

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ,
ІНЖЕНЕРІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ Кустовська А.Д.
« _____ » _____ 2021 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «МАГІСТР»
ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ 161 «Хімічні технології та інженерія»

**Тема: «Синтез ізопропілових естерів жирних кислот відпрацьованих
рослинних олій»**

Виконавець: студент групи ФЕБІТ 203 Денисюк Богдан Анатолійович
(студент, група, прізвище, ім'я, по батькові)

Керівник: доктор технічних наук, професор Руденко Віра Миколаївна
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім'я, по батькові)

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Леонов В.І.

Консультант розділу «Охорона охорони навколишнього середовища»: _____ Тихенко О.М.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії та хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ Кустовська А.Д.
« ____ » _____ 2021 р.

ЗАВДАННЯ
на виконання дипломної роботи
Денисюка Богдана Анатолійовича

1. Тема роботи «Синтез ізопропілових естерів жирних кислот відпрацьованих рослинних олій» затверджена наказом ректора від 8.10.2021 р. № 2189
2. Термін виконання роботи: з 11.10.2021р. по 31.12.2021р.
3. Вихідні дані роботи: статистичні дані щодо об'єму виробництва та споживання рослинних олій; технологічні процеси синтезу альтернативних палив з використанням простих спиртів; методика синтезу з використанням ізопропілового спирту.
4. Зміст пояснювальної записки: аналіз джерел, огляд сучасного стану виробництва та використання альтернативних моторних палив, аналіз технологічних процесів переестерифікації рослинних олій простими спиртами, дослідження використання ізопропілового спирту для переестерифікації рослинних олій.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, рисунки, діаграми.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1	Отримання теми завдання, пошук літературних джерел та законодавчої бази	11.10.21- 17.10.21	
2	Літературний пошук щодо сучасного стану виробництва та використання альтернативних моторних палив на основі рослинних олій; описання літератури та формування першого розділу	18.10.21- 25.10.21	
3	Пошук літератури щодо технологічних процесів переестерифікації рослинних олій простими спиртами; опрацювання літератури та підготовка другого розділу	26.10.21- 1.11.21	
4	Пошук літератури щодо використання ізопропілового спирту для переестерифікації відпрацьованих рослинних олій. Планування та постановка експерименту	2.11.21- 10.11.21	
5	Опрацювання результатів експерименту та написання третього розділу	11.11.21- 17.11.21	
6	Формулювання висновків та рекомендацій дипломної роботи	18.11.21- 25.11.21	
7	Оформлення пояснювальної записки до попереднього представлення на кафедрі, консультація з нормоконтролером	26.11.21- 6.12.21	
8	Представлення роботи на кафедрі	7.12.21	
9	Урахування зауважень, рекомендацій та підготовка до захисту	8.12.21- 23.12.21	
10	Захист дипломної роботи	25.12.21	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.т.н., доцент Тихенко О.М.		
Охорона праці	асистент Леонов В.І.		

Дата видачі завдання: «11» жовтня 2021р.

Керівник дипломної роботи : _____
(підпис керівника)

Руденко В.М.
(П.І.Б.)

Завдання прийняв до виконання: _____
(підпис випускника)

Денисюк Б.А.
(П.І.Б.)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Синтез ізопропілових естерів жирних кислот відпрацьованих рослинних олій»: 81 с., 25 рис., 11 табл., 17 літературних джерел.

Об'єкт: синтез ізопропілових естерів жирних кислот відпрацьованої соняшnikової олії.

Предмет: вплив кількості каталізатора, температури і часу у процесі переестерифікації на вихід естерів жирних кислот.

Мета роботи: оцінити доцільність та ефективність використання ізопропілового спирту для синтезу естерів жирних кислот відпрацьованих рослинних олій.

Методи дослідження: монографічний, аналітичний, порівняння, узагальнення, систематизація, хімічний синтез, метод хроматографічного аналізу.

Результати дипломної роботи: рекомендується до використання під час подальших наукових досліджень, зокрема розроблення методики одержання біодизельного палива на основі ізопропілових естерів жирних кислот з відпрацьованих рослинних олій, а також у навчальному процесі.

БЮДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО, ВІДПРАЦЬОВАНІ РОСЛИННІ ОЛІЇ, ІЗОПРОПАНОЛ, ЕСТЕРИ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЯ.

Зміст

Зміст.....	5
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ.....	7
Вступ.....	8
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КУЛІНАРНИХ РОСЛИННИХ ОЛІЙ	10
1.1. Особливості застосування рослинних олій в якості рідкого палива	10
1.2. Тенденції збору та переробки відпрацьованих рослинних олій .	23
1.3. Виробництво та використання альтернативних моторних палив в Україні та світі.....	26
1.4. Технології та матеріали для хімічної обробки відпрацьованих рослинних олій	37
1.5. Технології та матеріали для фізичної обробки ВРО	43
1.4.1 Поділ на основі розчинності.....	43
1.4.2 Поділ шляхом фільтрації за допомогою спеціальних матеріалів.	45
1.4.3 Поділ на основі температури кипіння (перегонка).	49
1.6. Висновки до розділу	51
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ НИЖЧИМИ СПИРТАМИ	53
2.1 Переестерифікація та її параметри.....	53
2.2 Промислова переестерифікація	56
2.3. Висновки до розділу	60

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ КАТАЛІЗАТОРА, ТЕМПЕРАТУРИ І ЧАСУ В РЕАКЦІЇ ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ НА ВИХІД ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ.....	61
3.1. Підготовка до синтезу	61
3.2. Синтез естерів і повнота конверсії по спирту.....	61
3.3 Очистка і характеристики отриманих естерів.....	63
3.4. Висновки до розділу	67
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	68
4.1. Аналіз забруднюючих чинників для навколишнього середовища	68
4.2. Розрахунок очищення стічних вод.....	70
4.3 Висновки до розділу	71
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	72
5.1. Аналіз умов праці.....	72
5.2. Пожежовибухобезпека, заходи і засоби	74
5.3. Перевірочний розрахунок системи опалення	75
5.4 Висновки до розділу	76
ВИСНОВКИ.....	77
Список використаних джерел.....	78

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ,
ТЕРМІНІВ

Відпрацьовані рослинні олії (ВРО)
вільні жирні кислоти (ВЖК)
ядерний магнітний резонанс (ЯМР)
метиліві естери жирних кислот (МЕЖК)
етиліві естери жирних кислот (ЕЕЖК)

Вступ

На сьогодні поводження з відходами – це сфера, яка постійно розвивається, що об'єднує промисловість та наукові кола. Однак залишається багато питань і підсфер, які потребують глибокого аналізу та розробки нових підходів і рішень. Одним із них є поводження з відходами кулінарної олії та жирів, що походять із домогосподарств. Переробки жирових відходів все ще знаходиться на ранній стадії. Утилізація олійно-жирових відходів традиційним способом часто призводить до проблем з каналізацією. Однак у разі переробки ці відходи можуть бути цінним джерелом енергії та відновлюваних ресурсів.

Кулінарну олію та інші харчові олії та жири, отримані з домогосподарств, сьогодні в основному утилізують разом з комунальними відходами (залишками жиру, змішаними у відходах) або просто зливають в дренаж. Поки переробка цих відходів вимагається підприємствами харчової промисловості в більшості країн Європи протягом тривалого часу, переробці на рівні домогосподарств все не приділяється увага, навіть якщо воно становить значну частину загального виробництва, наприклад, близько 19% загального виробництва надходить від домогосподарств у Південній Кореї. У деяких країнах ініціативою щодо переробки жирових відходів керує уряд, як це видно, наприклад, у Чеській Республіці, де муніципалітети зобов'язані забезпечити роздільний збір відходів кулінарної олії та жирів, починаючи з 2020 року.

Жирові відходи є специфічною галуззю переробки відходів. Через свої фізичні властивості та структуру є особливі проблеми, які необхідно вирішити. І рослинні олії, і тваринні жири застигають при низьких температурах і плавляться при високих температурах. У той же час, перші, як правило, мають більшу в'язкість останні можуть виявлятися в напівтвердому або пастоподібному стані за кімнатної температури.

Поводження з цими відходами не таке просте, як, зі склом, папером або пластиком.

Жирові відходи в основному викидаються в стічні води, що спричиняє проблеми. Жир у поєднанні з іншими твердими відходами призводить до засмічення каналізації. Однак відпрацьовані кулінарні олії та жири є цінною сировиною та товаром, який можна використовувати для виробництва енергії. Цю сировину можна після незначної попередньої обробки використовувати на когенераційних установках виробництво теплової та електричної енергії або без попередньої обробки на сільськогосподарських біогазових установках.

Багато зусиль було докладено, щоб перетворити відпрацьовані кулінарні олії в рідке біопаливо для дизельних двигунів. Виробництво цього палива можливе за допомогою процесу переестерифікації або гідроочищення. Крім переробки відходів в енергію, відпрацьовані кулінарної олії є цінною сировиною для виробництва біодеградабельних полімерів, біоповерхнево-активних речовин, а також жиру та мила.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КУЛІНАРНИХ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

1.1. Особливості застосування рослинних олій в якості рідкого палива

Використання біопалива в дизельних двигунах не нова практика. Оригінальний дизельний двигун Рудольфа Дизеля працював на рослинній олії. Він використовував арахісову олію у якості палива одного з його двигунів на Паризькій виставці 1900 р. З рослинної олії виробляють біопаливо першого покоління для дизельних двигунів. Після більш-менш глибокого очищення вони можуть бути використується безпосередньо як паливо в дизельних двигунах і досі використовується в деяких умовах.

На відновлювані та альтернативні джерела енергії джерела попит постійно зростає через підвищення цін на сиру нафту та викиди вихлопних газів через викопні палива в усьому світі.

У рослинних олій є свої переваги: перш за все, вони є доступні в усьому світі. По-друге, вони відновлюються як рослини, які дають олійне насіння, можна садити кожен рік. По-третє, вони, як правило, екологічніші, бо не містять в собі сірки. Це робить дослідження рослинного палива актуальними серед різноманітних популярних розробок. Так само зростає продуктивність дизельних двигунів на паливі з рослинних олій. Було проведено ряд досліджень, і результати довели, що рослинні олії можуть стати заміниками дизельного палива. [1]

Основною проблемою використання рослинних олій в дизельних двигунах є високі в'язкості таких палив. Хімічні та термічні методики дозволяють знизити в'язкість рослинної олії. При термічному методі використовується попередній підігрів палива, який збільшує температуру і

знижує в'язкість. Хімічні методи можуть поділятися на розбавлення, піроліз, переестерифікацію та мікроемульсифікацію. Змішування палива має перевагу у вдосконаленні палива на рослинній олії з мінімальною обробкою і без модифікації двигуна. Рослинні олії мають майже такі ж теплотворні властивості, як і дизельне паливо. Але основним недоліком рослинних олій є їх властива висока в'язкість. Сучасні дизельні двигуни мають системи впорскування палива, що чутливі до зміни в'язкості. Висока в'язкість може призводити до поганого розпилення палива, до неповного згоряння, до коксування паливних форсунок, до кільцевої карбонізації та до накопичення палива в мастилі.

Склад рослинних олій

Олії на 95-98% складаються з тригліцеридів. Незначні компоненти, присутні в оліях, включають вільні жирні кислоти, моно- і дигліцериди, фосфоліпіди, токофероли, стерини, природні барвники, а також більш-менш леткі пахучі сполуки.

Тригліцериди складаються з молекули гліцерину, естерифікованої з трьома схожими або різними молекулами жирних кислот.

Як правило, біомасову сировину для виробництва рідкого біопалива можна класифікувати на наступні три категорії за походженням, біомаса на основі тригліцеридів, крохмалю і цукру та целюлози. Різноманіття рідких біопалив що можна виробляти з біомаси на основі тригліцеридів, наприклад рослинних олій, тваринний жирів, відпрацьованих кулінарних олій та олій з мікрowodоростей наведена на Рис 1.1.

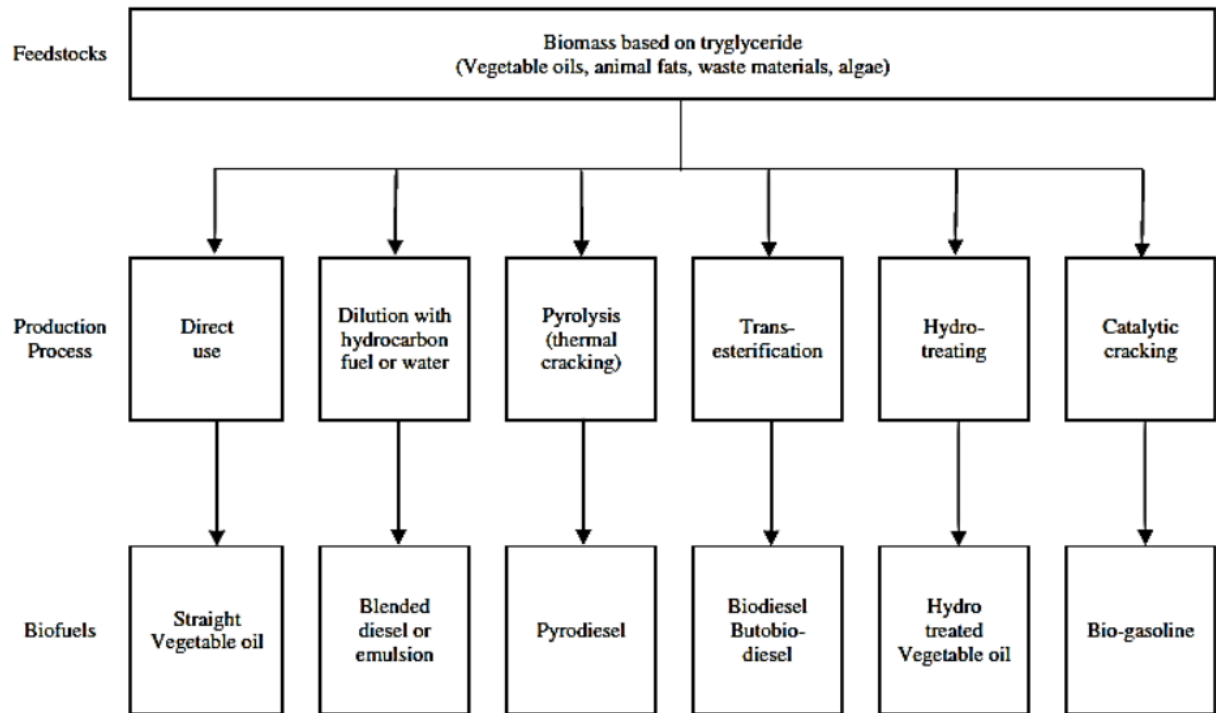


Рис 1.1. Огляд сировини та процесу виробництва рідкого біопалива з біомаси на основі тригліцеридів

Безпосереднє використання рослинних олій у дизельних двигунах **Деякі характеристики рослинних олій**

Рослинні олії вперше були використані як паливо для безпосереднього використання, після більш-менш глибокої очистки.

Найбільш поширена в Європі ріпакова і соняшникова олія, складаються з жирних кислот з вуглецевими ланцюгами (18 атомів вуглецю), включаючи три ланцюги, довші за ланцюги вуглеводнів, що містяться в дизельному паливі. Ці олії мають високу молекулярну масу, близько 0,88 кг/моль, щільність понад 910 кг/м³, і низька випаровуваність. При нагріванні вони, як правило, розкладаються при температурах близько 300°C. Основні характеристики рослинних олій відображаються в Таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Table 1: Main characteristics of vegetable oils [14].

Vegetable oil	Viscosity at 40°C (mm ² /s)	Carbon residue (% w)	Cetane number	GCV (kJ/kg)	Ash content (% w)	Sulphur content (% w)	Iodine value (I/g oil)	Saponification value (mg KOH/g oil)	CFPP (°C)
Cotton	33.7	0.25	33.7	39.4	0.02	0.01	113.2	207.71	
Poppy	42.4	0.25	36.7	39.6	0.02	0.01	116.83	196.82	
Rapessed	37.3	0.31	37.5	39.7	0.006	0.01	108.05	197.07	+20 ^a
Sunflower	34.4	0.28	36.7	39.6	0.01	0.01	132.32	191.7	+15 ^a
Sesame	36	0.25	40.4	39.4	0.002	0.01	91.76	210.34	
Flax	28	0.24	27.6	39.3	0.01	0.01	156.74	188.71	
Palm	63.6 (30°C)		42				35-65		
Jatropha	49.9 (38°C)		40-45						
Castor	29.7	0.21	42.3	37.4	0.01	0.01	88.72	202.71	
Soya	33.1	0.24	38.1	39.6	0.006	0.01	69.82	220.78	+11 ^b
Peanut	40	0.22	34.6	39.5	0.02	0.01	119.55	199.8	
Hazelnut	24	0.21	52.9	39.8	0.01	0.02	98.62	197.63	
Walnut	36.8	0.24	33.6	39.6	0.02	0.02	135.24	190.82	
Almond	34.2	0.22	34.5	39.8	0.01	0.01	102.35	197.56	
Olive	29.4	0.23	49.3	39.7	0.008	0.02	100.16	196.83	
Wheat	32.6	0.23	35.2	39.3	0.02	0.02	120.96	205.68	
Corn	35.1	0.22	37.5	39.6	0.01	0.01	119.41	194.14	
Diesel	2-4.5		47						0 to -20

Використання рослинних олій як дизельного палива залежить від світових ринкових цін на викопні палива і тому є особливо цікавими на даний момент лише для країн із великим надлишком виробництва рослинної олії.

Важливо виміряти три характерні параметри щоб переконатися, що отримана сировина дійсно є чистою рослинною олією і підтвердити рослинне походження: густина, в'язкість і йодне число.

Особлива щільність підходить для виявлення інших матеріалів, або для виявлення сумішей рослинної олії з іншими рідинами (нафтопродукти, гліцерин тощо). Щільність рослинних олій незначно змінюється від 900 до 960 кг/м³.

В'язкість сирих рослинних олій набагато вище, ніж дизельного палива: вона збільшується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга. Висока в'язкість викликає зниження швидкості впорскування через втрати напору в паливних насосах, фільтрах та інжекторах, погане розпилення та випаровування палива форсунками, що призводить до неповного згорання всередині камери згорання. Це призводить до зниження термодинамічної ефективності та збільшення викидів сажі та твердих частинок.

В'язкість є швидким показником якості палива перед використанням, особливо якщо природа вихідної сировини недостатньо відома, або якщо олія могла зіпсуватися або полімеризуватися під час зберігання.

Як показано на Рис 1.2, для типової в'язкості важкого палива 180сСт при 50°C, необхідно нагріти (мазут) до температури між 114°C і 125°C для досягнення відповідної в'язкості, в той час як для досягнення такої ж в'язкості сирій олії потрібно лише від 67°C до 78°C.

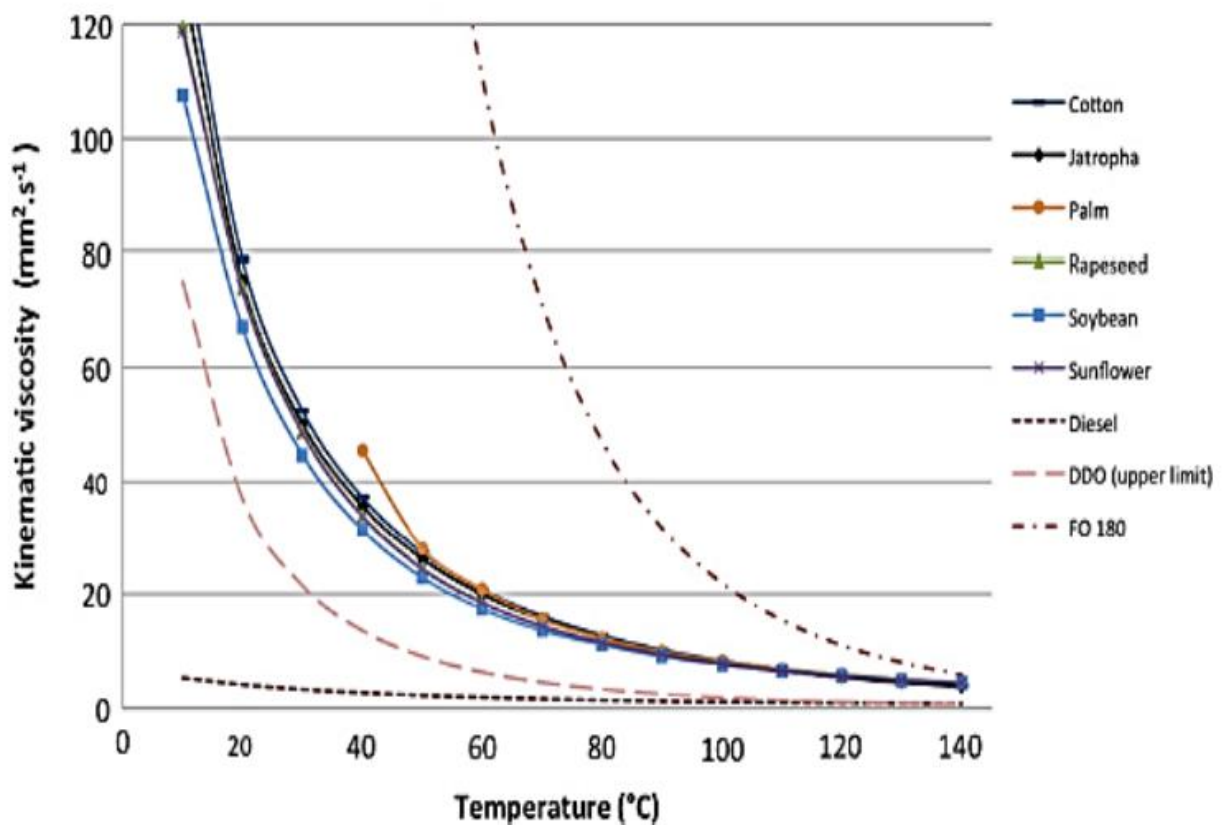


Рис. 1.2. Температурна залежність кінематичної в'язкості рослинної олії і різних мазутів; DDO – перегнане дизельне паливо; FO 180 – важкий мазут 180

Йодне число є виміром загальної ненасиченості рослинних олій, а також індикатором їх сприйнятливості до окислення. Рослинні олії можна розділити на чотири основні категорії залежно від їх йодного числа: насичені олії (йодне число від 5 до 50), мононенасичені олії (50 і 100), діненасичені олії, також звані

напівсикативними (100 і 150), і триненасичені олії, які називають сикативними (понад 150).

Як показано Рис 1.3, цей параметр є специфічним для кожної олійної культури, що дозволяє перевірити природу біомаси що використовується.

Хоча в'язкість олій збільшується при повній ненасиченості, йодне число не є параметром, за яким можна робити висновки про якість або потенційну присутність домішок.

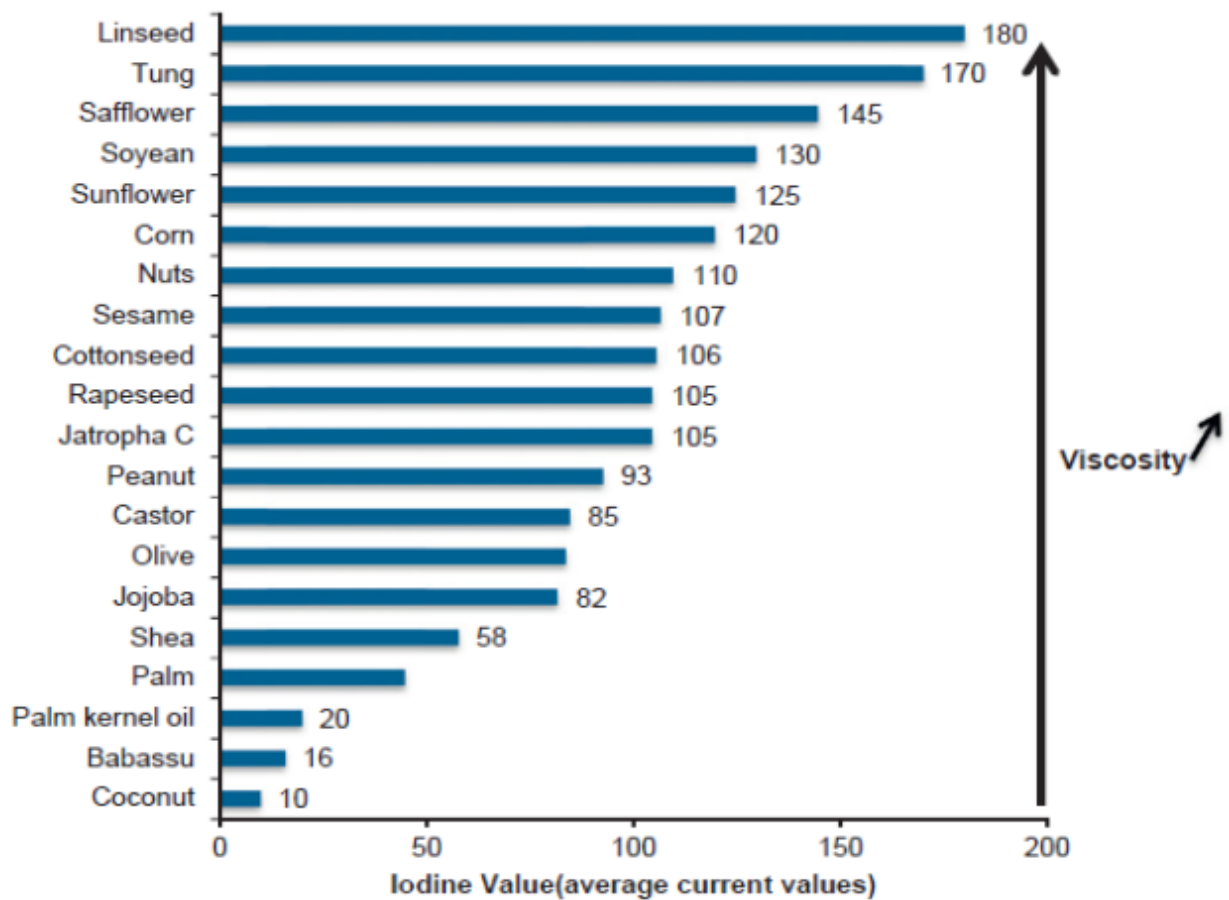


Рис 1.3. Середнє йодне число різних рослинних олій (в'язкість збільшується зі ступенем ненасиченості)

Як показано на Рис 1.4, в'язкість чистої олії набагато вище ніж у дизельного палива при нормальних робочих температурах. Це може викликати передчасний знос паливних насосів і форсунок, а також може сильно змінювати структуру розпилюваного палива, що виходить з форсунки

збільшуючи розмір крапель, зменшувати кут розпилення та збільшувати проникнення розпилення.

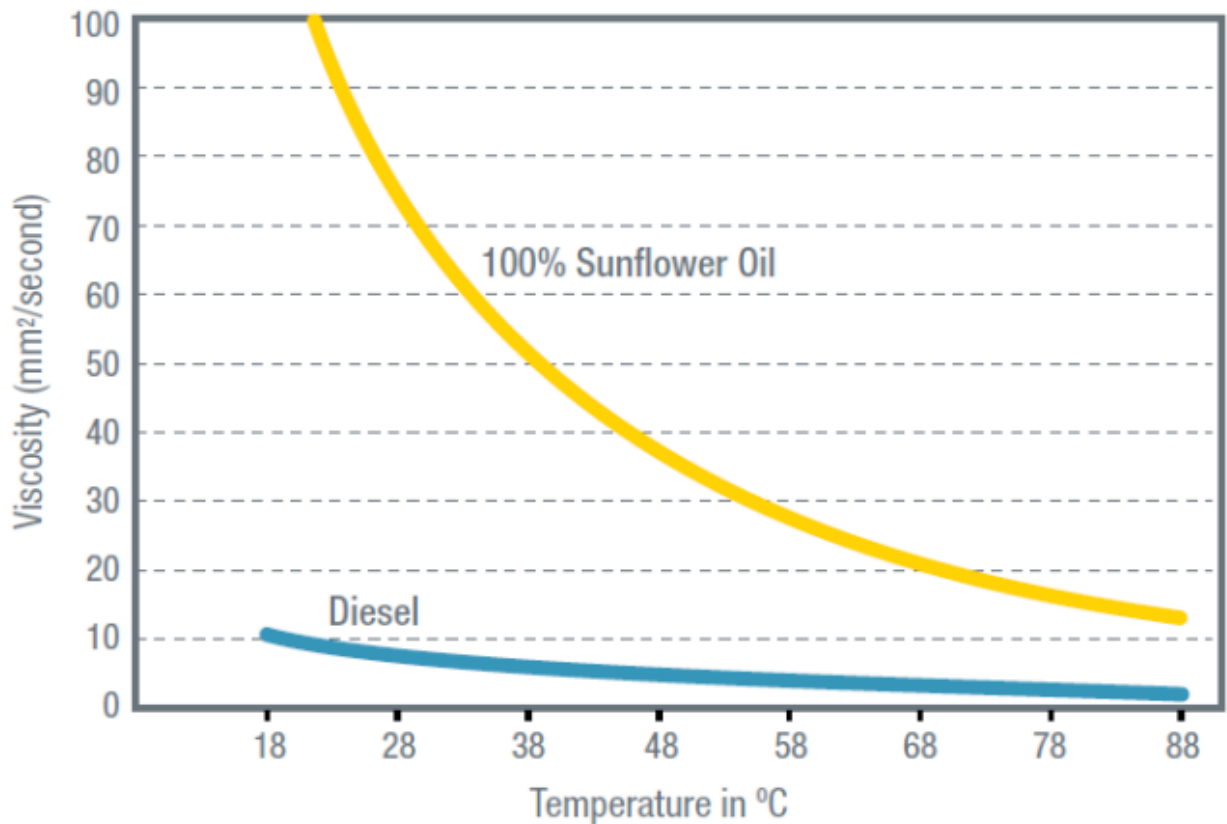


Рис 1.4. Вплив температури на в'язкість соняшникової олії та дизельного палива

Цетанове число відображає здатність палива до самозаймання при стисненні в стандартизованих умовах. Зольність вказує на вміст мінералів і оксидів абразивної природи для двигуна. Складові золи, такі як ванадій, нікель, натрій, алюміній і кремній шкідливі для двигуна і їх наявність лише збільшує знос двигуна та корозію.

Низькотемпературні властивості олій, особливо їх точка холодного фільтрування, є ще одним недоліком. За низьких температур, висока в'язкість робить їх застосування практично неможливим. Рішення включають запуск автомобіля з дизельним паливом, або методи попереднього розігріву пального.

Вплив на процес горіння

Рослинні олії завдають серйозної шкоди системам згорання, через утворення відкладень, і збільшення викидів, особливо в двигунах із прямим впорскуванням. Під час випаровування палива і процесу згорання, завдяки високій молекулярній масі і низькій летючості, молекули піддаються крекінгу, в результаті чого утворюються відкладення. Висока в'язкість олій радикально змінює процеси розпилення палива і, отже, часу згорання, які вже порушені через низьку цетанову число цих олій (близько 30-40), що значно нижче межі (51), яка встановлена стандартом на дизель EN 590.

Рослинні олії містять значну кількість кисню. Він впливає на поганий холодний запуск двигуна, пропуск запалювання та затримку займання, а останнє включає неповне згорання, напр. утворення відкладень, карбонізацію наконечника інжектора, залипання кільця, розведення та деградацію мастила, полімеризацію під час зберігання.

Відкладення вуглецю навколо отвору сопла, верхнього поршневого кільця канавки та на поршневих кільцях є основними проблемами під час використання рослинної олії як палива. Але вони біологічно розкладаються, нетоксичні, і мають потенціал для значного зменшення забруднень. Рослинні олії та їх похідні в дизельних двигунах допомагають зменшити викиди оксидів сірки, монооксиду вуглецю, поліароматичних вуглеводнів, диму, твердих частинок та шуму.

Крім того, будуть деякі труднощі, згадані вище далі посилюється з удосконаленням технологій дизельних двигунів (менші форсунки, більше форсунок, що призводить до більшого ризику засмічення). Безпосереднє використання рослинних олій за технологіями які в даний час розробляються буде ставати все більш важливим.

Вплив на викиди

Через необхідність адаптації часу горіння, використання рослинних олій в дизельних двигунах, як правило, призводить до підвищення рівня

монооксиду вуглецю, вуглеводнів та твердих частинок, але через їх повільніше горіння та нижчі температури в камері згоряння рослинні олії зменшують викиди оксидів нітрогену. Викиди змінюються в залежності від стану автомобіля. Відмінності можуть збільшуватися з пробігом, віком двигуна, технології та ступіню засмічення двигуна.

Також були проведені експерименти з використанням рослинних олій в сумішах. Ці випробування проводили із сумішами 25/75 соняшникова або сафлорова олія в дизельному паливі. Продуктивність з паливом виготовленим з використанням соняшникової олії, швидко знижувалась через відкладення на форсунках і поршневі пришвидшують зварювання поршневих кілець.

Суміші на основі сафлорової олії не мають особливих проблем.

Були проведені інші ізольовані випробування та випробування на витривалість з різними паливними складами на основі бавовняної олії та дизельного палива, що містить від 30% до 65% рослинної олії і з співвідношенням 50/50 суміші бавовняної олії та естеру бавовняної олії. [2]

Хоча позитивні ефекти можуть спостерігатися в короткостроковій перспективі, серйозні проблеми проявились під час випробувань на витривалість, з'явилися відкладення, зола, знос і засмічення, у довгостривалих дослідженнях.

В експерименті були проведені випробування для оцінки експлуатаційних характеристик та газоподібних викидів дизельного двигуна з використанням рослинної олії та його сумішей 25%, 50% і 75% рослинної олії та зі звичайним дизельним паливом. Для дослідження був обраний дизельний двигун Lister Petter T серії. Двигун типу TS2, потужністю 9,5 кВт, фіксованою швидкістю (1500 об/хв) з повітряним охолодженням і прямим уприскуванням.

На Рис 1.5 показано порівняння викидів монооксиду вуглецю різних палив при різному навантаженні двигуна. В межах експерименту викиди CO від сумішей рослинної олії та рослинної олії/дизельного палива майже всі вищі, ніж у чистого дизельного палива. Тільки на точці повного навантаження двигуна, викид CO рослинною олією і суміші рослинної олії та дизельного

палива були нижчими, ніж у дизельного палива. Можливо, це пов'язано з двома факторами: (1) при повному навантаженні двигуна, температура в циліндрі двигуна вища, що робить рослинні олії краще розпилюваними, внаслідок чого краще утворюється паливо-повітряна суміш і тоді можна досягти кращого згоряння; (2) вміст кисню в рослинній олії полегшує його горіння за вищої температури в циліндрі.

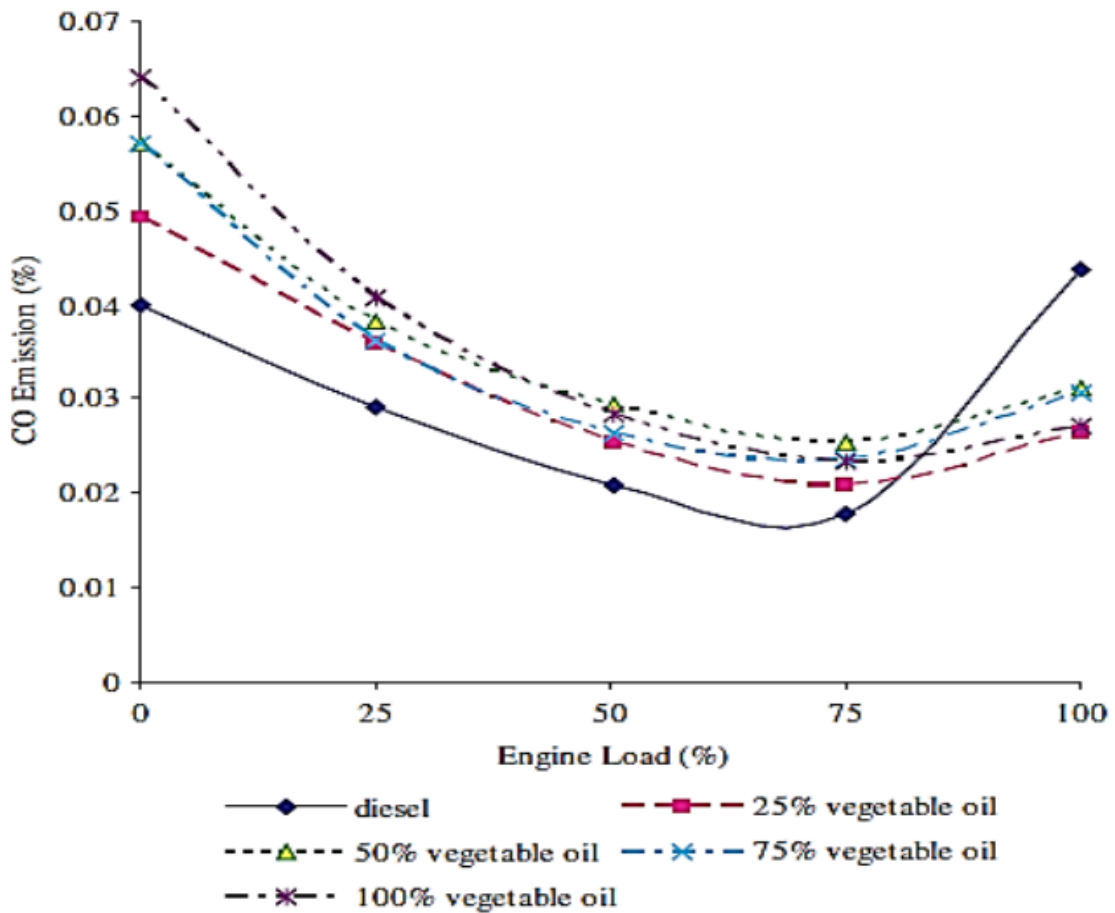


Рис 1.5. Порівняння викидів CO з різним навантаженням двигуна для різних сумішей палива/олії

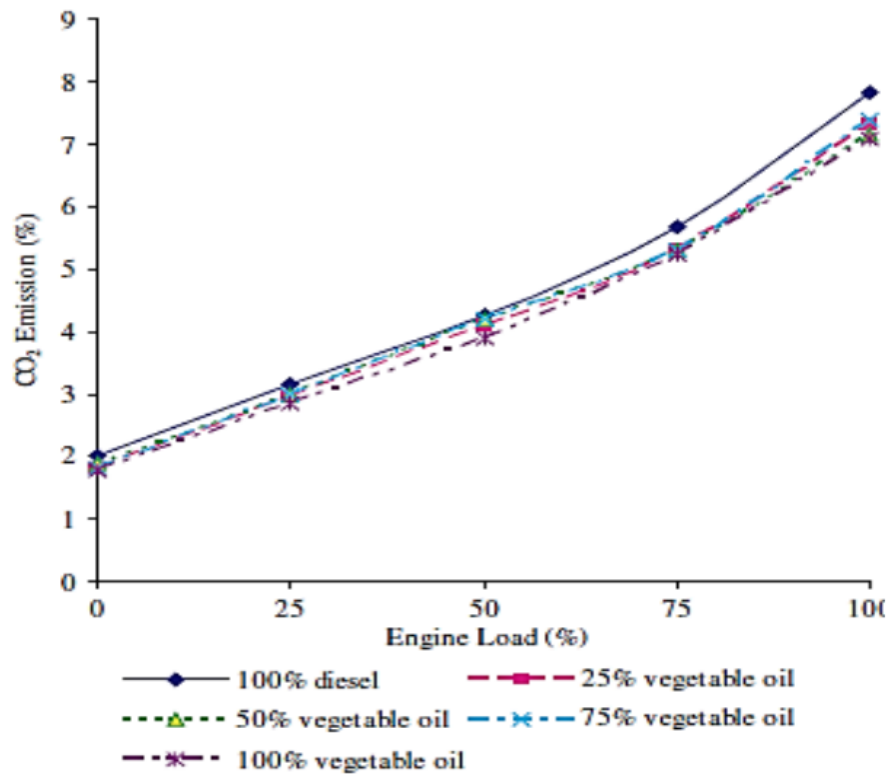


Рис 1.6. Порівняння викидів CO₂ з різним навантаженням двигуна для різних сумішей палива/олії

У загальному діапазоні навантаження двигуна, викиди CO₂ дизельного палива вищі, ніж в інших видів палива (Рис.1.6). Це зумовлено тим що рослинна олія містить кисень; вміст вуглецю є відносно меншим при тому ж обсязі палива, що споживається при тому ж навантаженні двигуна, отже, викиди CO₂ від рослинної олії і його сумішей нижчі.

Ракопулос та співробітники оцінили використання соняшникової, бавовняної, кукурудзяної та оливкової рослинних олій грецького походження, в суміші з дизельним паливом у пропорціях 10 об.% і 20 об.%, в шестициліндровому, з турбонаддувом і доохолодженням дизельному двигуні з прямим інжектором при різному навантаженні.

Для швидкості 1500 об/хв, для дизельного палива, 10% і 20% суміші чотирьох рослинних олій з дизельним паливом, при трьох навантаженнях, можна помітити, що NO_x виділяється всіма сумішами рослинних олій на рівні або вище, ніж для відповідний випробування дизельного палива, при цьому це

збільшення буде вищим чим вищий буде відсоток рослинної олії в суміші Рис 1.7. [3]

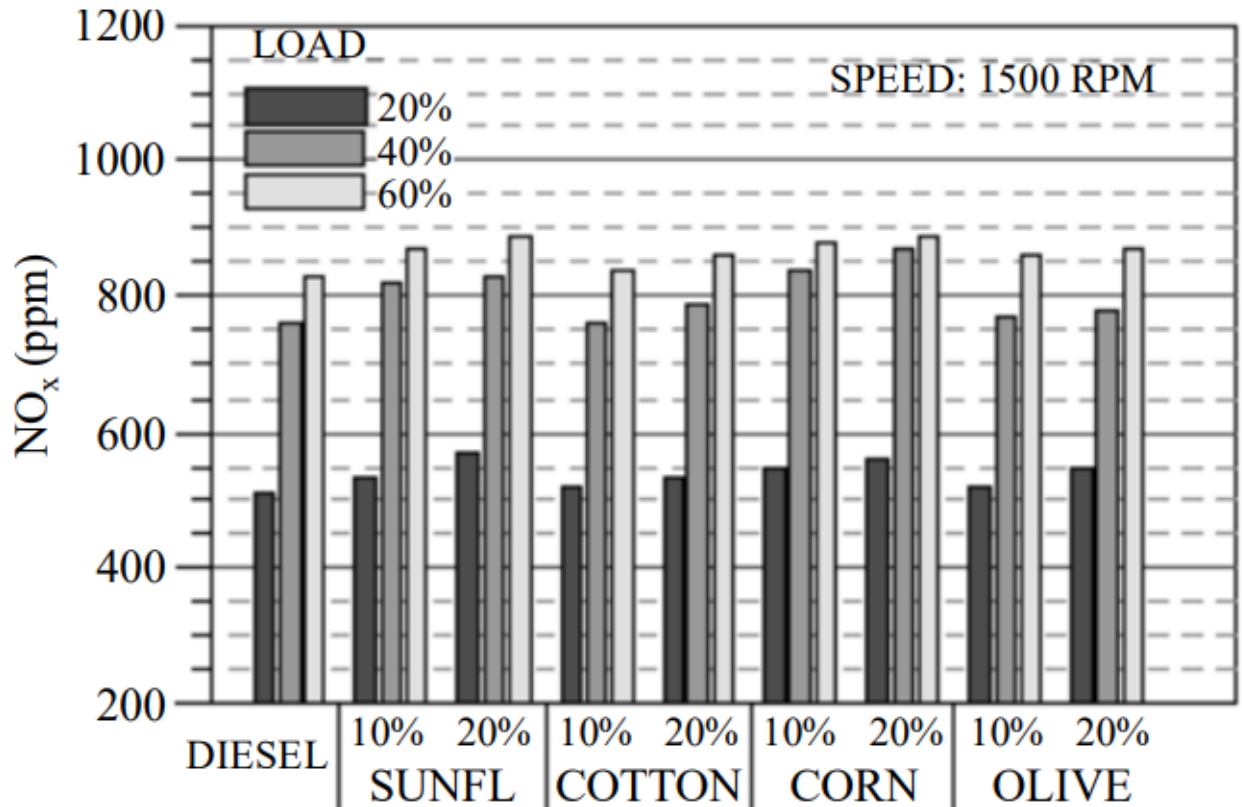


Рис.1.7. Викиди оксидів азоту (NOx) для чистого дизельного палива, 10% і 20% суміші чотирьох рослинних олій з дизельним паливом

В іншому дослідженні [4] викиди вуглеводнів всіх видів нижчі при частковому навантаженні двигуна, але збільшується при більш високому навантаженні (Рис.1.8). Це пов'язано з меншою кількістю кисню доступного для реакції, коли більше палива впорскується в циліндр двигуна при більш високому навантаженні. Викиди вуглеводнів рослинної олії та сумішей рослинного/дизельного палива нижче, ніж у дизельного палива, за винятком суміші 50% рослинної олії з 50% дизельного палива у якої вони трохи вище.

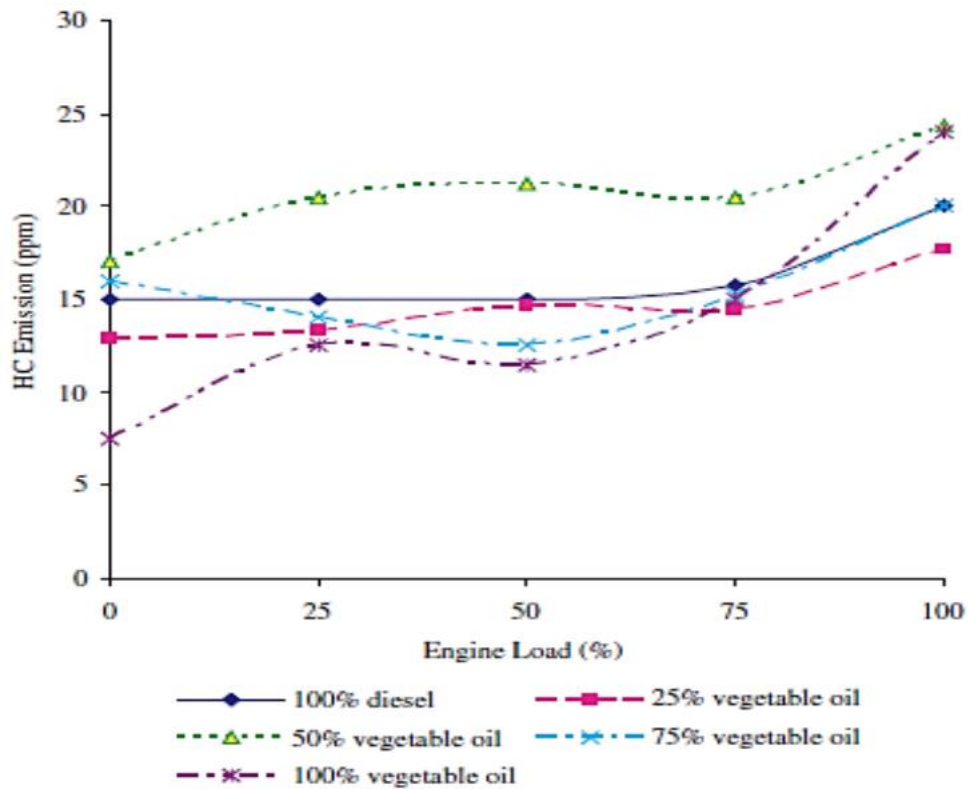


Рис 1.8. Порівняння викидів вуглеводнів для різних сумішей палива/олії

Бавовняну та соняшникову олії потрібно принаймні дегумувати для використання в якості використання палива, як показано в короткострокових випробуваннях з двигуном що має камеру попереднього згорання, але навіть після очищення, вони непридатні для пробігів більше 40 годин, якщо використовується як незмішане паливо. Хоча рослинні олії мабуть, можна застосовувати в двигунах з безпосереднім впорскуванням тільки як розбавлену суміш з дизельним паливом, у всьому світі накопичуються докази цього прості естери можуть функціонувати як дизельне паливо завдяки покращеним властивостям в'язкості та летючості порівняно з тригліцидами.

Результати дослідів доводять, що рослинні олії та їх суміші є потенційно гарною заміною палива для дизельного двигуна найближчим часом, коли родовищ нафти стане все менше.

1.2. Тенденції збору та переробки відпрацьованих рослинних олій

У випадку Чеської Республіки розділення харчових жирів і олій зазнало змін у системі в останні роки. Очевидно, що в даний час збір олій та жирів знаходиться на початку росту. На Рис.1.9 показано, що виробництво почало значно збільшуватися в деяких мікрорегіонах і виникають суттєві відмінності між мікрорегіонами.

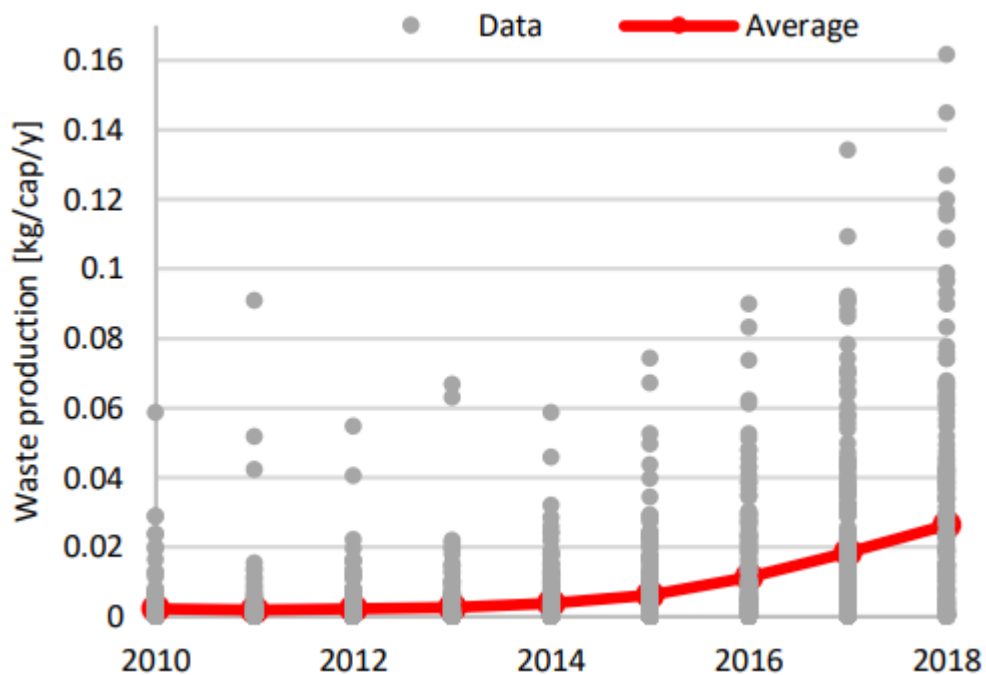


Рис. 1.9. Дані на мікрорегіональному рівні

Потенціал відпрацьованих харчових жирів і олій був на рівні 3 кг/особу/рік відповідно до споживчого кошика Чеської Республіки за 2018 рік (Чеське статистичне управління, 2018). Передбачається, що підходить лише третина для переробки через випаровування та залишку в їжі. На Рис.1.10 показано виробництво відходів у 2018 році та прогнози на 2022 та 2025 роки. До 2025 року виробництво понад 4,5 тис. т/рік харчових жирів і олій може очікуватися в Чехії. [5]

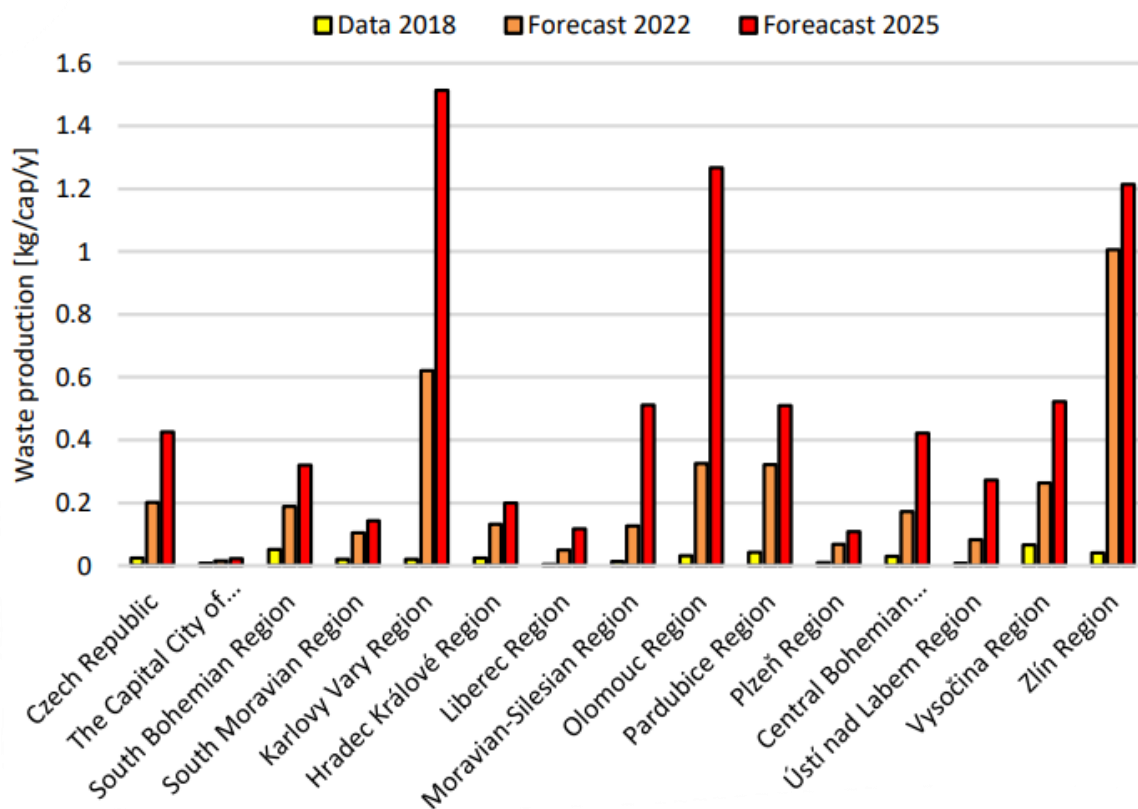


Рис. 1.10. Прогноз на 2022 та 2025 роки: державний та регіональний рівень

Також висновки про перспективність переробки відпрацьованих олій можна судити з світової статистики про виробництво (Рис 1.11) і споживання (Рис 1.12) рослинних олій.

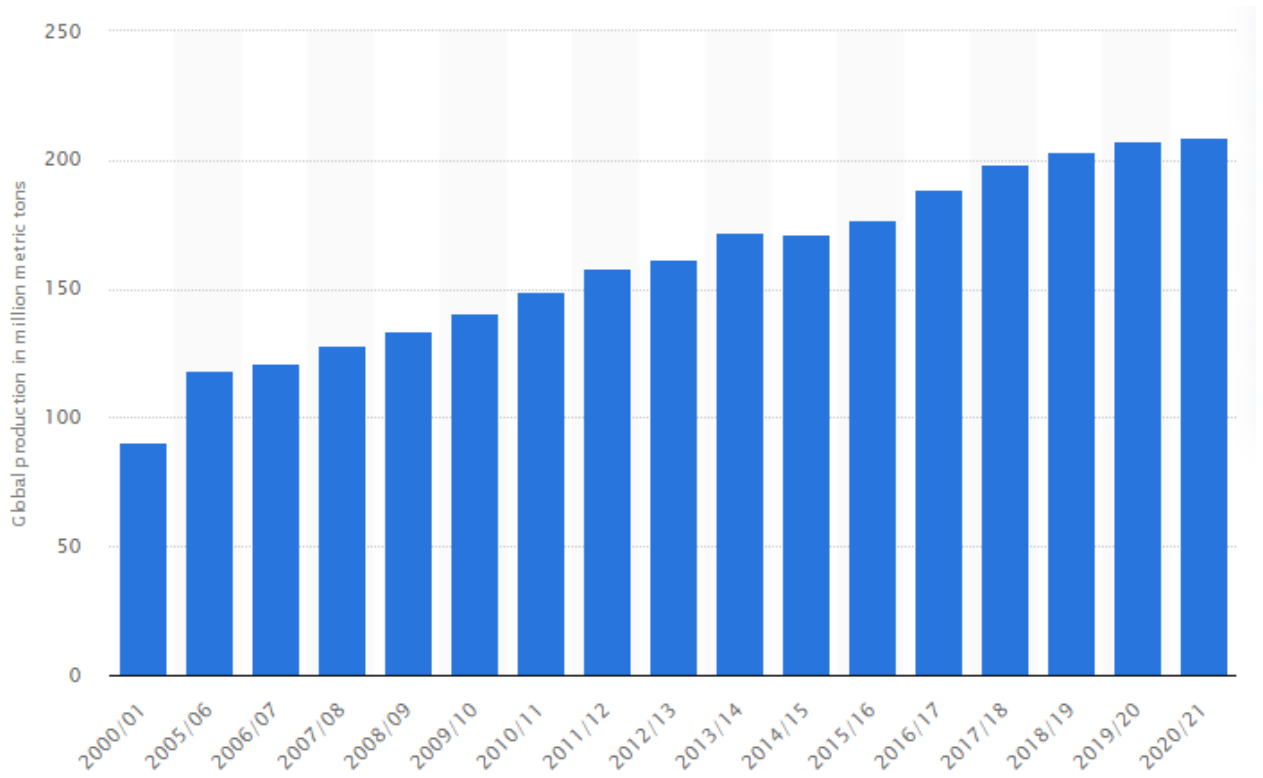


Рис. 1.11. Виробництво рослинної олії у світі

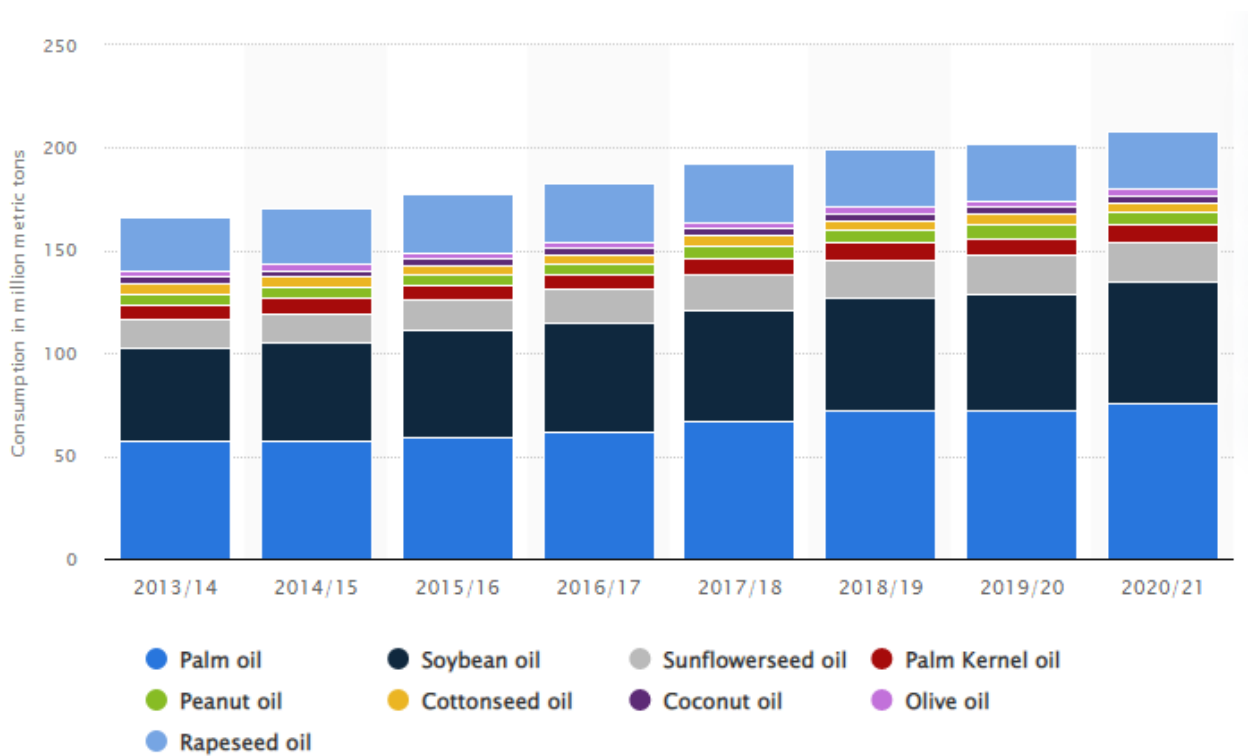


Рис.1.12. Споживання різних видів рослинної олії у світі

1.3. Виробництво та використання альтернативних моторних палив в Україні та світі

Порівнюючи прогнозований попит на енергію та доступні ресурси сирової нафти, очевидно, що майбутній попит на енергію не може бути задоволений лише за рахунок викопного палива. У 2004 р. наявні нині ресурси сирової нафти оцінювалися приблизно в 171,1 млрд. тонн. Екстраполюючи поточне споживання близько 11,6 мільйонів тон сирової нафти на добу, можна підрахувати, що всіх ресурсів вистачить лише на досить короткий період часу.

У зовсім нещодавньому аналізі глобального виснаження нафти Центр енергетичних досліджень Великобританії навіть дійшов висновку, що пік традиційного видобутку нафти буде досягнутий між 2020 і 2030 роками, оскільки в цей час будуть вичерпані добре доступні джерела. Без відповідних альтернатив сирій нафті світова економіка зазнає різкого колапсу через різке зростання цін на нафту, оскільки попит буде постійно зростати. Крім того, масові викиди парникових газів через спалювання викопних ресурсів викликають незворотні зміни глобального клімату. Отже, неминуче потрібно вирішити проблему залежності від сирової нафти та стрімке погіршення навколишнього середовища шляхом створення стійкої та конкурентоспроможної альтернативи, яка базується на відновлюваній та доступній сировині, такій як біомаса.

В даний час близько 90% ринку біопалива займають біоетанол і біодизельне паливо, які вже широко застосовуються як бензин або замітник дизельного палива і називаються біопаливом першого покоління. Їх виробництво в основному базується на простих вуглеводах (сахароза або крохмаль), або на харчових рослинних оліях (пальмова, соєва або рапсова). Таким чином, експлуатація цих витратних видів сировини конкурує зі світовим продовольчим постачанням і є економічно та етично проблематичною. Через низьку врожайність олійних культур сучасну потребу в дизельному паливі неможливо задовольнити без різкого збільшення

посівних площ. Подальше перетворення природних середовищ існування в монокультури (наприклад, плантації пальм у тропічних лісах) зменшує біорізноманіття та зменшить здатність природного поглинання вуглецю. Перетворення рідних екосистем на виробництво біопалива (наприклад, ініційоване ліквідацією пожежі) часто спричиняють набагато більші викиди парникових газів протягом тривалого періоду, ніж спалювання еквівалентної енергії кількості нафтового дизельного палива. Збалансований цикл вуглекислого газу (CO₂) може бути досягнутий лише за умови використання відходів біомаси та біомаси з непридатних для сільського господарства земель. Крім того, що стосується викидів загальні екологічні витрати на біопаливо першого покоління перевищують витрати на викопне паливо.

Біотехнологія та використання мікроорганізмів, створених метаболічними методами, відкривають великі можливості для подолання цих обмежень, забезпечуючи перетворення низької вартості та великої кількості лігноцелюлозної біомаси (наприклад, рослинних решток) у так зване паливо другого покоління. Останні можна виробляти з відходів або сільськогосподарських культур, які забезпечують вищі темпи росту, кращі врожаї та нижчі потреби у воді, добривах та пестицидах, ніж нині використовувані культури, такі як кукурудза та олійні культури. Це біопаливо було б більш вигідним для довкілля та більш конкурентоспроможним з викопним паливом, а також вони менш конкурують із виробництвом їжі за родючі землі. Крім того, паливо з місцевих рослин або відходів покращують енергетичну незалежність. Однак при заміні викопного палива деякі загальні властивості кінцевого біотехнологічного продукту є суттєвими: він повинен забезпечувати високу щільність енергії, мати високу продуктивність і бути сумісним з існуючою інфраструктурою розподілу палива.

Асортимент біопалив

Існує багато можливих біотехнологічних продуктів, які можна використовувати як альтернативне паливо. Як зазначалося вище, біоетанол і

біодизельне паливо вже виробляються для заміни викопного палива. Крім того, сучасними об'єктами досліджень є інші коротколанцюгові спирти (бутанол, пропанол), біогаз (метан і водень), алкани та терпеноїди.

Біоетанол є переважаючим паливом, що виробляється мікроорганізмами. Найбільш поширеною сировиною є сахароза, отримана з цукрової тростини, а також крохмаль і глюкоза, отримані з кукурудзи, які перетворюються в етанол. У 2008 році світове виробництво становило 65,5 мільярдів літрів, з них 34 мільярди літрів у США і 24,6 мільярда літрів у Бразилії. На сьогоднішній день існують амбітні зусилля щодо використання лігноцелюлозного матеріалу для виробництва біоетанолу, але необхідні подальші зниження витрат. Крім проблемної сировини, недоліком є водорозчинність етанолу, оскільки вода може призвести до корозії матеріалів.

Біобутанол в принципі більш придатний, ніж етанол, через його більш високий вміст енергії, меншу розчинність у воді та нижчий тиск насиченої пари. Його можна транспортувати через існуючі трубопроводи і змішувати як з бензином, так і з дизельним паливом або використовувати в чистому вигляді. Завдяки подібним характеристикам до бензину, він більше підходить як пряма заміна ніж етанол. Наприклад, його щільність енергії (29,2 МДж/л) подібна до бензину (32 МДж/л), тоді як етанол має меншу щільність енергії (19,6 МДж/л). Крім того, октанове число бутанолу (96) нагадує октанове число бензину (91–99); однак, октанове число етанолу значно вище. Ферментація бутанолу відбувається у багатьох штамів *Clostridium*, але він набагато токсичніший для клітин і синтезується при меншому титрі (максимум 20 г/л), ніж етанол. Крім того, його очищення шляхом перегонки вимагає більше енергії через високу температуру кипіння. Крім того, бутанол, а також інші спирти з коротким ланцюгом, такі як ізобутанол або пропанол, можна синтезувати в генетично сконструйованій *Escherichia coli*. Біотехнологічне виробництво біопалива з біобутанола вже просувається кількома компаніями (наприклад, BP і DuPont).

Біоводень можна використовувати для виробництва електричної або механічної енергії без відчутних викидів CO₂. Його можна синтезувати

шляхом біофотолізу води водоростями або ціанобактеріями або фотосинтетичними анаеробними бактеріями шляхом ферментації органічних субстратів. Крім того, водень є поширеним побічним продуктом ферментації різних анаеробних бактерій, наприклад, у біобутанолових рослинах.

Біогаз вже виробляється з рослинної біомаси, як органічні побутові, промислові відходи або енергетичні рослини. Його отримують шляхом термічної або біологічної газифікації, тоді як біологічний процес є низькотемпературним процесом з основним продуктом метаном (60–70%), разом з CO₂ (30–40%). Процес можна розділити на три етапи, кожна з яких включає різну групу анаеробних і частково анаеробних мікроорганізмів. По-перше, полісахариди з біомаси гідролізують і ферментують в основному до оцтової, пропіонової та масляної кислоти, а також до інших другорядних сполук. Під час подальшого ацетогенезу ці продукти перетворюються на оцтову кислоту та CO₂, що є обмежуючим етапом процесу. Останній і ключовий етап метаногенезу здійснюється Archaea. На жаль, перетворення, як правило, є неповним і потребує оптимізації. Оскільки викопний метан широко використовується як джерело енергії (він становить близько 20% енергопостачання США), вже існує інфраструктура для його побутового, муніципального та промислового використання. У 2007 році європейське виробництво електроенергії з біогазу становило 19 937 ГВт-год, з яких 9 520 ГВт-год було вироблено в Німеччині. Маючи в даний час близько 4400 біогазових установок, Німеччина займає лідируючі позиції у світі в галузі біогазу.

Біодизель це алкіловий естер жирних кислот коротколанцюгових спиртів і довголанцюгових жирних кислот, отриманих з природних джерел, таких як рослинні олії або тваринні жири, він може використовуватися в звичайних дизельних двигунах і розподілятися через існуючу інфраструктуру. Його можна синтезувати за допомогою хімічних, ферментативних та мікробних процесів. Естери відіграють важливу роль у багатьох галузях промисловості, а також у природних процесах.

Естери жирних кислот в якості альтернативного біопалива

Естери, які придатні для використання в якості біопалива, складаються з ацильного фрагмента з довгим вуглецевим ланцюгом і алкільного фрагмента з коротким вуглецевим ланцюгом. На Рис.1.13 показано два приклади естерів жирних кислот, метилгексадеканоату та етилгексадеканоату.

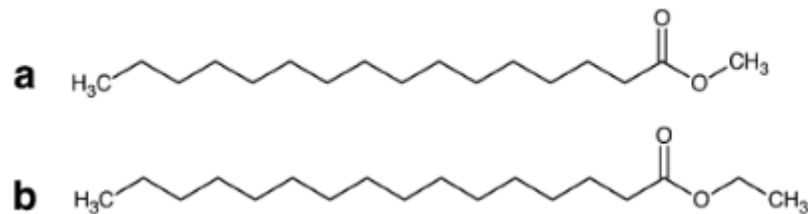


Рис 1.13. Хімічна будова метилових(а) та етилових(б) естерів жирних кислот, метилгексадеканоат і етилгексадеканоат відповідно

Естери жирних кислот синтезуються шляхом естерифікації жирних кислот і коротколанцюгових спиртів або шляхом переестерифікації тригліцеридів за допомогою коротколанцюгових спиртів (Рис 1.14).

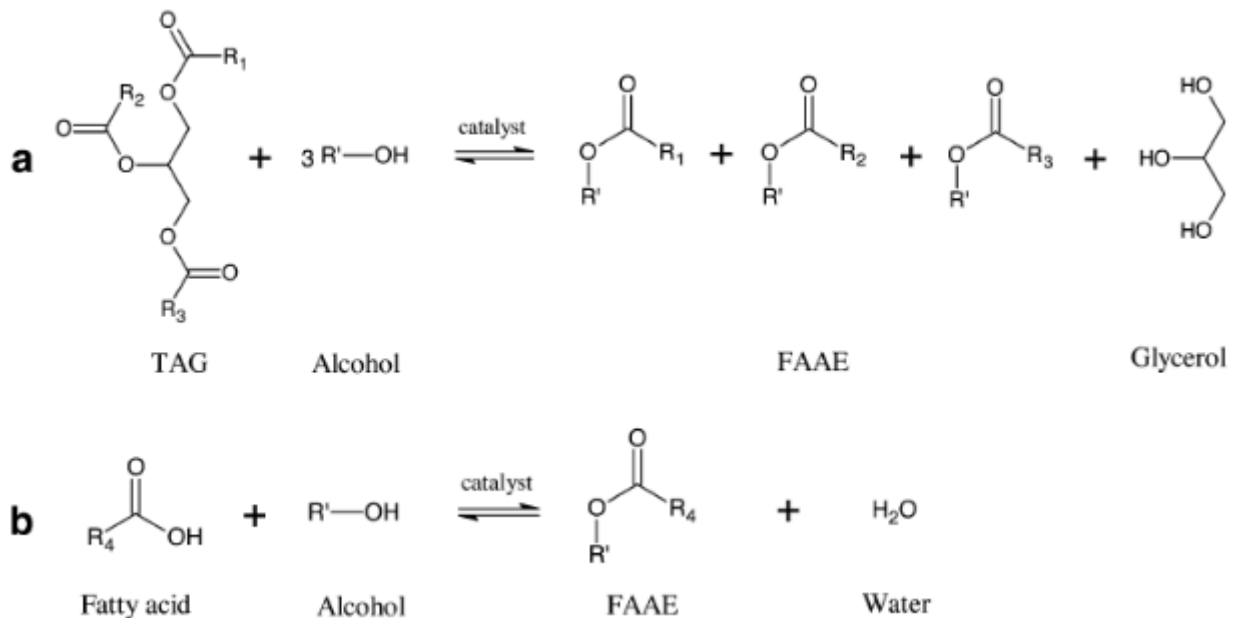


Рис 1.14. а - переестерифікація тригліцеридів спиртами з коротким ланцюгом, що утворює естери та гліцерин.

б - естерифікація жирної кислоти та коротколанцюгового спирту, що утворює естер та воду.

Реакція переестерифікації також утворює гліцерин як побічний продукт. У 2008 році світове виробництво біодизельного палива оцінювалося приблизно в 12,2 мільйона тонн, з яких 7,7 мільйона тонн біодизельного палива вироблялося в Європі і 2,8 мільйона тонн в Німеччині. Виробнича потужність нині існуючих 276 заводів у Європі оцінюється в 20,9 мільйонів тонн у 2009 році. В даний час виробництво цього промислового біодизельного палива базується майже виключно на хімічній переестерифікації тригліцеридів з рослинних олій із застосуванням метанолу, хоча також можуть бути використані й інші спирти з коротким ланцюгом. Метанолізу віддають перевагу через його низьку вартість і велику доступність як абсолютного спирту. У деяких регіонах, напр. Бразилія, ферментація цукрової тростини забезпечує низькі витрати на виробництво біоетанолу і, таким чином, промислове виробництво естерів. Як вихідна сировина для виробництва біодизельного палива, етанол перевершує метанол, оскільки він менш токсичний, здатний до біологічного розкладу і може бути синтезований з відновлюваних джерел шляхом ферментації. Оскільки метанол зазвичай отримують з нафтового газу, лише етилові естери забезпечують повну незалежність від викопних ресурсів. Крім того, спирти з довгим ланцюгом, такі як етанол, пропанол і бутанол, мають більшу розчинність у олії через меншу полярність. Крім того, отримані складні ефіри мають також інші переваги перед метиловими естерами. Залежно від клімату та типу ґрунту в країнах-виробниках біодизеля використовуються різні рослинні олійні культури. У Європі та США, провідних світових виробників біодизельного палива, найбільш часто використовуваними олійними культурами є ріпак та соя відповідно. Рослинні олії в основному складаються з тригліцеридів (90–98 мас.%) і в менших кількостях також з моногліцеридів і дигліцеридів, вільних жирних кислот (1–5 мас.%), фосфоліпідів, фосфатів, каротинів, токоферолів, а також сліди сірковмісних компонентів і води. Залежно від видів рослин і впливу на навколишнє середовище жирнокислотний склад тригліцеридів змінюється. Тим не менш, найбільш поширеними сполуками є пальмітинова

кислота (C16:0), стеаринова кислота (C18:0), олеїнова кислота (C18:1), лінолева кислота (C18:2) та альфа-ліноленова кислота (C18:3) у різних пропорціях.

Тим не менш, рослинні олії викликають серйозні проблеми з двигуном, через свою високу в'язкість і низьку летючість, і тому вони насправді не підходять як альтернатива дизельному паливу. Ці властивості можна пояснити високою молекулярною масою та хімічною структурою рослинних олій. Щоб подолати ці проблеми, тригліцериди трансестерифікують простими спиртами у біодизельне паливо, що значно впливає на властивості. Кінцевий вихід олії звичайних олійних культур дуже низький, наприклад, урожай ріпаку лише 1300 л/га і олійної пальми близько 5950 л/га, вміст олії в звичайних культурах становить менше 5% від загальної біомаси. Враховуючи вміст олії, досягнутий деякими мікроорганізмами або мікрководоростями (більше 80% сухої ваги клітини), очевидно, що існують набагато кращі ресурси для виробництва біодизеля. Таким чином, необхідно розробити альтернативні джерела олії, щоб повністю замінити викопне паливо, оскільки не вистачає площ під олійні та продовольчі культури. При нинішніх темпах споживання в США на рік буде потрібно близько 530 мільярдів літрів біодизельного палива. Для цього знадобиться близько 111 мільйонів гектарів пальм, але лише близько 5,4 мільйона гектарів мікрководоростей, якщо середній вміст олії водоростей становить 30% сухої ваги. Подальшими перевагами мікрководоростей є їх висока швидкість росту, здатність рости в солонуватій або морській воді на землі, яка не придатна для сільського господарства, а також можливе видалення CO₂ з димових газів, що виділяються промисловими підприємствами. Жири тваринного походження, жирові відходи та залишки часто рекомендуються як додаткова альтернатива рослинним оліям. Однак через високий ступінь насиченості жирними кислотами їх естери мають дуже погані низькотемпературні властивості. Оскільки відпрацьовані жири мають високий вміст вільних жирних кислот, їх не можна переестерифікувати звичайними процесами і вони потребують попередньої обробки. Ще одним

нерослинним джерелом жирних кислот є талова олія, побічний продукт виробництва паперової маси. При виробництві одної тонни паперової маси виходить 30–40 кг талової олії. Вона містить суміш жирних кислот (42–55%), каніфольної кислоти (33–47%), стеролів та інших другорядних компонентів. Жирні кислоти талової олії в основному складаються з ненасичених жирних кислот, таких як олеїнова (25–45%), лінолева/ліноленова кислота (45–65%) і 1–3% насичених жирних кислот.

Комерційно поширене біодизельне паливо має відповідати європейським (DIN EN 14214) або американським стандартним специфікаціям (ASTM D-6751). Найважливішими характеристиками є в'язкість, цетанове число, температура спалаху, температура застигання та помутніння. Висока в'язкість погіршує транспортування через трубопроводи та інжекційні форсунки і може призвести до недостатнього згоряння в циліндрі. В'язкість зростає в міру збільшення довжини ланцюга і ступеня насичення. У Європі цей параметр має бути від 3,5 до 5 мм²/с. Індикатором загоряння хімічної сполуки є її цетанове число, оскільки високе цетанове число означає коротку затримку займання і, таким чином, великий час основного займання. Температура спалаху описує тенденцію палива утворювати горючу суміш з повітрям і корисна для оцінки небезпеки займання хімічної сполуки. Відповідно до європейських стандартів цетанове число має бути вище 51, а температура спалаху повинна бути вище 101 °С. Температури застигання та помутніння біодизельного палива мають вирішальне значення для його властивостей холодної текучості і в основному залежать від ступеня насичення. Нижче температури помутніння починають випадати кристали парафінів, які призводять до помутніння палива і можуть призвести до закупорки паливопроводів і фільтрів. Найнижча температура, при якій паливо все ще рідке і може прокачуватися через паливопроводи, позначається як температура застигання.

Загальносвітове виробництво біопалив зростає швидкими темпами, що напряму пов'язано із значним зростанням цін на нафту (Рис.1.15).

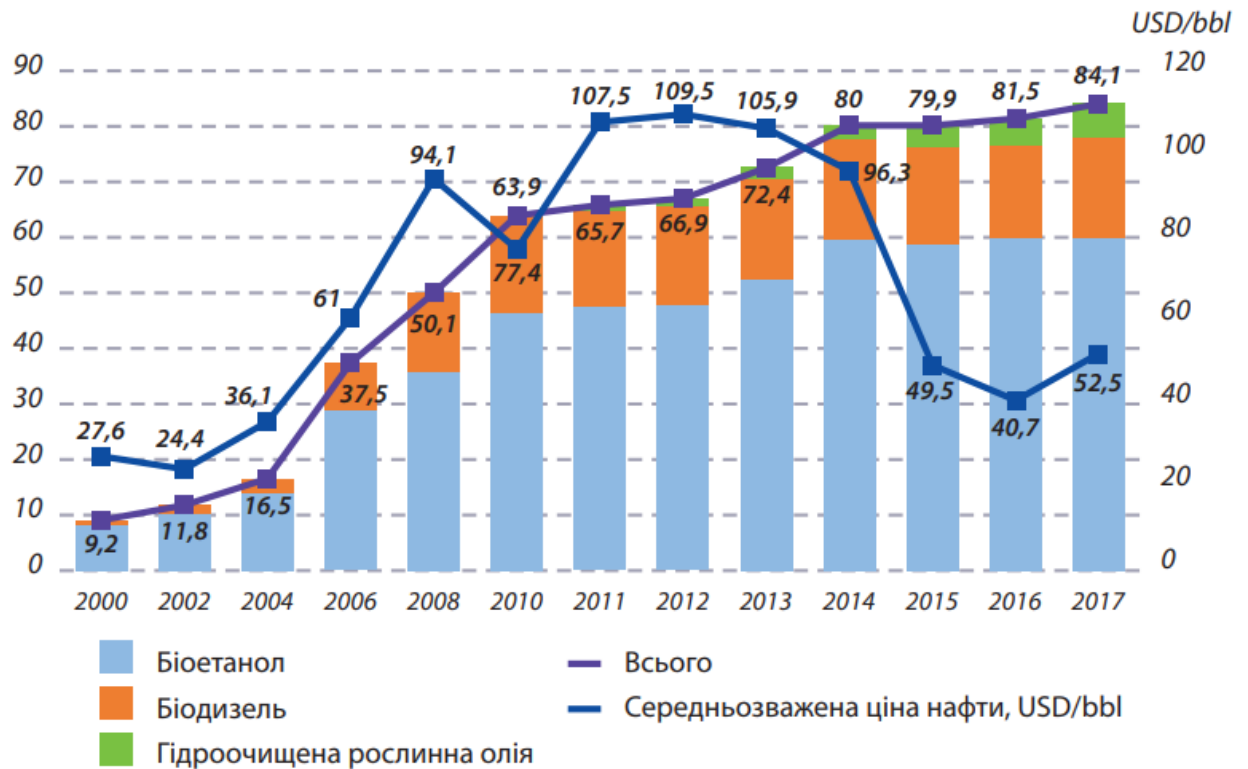


Рис.1.15 Світове виробництво біопалива, млн т

Останнім часом значно зростає частка відновлювальних джерел енергії в транспортній сфері (Рис.1.16).

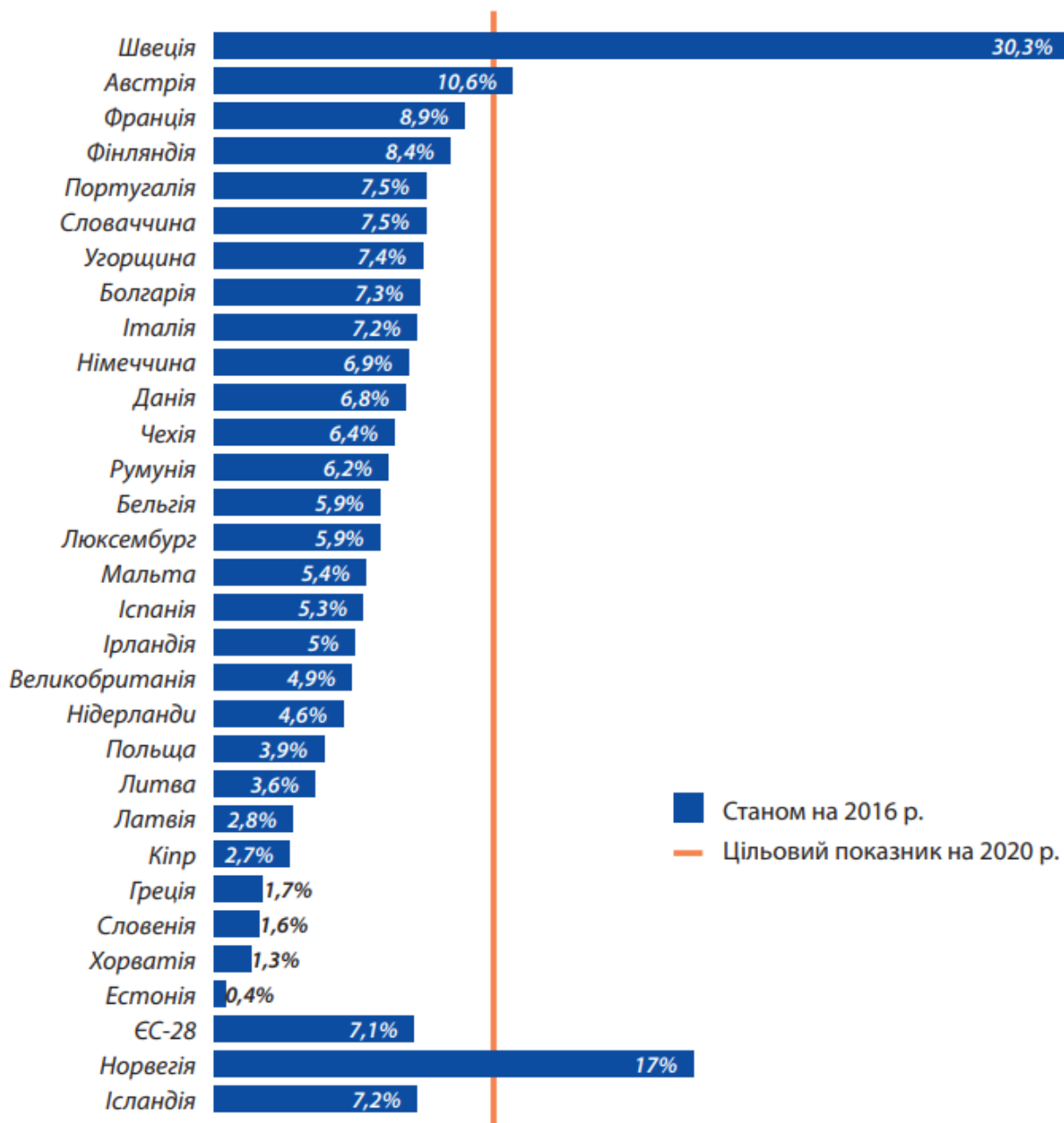


Рис 1.16. Частка відновлювальних джерел енергії в транспортній галузі, %

Український ринок моторних палив дуже сильно залежить від зовнішніх ринків - більшість потреби покривається за рахунок імпорту (Рис.1.17; Рис.1.18; Рис.1.19)

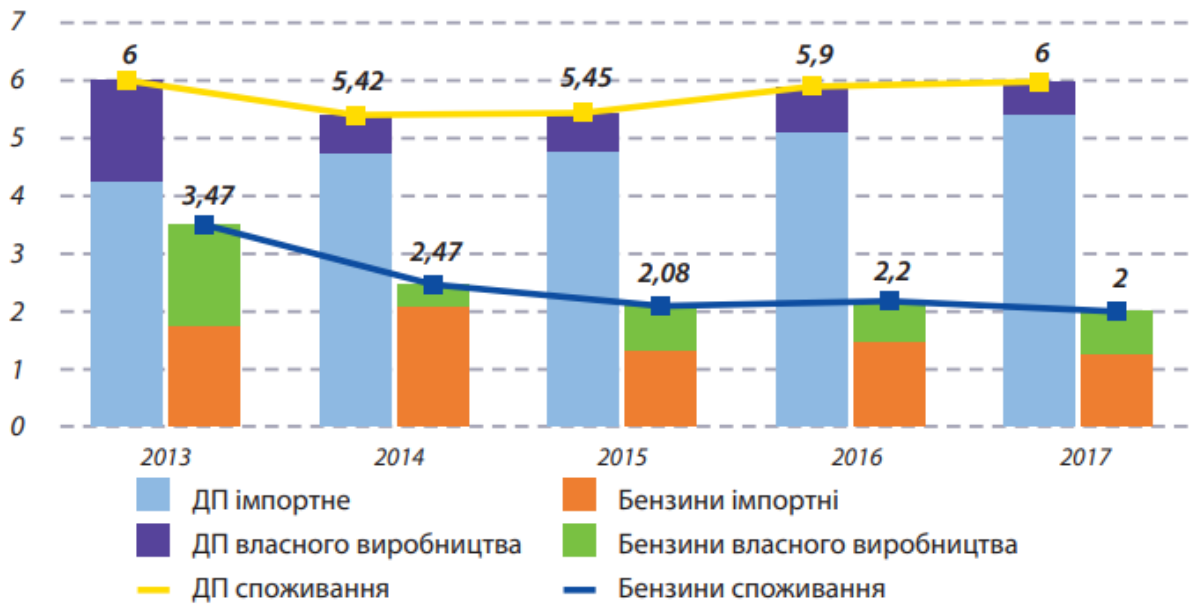


Рис.1.17. Структура споживання моторних палив в Україні, млн т

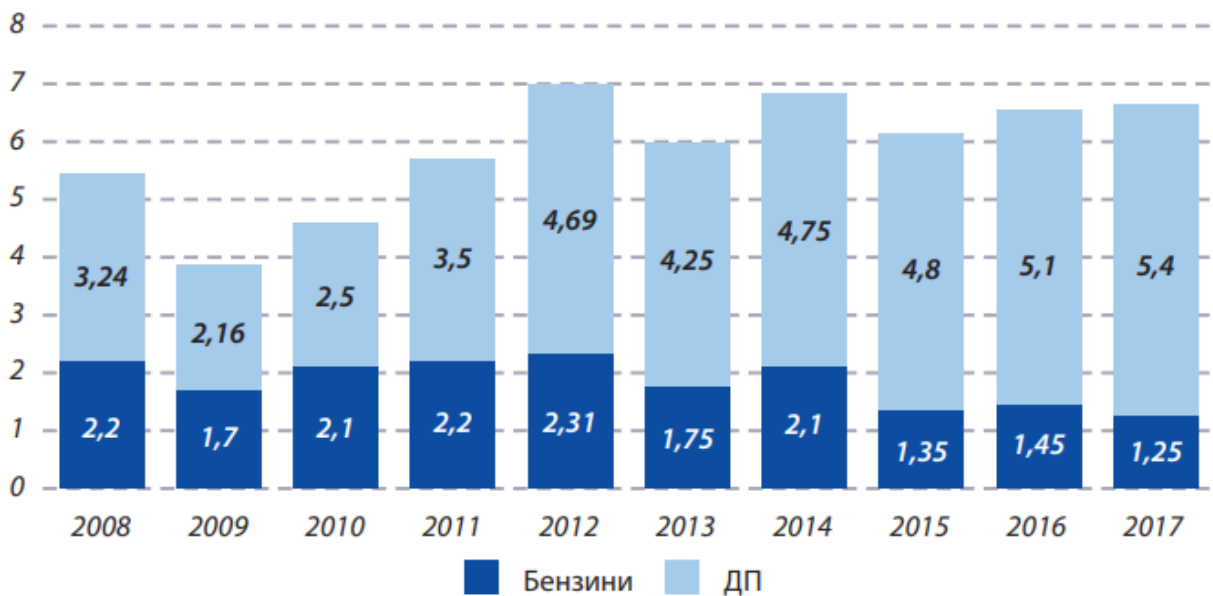


Рис.1.18 Імпорт моторних палив в Україну, млн т

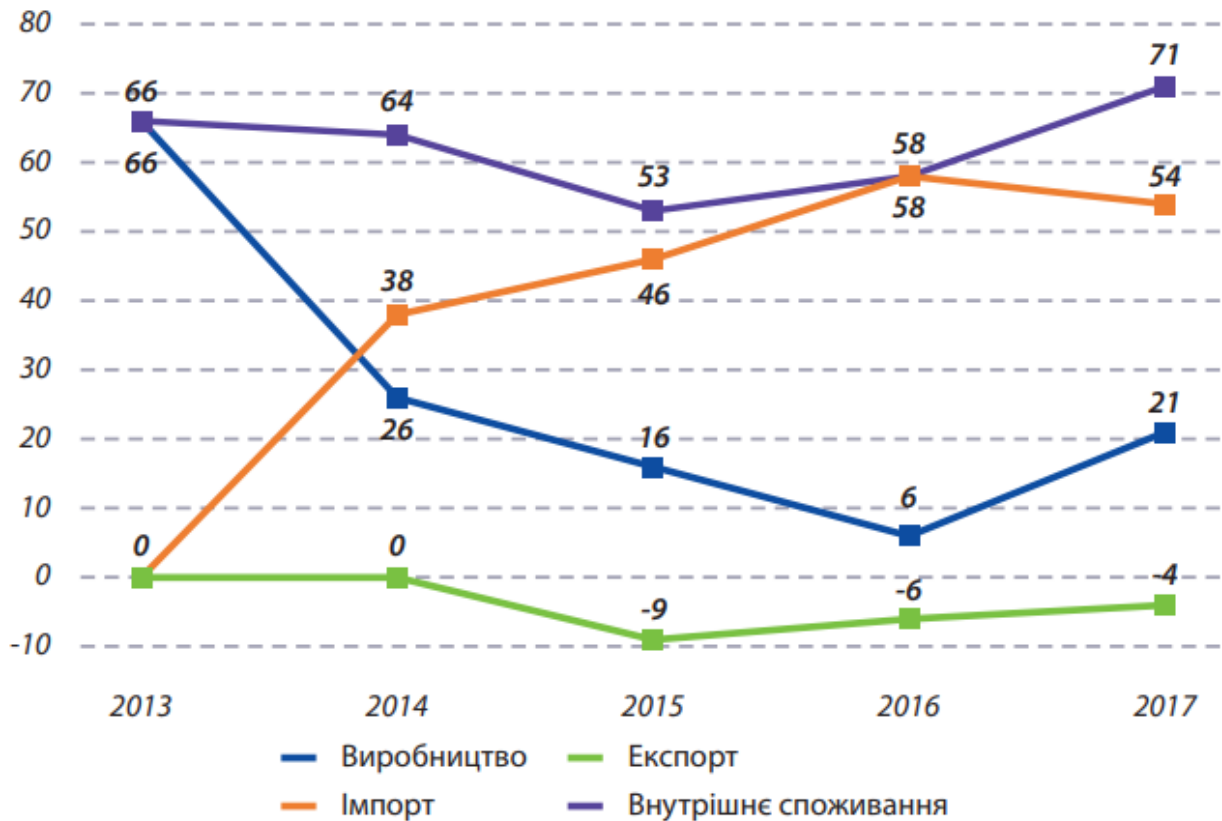


Рис 1.19 Баланс моторного біопалива в Україні, тис т

1.4. Технології та матеріали для хімічної обробки відпрацьованих рослинних олій

Відпрацьовані рослинні олії (ВРО) – це суміші довголанцюгових жирних кислот (головним чином лінолевої, ліноленової та олеїнової) у формі три-ди- та моногліцеридів та різного відсотка вільних жирних кислот (ВЖК); вони є основою сировини для багатьох галузей.

Хімічний склад ВРО дуже схожий на одну з вихідних харчових олій і відрізняється від перших за продуктами розкладу та вилугування. У процесі смаження частина тригліцеридів розкладається. Ступінь такого розкладу залежить від кількості циклів смаження, часу смаження, температури та особливостей рослинної олії. Більше того, під час смаження у фритюрі утворюється багато летких сполук за високих температур та наявності кисню, що сприяє процесам окислення та іншим перетворенням (наприклад, реакція

Майяра). Крім того, вплив їжі та обладнання під час смаження сприяє вилужуванню, збагачення масляної композиції слідами металів, спецій та іншими органічними молекулами. Аналіз летких фракцій ВРО виявляє складні суміші хімічних речовин, до складу яких входять альдегіди, спирти, дієни та гетероциклічні сполуки. Зокрема, за даними проаналізованих зразків товарної соняшникової олії до та після кількох циклів смаження. Зокрема, за даними проаналізованих зразків товарної соняшникової олії до та після кількох циклів смаження, у зразках було виявлено багато хімічних речовин (гексанал, гептанал, лімонен, фуран, 2-пентил-, нонанал, 1-октен-3-ол, фурфурол, циклогексанол-диметил-2, бензальдегід, 2-ноненал, 2-фуран-метанол, 2-деценал, 2-ундеценал і 2,4-декадієнал).

Зміни хімічного складу олії в процесі смаження можуть бути пов'язані з забрудненням їжею, обладнанням та розкладом. Тим не менш, відносна кількість утворених домішок в процесі приготування не підвищується. Оцінити, якісно, хім склад ВРО можна за допомогою аналізу ядерного магнітного резонансу (ЯМР). ¹H ЯМР спектри показують низьку кількість забруднюючих речовин (менше 5%), чим підтверджується, що ВРО за хімічним складом дуже схожі з вихідними харчовими оліями.

Якщо, з одного боку, низький ступінь забруднення та розкладу достатньо для визнання ВРО непридатними для харчових застосувань, з іншого боку, це дозволяє налаштувати процес переробки.

Як правило, обробка зібраних ВРО включає першу грубу фільтрацію, спрямовану на видалення твердих речовин, диспергованих в олії. Після цього слідує його безпосереднє введення як сировина у виробництві, без необхідності специфічних етапів очистки/трансформації. Тоді, залежно від конкретного застосування, сировина ВРО може піддаватися різним видам трансформацій.

Дуже розповсюджена процедура полягає у використанні хімічного складу ВРО для створення естерів в лужних середовищах і в присутності спирту (естерифікація). До поширених естерів які виробляються цим шляхом

належать метилові естери жирних кислот (МЕЖК), отримані в результаті реакції з метанолом, і етилові естери жирних кислот (ЕЕЖК), отримані шляхом естерифікації етанолом. МЕЖК та ЕЕЖК зазвичай використовуються у виробництві біодизеля. У цьому випадку показують ЕЕЖК деякі переваги по відношенню до МЕЖК як поліпшені властивості палива, з точки зору стабільності до окиснення та чудову змащувальну здатність. Щодо застосування палива, то оцінка кислотності вихідної сировини має вирішальне значення. Якщо кількість вільних жирних кислот перевищує 2,5%-3%, то сировина не підходить для біодизельного палива і підлягає попереднім процедурам, щоб зменшити їх кількість. Цей параметр є одним з основних економічних показників для збору сировини, так як він визначає відпускну ціну, коли ВРО поставляються на переробку. Для компаній залучених у зборі та доставці великих обсягів ВРО, витрати на зменшення кількості вільних жирних кислот може бути підвищеним. Однак у невеликих масштабах збирачі можуть змішувати ВРО з різною кислотністю до тих пір він досягає критичного рівня вільних жирних кислот, якого вимагають виробники. Можливість легкого обходу проблеми в невеликому масштабі дозволяє збирачам більше зосередитися на оптимізації етапу відновлення, підвищення їх конкурентоспроможності. У таких умовах найбільшу вартість представляє придбання належного складу для зберігання ВРО, які необхідно змішати. Цей останній аспект може подвоїти вартість оренди та збільшення споживання енергії для підтримки олії в належних умовах.

Показник кислотності ВРО також має хімічне значення, оскільки впливає на рівень побічного гідролізу триацилгліцеринів, що відбувається під час основної естерифікації (омилення).

Омилення породжує проблему для промисловості: утворення емульсій — їх важко розділяти у великих масштабах (наприклад, на біодизельних заводах). Утворенню мила є також сприяє наявність води в ВРО. З цієї причини ВРО часто піддаються процедурам видалення води — зазвичай засновані на декантації, перед продажем виробникам біодизеля. З іншого боку,

ВРО, які призначені для переробки на миловарних заводах, не мають такого кислотного обмеження.

Велика кількість досліджень зосереджена на розробці шляхів уникнення побічного омилення під час синтезу метилового ефіру з ВРО. Відомо про електролітичний процес для естерифікації ВРО в присутності MeOH і KOH для отримання МЕЖК. В таких умовах, побічне омилення не відбувається навіть у присутності постійної кількості води. [6]

Крім того, естерифікація ВРО не утворює незначну кількість гліцерину, яка може сприяти побічній реакції переестерифікації. Щоб уникнути небажаної переестерифікації, і беручи до уваги комерційну цінність гліцерину, його зазвичай відновлюють і використовують для паралельних процесів.

Кислотна естерифікація ВРО також можлива, і вона може бути використана для партії сирової олії, що демонструє підвищені значення кислотності; таким чином, вона не підходить для біодизеля.

Кислотно-каталізована естерифікація ВРО до МЕЖК була досягнута за допомогою використання каталізатора на основі оксиду графену під мікрохвильовим опроміненням. [7]

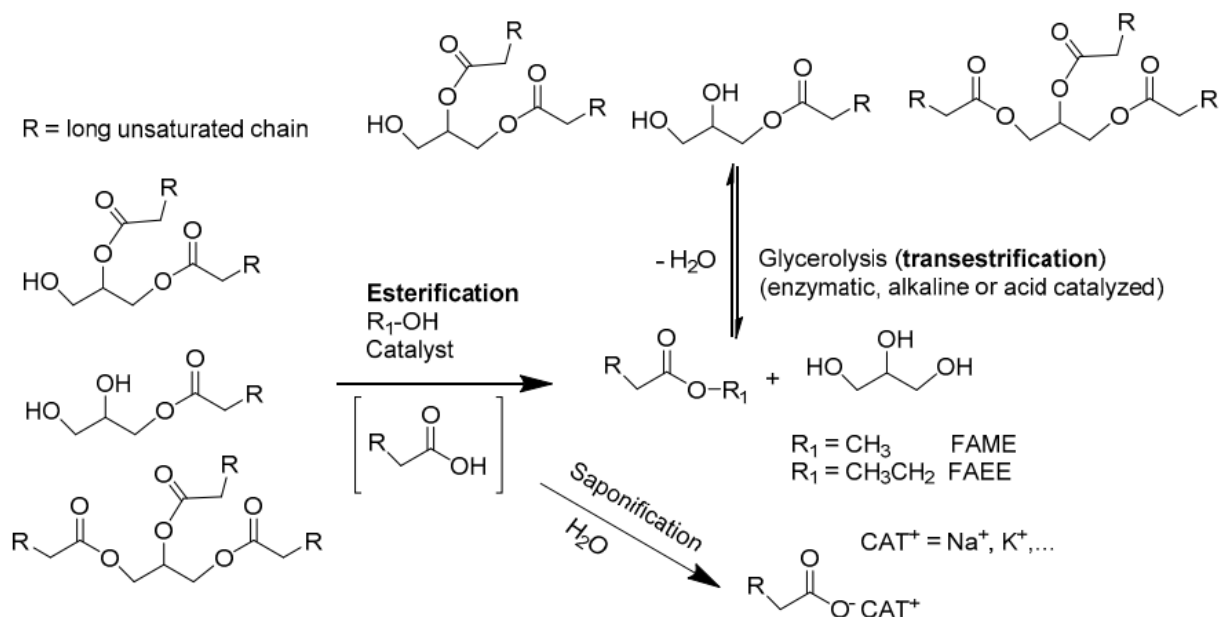


Рис 1.20. Естерифікація відпрацьованих рослинних олій (ВРО) та пов'язані з нею процеси

Загальний огляд основної реакційної здатності ВРО в різних умовах наведено на Рис 1.20.

Альтернативним спирту метанолу та етанолу для етерифікації ВРО є гліцерин. Така реакція відома як гліцероліз, а у випадку ВРО частково відновлює оригінальний склад олії (Рис 1.20).

Гліцероліз можна використовувати для збільшення доданої вартості вихідних матеріалів (ВРО) шляхом перетворення вільних жирних кислот (ВЖК), що містяться у відходах, у хімічні речовини з доданою цінністю. Моно- і дигліцериди використовуються як поверхнево-активні речовини або як емульгатори в харчових, косметичних і фармацевтичних промисловостях, а тригліцериди використовуються як добавки у виробництві біодизеля.

Що стосується ефективності гліцеролізу, то головне питання – низька змішуваність гліцерину та відпрацьованого масла. Проблема була відома протягом десятиліть; застосовувались умови з використанням високих температур. Останнім часом просувається більш м'який гліцероліз ВРО. Повідомляється про гліцероліз, в якому запропонували використовувати гексан як співрозчинник для вирішення проблем масопереносу, викликаних низькою розчинністю гліцерину. [8]

Каталітичне виробництво біодизельного палива також стикалося з оновленнями в попередні роки. Описано комбінацію активованого вугілля, отриманого з біомаси пальмової олії, і трифосфату калію (K_3PO_4) як гетерогенного каталізатора виробництва метилових ефірів жирних кислот (МЕЖК) з ВРО. [9]

Переходячи до однорідної фази, Боровінська та співробітники повідомили про каталізовану трансетерифікацію ВРО для отримання ЕЕЖК, виконану в мікро-/мілі-реакторі. [10]

Синтез складних естерів, отриманих від ВРО, також може бути використаний у промисловості біомастильних матеріалів.

Цікавим є випадок триметилового естеру жирних кислот триметилпропану, який можна використовувати як основу мастильних

матеріалів з високою змащуваністю, стабільністю та здатністю до біологічного розкладання.

Ці мастильні матеріали можна отримати шляхом переестерифікації між МЕЖК та триметилпропаном (ТМП) або шляхом естерифікації ВЖК ТМП. Недавній внесок у цю конкретну тему запропонували Sun та співробітники, які запропонували виробництво жирних естерів пентаеритриту (ТФАТ) шляхом переестерифікації МЕЖК, отриманого з ВРО, з ТМП за участі каталізатора на основі суміші гідротальциту і карбонату калію (K_2CO_3). Відновлення каталізатора у поєднанні з сировиною на основі відходів робить цей процес економічно вигідним. [11]

Нещодавно був описаний аналогічний процес, який включає інший каталізатор (Mg-Al/гідротальцит), а потім оптимізований за допомогою багатовимірної статистики та аналізу поверхні відгуку (АПВ). В результаті таких досліджень, для виробництва біодизелю, базова каталізована естерифікація розглядається як основний напрям переробки, в основному через розробку конкретних умов процесу, які запобігають утворенню емульсій.

Подібні інструменти оптимізації використовуються при оптимізації умов для виробництва біомастильних матеріалів при очищенні водою ВРО. Наявність ефективних засобів для оптимізації виробництва біомастил водним очищенням ВРО робить цей процес конкурентоспроможним щодо процедур фільтрації, які історично використовувалися як основний етап очищення при переробці рослинної олії.

Переестерифікація сировини ВРО з ВЖК (більше 0,5%) викликає небажану реакцію омилення. Щоб усунути цю проблему, можна використовувати альтернативні кислотні каталізатори. Коли використовуються сильні рідкі кислотні каталізатори (сірчана кислота, плавикова кислота та п-толуолсульфонова кислота), вони менш чутливі до перетворення ВЖК під час переестерифікації. Крім того, швидкість реакції повільна, і потрібні вищі температури реакції. З іншого боку, якщо

використовувати тверді кислотні каталізатори, такі як іонообмінні смоли, цеоліти та суперкислоти, такі як сульфатцирконій та ніобієва кислота, вони можуть запобігти корозії, їх легко розділити, а також можна досягти високих конверсій ВЖК. Іонообмінні смоли зазвичай використовуються для реакцій етерифікації та переетерифікації. Вони мають гелеву структуру мікросфер, які утворюють макропористий полімер. Звичайні іонообмінні смоли складаються із кополімерів дивінілбензолу, стиролу та сульфокислотних груп.

1.5. Технології та матеріали для фізичної обробки ВРО

Фізична обробка ВРО в основному спрямована на видалення небажаних продуктів, і отримання відновленої олії, збагачену жирними кислотами. Можна розглянути чотири напрями для відновлення ВРО:

- 1) Розділення на основі розчинності.
- 2) Поділ шляхом фільтрації за допомогою спеціальних матеріалів.
- 3) Поділ на основі температури кипіння (перегонка).

1.4.1 Поділ на основі розчинності

Що стосується процесу поділу на основі розчинності, то в якості розчинника розглядається вода. Так, як олія не змішується з водою, багато хімічних речовин, що містяться в ВРО, можна легко видалити за допомогою просто промивання речовини. Цей процедуру також можна застосовувати на виробництві за допомогою металевого резервуара, оснащеного механічною мішалкою. Цей процес має протягом багатьох років відомий як «дегумування» (через очищення рослинних олій). Його мета полягає в тому, щоб видалити фосфоліпиди та віск. Деякі галузі використовують цю процедуру для виробництва біо-мастильних матеріалів з ВРО. Останні дослідження показали широкий простір для вдосконалення. Шляхом зміни рН води, а також роботи

на при певних температурах і при визначеному часі перемішування можна збільшити щільність, температуру спалаху та колір отриманого продукту.

Температура спалаху була набагато більш чутливою до параметрів процесу, ніж інші параметри. Зокрема, при різних умовах очистки водою можна отримати температуру спалаху, яка коливається від 270 °C (pH = 4, 20 °C, 5 год. перемішування та відношення олія/вода в мас.% = 30) до 290 °C (pH = 6, 60 °C, 5 годин перемішування та відношення олія/вода в мас.% = 30). У таблиці 1 наведено зміну температури спалаху ВРО після дегумування за різних умов. Можливість підвищити значення температури спалаху шляхом налаштування попередньо описаних параметрів представляє великий промисловий інтерес, оскільки може безпосередньо впливати на якість очищеного біо-матеріалу.

Таблиця 1.2

Entry	Retention Time	M1	WCO1 ¹	pH = 3 and T = 25 °C	pH = 9 and T = 25 °C	pH = 3 and T = 80 °C	pH = 9 and T = 80 °C	Analyte
1	15.489	n.d.	2.7287	1.9981	1.7933	0.8577	1.8302	Hexanal
2	19.009	n.d.	0.7503	0.2685	0.3263	-	0.6493	Heptanal
3	19.573	n.d.	0.7684	-	0.4901	-	0.4494	Limonene
4	20.354	n.d.	1.8623	1.0677	1.2202	-	0.4494	Furan, 2-pentyl-
5	25.183	n.d.	4.0382	3.8689	4.0172	2.8489	2.4767	Nonanal
6	26.086	n.d.	0.8284	0.6770	0.8705	0.4485	0.7353	1-octen-3-ol
7	27.052	n.d.	0.6783	-	0.5719	0.0791	0.1544	Furfural
8	29.158	n.d.	0.5625	0.4577	0.4587	0.1700	0.5569	Cyclohexanol ²
9	29.475	n.d.	0.4908	0.4230	0.4550	0.2407	0.2646	Benzaldehyde
10	29.692	n.d.	0.6348	0.6042	0.5006	0.4925	0.7101	2-Nonenal
11	32.182	n.d.	-	-	-	-	-	2-Furan-methanol
12	32.423	n.d.	1.4988	1.4236	1.4708	1.3255	1.5066	2-Decenal
13	34.587	n.d.	1.0504	1.0649	1.0810	1.0060	0.6942	2-Undecenal
14	34.79	n.d.	1.2092	1.1551	1.1331	1.0718	1.0759	2,4-Decadienal ²

1.4.2 Поділ шляхом фільтрації за допомогою спеціальних матеріалів.

Очищення фільтрацією залежить від частинок, які можуть бути затримані, обсягу фільтрату, який може протікати через фільтр і фізико-хімічних властивостей відфільтрованої олії. Фізичне та хімічне відновлення відпрацьовані олії для смаження зазвичай можна розділити на три основні технологічні підходи: мембранне очищення, звичайну та активну фільтрацію. Обидва вищезгадані підходи використовують різні тверді матеріали, які характеризують продуктивність, вартість і підтримуваність всього процесу переробки.

За останні два десятиліття мембранна технологія отримала підвищену увагу при переробці рослинної олії за рахунок різних переваг, включаючи низьке споживання енергії (приблизно 50% по відношенню до звичайної фільтрації), а також утримання поживних компонентів. Мембрани можна охарактеризувати як напівпроникний бар'єр, що забезпечує проходження компонентів (в даному випадку рослинної олії) та утримання інших (тобто небажаних продуктів, що утворюються після смаження при високих температурах). Мембранна фільтрація - це процес, який керується тиском і розміром побічних продуктів.

Для виробництва комерційних мембран використовуються два основних класи матеріалів:

- 1) полімери, що складаються з ацетату целюлози, поліаміду, полісульфону та полівінілідендіфториду;
- 2) керамічні та металеві матеріали, включаючи глиноземи і нержавіючу сталь.

Ультра- і нанофільтраційні мембрани, що характеризуються специфічними розмірами пор (<1 мкм), активно досліджуються для видалення, наприклад, тригліцеридів і фосфоліпідів під час стадії дегуммування. Наприклад, мембрана на основі полівінілідендіфториду може видалити понад

98% фосфоліпідів, відмінна стійкість до обростання під час процесу дегуммування робить цю мембрану дуже перспективною для промислового застосування. Крім того, крім фосфоліпідів, ці специфічні мембрани можуть видаляти до 80% кольору з ВРО. Як правило, фільтрація в лабораторних умовах включає в себе мембранний апарат здійснюється під тиском 2-5 бар, швидкості потоку 0,3–0,4 л/м³ і в інтервалі температур 40–60 °С. Ультрафільтраційні мембрани, виготовлені з поліефірсульфону, видаляють до 89% фосфоліпідів, що призводить до зменшення інтенсивності кольору.

Нещодавно Ональ-Улусой та його колеги значно покращили, активність мембранної секвестрації на основі PES для переробки відпрацьованої олії для смаження, модифікуючи їх поверхню шляхом радіочастотної обробки плазмою. [12]

Під час мембранної фільтрації тригліцеридні компоненти просочуються пріорітетно порівняно з полярними сполуками, включаючи продукти окислення, гідролізу та полімери. Результати експерименту показали, що мембрани поліефірсульфону, поверхнево модифіковані при потужності 75 Вт протягом 5 хв утримує селективно вільні жирні кислоти відпрацьованої олії для смаження до 35,3%–40%, а також зменшує в'язкість олії на 9,4% до 12,8%. Використання мембранної технології постає як перспективна альтернатива традиційному способу переробки відпрацьованих масел, завдяки своїй можливості бути застосованою на різних етапах всього процесу переробки (дегуммування, рафінування тощо) і має низьке споживання енергії. Однак для того, щоб кардинально підвищити їх показники, і подолати деякі обмеження, представлені оптимізацією швидкості потоку, необхідне більш глибоке дослідження матеріалів.

Звичайні фільтри, що використовуються в фільтраційних апаратах, включають прокладку з целюлозних волокон і металічного екрану. Целюлозні фільтри, дуже дешеві в порівнянні з іншими матеріалами. Малагон-Ромето та ін. розробили та стандартизували процес обробки колумбійських

відпрацьованої олії для приготування їжі, які видаляють 79% твердих частинок, використовуючи паперовий фільтр (целюлоза). [13]

Однак целюлозні прокладки поглинають значну кількість відфільтрованої олії і вони можуть утримувати лише частинки з розмірами більше 1 мкм. Крім того, вони мають погані механічні властивості і часто пошкоджуються після видалення частинок, адсорбованих під час фільтрації, що призводить до скорочення їх терміну використання при багатьох циклах фільтрації (до 600 кг олії). З іншого боку, фільтрувальні сітки з нержавіючої сталі можна використовувати багато разів, але вони набагато дорожчі, ніж целюлозні прокладки, і їх ефективність обмежена частками розміром понад 80 мкм.

Для підвищення ефективності фільтрації, як правило, можна використовувати порошкоподібний допоміжний фільтр разом зі звичайним. Такі допоміжні фільтри осідають на поверхні основного фільтру, збільшуючи площу поверхні фільтрації, та покращуючи утримання менших частинок (близько 1 мкм). Допоміжні фільтри також включають адсорбенти або нейтралізуючі агенти для забезпечення активної фільтрації, завдяки хімічній взаємодії та/або електростатичного зв'язку з вільними жирними кислотами. Приклади допоміжних засобів фільтрації включають неорганічні сполуки, такі як діатомова земля, глини, силікати та активований вуглець. У минулому синтетичний силікат кальцію та магнію широко використовувався для зменшення ВЖК і кольору відповідно. Протягом останніх 20 років були синтезовані нові допоміжні засоби для фільтрації, в тому числі суміші силікатів з оксидами магнію та алюмінію, які входять до складу процесу обробки відпрацьованої кулінарної олії. З цією ж метою фільтри складаються з синтетичних волокон поліестеру, поліпропілену та нейлону, були розроблені та випробувані в дуже ефективному процесі, здатному видалити 93%–98% жирних кислот із використовуваної олії.

В даний час на ринку можна знайти декілька невеликих машин для регенерації ВРО. На можливість використання таких технологічних рішень

сильно впливає місцеве законодавство, так як в деяких країнах переробка ВРО для харчових цілей суворо регламентована. Наприклад, деякі компанії продають пристрої для переробки, щоб продовжити термін служби олії для смаження, заявляючи, що вони додають до 50% додаткового часу приготування.

Незважаючи на високу здатність видаляти частки, яку демонструють звичайні, порошкоподібні і волоконні фільтри, затримка менших, небажаних частинок ($<0,5$ мкм) залишається ще не вирішеною проблемою.

Фактично ці матеріали характеризуються середньою і низькою площею поверхні (<500 м²/г) і макропористістю ($d > 0,1$ мкм). З цієї причини в попередні роки все більше уваги приділялося мезопористим і мікропористим матеріалам з розмірами пор 2–50 нм і дуже високою питомою поверхнею площі (>500 м²/г) щоб діяти як сорбенти для дрібних частинок, що утворюються в олії під час процесу смаження. Нещодавно, наприклад, було виявлено, що алюміній-, цинк- і титанвмісні металоорганічні каркаси (Al-, Zn- і Ti-MoF) значно покращують, порівняно з традиційними фільтрами, властивості смаку і запаху нерафінованих рослинних олій завдяки зв'язуванню вільних жирних кислот і пероксидних сполук. На жаль, головними перешкодами є висока вартість синтезу та регенераційної обробки для швидкої комерціалізації цього класу матеріалів для цієї конкретної мети. Тому не дивно, що увага з боку частини наукового співтовариства, нехай і зовсім недавно, перемістилася на тестування природних пористих матеріалів, таких як бентоніти. Наприклад, монтморилоніт (основний компонент бентоніту), тестований для очищення ВРО, здається, видаляє певні хімічні групи, такі як карбонові кислоти та речовини з подвійними зв'язками, значно покращуючи характеристики кольору відфільтрованого масла.

Манну та його колегами, була розроблена схема переробки ВРО заснована на комбінації очищення водою та фільтрації пористими матеріалами для виробництва біомастильних матеріалів. (рис. 1.21) [14]

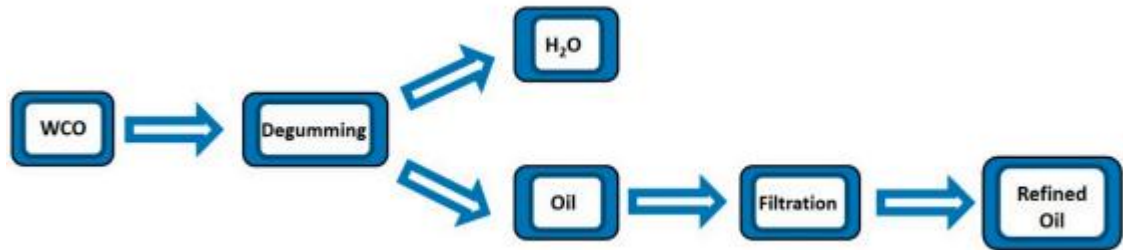


Рис 1.21. Процес очищення ВРО

Запропонований процес можна схематизувати таким чином: ВРО підлягає очищенню водою, де видаляється зайва вода. Дегуманізована відпрацьована олія потім проштовхується через напірний трубопровід до фільтруючого модуля, де його обробляють пористим матеріалом. Фільтрація під тиском (4 бар) застосовується для проштовхування олії через скловолоконний контейнер, що містить фільтруючий матеріал. Застосовується глибока фільтрація, коли масло перетинає довжину фільтра. Комбінація між дегуммуванням і фільтрацією дає очищену перероблену рослинну олію.

Незважаючи на численні успіхи, досягнуті в області таких фільтрів, необхідні додаткові зусилля щоб покращити продуктивність і зменшити витрати. Зокрема, все ще потрібні дослідження щоб зменшити кількість олії, що поглинається на целюлозних фільтрах, знизити витрати на синтез і регенерацію синтетичних матеріалів і, не в останню чергу, зрозуміти мікроскопічні механізми процесу видалення, що є фундаментальним для покращення адсорбуючих властивостей цих матеріалів до їх промислового масштабування та комерціалізації.

1.4.3 Поділ на основі температури кипіння (перегонка).

Перегонка ВРО також заслуговує на опис. Простота такої очистки, яка в основному спрямована на видалення летких сполук і води з сирих ВРО, дозволяє комерційне виробництво машин для невеликих об'ємів переробки. В

даний час є можливість купити машини для переробки відпрацьованої олії менше ніж за 15 000 доларів США.

Ці машини для переробки ВРО в основному є міні-дистиляційними установками. Загальний процес обробки сировину можна описати наступним чином: сира олія підлягає грубій фільтрації, спрямованій на видалення твердих забруднень, а потім нагрівається під вакуумом. Через знижений тиск при перегонці сира олія очищається від летючої фракції, в результаті чого утворюється відновлений олеїновий продукт.

Після процедури дезодорації перероблену рослинну олію можна продавати як низькоякісне мастило, або як сировину для інших галузей промисловості, таких як паливо, високоякісне біомастило або виробництво мила.

Ця технологія має ряд очевидних переваг, невеликі розміри (від 1 м × 1,5 м × 1,2 м), швидкий час обробки (швидкість потоку від 10 л/хв.) і низька робоча температура (менше ніж 100 °C). З іншого боку, він вимагає безперервного споживання електроенергії, і він працює під зниженим тиском, що може створити проблеми в робочому середовищі.

Енергетичні витрати не дуже великі (від 38 кВт) і процес можна вважати цілком економічним. Для виробництва 25 тонн очищеної олії можна оцінити споживання 1,583 кВт-год. що відповідає загальній енергетичній вартості приблизно 7 євро (євро) за тонну очищеної олії, на основі середніх цін на енергію в Європі для побутових споживачів (0,11 €/кВт·год).

Що стосується якості переробленої олії, то це залежить від конкретної конфігурації машини, а також якості сировини ВРО. Ці машини можна використовувати для виробництва низькоякісних мастильних матеріалів з відходів, які можна використовувати або продавати як є, або піддавати подальшій переробці. Частка ринку біомастильних матеріалів швидко зростає, і в попередні роки вона демонструвала 5% річний темп зростання у США та Європі, які відіграють роль основних споживачів.

Можуть бути перероблені кулінарні олії, отримані шляхом дистиляції, фільтрації або їх комбінації, продаватись як мастило для бензопил або як розчинники. У першому випадку, в залежності від необхідної якості, може знадобитися подальше очищення, особливо для підвищення стійкості до окислення та температури застигання, наприклад, шляхом етерифікації та/або додавання антиоксидантів. У другому випадку перероблений рослинна олія може бути перетворена в багато похідних, таких як алкідні, полі(естераміди), полі(естераміди), поліуретани, епоксидні смоли та гліцерин, які в суміші з природними пігментами можуть знайти застосування як біорозкладні покриття та фарби.

1.6. Висновки до розділу

Відпрацьовані кулінарні олії є цінним джерелом сировини з широким асортиментом застосування, від енергії до мастильних матеріалів або мила. Причому через характер відходів і величезний та розсіяний доступності, вони добре вписуються в модель економіки замкнутого циклу, що викликає інтерес до їх інтеграції в існуючі процеси, а також для розвитку нових постійних виробництв. Старі прийоми та технології перетворення рослинних олій потребують оновлення для адаптації до поточних умов, які вимагають сучасні компанії.

Ця модернізація в обробці включає не тільки дослідницьку діяльність для більш зручного хімічного синтезу, а також розробку нових матеріалів і визначення нових комбінованих методів очистки.

Технологічні досягнення, як з точки зору процесів, так і матеріалів, націлені на переробку ВРО більш ефективним і екологічним способом, привертають увагу. Міні-заводи, засновані на швидкій фізичній обробці відпрацьованих масел (переважно шляхом дистиляції), нині доступні на ринку.

Дивлячись у майбутнє, об'єднання наукової та промислової дослідницької діяльності буде мати фундаментальне значення для розробки способів переробки, які дійсно здатні замінити існуючі виробництва, які використовують безвідхідну сировину.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ НИЖЧИМИ СПИРТАМИ

Переестерифікація — це хімічна реакція, яка полягає у заміні спиртових груп ефіру іншим типом спирту, який наведено в формулі. Цей процес широко використовується для зниження в'язкості тригліцеридів, яка обмежує їх безпосереднє використання в дизельних двигунах. Це оборотна реакція, яка полягає у змішуванні реагентів. Наявність каталізатора значно сприяє цій реакції і помітно скорочує час реакції.

Для виробництва біодизельного палива розроблено кілька процесів, або за допомогою каталізу: кислотного, основного і ферментативного, в гомогенних або гетерогенних системах, або за допомогою методів, які працюють без каталізатора при дуже високих температурах і тисках. Реакція з використанням лужного каталізатора є найпоширенішою в промисловій сфері через низьку вихідну ціну та швидкість перетворення тригліцеридів. Проблема цього методу пов'язана з чутливістю реакції на вологу та рівень вільних жирних кислот (ВЖК), які утворюють мило за наявності сильної основи.

2.1 Переестерифікація та її параметри

Вплив різних параметрів реакції на процес переестерифікації

Вплив кількості спирту на переестерифікацію ВРО. Теоретично, як показує стехіометрія реакції, реакція переестерифікації вимагає 3 моль спирту на 1 моль тригліцеридів для отримання 3 моль естеру жирних кислот і 1 моль гліцерину. Як оборотна реакція, надлишок спирту необхідний для зміщення рівноваги в бік біодизеля, щоб гарантувати, що тригліцериди будуть повністю перетворені. Незважаючи на його позитивний вплив на реакцію переестерифікації, збільшення надлишку спирту посилює утворення емульсій

біодизеля в фазі гліцерину, що зменшує кількість отриманого палива. Складні естери демонструють схильність до утворення гелів. Крім того, відомо, що мила є хорошими емульгаторами і створюють належні умови для того, щоб реакційна суміш стала стабільною емульсією. У цьому випадку складні естери залишаються захопленими в емульсії, і в кінці процесу фаза розділення не утворюється. Враховуючи ці ефекти, спостерігається зниження виходу біодизелю, а кислотне число ВРО збільшується. У той же час, у порівнянні з результатами, отриманими під час переестерифікації метанолом, етанол демонструє чітку тенденцію до утворення меншої кількості біодизеля з та утворення мила в реакції.

Вплив часу реакції на переестерифікацію ВРО.

При переестерифікації швидкість перетворення збільшується з часом реакції до досягнення оптимального значення. Надмірний час реакції призводить до зниження виходу біодизельного палива внаслідок зворотної реакції, що призводить до утворення більшої кількості ВЖК, більш сприйнятливих до утворення мила.

Вплив температури реакції на переестерифікацію ВРО.

Температура має істотний вплив на швидкість реакції та вихід біодизельного палива. Підвищення температури прискорює реакцію та збільшує вихід біодизельного палива, що цілком логічно, оскільки вища температура реакції призводить до зниження в'язкості олії, що сприяє більш ефективному контакту між молекулами. Але, з іншого боку, він сприяє паралельним реакціям, особливо омилення, яке може відігравати роль інгібітора переестерифікації. Також варто зазначити ВРО має вищу кислотність, ніж чисті олії, містить домішки і піддавалася термічній обробці, що може вплинути на її хімічну структуру і може потребувати корегованого температурного режиму відносно чистої сировини.

Порівняння фізико-хімічних характеристик біодизельного палива, отриманого з ВРО.

Виготовлене біодизельне паливо було піддано кільком випробуванням для визначення його фізико-хімічних характеристик. Результати представлені в таблицях 2.1, 2.2, 2.3, а зміна кінематичної в'язкості від температури зображено на Рис 2.1. [15]

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні характеристики біодизельного палива

Characteristic	Units	EELA	MELA	ME1	EE1	ME2
Density	g/cm ³	0.868	0.869	0.870	0.868	0.870
Carbon content	w/w	76.57	76.60	75.96	77.23	76.7
Hydrogen content	w/w	12.96	12.85	13.04	12.8	12.7
Oxygen content	w/w	10.47	10.55	11	9.97	10.6
Higher heating value	MJ/kg	40.13	40.05	39.92	40.24	39.98
Lower heating value	MJ/kg	37.51	37.43	37.29	37.61	37.17
Kinematic viscosity @ 40°C	mm ² /s	3.88	3.73	3.61	3.95	3.7
Flash point	°C	158	160	162	160	158
Water content	mg/kg	–	–	–	–	–
Acid value	mg _{KOH} /g	–	0.08	0.07	0.12	0.1
Sulfur content	mg/kg	–	–	–	–	–

Abbreviations: EELA, ethyl ester of low acid value waste cooking oil;
 MELA, methyl ester of low acid value waste cooking oil;
 ME1, methyl ester of waste cooking oil 1;
 EE1, ethyl ester of waste cooking oil 1;
 ME2, methyl ester of waste cooking oil 2.

Таблиця 2.2

Склад біодизельного палива отриманого на основі різних ВРО

	WCOLA	WCO1	WCO2
Myristic acid methyl ester	0,90	0,94	0,99
Palmitoleic acid methyl ester	0,25	0,15	0,82
palmitic acid methyl ester	41,00	39,00	33,88
Stearic acid methyl ester	12,20	13,10	16,85
Oleic acid methyl ester	42,70	43,10	40,58
Linoleic acid methyl ester	2,15	2,33	2,99
Methanol	Traces	Traces	Traces
Glycerol	Traces	Traces	Traces
Total	99,20	98,60	96,13

Таблиця 2.3

Характеристики біопалива у порівнянні зі стандартом EN 14214

Characteristics	Units	EN 14214 limits		Produced biodiesel
		Min	Max	
Density	g/cm ³	0.86	0.90	0.87
Kinematic viscosity	mm ² /s	3.50	5.00	3.61–3.95
Flash point	°C	110	–	158–162
Water content	mg/kg	–	500	0
Acid value	mg _{KOH} /g	–	0.50	0.08–0.12
Sulfur content	mg/kg	–	10	0
Esters	%	96.5	–	98
Methanol	%	–	0.2	Traces (ppm)
Glycerol	%	–	0.02	Traces (ppm)

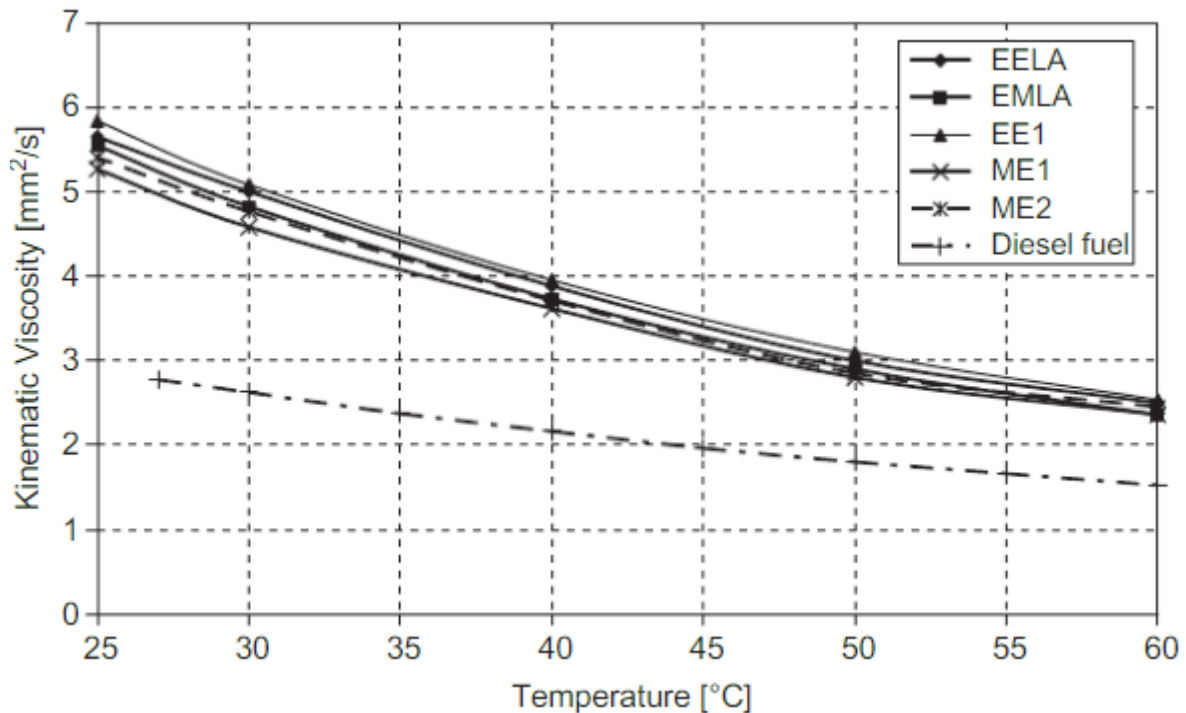


Рис 2.1. Порівняння кінематичної в'язкості дилезьного палива з різними зразками метилових та етилових естерів.

2.2 Промислова переестерифікація

На рівні промислового виробництва Французький інститут палива розробив як переривчастий, так і безперервний процес переестерифікації з

використанням гомогенного лужного каталізатора. Переривчастий реактор працює при температурах від 45 до 85 °С з максимальним тиском 2,5 бар і

виробляє 80 000 тонн метилових естерів на рік. Час, необхідний для досягнення термодинамічної рівноваги складає 1 год, а вихід дорівнює від 98,5% до 99,4%.

Безперервний процес призводить до подібної продуктивності і виробнича потужність перевищує 100 тис. т/рік. Вищезгаданий інститут також розробив безперервний гетерогенний процес переестерифікації, каталізований основою, під назвою ESTERFIP-H. [16]

Каталізатор – алюмінат цинку ($ZnAl_2O_4$), робоча температура та тиск коливаються від 180–220 °С до 40–60 бар відповідно. Досягнутий вихід перевищує 98%.

Вивчення літературних даних про ефективність лабораторних і промислових процесів підкреслює, що переестерифікація, естерифікація та гідроліз обмежені масообміном. У випадку переестерифікації обмеження масопереносу призводить до часу реакції близько кількох годин для бажаної конверсії (до 96,5%). Дійсно, швидкість реакції обмежена незмішуваністю тригліцеридів і метанолу на початку реакції, а потім тому, що фаза гліцерину відокремлюється, забираючи з собою більшу частину каталізатора в ході реакції. Цей останній пункт підтверджується кінетикою, яка показує що швидкість реакції сигмоїдна, тобто повільна на обох початку і закінчення реакції, але швидка на проміжній стадії. Дійсно, початкова незмішуваність між реагентами швидко зникає через утворення дигліцеридів і моногліцеридів, які відіграють роль емульгатора. Коли з'являються моно- і дигліцериди, розмір крапель дисперсної фази зменшується, а потім збільшується через утворення гліцерину.

Тому розмір крапель (і, отже, площа поверхні) безпосередньо впливає на швидкість реакції. Естерифікація як з метанолом, так і з гліцерином обмежується масопереносом через низьку розчинність між реагентами. Часткова змішуваність спостерігається з коротколанцюговими жирними

кислотами і рівновага може бути зміщена надлишком реагенту або видаленням продукту.

Під час гідролізу високі температури забезпечують більшу розчинність олії в воді та кращої електролітичної дисоціації води, які покращують масообмін. Рівновагу також можна зрушити, використовуючи надлишок води або видаляючи продукт.

Використання обладнання для інтенсифікації технологічних процесів для виробництва метилових естерів це крок до зниження масопереносних обмежень, пов'язаних з переестерифікацією, естерифікацією та гідролізом з меншою кількістю споживання енергії, а також у більш безпечних і чистих умовах.

Також наявні дані виходів естерів на різних каталізаторах для різних видів рослинної олії (Таблиця 2.4).

Таблиця 2.4

Виробництво біодизеля з неїстівної сировини шляхом каталізованої
переестерифікації.

Inedible oil	Catalysts	Catalyst concentration	Alcohol	Molar ratio	Temperature (°C)	Reaction time (hour)	Biodiesel yield (%)
<i>Jatropha curcas</i> L.	H ₂ SO ₄	0.8%	Methanol	9:1	45	2	90–91
	KOH	0.55%–0.7% (w/w)	Methanol	5:1	60	0.24	98–99
	<i>Rhizopus oryzae</i> (RL)	4% (w/w)	Methanol	3:1	30	60	80
	<i>Pseudomonas cepacia</i> lipase immobilized	–	Ethanol	–	50	8	98
	NaOH	0.7%–1% (w/w)	Methanol	3:10 (v/v)	50	2	90.1–98
<i>Calophyllum inophyllum</i> L.	KOH	1.5%	Methanol	6:1	65	4	85
Rice bran	NaOH	0.75% (w/w)	Methanol	9:1	55	1	90.2
<i>Pongamia pinnata</i>	NaOH	1–1.5 (w/w)%	Methanol	6:1	65	0.6–3	90.4
	KOH	1%	Methanol	6:1	65	3	97–98
<i>Azadirachta indica</i>	NaOH	0.6% (w/w)	Methanol	6:1	65	1	83
<i>Hevea brasiliensis</i>	NaOH	1% (w/w)	Methanol	6:1	60	1	84.46
	KOH	1.2% (w/w)	Methanol	6:1	25	1	97
<i>Camelina sativa</i>	NaOH	1.5% (w/w)	Methanol	6:1	25	1	97.4
	KOH	1.5% (w/w)	Methanol	6:1	–	1	98
<i>Terminalia catappa</i>	CH ₃ CH ₂ ONa	0.2:1	Methanol	6:1	–	–	93
<i>Cerbera odollam</i>	NaOH	1% (w/w)	Methanol	6:1	64.7	1	8.3
	Montmorillonite KSF	4% (w/w)	-	10:1	150	2	48.32
<i>Melia azedarach</i>	NaOH	1% (w/w)	Methanol	9:1	36	0.6	63.8
Jajoba	KOH	1.35% (w/w)	Methanol	6:1	25	1	83.5
<i>Raphanus sativus</i>	NaOH	0.6% (w/w)	Ethanol	11.7:1	38	1	99.1
Stillingia oil	Novozym435, lipozyme TLIM, and lipozyme RMIM	15% (w/w)	Methanol	1:5	40	10	89.5
<i>Croton megalocarpus</i>	KOH	1% (w/w)	Methanol	30% (w/w)	60	1	88
<i>Moringa oleifera</i>	NaOCH ₃	1% (w/w)	Methanol	6:1	60	1	

2.3. Висновки до розділу

Розглянуто вплив температури, часу та різних параметрів реакції на процеси переестерифікації рослинних олій простими спиртами. Проаналізовано фізико-хімічні характеристики біодизельного палива отриманого на основі рослинних олій. Показано переваги та недоліки використання зазначених спиртів для одержання естерів жирних кислот.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ КАТАЛІЗАТОРА, ТЕМПЕРАТУРИ І ЧАСУ В РЕАКЦІЇ ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ НА ВИХІД ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ

3.1. Підготовка до синтезу

Для дослідів використовували:

- олію відпрацьовану, попередньо очищену від механічних домішок
- ізопропіловий спирт. Для дослідів спирт доводили до 99,9% використанням цеоліту.
- ізопропілат калію
- луг

Перед початком синтезу ізопропіловий спирт був доведений до 99,9% використанням цеолітів задля мінімізації впливу води яка є небажаною в даному процесі.

Також був підготовлений свіжий ізопропілат калію.

3.2. Синтез естерів і повнота конверсії по спирту

За базове відношення олії до спирту було взяте 9:1 моль, через те що при такому відношенні були отримана максимальна конверсія спирту на даному каталізаторі в бакалаврській дипломній роботі.

Реакції перестерифікації здійснювали в двогорловій колбі, зі зворотним холодильником, щоб уникнути випаровування спирту і з хлоркальцієвою трубкою на кінці щоб уникнути попадання вологи з повітря. Колба була занурена в мастильну баню постійної температури. Для перемішування реакційної суміші використовували магнітну мішалку. Реакції проводили в інтервалі температур 30–90 °С. Відбір проб проводили вручну кожні 30хв

протягом 3 годин та на нульовій точці. В експериментах кожного відбору зразків реакційної суміші нове значення повноти конверсії спирту оцінювали на основі залишку реакційної суміші після випаровування до постійної маси.

Таблиця 3.1

Повнота конверсії по спирту

Тривалість процесу, год.	ШЕВО(6)-2	ШЕВО(6)-3	ШЕВО(6)-4	ШЕВО(6)-5	ШЕВО(6)-6	ШЕВО(6)-7
	1,80%	1,60%	2% (90)	2% (70)	2% (50)	2% (30)
0	45	27,3	25,9	22,1	21,1	19,4
0,5	74,9	57,6	73,1	59,2	51,6	40,7
1	79	62,3	77,3	64	58	43
1,5	83,5	65,8	85,1	65,8	56,4	45,7
2	86,1	64,4	81,4	64,3	60,6	48,9
2,5	86,3	66,2	84,2	67,9	67,1	53
3	88,6	71,8	86,9	67,3	66,7	51,3

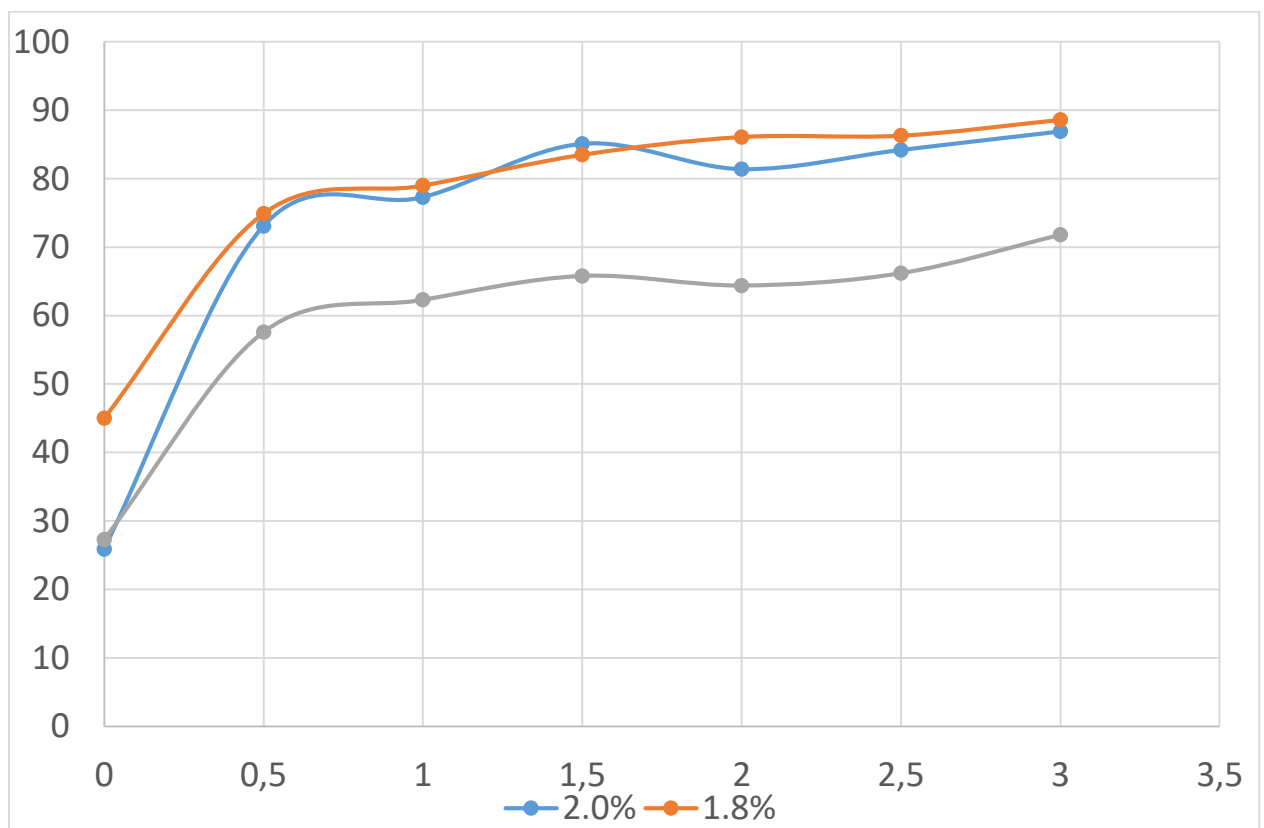


Рис.3.1 Залежність виходів від кількості каталізатора і часу

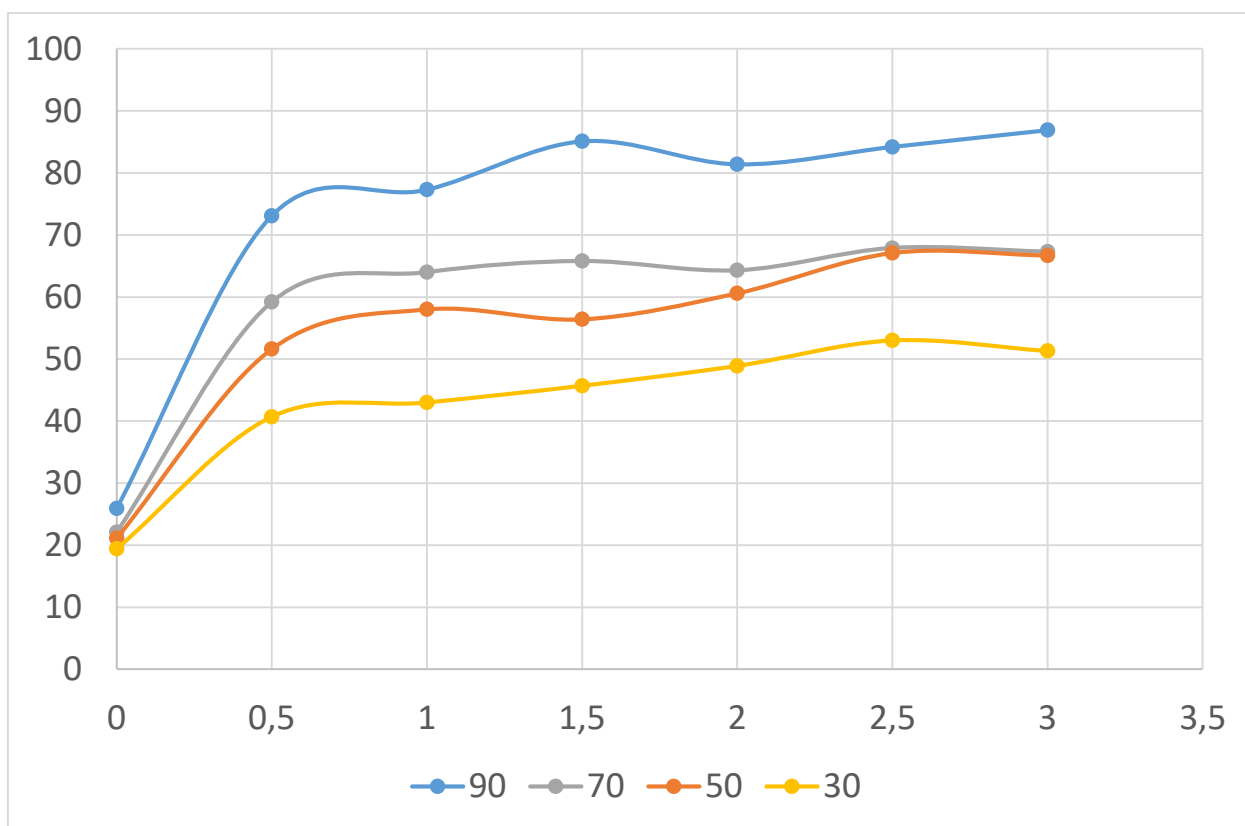


Рис.3.2 Залежність виходів від температури і часу

3.3 Очистка і характеристики отриманих естерів

Окремо була взята більша партія для очистки. Після синтезу була додана 85% ортофосфорна кислота для нейтралізації каталізатора і одразу була проведена відгонка продукту.

Продукт деякий час відстоювався після чого був відфільтрований та неодноразово промитий гарячою водою.

Після його титрування виявилось що кислотне число значно перевищує норму і це показує наявність вільних жирних кислот в продукті.

Було прийняте рішення омилити їх лугом і відігнати естери. Через великий ризик спінення та гелізації продукту весь процес проходив в 3 стадії.

Після 3 відгонок було проведення титрування, яке показало що кислотне число в нормі і можна приступати до подальшого тестування властивостей отриманих естерів.

Отримані ізопропілові естери (ІПЕ) були протестовані разом з етиловими (ЕЕ) які були отримані Зубенком С.О. з цієї ж партії відпрацьованої олії.

Низькотемпературні властивості досліджували з допомогою рідкого азоту.

Таблиця 3.2

Низькотемпературні властивості етилових та ізопропілових естерів

	ІПЕ	ЕЕ
Температура помутніння	-10,5	-1
Температура застигання	-23,5	-9
Температура замерзання	-53	-43
Температура плавлення	-27	-12,5

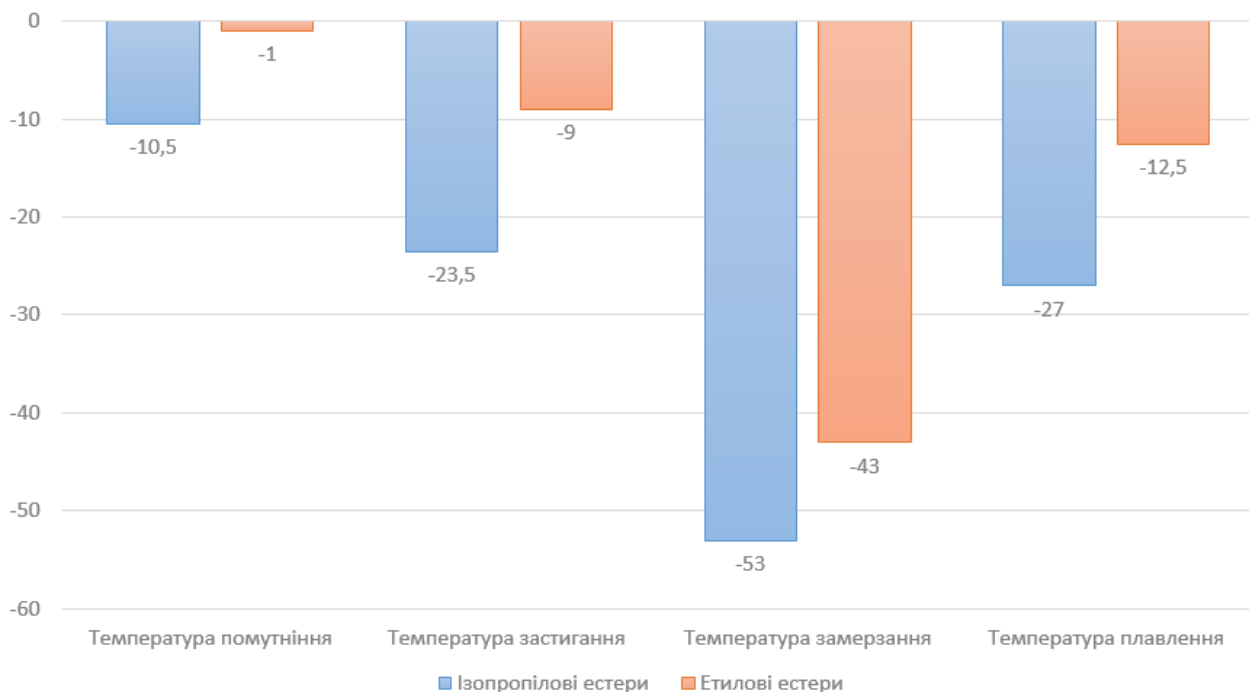


Рис. 3.3 Низькотемпературні властивості етилових та ізопропілових естерів

Кінематичну в'язкість визначали за ГОСТ 33, при підтриманні постійної температури за допомогою термостату.

$$\nu (\text{ІПЕ}) = 4,99 \text{ мм}^2/\text{с}$$

$$\nu (\text{ЕЕ}) = 4,56 \text{ мм}^2/\text{с}$$

Також був визначений показник заломлення для обох зразків

$$n_D^{18.2}(\text{ІПЕ}) = 1,4530$$

$$n_D^{18.2}(\text{ЕЕ}) = 1,4550$$

Синтез ізопропілових естерів пройшов із неповним виходом. Ймовірно, внаслідок омилення каталізатора, що підтверджується уповільненням зростання виходу продуктів за графіком (але це не доведено), а також титруванням суміші з двома індикаторами в середовищі ізопропілового спирту (весь луг титрується як мило). Через це утворилися мила жирних кислот у суміші з естерами. Відомо, що залишковий луг може призводити до зворотної реакції переходу естерів у гліцериди. Так як у нас не було розділу продуктів, то така реакція цілком можлива. З цієї причини ми додавали ортофосфорну кислоту перед відгоном спирту від суміші продуктів. Після відгону спирту на колбі було багато осаду солі, який сорбував частину непотрібних домішок (гліцерину та гліцеридів). Після відстоювання, внаслідок сильного зниження температури (на 10 градусів) випали поганорозчинні гліцериди жирних кислот. Після декантації естерів і відмивання водою, у нас залишилася основна частина жирних кислот (отриманих в результаті нейтралізації мил перед відгоном спирту). Вони не були видалені жодною зі стадій очищення через те, що добре розчиняються в естері і нерозчинні у воді.

Вакуумна перегонка естерів може бути ускладнена термічним розкладанням гліцеридів (навіть невеликою кількістю). Це відбувається через

те, що молекула гліцериду (на прикладі моногліцериду) поділяється на три молекули – акролеїн, воду та жирну кислоту. Ці продукти з рідкого стану переходять у газоподібний, причому ця реакція ендотермічна, що призводить до втрати енергії не на перегонку, а на руйнування цієї молекули. Ми спостерігали інтенсивне піноутворення, перегрів суміші без конденсації і зрештою перекидання з куба частини естерів (перегрів веде до сильного кипіння, коли все-таки руйнація припиняється). Друга перегонка цієї суміші (разом з перекинутою масою) йшла спокійніше. Після перегонки кількість жирних кислот за титруванням по методу [17] показало вміст кислот (при перерахунку на олеїнову як найбільш поширену жирну кислоту в олії) 10,44%.

Наступний етап був перегонка з нейтралізацією лужним розчином. З розрахунку нейтралізації на кожен перегонку не більше 3,5% жирної кислоти. Після двох перегонки із нейтралізацією (у кожній) отримали продукт із вмістом жирних кислот 1,01%. Однак це більше за ДСТУ для біодизельного палива 0,25% (кислотне число 0,5 мгКОН/г). Третя перегонка з нейтралізацією дала продукт із вмістом жирних кислот на рівні 0,10%, що задовольняє вимоги ДСТУ.

Отриманий продукт за результатами газохроматографічного аналізу мав вміст ізопропілових естерів жирних кислот 99,2%.

Для порівняння були паралельно синтезовані Зубенком С.О та очищені під вакуумом етилові естери з тієї ж олії. Отриманий продукт містив етилових естерів на рівні 99,9% та вільних жирних кислот 0,08%.

Жирнокислотний склад естерів з відпрацьованої олії (до С24).

Таблиця 3.3

Кислоти	Пальмітинова	Стеаринова	Олеїнова	Линолева	Інші
WO(6)	8.8	4.1	35.1	47.6	4.4

3.4. Висновки до розділу

Проведено підготовку ізопропілового спирту та ізопропілату калію до експерименту. Проведено ряд експериментів із синтезу ізопропілових естерів жирних кислот відпрацьованих рослинних олій із застосуванням ізопропілату калію при різних концентраціях каталізатора, часу та температурі. Проведена очистка та характеристика отриманих ізопропілових естерів.

На основі експериментальних даних показано, що оптимальними умовами проведення синтезу ізопропілових естерів жирних кислот відпрацьованих рослинних олій є: вміст каталізатора 1.8%; підтримання температури ~ 90 °C; час реакції – 1,5-2 години.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Охорона навколишнього середовища — система заходів які спрямовані на раціональне використання природних ресурсів, збереження особливо цінних та рідкісних природних комплексів і забезпечення екологічної безпеки. Це сукупність державних, адміністративних, правових, економічних, політичних і суспільних заходів, спрямованих на раціональне використання, відтворення і збереження природних ресурсів землі, обмеження негативного впливу людини на навколишнє середовище.

Охорона навколишнього природного середовища, раціональне використання природних ресурсів, забезпечення екологічної безпеки життєдіяльності людини - невід'ємна умова сталого економічного та соціального розвитку України. З цією метою Україна здійснює на своїй території екологічну політику, спрямовану на збереження безпечного для існування живої і неживої природи навколишнього середовища, захисту життя і здоров'я населення від негативного впливу, зумовленого забрудненням навколишнього природного середовища, досягнення гармонійної взаємодії суспільства і природи, охорону, раціональне використання і відтворення природних ресурсів.

4.1. Аналіз забруднюючих чинників для навколишнього середовища

Під час виробництва біодизельного палива основними забруднюючими речовинами будуть луг та ізопропіловий спирт.

Ізопропіловий спирт подразнює очі й дихальні шляхи, при короткому впливі великих концентрацій пари викликає головний біль. Може пригнічувати центральну нервову систему. Вплив на рівні, що значно перевищує ГДК, може викликати непритомність. Ізопропанол при прийомі всередину метаболізується в печінці під дією алкогольдегідрогенази в ацетон,

що спричиняє його незначну токсичну дію. Невеликі дози ізопропанолу, як правило, не викликають значних розладів. Серйозний токсичний вплив на здорову дорослу людину при пероральному вживанні може бути досягнутий вже при дозах близько 50 мл і більше.

Гранично допустима концентрація ізопропанолу в повітрі дорівнює 10 мг/м³.

Ізопропанол органолептично помітно відрізняється від етанолу і не може бути помилково сплутаний з останнім. Має відмінний від етанолу, «грубіший» запах. У разі вживання викликає сп'яніння, схоже з алкогольним. Швидкість окиснення ізопропілового спирту в організмі людини в середньому в 2—2,5 разів нижча, ніж в етанолу, тому сп'яніння ізопропанолом дуже стійке. При частому вживанні до ізопропанолу швидко розвивається непереносимість, а в окремих випадках — гіперчутливість та алергія.

Смертельних отруєнь ізопропанолом не зафіксовано, оскільки людина впадає в алкогольний транс набагато раніше, ніж зможе самотійно вжити смертельну дозу ізопропанолу.

При виробництві ізопропанол є цінною речовиною тому його надлишкова кількість що необхідна для синтезу буде піддана конденсації та рециклінгу під час вакуумної перегонки.

У випадку з лугом, частина його буде вимиватись під час промивання продукту і залишатись у стічних водах. Підвищена кислотність може спричиняти вимирання організмів водойм та до утворення лужних земель що непридатні для сільського господарства, тому далі приведемо розрахунок очищення стічних вод від лугів.

4.2. Розрахунок очищення стічних вод

Розрахунок основних параметрів вертикального фільтра для нейтралізації лужних стічних вод (висоту шару нейтралізувального матеріалу, площу фільтрування, добову витрату реагенту, тривалість роботи фільтра).

Таблиця 4.1

Найменування показника	Умовне познач.	Одиниця виміру	Значення
1	2	3	4
Висота шару нейтралізувального матеріалу	H	см	$H = Kd_n (3 + \lg b) v$ (емпірична формула С.А. Вознесенського)
Емпіричні константи	K n		0,62 1,47
Діаметр зерен нейтралізувального матеріалу	d	мм	30
Концентрація лугу	b	г-екв/л	$b = a A$
Концентрація лугу	A	г/л	1,2
Перевідний коефіцієнт для лугу	a	безрозм.	0,0204
Швидкість фільтрування	v	м/год	4
Витрата нейтралізувальних стічних вод	q	м ³ /с	0,073
Площа фільтрування	f	м ²	$f = \frac{q}{v}$
Добова витрата реагенту	M	т/добу	$M = \frac{cAQ}{1000}$
Витрата кислого реагенту на нейтралізацію стоків	c	безрозм.	0,76
Витрата стічних вод	Q	м ³ /добу	6310
Коефіцієнт для визначення фактичних витрат реагенту	M_ϕ	безрозм.	$M_\phi = 1,5M$
Тривалість роботи фільтра	t	діб	$t = \frac{P}{M_\phi}$
Маса завантаженого у фільтр нейтралізувального матеріалу	P	т	$P = Hf\gamma$
Щільність завантаженого матеріалу	γ	т/м ³	2,8

Розв'язання

1. Для обчислення висоти шару нейтралізувального матеріалу необхідно знайти концентрацію кислоти, а саме:

$$b = aA = 1,0,204 = 0,0245.$$

Тепер знаходимо висоту шару нейтралізувального матеріалу таким чином:

$$H = Kd^n (3 + \lg b) \sqrt{v} = 0,62 \times 30^{1,47} (3 + \lg 0,0245) \times 2 = 92 \times 1,4 \times 2 = 257 \text{ см.}$$

2. Визначаємо площу фільтрування, тобто

$$f = \frac{q}{v} = 0,073 \times 3600 / 4 = 15,52 \text{ м}^2.$$

3. Обчислюємо добову витрату реагенту таким чином:

$$M = \frac{cAQ}{1000} = \frac{0,76 \times 1,2 \times 6310}{1000} = \text{т/добу.}$$

4. Тепер розраховуємо тривалість роботи фільтра, а саме:

$$P = Hf\gamma = 2,57 \times 65,52 \times 2,8 = 471,48 \text{ т;}$$

$$M_{\phi} = 1,5 \times M = 1,5 \times 5,75 = 8,625 \text{ т;}$$

$$t = \frac{P}{M_{\phi}} = \frac{471,48}{625,8} = 54,66 \text{ діб.}$$

4.3 Висновки до розділу

Проаналізовано наявні небезпеки для навколишнього середовища при виробництві біодизельного палива з відпрацьованих рослинних олій. Проведений розрахунок для нейтралізації стічних вод. Можна зробити висновок, що хоч і виробництво потенційно небезпечне для навколишнього середовища, але ці задачі можливо вирішити за рахунок очистки стічних вод.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

Відповідно до статті 3 Конституції України і Закону «Про охорону праці» основним принципом державної політики є пріоритет життя і здоров'я робітників відносно будь-яких результатів виробничої діяльності. Умови та безпека праці, їх стан та покращення – важлива задача соціальної політики будь-якої сучасної промислово розвинутої держави. Демократизація суспільства, перехід до ринкових економічних відносин вимагають корінного покращення умов праці, охорони життя і здоров'я, забезпечення здорових і безпечних умов трудової діяльності, надійного захисту населення та об'єктів господарчої діяльності від наслідків значних виробничих аварій і катастроф у аграрно-промисловому комплексі України. Саме це, потребує корінної зміни ставлення всього суспільства до питань охорони праці, підвищення якості освіти посадових осіб і спеціалістів усіх рівнів та населення країни.

Для аналізу умов праці обрана лабораторія ІБОНХ в якій проводилась експериментальна частина даної роботи.

5.1. Аналіз умов праці

При організації робочого місця в приміщенні лабораторії слід передбачити наступні вимоги наведені в таблиці.

Таблиця 5.1

Вимоги	В аналізованій лабораторії
Ширина проходів між обладнанням, стінами приміщення і меблями не менше 1400 мм	1500мм
Основна робоча площа на одного співробітника лабораторії в межах 10-12 м ²	15м ²

Спеціальні матеріали для облицювання стін, стелі, підлоги та конструктивних елементів приміщення	стіни, стеля та підлога виконані з негорючих матеріалів.
Комплектацію пристінних та островних лабораторних столів комунікаціями для підведення холодної (можливо і гарячої) води, побутового або балонного газу, зжатого азоту (або повітря) та електрошафою	Біля столів та витяжних шаф є підведення води та інертних газів.
Улаштування зливних та мийних раковин	Біля столів та витяжних шаф стоять раковини.
Можливість регулювання рівня освітлення на кожному робочому місті (улаштування місцевого освітлення)	Кожне робоче місце облаштоване незалежним освітленням
Індивідуальну витяжну систему для витяжних шаф, де проводять роботи з речовинами ГДК яких менше 0,1 мг/м ³	Кожна витяжна шафа обладнана витяжною системою

Мікроклімат робочої зони

Під час проведення експериментальних робіт в лабораторії підтримувалась температура у межах 17-18 °С та відносна вологість 50-70%, що відповідає оптимальним показникам.

Повітря робочої зони

ГДК шкідливих речовин не перевищував норм через те що всі роботи з ними проводили під витяжною шафою, а забір повітря вентиляція проводить ззовні будівлі.

5.2. Пожежовибухобезпека, заходи і засоби

Приміщення лабораторії відповідає вимогам пожежної безпеки згідно з ГОСТ і має засоби пожежогасіння.

Лабораторія оснащена пожежним краном. У робочому приміщенні повинні є в наявності вогнегасник і пісок, а також ковдра з негорючого матеріалу.

У приміщенні лабораторії на видному місці вивішений план евакуації співробітників в разі виникнення пожежі.

Всі співробітники лабораторії пройшли інструктаж з пожежної безпеки та охорони праці.

Всі співробітники лабораторії навчені правилам поведіння з вогне- та вибухонебезпечними речовинами, а також вміють поводитися з вогнегасником та іншими засобами пожежогасіння, наявними в лабораторії.

В приміщенні знаходяться олії, мастила, спирти, але в кількості не більше 3л. Надлишок горючих речовин відноситься на склад для зберігання.

Найбільшу небезпеку становлять можливі загоряння мастильних бань під час дослідів та при роботі зі спиртами так як їх вогонь не легко помітити.

Приміщення лабораторії відноситься до категорії **В** пожежонебезпечного (відповідно до ДСТУ Б В.1.1-36:2016).

5.3. Перевірочний розрахунок системи опалення

Для лабораторії важливе підтримання стабільної температури для проведення дослідів при стандартних умовах, тому був проведений перевірочний розрахунок системи опалення приміщення.

Визначимо кількість секцій чавунного радіатора типу М140А, які вже встановлені в лабораторії в кількості 6 секцій. Радіатор встановлений відкрито, під підвіконником. Висота приміщення 2,75 м. Тепловтрати приміщення $Q_{\text{п}} = 1500$ Вт, $t_{\text{в}} = 18$ °С. Радіатор підключений до однотрубного проточного стояка $D_{\text{у}} = 20$ мм. Напрямок руху теплоносія – зверху-донизу. Температура теплоносія води $t_{\text{г}} = 105$ °С. Витрати теплоносія $G_{\text{ст}} = 300$ кг/год. Падіння температури теплоносія до приладу не враховуємо.

Розраховуємо середню температуру води в приладі:

$$t_{\text{сеп}} = 105 - (0,5 \cdot 1500 \cdot 1,05 \cdot 3,6) / (4,187 \cdot 300) = 102,75 \text{ °С.}$$

Щільність теплового потоку радіатора при $\Delta t_{\text{сеп}} = 102,75 - 18 = 84,75$ °С:

$$q_{\text{п}} = 650(84,75/70)^{1,3} = 833,43 \text{ Вт/м}^2,$$

де 650 – номінальна щільність теплового потоку радіатора типу М140 А.

У цій формулі другу частину формули не враховуємо, бо зміна витрати води в радіаторі від 360 до 300 кг/год практично не впливає на $q_{\text{п}}$.

Тепловіддача вертикальних ($l_{\text{в}} = 2,75 - 0,5 = 2,25$) і горизонтальних ($l_{\text{г}} = 0,4 \cdot 2 = 0,8$) труб $D_{\text{у}} = 20$ мм:

$$Q_{\text{тр}} = 101,5 \cdot 2,25 + 127 \cdot 0,8 = 329,6 \text{ Вт.}$$

Розрахункову площу радіатора знаходимо за формулою:

$$A_{\text{р}} = (1500 - 0,9 \cdot 329,6) / 833,43 = 1,44 \text{ м}^2.$$

Розрахункова кількість секцій радіатора М140 А при площі однієї секції $f = 0,254 \text{ м}^2$:

$$n = (1,44 \cdot 1,0) / (0,254 \cdot 1,0) = 5,66 \text{ секцій.}$$

Розрахунок показав що для опалення необхідно 6 секцій, отже теперішня система опалення відповідає розрахунковій.

5.4 Висновки до розділу

Проаналізовано умови праці при виконанні експериментальної частини роботи, засоби та заходи забезпечення пожежовибухонебезпеки. Розглянуто наявні джерела пожежної небезпеки та небезпечні речовини, що використовувались в процесі роботи. Проведено перевірочний розрахунок системи опалення лабораторії.

За результатами аналізу можна зробити висновки що мікроклімат та повітря робочої зони відповідають оптимальним показникам. Хоч лабораторія і відноситься до категорії **В** пожежонебезпечного, але в ній наявні необхідні засоби пожежогасіння та виконані заходи з пожежної безпеки

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано сучасний стан виробництва та використання альтернативних моторних палив на основі рослинних олій. Показано, що сьогодні найбільшими виробниками біопалив є США та Бразилія, в основному через виробництво біоетанолу з сировини цукрової тростини. В той час як виробництво біоетанолу уповільнюється, частка біодизельного палива зростає значними темпами і є перспективним напрямом досліджень.

2. Розглянуто основні технологічні процеси переестерифікації рослинних олій простими спиртами, визначено їх переваги і недоліки.

3. Виконано синтез естерів жирних кислот з відпрацьованої соняшникової олії з використанням ізопропілового спирту. Досліджено вплив кількості каталізатору, температури та часу на вихід цільових продуктів.

4. Визначено оптимальні умови одержання ізопропілових естерів жирних кислот рослинної олії. На основі експериментальних даних показано, що оптимальними умовами проведення синтезу ізопропілових естерів жирних кислот рослинних олій є: вміст каталізатора 1.8%; підтримання температури ~ 90 °C; час реакції – 1,5-2 години.

Список використаних джерел

1. Wang, Y.D., et al. An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil. *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 1684–1691.
2. Soo-Young No. Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review. *Fuel* 115 (2014) 88–96.
3. Rakopoulos, C. D. et al. Comparative environmental behavior of bus engine operating on blends of diesel fuel with four straight vegetable oils of Greek origin: Sunflower, cottonseed, corn and olive, *Fuel* 90 (2011) 3439–3446.
4. Wang, Y.D., et al. An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil. *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 1684–1691.
5. Pavlas M., Šomplák R., Smejkalová V., Nevrlý V., Zavíralová L., Kůdela J., Popela P., 2017, Spatially distributed production data for supply chain models - Forecasting with hazardous waste, *Journal of Cleaner Production*, 161, 1317–1328.
6. Fereidooni, L.; Tahvildari, K.; Mehrpooya, M. Trans-esterification of waste cooking oil with methanol by electrolysis process using KOH. *Renew. Energy* 2018, 116, 183–193.
7. Quitain, A.T.; Sumigawa, Y.; Mission, E.G.; Sasaki, M.; Assabumrungrat, S.; Kida, T. Graphene Oxide and Microwave Synergism for Efficient Esterification of Fatty Acids. *Energy Fuels* 2018, 32, 3599–3607.
8. Supardan, M.D.; Adisalamun Lubis, Y.M.; Annisa, Y.; Satriana Mustapha, W.A.W. Effect of co-solvent addition on glycerolysis of waste cooking oil. *Pertanika J. Sci. Technol.* 2017, 25, 1203–1210.

9. Farid, M.A.A.; Hassan, M.A.; Taufiq-Yap, Y.H.; Ibrahim, M.L.; Othman, M.R.; Ali AA, M.; Shirai, Y. Production of methyl esters from waste cooking oil using a heterogeneous biomass-based catalyst. *Renew. Energy* 2017, 114, 638–643.
10. Borovinskaya, E.S.; Sabaditsch, D.; Reschetilowski, W. Base-Catalyzed Ethanolysis of Waste Cooking Oil in a Micro/Millireactor System: Flow and Reaction Analysis. *Chem. Eng. Technol.* 2019, 42, 495–505.
11. Sun, G.; Li, Y.; Cai, Z.; Teng, Y.; Wang, Y.; Reaney, M.J.T. K₂CO₃-loaded hydrotalcite: A promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, 209, 118–127.
12. Tur, E.; Onal-Ulusoy, B.; Akdogan, E.; Mutlu, M. Surface Modification of Polyethersulfone Membrane to Improve Its Hydrophobic Characteristics for Waste Frying Oil Filtration: Radio Frequency Plasma Treatment. *J. Appl. Polymer Sci.* 2011, 123, 3402–3411.
13. Casallas, I.D.; Carvajal, E.; Mahech, E.; Castrillón, C.; Gómez, H.; López, C.; Malagón-Romero, D. Pretreatment of Waste Cooking Oils for Biodiesel Production. *Chem. Eng. Trans.* 2018, 65, 385–390.
14. Mannu, A.; Ferro, M.; Colombo Dugoni, G.; Panzeri, W.; Petretto, G.L.; Urgeghe, P.; Mele, A. Recycling of Waste Cooking Oils: Variation of the Chemical Composition during Water Treatment. *Preprints* 2019, 160, 842–847.
15. S. Awad, M. Paraschiv, V. Edwin Geo b & M. Tazerout Effect of Free Fatty Acids and Short Chain Alcohols on Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel *International Journal of Green Energy*
16. D. Ballerini, T. Chapus, G. Hillion, X. Montagne, Les esters d'huile végétale, in: *Les Biocarburants*, 2011: p. 129.

17. The simple method of vegetable oils and oleochemical products acid value determination / Zubenko S.O. // Каталіз та нафтохімія, 2021, № 31, С. 69-74. (DOI:10.15407/kataliz2021.31.069)