

В.І. Кириченко¹, В.В. Кириченко², В.С. Рібун³, М.Б. Складанюк³

Альтернативні палива із технічних олій: інноваційні методи і технології одержання та використання

¹ДВНЗ «Хмельницький національний університет», м. Хмельницький, Україна, vikirich@ukr.net

²ТОВ «Пейселл», м. Київ, Україна, Kyrychenkovk@gmail.com

³ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», м. Івано-Франківськ, Україна, ribun.vika@gmail.com, skladanyuk16@gmail.com

Традиційні способи виготовлення біопалива з рослинних олій та аліфатичних спиртів (алкоголіз) мають ряд недоліків. В даній роботі запропоновано новий метод переестерифікації рослинних олій алкіл ацетатами (естероліз). Естероліз усуває проблему вмісту спиртів у біопаливі. Алкілацетати не потрібно виділяти з біопалива, оскільки вони виконують роль промоторів згоряння дизельного палива. Запропоновано спосіб удосконалення технологій алкоголізу та естеролізу шляхом модифікації температурного режиму. Розроблено хіміко-технологічні основи двостадійного процесу переестерифікації рослинних олій. На першій стадії здійснюють алкоголіз олій гліцерином (гліцероліз) з метою перетворення три-ацил-гліцеролів олій на моно-ацил-гліцероли. На другій стадії проводять алкоголіз етанолом (етаноліз) чи естероліз моно-ацил-гліцеролів. Оптимізовано температурний режим процесу переестерифікації шляхом використання розчинників-теплоносіїв. Порівняльний аналіз наведених матеріальних балансів технологій одно- і двостадійних способів етанолізу та естеролізу показав значне зростання селективності процесу, виходу і якості біопалива. Аналіз отриманих біопалив та їх 20 % сумішей з дизельним паливом показав, що найбільш раціональним напрямком використання біопалива є формування композиційних палив.

Ключові слова: ріпакова олія, етаноліз, естероліз, три-ацил-гліцероли, моно-ацил-гліцероли, біопаливо, композиційне паливо.

Подано до редакції 10.09.2020; прийнято до друку 15.09.2020.

Вступ

Одним із напрямків вирішення актуальної і нагальної проблеми енергетичного і ресурсо-матеріального забезпечення економіки держави, а також екологічної безпеки довкілля є розроблення нових, ефективних методів і технологій перероблення поновлювальної сировини на продукти з високим рівнем біорозщеплюваності, які слугують компонентами для виробництва композиційних паливно-мастильних матеріалів. З технічних олій можна виробляти базові біокомпоненти для паливно-мастильних матеріалів, зокрема: а) біопаливо для композиційних дизельних чи реактивних палив; б) базові компоненти для виробництва композиційних мастил (біооливи, дисперсійні середовища мастил,

технічні біорідини, мастильно-охолоджувальні засоби для процесів металообробки) [1, 2, 5]. Відомо, що чисті рослинні олії не можуть слугувати паливними компонентами з причини значної різниці властивостей олій і традиційних моторних палив. Наприклад, олії мають високі значення молекулярних мас ($M = 890$), густини, в'язкості, температури кристалізації, кипіння, спалаху тощо [1, 2, 9, 11]. Саме тому перероблення базових олій на паливні біокомпоненти розглядають як актуальну проблему пошуку ефективних методів перебудови молекул олій на продукти споріднені з мінеральними паливами за функціональними властивостями.

В основі відомих на сьогодні методів перероблення ріпакової олії на біопалива лежать хімічні реакції переестерифікації три-ацил-

гліцеринових молекул спиртами (алкоголіз) та ацетатами таких же спиртів (естероліз). Метою таких реакцій є заміна гліцерольної компоненти олій на простіші алкоксильні групи -OAlk, наприклад, -OCH₃ чи -OC₂H₅ з утворенням нових метилитових або етилових естерів вищих жирних кислот загальної формули R-C(O)-OAlk [1, 3, 4, 5].

Причому, на сьогодні найбільш дослідженими, технологічно розробленими і упродовженими у виробництві в багатьох країнах є процеси, в основі яких лежить реакція переестерифікації олій метанолом та етанолом. Практика виробництва біопалива традиційними методами виявила суттєві недосконалості їх технологій, які обумовлені в основному двома факторами: а) фактором оборотності гетерогенних реакцій за умов обмеженого температурного режиму (75 – 80 °C); б) фактором специфічної три-ацил-гліцерольної структури молекул з трьома естерними групами різної енергетичної стійкості [2, 5].

Крім того, практика експлуатації дизельних двигунів на біопаливі, основою якого є метилові естери вищих жирних кислот, довела, що безпосереднє його використання як моторною палива пов'язане з негативним впливом як на експлуатаційні показники двигунів, так і на надійність роботи окремих його вузлів [1, 4, 9]. Саме тому більш доцільним визнано використовувати композиційне паливо із вмістом 10 – 20 %, біопалив у традиційному мінеральному паливі [1, 4, 8, 9].

I. Експериментальна частина

Практика використання вперше запропонованого

методу естероліза олій етил-ацетатом показала, що він дозволяє лише частково усунути несприятливі фактори алкоголізу. Зокрема при цьому досягаються: а) гомогенність реакційного середовища від початку до кінця процесу; б) зменшення надлишку етил-ацетагу та можливість залишати його в складі біопалива як функціонально корисної для палив присадки; в) відсутність серед супутніх продуктів гідрофільних ОН-вмісних супутніх продуктів (шкідливих для палив). Проте, з точки зору впливу головних факторів на ефективність технології естероліза олій, цей метод характеризується такими ж недоліками, що і традиційний алкоголіз олій.

Порівняння хіміко-технологічних основ двох базових одностадійних методів переестерифікації показує їх спорідненість за низькими значеннями таких провідних показників ефективності їх технологій як селективність відносно біопалива, вихід і його якість. Важливо враховувати вплив фізико-хімічних характеристик сировини та продуктів на перебіг етанолізу і естеролізу:

а) ріпакова олія [RC(O)-]₃-O₃C₃H₅, M ≈ 886, d₄²⁰ = 915 кг/м³, ν_{40°C} = 34 - 37 мм²/с, не розчиняє спирти, добре розчиняє етил-ацетат, мінеральні і біопалива, бензол;

б) головний продукт — біопаливо етилових естерів вищих жирних кислот R-C(O)-O C₂H₅, M ≈ 310, d₄²⁰ = 865 кг/м³, t_{кип} = 205 °C, t_{кр} = - 15...-25 °C;

в) супутні продукти, які є сумішшю естерів, похідних гліцерину, а також гліцерин M_{сер} в межах 480 - 550.

Матеріальні розрахунки виконані з урахуванням умов: а) витраченого одного кг ріпакової олії; б) 80 %-ної конверсії сировини та 80 %-го виходу

Таблиця 1

Порівняльна характеристика традиційних методів алкоголізу та естеролізу

Алкоголіз ріпакової олії етанолом C ₂ H ₅ OH (M=46 г/моль, d ₄ ²⁰ = 789 кг/м ³ , t _{кип} = 78 °C, P _{нас. парів} = 9,7 кПа, V ₁ = 0,058л)	Естероліз ріпакової олії етил-ацетатом CH ₃ C(O)C ₂ H ₅ (M=88 г/моль, d ₄ ²⁰ = 900 кг/м ³ , t _{кип} = 77 °C P _{нас. парів} = 13,3 кПа, V ₁ = 0,098л)
Рівняння алкоголізу	Рівняння естеролізу
$3[RC(O)-]_3-O_3C_3H_5 + 6C_2H_5OH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 6 R-C(O)-O C_2H_5 \text{ (головний продукт) } +$ $[RC(O)-CH_2]_2-CH-OH \text{ (супутний продукт 1, M = 620) } +$ $RC(O)-CH_2-C_2 H_3-(OH) \text{ (супутний продукт 2, M = 356) } +$ $C_3H_5(OH)_3 \text{ (гліцерин, M = 92)}$	$3[RC(O)-]_3-O_3C_3H_5 + 6 CH_3-C(O)-OC_2H_5 \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 6 R-C(O)-O C_2H_5 \text{ (головний продукт) } +$ $[RC(O)-CH_2]_2-CH-OC(O)CH_3 \text{ (супутний продукт 1, M = 662) } +$ $[RC(O)-CH_2]_2-CH-OC(O)R \text{ (супутний продукт 2, M = 440) } +$ $[RC(O)-]_3-O_3C_3H_5 \text{ (ТРИАЦЕТИН, M = 218)}$

Таблиця 2

Матеріальні розрахунки етанолізу та естеролізу

Витрачено неолійної сировини	
Етанолу за умови 200%-го надлишку: V _{ет} = 0,393 л, m = 0,310 кг	Етил-ацетату за умови 100%-го надлишку: V _{ет. ац.} = 0,412 л, m = 0,397 кг
Залишково-надлишкові кількості не олійної сировини в масі продуктів реакції	
V _{ет} = 0,288 л, m = 0,235 кг	V _{ет. ац.} = 0,264 л, m = 0,258 кг
Залишкова маса ріпакової олії в продуктивній масі m _{рп} = 0,200 кг	
Маса одержаних продуктів:	
а) головного – біопалива (біо. п.)	
m _{біо.п.} = 0,560 кг (65,8%)	m _{біо.п.} = 0,560 кг (63%)
б) супутніх продуктів (суп. пр. 1, 2)	
m _{суп.пр.} = 0,294 кг (34,4%)	m _{суп.пр.} = 0,332 кг (37%)
V _{гліцерину} = 0,022 л, m _{гліцерину} = 0,028 кг	V _{триацетину} = 0,057 л, m _{триацетину} = 0,066 кг

сумарного продукту: в) нагрівання реакційної маси з перемішуванням (гетерогенної у випадку етанолізу та гомогенної у випадку естеролізу) за температури 80 - 85°C впродовж 8 - 10 год.

Функціональні властивості супутніх продуктів, які утворюються в результаті реакції кожного з методів досить різко відрізняються від властивостей біопалива, оскільки вони є олійними продуктами.

На перебіг процесів за обома методами впливають такі технологічні фактори:

1) оборотність хімічних реакцій (\leftrightarrow), що вимагає зміщення хімічної рівноваги в бік утворення біопалива використовуючи значний надлишок неолійних реагентів або змінюючи температурний режим процесу;

2) низька селективність процесів відносно біопалива, низький вихід біопалива (63 – 68 %) та незадовільна якість отриманого продукту, що обумовлено утворенням суміші супутніх продуктів, які добре розчинні в біопаливі;

3) трудомісткість і вартісність операцій сепарації чистого біопалива, в якому можуть залишатися небажані супутні продукти в межах 2,0 - 4,0 %.

4) фактор фазових станів відповідних реакційних середовищ: гетерогенність і як наслідок турбулентне перемішування за умов значного залишку етанолу (250 - 400 %) та гомогенність і відповідно ламінарне перемішування за умов помірної надлишку етилацетату (50 - 150 %).

1.1. Особливості технології розділення продуктових мас

В процесі розділення продуктових мас на компоненти виділяють чотири стадії:

0,057 л триацетину;

- під вакуумом відганяють біопаливо масою $m = 0,560$ кг та об'ємом $V = 0,640 - 0,647$ л;

- одержують залишкову масу — технічний олійний продукт (т. ол.), який складається зі супутніх продуктів та непрореагованої ріпакової олії. Для етанолізу $m_{т.ол.} = 0,494$ кг, а для естеролізу $m_{т.ол.} = 0,532$ кг.

Оскільки розглянуті одностадійні методи перероблення ріпакової олії на біопаливо (традиційний етаноліз і новий — естероліз) схожі між собою за провідними показниками, а саме: низьким рівнем селективності відносно біопалива та обмеженим режимом нагрівання (~80°C), то техніко-економічне їх оцінювання достатньо здійснити на основі матеріального балансу процесу лише одного етанолізу (табл. 3).

Порівняння хімічних рівнянь етанолізу і естеролізу ріпакової олії показує, що метод естеролізу етил-ацетатом у порівнянні з традиційним етанолізмом має лише деякі переваги, а саме: гомогенність середовища: відсутність в продуктивній масі гідрофільних ОН- вмісних супутніх продуктів, використання етил- чи метил-ацетатів як промоуерної присадки до композиційного біодизельного палива. Проте головні несприятливі для обох методів фактори, а саме: низький рівень селективності реакцій відносно біопалива, обмежений їх температурний режим залишаються не усунутими. Щоб суттєво підвищити ефективність технологій етанолізу і естеролізу необхідно було розробити спосіб такого їх хімічного модифікування, який дозволив би усунути весь комплекс притаманних їм несприятливих факторів.

Таблиця 3

Матеріальний баланс технологічного процесу одержання біопалива за традиційним методом етанолізу ріпакової олії

Сировинні матеріали	Маса, кг	Об'єм, л	Кількість речовини, моль	Продукти	Маса, кг	Кількість речовини, моль	Вихід, %
Ріпакова олія	1,000	1,093	1,13	Біопаливо: теоретично фактично	0,700 0,560	2,26 1,81	100 80
Етанол: за рівнянням реакції при надлишку 200%	0,104 0,312	0,10.390,331	2,26 6,78				
Каталізатор C_2H_5ONa 1,5% реакційної маси	0,020	-	0,34	Супутні продукти: моно - і диацил-гліцерини	0,294 0,028	0,60 0,30	-
				Сировина: етанол ріпакова олія каталізатор	0,235 0,200 0,020	5,11 0,23 0,34	-
Разом	1,332	1,486	8,25	Разом	1,337	8,35	

- відділення простою перегонкою (85 - 95°C) надлишково-залишкових реагентів: етанол $V_{ет} = 0,288$ л або етил-ацетат $V_{ет.ац} = 0,155$ л;

- відгонка під вакуумом супутніх продуктів: після етанолізу 0,022 л гліцерину, а після естеролізу –

1.2. Двостадійний метод переестерифікації ріпакової олії

Інноваційний підхід до розроблення такого способу повинен усувати головну причину низької селективності даних технологій, а саме,

модифікувати триацил-гліцеринну будову молекул олій, яка обумовлює полінапрявленість реакцій їх переестерифікації. При цьому мають місце одночасно три напрямки взаємодії 1,2,3-естерних фрагментів гліцеридів олій з неолійними реагентами (спиртами, естерами):

- взаємодія із трьома фрагментами, яка веде до утворення біопалива $RC(O)-OC_2H_5$;

- переестерифікування лише двох фрагментів (1,3- чи 1,2-) з утворенням моно-ацил-гліцеринів $RC(O)-OCH_2-C_2H_3(OH)_2$, М-356;

- взаємодія лише одного фрагмента з утворенням діацил-гліцеринів $[RC(O)-OCH_2]-CH-OH$, М 620. Така полінапрявленість взаємодій веде до накопичення до 30 – 35 % супутніх продуктів олійної структури і гідрофільних супутніх продуктів, шкідливих для моторних палив взагалі [2, 10, 11].

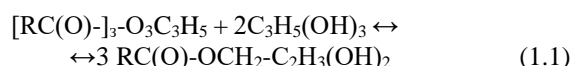
Очевидно, що для забезпечення однозначного перебігу переестерифікації олій даними методами з одержанням в основному біопалива доцільно спочатку трансформувати три-ацил-гліцерольні молекули олій (М = 886) на моно-ацил-гліцерольні молекули $RC(O)-OCH_2-C_2H_3(OH)_2$, М-356. Таке трансформування можна реалізувати досить простим технологічно і ефективним методом гліцероліза олій, тобто алкохолізом їх гліцерином у мольному співвідношенні 1:2 (~2,2). Причому, гліцероліз розглядають як узагальнену першу стадію двостадійного методу перероблення олій. Другою стадією є хімічні реакції власне етанолізу чи естеролізу моно-ацил-гліцеринів, які за такого підходу набувають характеру високо-селективних і ефективних методів одержання біопалив.

Ще однією інновацією є запропонований спосіб налагодження несприятливого в одностадійних технологіях температурного режиму (не вище 80 °С) шляхом здійснення технологічних процесів обох стадій в середовищі таких інертних розчинників-теплоносіїв як дифенілоксид (ДФО) чи дифенілметан (ДФМ). Завдяки досить сприятливим функціональним властивостям ДФО та ДФМ, зокрема: $t_{кип} > 200^\circ C$, $t_{кр} \approx 26 - 28^\circ C$, добрий

оптимальний температурний режим, а і гомогенність реакційних середовищ, зокрема на стадії гліцеролізу, а також простоту операції регенерування використаних розчинників.

1.3. Хіміко-технологічні основи двостадійних процесів етанолізу та естеролізу

Загальною для обох процесів є стадія гліцеролізу ріпакової олії в середовищі інертного розчинника-теплоносія ДФМ з метою трансформування три-ацил-гліцерольних молекул ріпакової олії на моно-ацил-гліцерольні, які є добре розчинними в біо- та мінеральних паливах. Гліцероліз проводять застосовуючи лужний каталіз за температури 160 °С, його можна описати наступним рівнянням:



В нагрітій до 50 °С розчинник-теплоносій ДФМ або ДФО масою 0,700 кг вносять розраховані кількості всіх реагентів: 0,893 кг ріпакової олії, 0,183 л (0,230 кг) гліцерину, 0,017 г (1,5 % від маси) каталізатора C_2H_5ONa . Нагрівають гомогенну реакційну масу з перемішуванням протягом 4-х годин за температури 160 °С. За таких умов досягається 90 - 95 %-вий рівень конверсії сировини та 90 - 95 %-вий вихід моно-ацил-гліцеринів, тобто в продуктивній масі залишається $\approx 0,050 - 0,058$ кг ріпакової олії та 0,015 - 0,018 л гліцерину.

Наступною стадією двостадійного процесу є етаноліз або естероліз моно-ацил-гліцеринів у середовищі інертного розчинника-теплоносія ДФМ з $t_{кип} > 200^\circ C$ з метою одержання біопалива у вигляді етилових естерів вищих жирних кислот $R-C(O)-O-C_2H_5$. Технологічними особливостями процесів другої стадії є: використання проміжної продуктової маси безпосередньо після гліцеролізу, яка містить інертний розчинник-теплоносій (0,700 кг ДФМ), $t_{кип} > 200^\circ C$ і тому забезпечує високотемпературний режим не нижче 160 °С з перемішуванням маси впродовж 5 годин;

Таблиця 4

Матеріальні розрахунки етанолізу та естеролізу при двостадійній технології

Витрачено неолійної сировини за умови 92 %-ї конверсії та 25 %-го надлишку	
Етанолу $V_{ет} = 0,219$ л	Етил-ацетату $V_{ет. ац.} = 0,278$ л
Залишково-надлишкові кількості сировини в масі продуктів реакції	
$V_{ет} = 0,058$ л Ріпакова олія $m_{рп.} = 0,071$ кг Моно-ацил-гліцерол $m_{м-ац-гл} = 0,080$ кг	$V_{ет. ац.} = 0,264$ л Ріпакова олія $m_{рп.} = 0,071$ кг Моно-ацил-гліцерол $m_{м-ац-гл} = 0,080$ кг
Маса одержаних продуктів:	
а) головного – біопалива (біо. п.) за умови 92% виходу	
$m_{біо.п.} = 0,862$ кг, $V_{біо.п.} = 0,997$ л	$m_{біо.п.} = 0,862$ кг, $V_{біо.п.} = 0,997$ л
б) супутніх водорозчинних продуктів	
$V_{гліцеролу} = 0,068$ л, $m_{гліцеролу} = 0,085$ кг	$V_{моноацетину} = 0,309$ л, $m_{моноацетину} = 0,373$ кг

розчинності в оліях, естерах, спиртах, біо- і мінеральних паливах, бензолі, можна оптимізувати температурні режими обох стадій в межах 130 - 160 °С. Причому, використання ДФО чи ДФМ в двостадійній технології забезпечує не лише

гомогенність реакційних мас в реакторі на протязі процесу; матеріальні розрахунки базуються на витратах 0,893 г ріпакової олії або 1,000 кг моно-ацил-гліцеролів та 25 %-го надлишку неолійної сировини (етанола чи етилацетата) і 1,5 % мас. від

Таблиця 5

Матеріальний баланс технологічного процесу одержання за новим двостадійним методом етанолізу ріпакової олії в середовищі розчинника теплоносія

Сировинні матеріали	Маса, кг	Об'єм, л	Кількість речовини, моль	Продукти	Маса, кг	Кількість речовини, моль	Вихід, В Вміст, Вм
1. Стадія гліцероліза ріпакової олії за умов лужного каталізу, в середовищі розчинника-теплоносія							
Ріпакова олія	0,893	0,976	1,01	Осовний продукт			
Гліцерин:				моно-ацил-			
за рівнянням	0,184	0,146	2,00	гліцерини:	1,071	3,00	В-100%
з 25%-им	230	0,183	2,5	теоретично	1,000	2,80	В-93%
надлишком				фактично			
Каталізатор	~0,017	-	0,25	Залишкова сировина:	0,046	0,50	Вм-7%
C_2H_5ONa , 1,5% від				гліцерин	0,063	0,07	Вм-7%
реакційної маси	0,700	-	-	ріпакова олія	0,017	0,25	-
Розчинник-				Каталізатор	0,700	-	-
теплоносій				Розчинник-			
$(C_6H_5)_2CH_2$ -ДФМ				теплоносій			
Разом	1,840	1,129	3,76	Разом	1,830	3,05	
2. Стадія етанолізу моно-ацил-гліцеринів за умов лужного каталізу, в середовищі розчинника-теплоносія							
Моно-ацил-	1,000	1,058	2,80	Основний продукт:			
гліцерини				біопаливо	0,862	2,78	В-93%
Етанол:	0,138	0,174	3,00	Супутні продукти:			
за рівнянням реакції	0,173	0,219	3,76	гліцерин	0,085	0,93	Вм-
з 25%-им			0,09	Сировинні			7,0%
надлишком	0,006	-	-	матеріали:	0,046	1,00	
Каталізатор				етанол	0,063	0,07	-
C_2H_5ONa ,				ріпакова олія	0,070	0,23	-
0,5% від реакції	0,700	-	-	моно-ацил-гліцерини	0,700	-	-
маси				Розчинник-			
Розчинник-				теплоносій			
теплоносій							
Разом	1,179	1,277	6,65	Разом	1,126	5,0	

реакційних мас відповідних катализаторів; досягнення максимальної селективності обох методів відносно головного продукту – біопалива, а отже 90 - 95 %-вого рівня конверсії сировини та 90 - 95 % виходу якісного біопалива; в продуктивних масах кожного з методів міститься лише по одній водорозчинній сполуці, відповідно гліцерол та моноацетин.

Матеріальні розрахунки з урахуванням технологічних особливостей кожного з методів базуються на витраті відповідної неолійної сировини за умов 92 %-вої її конверсії та 25 %-го її надлишку.

Розділення продуктивних мас для виділення біопалива складається з наступних стадій: відгонка етанолу або етилацетату; охолодження продуктивних мас до 8 - 10 °C протягом 5 год. та відфільтровування закристалізованого розчинника-теплоносія; промивання залишкової маси водою за 30 °C для видалення гліцерину або моноацетину; відгонка біопалива під вакуумом; в залишку отримують суміш непрореагованої ріпакової олії та моно-ацил-

гліцеринів.

Отже, як показують розглянуті хіміко-технологічні основи обох інноваційних методів виробництва біопалива із ріпакової олії, вони багато в чому подібні за головними сприятливими факторами, зокрема: перебігу реакцій переестерифікації, гомогенності середовищ в розчиннику, високотемпературних режимів тощо. Саме тому, техніко-економічне оцінювання доцільності і переваг процесів за обома методами можна зробити на основі матеріального балансу одного з них, наприклад, етанолізу ріпакової олії (табл. 5).

Аналіз даних матеріального балансу двостадійного етанолізу ріпакової олії (табл. 5) переконує в тому, що технології перероблення олій в середовищі розчинників-теплоносіїв дозволяють досягнути вищої у порівнянні з розглянутими одностадійними технологіями ефективності за рахунок створення в перебігу процесів низки

Таблиця 6

Систематизація методів переестерифікації ріпакової олії та особливості їх технологій

Алкохоліз – переестерифікація молекул олій одноатомними спиртами за умов лужного каталізу: -водорозчинними метанолом чи етанолом за $t_{\text{кип}} < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; -важкорозчинними у воді бутанолами чи аміловими спиртами за $t_{\text{кип}} > 110\text{ }^{\circ}\text{C}$		Естероліз –переестерифікування олійних естерів ацетатами одноатомних спиртів за умов кислотного каталізу: -ацетати метилового чи етилового спиртів – метил- чи етилацетатами з $t_{\text{кип}} < 86\text{ }^{\circ}\text{C}$; -н-бутил-, ізобутил-, н-аміл-, ізоаміл-, 2-етил-гексил-ацетатами з $t_{\text{кип}} > 116\text{ }^{\circ}\text{C}$;	
Способи реалізації технологічних процесів за відповідними методами			
Одностадійний спосіб алкохоліза триацилглицеролів олій до біопалив чи біорідин	Двостадійний спосіб в середовищі розчинника-теплоносія (ДФО або ДФМ), $t \sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$: -глицероліз триацилглицеролів олій до моноацилглицеролів -алкохоліз моноацилглицеролів відповідними спиртами до естерних біопалив	Одностадійний спосіб естероліза триацилглицеролів олій до естерних біопалив чи біорідин	Двостадійний спосіб в середовищі розчинника-теплоносія (ДФО, ДФМ). $t \sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$: -глицероліз триацилглицеролів олій до моноацилглицеролів -естероліз моноацилглицеролів відповідними алкіл-ацетатами до естерних біопалив
Особливості процесів стосовно видів одержуваних продуктів:			
Метаноліз – етаноліз олій: -гетерогенність -значний залишок спиртів -обмежене нагрівання ($70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) -низькі селективність відносно біопалив та біорідин, вихід і якість.	Глицероліз олій – етаноліз моноацилглицеролів у середовищі ДФО чи ДФМ: -гомогенність -помірний надлишок спиртів -нагрівання до $t \sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ -високі селективність відносно біопалив та біорідин, вихід і якість її.	Естероліз олій етилацетатом: -гомогенність -високий надлишок етилацетата -обмежене нагрівання ($70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) -низькі селективність відносно біопалив та біорідин, вихід і якість їх	Глицероліз олій – естероліз моноацилглицеролів етилацетатом у середовищі ДФО чи ДФМ: -гомогенність; -помірний надлишок етилацетату -нагрівання до $t \sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$; -високі селективність відносно біопалив та біорідин, вихід і якість їх

Таблиця 7

Фізикохімічні та експлуатаційні властивості дизельного палива, біодизельного та композиційного дизельного палива

Показники властивостей (стандарти)	Дизельне паливо, ДСТУ 3868-2005	Біодизельне паливо, ДСТУ 7178-2009, EN 14214		Композиційне дизельне паливо ДСТУ 6345-2014
		Отримане традиційним способом	Отримане двостадійним способом	
1	2	3	4	5
Густина за $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{кг}/\text{см}^3$ (ДСТУ ISO 12185)	840-860	880-890	870-876	860-865
В'язкість кінематична за $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{мм}^2/\text{с}$ (ДСТУ-ГОСТ 33)	3,0-6,0	8,5-9,5	7,0-7,5	4,5-5,5
Цетанове число (ЦЧ), не менше (ДСТУ ISO 5165)	50	48	51	51
Температура, $^{\circ}\text{C}$: -спалаху у закритому тиглі, не нижче (ДСТУ ISO 2719)	65	125-135	110-115	75-80
-застигання, не вище	-10	-9	-7	-9
-фільтруємістості, не вище	-5	-7	-10	-6
Фракційний склад, $^{\circ}\text{C}$, не вище	280	-	-	260
-50% об	340	-	-	320
-90% об				

Таблиця 7
(продовження)

1	2	3	4	5
Кислотне число (КЧ), мгКОН/г, не більше (ДСТУ 14104)	0,03	0,65	0,50	0,12
Йодне число (ЙЧ), мг-І ₂ /100 г, не більше (ДСТУ EN 14111)	5,0	125	120	15-25
Коксуємість 10%-го залишку перегонки, %, не більше (ГОСТ 199932)	0,3	0,45	0,35	0,32
Вміст сірки, %, не більше	0,01	-	-	0,009
Корозія, випробування на Cu ²⁺ -пластині за 50 °С, 3 год (ГОСТ 6321)	Витримує, клас 1	Не витримує	Не витримує	Витримує, клас 1
Масова частка гліцеридів і гліцерину, %, не більше (ДСТУ EN 14105)	-	3,50	0,35	0,30
Склад палив за відношенням С:Н	6,9	6,7	6,4	6,7
Витрати повітря, кг повітря/кг палива	12,5-12,7	14,2-14,5	13,5-14,2	13,0-13,3
Теплота спалювання нижня, МДж/кг	43	33	35	41
Біорозщеплюваність за тестом СЕС-L-33А-94, %	25	85	85	45
Антифрикційні властивості, діаметр плям зношування, мм (машина тертя, ГОСТ 9490-75)	0,45	0,65	0,50	0,45

сприятливих факторів, а саме: гомогенності середовищ за оптимізованої температури (150 - 160°C), високих рівнів селективності відносно біопалива, його виходу та якості.

Важливим етапом дослідження було встановлення ступеня впливу способу одержання біопалив (одно- чи двостадійного) етанолізом чи естеролізом на якість його за провідними показниками фізико-хімічних властивостей. В таблиці 7 наведені основні характеристики біопалив отриманих різними способами, а також композиційного палива, яке являє собою суміш дизельного палива, що містить 20 % біопалива та 80% мінерального дизпалива [9, 10, 11, 12].

Порівняння властивостей двох типів біопалив (табл. 7) переконує в тому, що паливо, отримане двостадійним способом є більш якісним у порівнянні з паливом отриманим одностадійним способом відповідно до вимог ДСТУ 7178-2009 за такими показниками як вміст гліцеридів, в'язкостю, кислотного і йодного чисел тощо. Дані наведені в таблиці 7 підтверджують переваги двостадійного методу етанолізу в середовищі розчинника-теплоносія. Такі переваги стосуються низки технологічно сприятливих факторів, а саме: гомогенності реакційного середовища, високої селективності хімічних реакцій обох стадій, високої температури процесу, стану хімічної рівноваги [4, 8,

9, 10, 13].

Висновки

Встановлені причини і наслідки низької селективності традиційної технології виробництва біопалива методом алкоголізу олій.

Розроблено метод виробництва біопалива естеролізом олій алкілацетатами. Показано, що технологія естеролізу усуває проблему вмісту спиртів у біопаливі. Алкілацетати не потрібно виділяти з біопалива, оскільки вони виконують роль промоторів згоряння дизельного палива.

Запропоновано інноваційний спосіб двостадійного алкоголізу та естеролізу, на першій стадії якого відбувається модифікація ріпакової олії способом гліцеролізу. Оптимізовано температурний режим процесу завдяки використанню розчинників теплоносіїв, які дозволяють підвищити температуру процесу, що в свою чергу призводить до вищої селективності процесу, виходу та якості біопалива.

Кириченко В.І. – професор, д.п.н.;

Кириченко В.В. – фахівець;

Рібун В.С. – провідний інженер кафедри хімії;

Складанюк М.Б. - к.ф.-м.н., доцент кафедри хімії.

- [1] V.I. Kyrychenko, G.O. Sirenko, S.V. Boichenko, Modern fuels and lubricants: state and progress of development (Private publishing house Suprun V.P., Ivano-Frankivsk, 2017).
- [2] G.O. Sirenko, V.I. Kyrychenko, I.V. Sulyma, Physics and chemistry of fuels and lubricants (Private publishing house Suprun V.P., Ivano-Frankivsk, 2017).
- [3] S.P. Singh, D. Singh, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 200 (2010) (<http://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>).
- [4] L. Labeski, A. Cairns, J. Xia, F. Megaritis, H. Hao, L. Canippa, Applied Energy 95, 139 (2012) (<http://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00290>).
- [5] V. Zlatar, M. Abramovich, Journal of the American Oil Chemists'Society 95(1), 1431 (2018) (<http://doi.org/10.1002/aocs.12133>).
- [6] N.G. Sialis, A.C. Kimbaris, C.S. Pappas, H.A. Tarantilis, M.G. Polission, Journal of the American Oil Chemists'Society 1, 53 (2008) (<http://doi.org/10.1007/s11746-006-1175-1>).
- [7] Z. Wciyand, K. Sanur, G.B. David, Journal of the American Oil Chemists'Society 4, 367 (2003) (<http://doi.org/10.1007/s11746-003-0705-1>).
- [8] R. El-Araby, A. Amin, A. El-Morsi, N. El-Ibiari, G. El-Diwani, Egyptian Journal of Petroleum 27, 187 (2018) (<http://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.03.002>).
- [9] S. Pinzi, P. Rounce, J.M. Herreros, A. Tsolakakis, M.P. Dordo, Fuel 104, 170 (2013) (<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.056>).
- [10] X. Wang, Y. Ge, X. Feng, L. Yu, Fuel 107, 852 (2013) (<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.060>).
- [11] P.S. Wang, M.E. Tat, J. Van Gerpen, Journal of the American Oil Chemists'Society 11, 845 (2005) (<http://doi.org/10.1007/s11746-005-1153-7>).
- [12] S.V. Boichenko, Motor fuels. Properties and quality (Publishing House of the National Aviation University, Kyiv, 2017).
- [13] V. Ribun, S. Kurta, T. Hromovy, O. Khatsevich, Physics and chemistry of solid state 19(3), 258 (2017) (<http://doi.org/10.15330/pcss.19.3.258-269>).

V.I. Kyrychenko¹, V.V. Kyrychenko², V.S. Ribun³, M.B. Skladaniuk³

Alternative Fuels from Vegetable Oils: Innovative Methods and Technologies of Production and Usage

¹*Khmelnitsky National University, Khmelnytskyi, Ukraine, vikirich@ukr.net*

²*Pacell LLC, Kyiv, Ukraine, Kyrychenkovk@gmail.com*

³*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, ribun.vika@gmail.com, skladanyuk16@gmail.com*

Traditional methods of biofuel production using vegetable oils and aliphatic alcohols (alcoholysis) have a number of disadvantages. A new method of transesterification of vegetable oils with alkyl acetates (esterolysis) is proposed. Esterolysis solves the problem of alcohol content in biofuels. It is not necessary to remove alkyl acetates from biofuels because they act as promoters of diesel fuel combustion. A method of improving both technology of alcoholysis and esterolysis by modifying the temperature range is proposed. Chemical and technological bases of two-stage process of vegetable oil transesterification are developed. In the first stage, the oils are treated with glycerol (glycerolysis) in order to convert tri-acyl-glycerols of oil into mono-acyl-glycerols. The second stage is alcoholysis of mono-acyl-glycerols with ethanol (ethanolysis) or esterolysis of mono-acyl-glycerols with ethyl acetate. The temperature range of the transesterification process is improved using heat-transfer solvents. Comparison of material balances of technologies of one- and two-stage ways of ethanolysis and esterolysis showed a significant increase in the selectivity of the process, yield and quality of biofuels. Analysis of the obtained biofuels and mixtures, which contain 20 % of biofuels and 80% of diesel fuel showed the best physical, chemical and operational characteristics. Therefore, the blended fuels are promising area of biofuel technology.

Keywords: rapeseed oil, ethanolysis, esterolysis, tri-acyl-glycerol, mono-acyl glycerol, biofuel, blended fuel.