 3 вер. 2014р. № 791-р. *Урядовий кур'єр*. 2014. 10 вер.

144. Ластухін Ю. О. Хімія природних органічних сполук: навч. посіб. Львів, 2005. 506 с.

145. Поліщук В. М. Тваринні та рослинні жири для виробництва біодизеля (узагальнення досвіду). *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Збірник наукових праць*. 2010. Т. 144. С. 198 – 218.

146. Markov V. A., Kamaltdinov V. G., Loboda S. S. Optimazation of diesel fuel and corn oil mixtures composition. *Procedia Engineering:* Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering. ICIE150. 2016. P. 228 – 234.

147. Mistra R. D., Murthy M. S. Straight vegetable oil usage in a compression ignition engine – e review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2010. Vol. 14. P. 3541 – 3613.

148. Sidibe S. S., Blin J., Azoumah Y. Use of grude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines, state of art: literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2010. Vol. 14. P. 2748 – 2759.

149. Altin R., Getinkaya S., Husein S. Y. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engine. *Energy Conversion and Menagament*. 2001. Vol. 42. P. 519 – 538.

150. Corsini A., Marchegiana A, Rispoli F., Sciulli F., Venturini D. Vegetable oils as fuels in diesel engine. Engine Performance and Emissions Energy Procedia 81:Proceedings of the *69th Conference of the Italian Thermal Mashines Enginiring Assotiation, ATI 2014*. 2015. Vol. 81. P. 942 – 949.

151. Battacharyya S., Redddy S. Vegetable oil fuels for internal combustion engines: A review. *Journal of Agricultural Engineering Reseaarch*. 1994. Vol. 57, No 3. P. 157 – 166.

152. Pryde E. Vegetable oils as diesel fuels: overview. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1983. Vol. 60. P. 1557 – 1558.

153. Rayn T., Dodge L., Callahem T. The effect of vegetable oil propertirs on injection and combustion in two different diesel engines. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1984. Vol. 61. P. 1610 – 1619.

154. Фроляк Н. В., Діхтярь А. М., Старицький О. С. Порівняльна характеристика жирнокислотно складу оливкової олії та соняшникової олії високо олеїнового складу. Веб-сайт. URL: http://elib.hduht.edu.ua (дата звернення 26.19.2019)

155. Крюк Т. В., Транкоська Р. С. Сучасні методи експертизи харчових олій, 2013: веб-сайт. URL: www.irbis-nbu.gov.ua.

156. Hellier P., Ladomatos N.,Yusaf T. The influence of straight vegetable oil fatty acid composition on compression combustion and emissions. *Fuel*. 2015. V. 143. P. 131 – 143.

157. Esteban B., Riba J-R., Baquero G., Rius A., Puig R. Temperature depende of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and bioenergy*. 2012. Vol. 42. P. 164 – 171.

158. Nazal I. T. Experimental study of vegetable oil-diesel blends on performance of compression ignition engine. *Ahbar Journal of Engineering Sciences*. 2011. Vol. 4, No 2. P. 33 – 44.

159. Марков В. А., Девянин С. Н., Каськов С. Н. Оптимизация состава смесей нефтяного дизельного топлива с растительными маслами. *Известия высших учебных заведений*. 2016. №7. С. 28 – 44.

160. Wagner E. P., Lambert P. D., Moyle T. M., Koenle M. A. Diesel vehicle performance on unaltered waste soybean oil blended with petroleum fuels. *Fuel*. 2013. Vol. 107. P. 757 – 765.

161. Марков В. А., Девянин С. Н., Наянева М. В. Соевое масло как топливо для двигателей. *Автозаправочній комплекс + альтернативное топливо*. 2016. Т. 2. С. 20 – 38.

162. Sigh M., Bhattacharya T. K. Exhaust emission studies of diesel and soybean oil blends as CI engine fuel. *Indian Journal of Hill Farming*. 2010. Vol. 23, No 2. P. 19 – 24.

163. Ziejewski M., Kaufman K., Tupa R. Laboratory endurance testing of 25/75 sunflower oil-diesel fuel blend treated with fuel additives. SAE Technical paper 840232. 1984. https://doi.org/10.4271/840256 (дата звернення 28.01.2019).

164. Beck A., Hanesok J., Krar M. Application of sunflower oil with high oleic content and their derivatres as fuels for diesel engines. URL: folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings (дата звернення 28.01.2019).

165. Knorr W., Daufe P., Grutzmacher R., Hofer R. Development of new fields of application for linseed oil. Felt Wissensehaft Technology. 1995. Vol.97, No 5. P. 165 – 169.

166. Марков В. А., Девянин С. Н., Трифонов В. Л. Смесевое биотопливо с добавками льняного масла для дизельных двигателей. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение.* 2015. №7. С. 34 – 44.

167. Markov V. A. Petroleum diesel fuel and linseed oil mixtures as engine fuels. *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 944. P. 1 – 8.

168. Markov V. F., Kataltdinov V. G., Loboda S. S. Optimization of diesel fuel and corn oil mixtures composition. *Proceedins of the International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2016*. Vol. 150. P. 225 – 234.

169. Kus R. The effect of raw corn oil and diesel fuel mixture on engine performances and emissions. *Energy and EducationalScience and Research*. 2011. Vol. 28, No 1. P. 469 – 474.

170. Kumar S. U., Kumar K. R. Performance, combustion and emission characteristics of corn oil blended with diesel. *International Journal of Engineering Trends and Technology*. 2013. Vol. 4, No 9. P. 3904 – 3908.

171. Оценка влияния состава и свойтв смесей дизельного топлива и пальмового масла на показатели процесса впрыскивания топлива в дизеле. *Известия Нижневолжского аграрного университетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование.* 2017. Т.46, № 2. С. 284 – 288.

172. Марков В. А., Стремяников А. В., Девянин С. А. Работа транспортного дизеля на смесях дизельного топлива и рапсового масла. *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия машиностроение.* 2010. № 1. С. 87 – 101.

173. Labeski L., Cairns A., Xia J., Megaritis F., Hao H., Ganippa L. Combustion and tmission of rapeseed oil blends in diesel engines. *Applied Energy*. 2012. Vol. 95. P. 139 – 146.

174. Hazar H., Aydin H. Performance and emission evaluation of a CI engine fueld with preheated raw rapeseedoil RRO – diesel blends. *Applied Energy*. 2010. Vol. 87, No 3. P. 786 – 790.

175. Dukulis I., Birkavs A., Birsietis G. Investigation of flowability of rapeseed oil and diesel fuel blend in winter conditions. *Research Papers of Lithuanian University of Agriculture.* 2010. Vol.42, No 2 - 3. P. 204 – 213.

176. О. Н. Дидманидзе. Результаты определения оптимального соотношения компонентов биодизельного топлива при условии обеспечения низкотемпературных свойств и цетанового числа. *Технический сервис в АПК. Вестник.* 2016. №5. С. 30 – 35.

177. Lal K., Carric V. Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils. *Journal of Synthesis Lubricants.* 1994. Vol. 11. P. 189 – 206.

178. Систер В. Г., Иванникова Е. М., Ямчук А. И. Технология получения биодизельного топлива. *Известия МГТУ*.2013. Т.2, №3 (17). С. 109 – 112.

179. Singh S. P., Singh D. Biodiesel production through the use of different sourses and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2010. Vol. 14. P. 200 – 216.

180. Ранський А. П., Гордієнко О. А., Євсєєва М. В. Каталіз реакцій переестерифікації природних тригліцеридів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2014. №5. С. 76 – 82.

181. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною естерифікацією жирів: пат. 35913 Україна: МПК C 10 L 1/00, C 07C 69/00. № u 200805501; зявл. 29.04.2008; опубл. 10.10.2008, Бюл. №19.

182. Спосб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів: пат. 88409 Україна: МПК C 10 L 1/02, C 07C 67/02, C 07C 67/03, C 11C 3/00, C 07C 69/003. № a 200805503; заявл. 29.04. 2008; опубл. 12.10.2009, Бюл. №19.

183. Спосіб одержання етилових естерів жирних кислот: пат. 77363 Україна: МПК C 07C 67/02, C 07C 69/00. № a 200509935; заявл. 21.10. 2005; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.

184. Calcium methoxide as a solid based catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol / X. Lui et al. *Fuel*. 2008. V. 87. P. 1076 – 1087.

185. Спосіб одержання біодизельного палива у вигляді етилових ефірів олій та жирів: пат. 65058 Україна: МПК C 10 L 1/19. № u 201105331; заявл. 26.04. 2011; опубл. 25.11.2011, Бюл. №22.

186. Syntesis of biodiesel via acid catalisis. E. Loeto et al. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005. Vol. 44, No 14. P. 5353 – 5363.

187. Систер В. Г., Иванникова Е. М. Экспериментальное исследование процесса переэтерификации рапсового масла метанолом в сверхкритических условиях. *Альтернативная энергетика и экология.* 2012. №11. С. 32 – 42.

188. Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива / С. В. Говорухин и др. *Химия и технология топлив и масел.* 2010. №1. С. 3 – 7.

189. Анализ физико-химических и химмотологических свойств образцов биодизельных топлив с различным содержанием метиловых ефиров жирных кислот / В. Г. Систер и др. *Химическое и нефтегазовое машиностроение.* 2008, №11. С. 42 – 44.

190. Спосіб одержання біодизельного палива шляхом переестерифікації тригліцеридів етанолом на каталізаторі: пат. 98281 Україна: МПК C 10 L 1/02, C 07C 67/02, C 07C 67/03, C 07C 69/003. № a 201108659; заявл. 11.07. 2011; опубл. 25.04.2012, Бюл. №8.

191. Furuta S., Matsuhashi H., Arata K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalic Comun.*2004. Vol. 5. P. 721 – 723.

192. Demibras A. Biodiesel production via non-catalitic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy conversation Manage.* 2007. Vol. 47. P. 2270 – 2282.

193. Hawash S., El G. Wani, Rader F. A. Optimization of biodiesel production from jatropa oil by heterogeneous base catalysed transesterification. Vol. 6. P. 5242 – 5250.

194. Demibras A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalitic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversation Manage.* 2008. Vol. 50. P. 923 – 927.

195. Wang L., Yang J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel.* 2007. Vol. 86, No 3. P. 328 – 333.

196. Continuous synthesis of surfacemodified zinc oxide nanoparticles in super critical methanol / Veriansyah B et al. *The Journal of Supercritical Fluids*.2010. V. 52, №1. P. 76 – 83.

197. Применение католизаторов в процессе получени биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условях / А. Р. Габитова и др. *Вестник Казанского технологического университета.* 2012. Т. 20. С. 62 – 63.

198. Получение биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях: безкаталитический и каталитический варианты / С. В. Мазанов. *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, №7. С. 159 – 161.

199. Abbasov M. Research into the production process of biodiesel ethers by using amin-containing catalyst in magnetic field. Kimia Problemleri. 2017. No 4. P.387 – 392.

200. Габитова А. Р., Курдюков А. И., Усманов Р. А. Исследование теплофизиеских свойств и процеса получения биодизельного топлива на периодической и проточной установках в присутствии гетерогенного катализатора Al_2O_3. *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, №15. С. 106 – 109.

201. Process for the production of biodiesel in continuous mode without catalysts: pat. 2007/0010681 A1 USA: publ. 11.01.2001.

202. Влияние молярного отношения исходных реагентов и температуры при проведении реакции трансэстерификации, осуществляемой в сверхкритических

флюидных условиях на конечный выход биодизельного топлива. *Вестник технологического университета* / С. И. Мазанов та ін. 2015. Т. 18, №17. С. 128 – 131.

203. Використання гідродинамічної кавітації у виробництві дизельного біопалива / Ю. Сихенко та ін. *Техніка та технології АПК.* 2011. №10(25). С. 33 – 36.

204. Вірьовка М. І. Аналіз способів підготовки рослинної олії для виробництва біодизельного палива. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України.* 2009. Вип. 134, №42. С. 100 – 108.

205. Умінський С. А., Інютін С. В. Гідродинамічне обладнання для отримання біопалива. *Техніка та технології АПК.* 2013. №2 (41). С. 11 – 13.

206. Получение и свойства этиловых эфиров рапсового масла / З. А. Антонова. *Вестник БГЦ.* 2015. Сер. 2, №1. С. 7 – 12.

207. Zlatar V., Abramovic M. Purification of the ester phase by water extraction in biodiesel production. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 2018. Vol. 95, No 1. P. 1431 – 1443.

208. Firoz S. A review: Advantages and disadvantages of biodiesel. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2017. Vol. 4, No 11. P. 530 – 533.

209. Евсеева А. А., Красникова Д. А., Панферов О. Д. Актуальные проблемы применения биотоплива в России. *Научно-методический журнал «Концепт».* 2015. Т. 13. С. 3526 – 3530.

210. Comparison of combustion characteristics and brake thermal efficiency of a heavy-duty diesel engine fueled with diesel and biodiesel at high attitude / X. Wang. *Fuel*. 2013. Vol. 107. P.852 – 858.

211. Comparative evaluation of performance and emission characteristics of Moringa oleifera and palm oil based biodiesel in a diesel engine / M. Mofijuretal et al. *Industrial Crops Production.* 2014. Vol. 53. P. 78 – 84.

212. Evaluation of biodiesel blending engine performance and emissions characteristics of jatropha curcas methyl esters: Malaysian perspective / M. Mofijur et al. *Energy*. 2013. Vol. 55. P. 879 – 887.

213. Energy scenario and biofuel policies and targets in ASEAN countries / M. Mofijur et al. *Renewable and Sustainble Energy Reviews*. 2015. Vol. 46. P. 51 – 61.

214. Performance and emission analysis of jatropha curcas and Moringa oleifera methyl ester fuel blends in a multi cylinder diesel engine / Rahman M. M et al. *Journal of Clean Production*. 2014. Vol. 65. P. 304 – 310.

215. Properties and use of Moringa olefira biodiesel / M. Mojufur et al. *Enrgy Conversation and Management*. 2014. Vol. 82. P. 169 – 176.

216. Study on the characteristics of palm oil biodiesel fuel blend / R. El. – Araby et al. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2018. Vol. 27. P. 187 – 194.

217. P. Benjumena, A. Agulero, J. Agulero. Basic Properties of Palm Oil Biodiesel – Diesel Blends. *Fuel.* 2008. Vol. 87. P. 2069 – 2085.

218. Use of Palm Oil Biodiesel Blends as a Fuel for Compression Ignition Engine / B. Deepanraj et al. *American Journal of Applied Sciences*. 2011. Vol. 8 (11). P. 1154 – 1158.

219. Engine Parameter Optimization of Palm Oil Biodiesel as Alternate Fuel in CI Engine / A. N. Kurman et al. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26 (7). P. 6652 – 6676.

220. Overview Properties of Biodiesel Diesel blends from Edible and Non-edible Feedstock / A. S. Silitonga et al. *Renewable and Sustainable Energy*. Reviews. 2013. Vol. 22. P. 346 – 360.

221. The Effect of Biodiesel Fatty Acid Composition on Combustion and Diesel Engine Exhaust Emissions / S. Pinzi ey al. *Fuel*. 2013. Vol. 104. P. 170 – 182.

222. Technology for energetic exploration of biodiesel chain derived glycerol: Oxy-fuels production by catalytic conversation / C. Beatrice et al. *Applied Energy*. Vol.102. P. 63 – 71.

223. Viswanadham N., Saxena S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel.* 2013. Vol. 103. P. 980 – 986.

224. Bioresourse technology etherification of biodiesel derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalyst / I. A. Mekro et al. *Bioresours Tecnology*. 2012. Vol. 103. P. 142 – 151.

225. Catalytic esterefication of glycerol to produce biodiesel over novel spherical silica supported Hylton catalysts / F. Frustery et al. *Bioresours Technology*. 2012. Vol. 118. P. 350 – 358.

226. Glycerol from biodiesel production: Thechnologycal paths for sustainability. / M. N. Monteiro. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 88. P. 109 – 122.

227. Rahman N., Abdula A. Z., Mohamed A. K. Resent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. Vol. 14. P. 987 – 1000.

228. Heterogeneous catalytic conversation of glycerol to oxigenative fuel additives / V. O. Samoilov. *Fuel*. 2016. Vol. 172. P. 310 – 319.

229. Максимов А. Л., Нехаев А. И., Рамзанов Д. Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукти нефтехимии из возобновляемого сырья (Обзор). *Нефтехимия.* 2015. Т. 55, № 1. С. 3 – 24.

230. Дослідження споживчих властивостей ріпакової олії / Т. Т. Носенко та ін. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнології ім. Гжицького*. 2014. Т. 16, № 2 (4). С. 130 – 136.

231. Шейхет Ф. И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств: уч. пос. Москва, 1969. 324 с.

232. Шапорев В. П., Питак И. В., Васильев М. И., Питак О. Я. Исследование физико-химических закономерностей процесса взаимодействия оксида кальция с водой. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2015. Вып. 78. С. 4–15.

233. Increasing the yield of liquid paraffuns in urea dewaxing / I. E. Babaev et al. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1985. Vol. 21 (5). P. 225 – 226.

234. Sodium ethoxide. Chemical Book: веб – сайт. URL: https: // www. Chemicalbook.com (дата звернення 12.10.2017)

235. Шиманська О. Т., Адаменко І. І., Анісімов І. О. Практикум з молекулярної фізики: навч. посіб Київ: Видавничий дім « К. М. Академія», 2003. 107 с.

236. Інструкція з використання приладу октано/цетанометра Shatox.

237. ДСТУ ISO 5164:2012 Нафтопродукти. Паливо моторне. Визначення детонаційних характеристик дослідним методом.

238. Мараховський В. П. Розрахунковий метод визначення октанового числа. *Автомобильный транспорт.* Вып. 28, 2011. С. 54 – 57.

239. Зубенко С. О., Патриляк Л. К., Коновалов С. В. Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів. *Катализ и нефтехимия*. 2018. №27. С. 9 – 18.

240. ГОСТ 30418 - 96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. Москва: Межгосударственный комитет, 1996. 8 с.

241. Potential of renewable fuel to reduce diesel exhaust particle emissions/L. Pirjola et al. *Applied Energy*. 2019. V. 254. P. 113636.

242. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *GGR Atmospheres*. 2013. V. 118 (11). P. 5480 – 5553.

243. Теорія розвитку та припинення горіння/О. В. Тахно та ін. Х.: НУЦЗУ, «Міська друкарня, 2010. 309 с.

244. Sludge of oil refining units and their processing. V. L. Cheladyn et al. / *Journal of Ecological Engineering.*2020. V. 21 (7). P. 169-177

245. Micropollutant adsorption from water with engineered porous ceramic architectures produced by additive manufacturing and coated with natural zeolite/ R. Konig at al. *Journal of Cleaner Production.* 2020. Vol. 258. P. 120500

246. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Ю. Ю. Лурье. М.: 1984, 448 с.

247. S. Wang, Y. Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 156 (1). P. 11-24.

ДОДАТОК 1

«ЗАТВЕРДЖУЮ«

Перший заступник Голови правління,
головний інженер
ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»
к.т.н. Дутчак В. М.
« » 2020 р.

Акт

випробування на якість дослідної партії біодизелю

Комісією в складі:

від ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» - начальника управління охорони навколишнього середовища Богославця М.М., начальника випробувальної лабораторії Піддубної Надії Іванівни.

від кафедри хімії ІФНТУНГ - професора кафедри хімії, д. т. н. Челядина Л. І, доцента кафедри хімії, к. с.г. н. Грицуляк Г.М.

від ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» -- професор кафедри хімії, д. т. н. Сіренко Г. О., здобувач, провідний фахівець кафедри хімії Рібун В. С.

складено цей акт про те, що в лабораторії ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» проведено визначення якості біодизелю виготовленого за технологією, запропонованою здобувачем Рібун Вікторією Степанівною та встановлено, що дане біопаливо відповідає основним вимогам якості за фізико – хімічними та експлуатаційними показниками за ДСТУ 6081:2009, а саме:

Характеристики отриманого біодизелю за ДСТУ 6081:2009

№ з/п	Назва характеристики	Отриманий біодизель	Біодизель ДСТУ 6081:2009
1	Густина, кг/м^3	882	860 - 900
2	В'язкість, мг/с	5,3	3,5 – 5,0
3	Кислотне число, мг КОН/г	0,48	≤ 0,50

4	Йодне число, гJ_2/100	116	120
5	Температура застигання, °С	-9	
6	Цетанове число	55	≥ 51

Начальник управління охорони навколишнього середовища — Богославець М. М.

Начальник випробувальної лабораторії — Піддубна Н. І.

Проф., д.т.н. — Челядин Л. І.

Доц. к.с.г.н. — Грицуляк Г.М.

Проф. , д. т. н. — Сіренко Г.О.

Здобувач — Рібун В. С.

ДОДАТОК 2

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Факультет природничих наук

Рібун В. С., Микитин І. М.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
«АНАЛІЗ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ»

Івано-Франківськ 2019р.

Рекомендовано вченою радою факультету природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (Протокол №2 від 17.10.2019р.)

Рецензенти:

Полутренко Мирослава Степанівна професор кафедри хімії Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, доктор технічних наук, завідувач кафедри хімії.

Миронюк Іван Федорович професор кафедри хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, доктор хімічних наук, завідувач кафедри хімії.

Методичні вказівки до лабораторного практикуму «Аналіз нафти та нафтопродуктів»/Рібун В. С., Микитин І. М./Факультет природничих наук; Прикарпатський національний університету імені Василя Стефаника.-Івано-Франківськ, 2019.- 57 с.

В методичних вказівках коротко викладені основи аналізу нафти та нафтопродуктів, описані правила безпечної роботи в лабораторії, подані контрольні запитання. Наведені методики виконання лабораторних робіт з визначення нормованих показників нафти та нафтопродуктів, а саме фізико-хімічних властивостей та експлуатаційних характеристик деяких нафтопродуктів.

Методична розробка призначена для студентів, які навчаються на хімічних та хіміко-технологічних спеціальностях.

УДК

© Рібун В. С., Микитин І. М., 2019

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2019