

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

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

\_\_\_\_\_ Кустовська А.Д.

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

**Тема: «Одержання дизельного палива метанолізом і етанолізом  
рослинних олій»**

Виконавець: Копецька Ірина Олександрівна студентка групи ХП-202М  
ФЕБІТ

Керівник: \_\_\_\_\_ доцент, к.х.н. Кустовська А.Д.

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_ ас. Леонов В.І.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища» \_\_\_\_\_ к.т.н. Бовсуновський Є.О.

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_ к.х.н., доцент Максимюк М.Р.

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технології  
Кафедра хімії і хімічної технології

Спеціальність: 161 «Хімічна технології та інженерія»

ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_Кустовська А.Д..

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання кваліфікаційної роботи**

Копецької Ірини Олександрівни

1. Тема роботи **«Одержання дизельного палива метанолізом і етанолізом рослинної олії»** затверджена наказом ректора від “08” жовтня 2021 р. №2189/ст.

2. Термін виконання роботи: з 11.10.2021 р. по 31.12.2021 р.

3. Вихідні дані до роботи:

-Метиловий та етиловий спирт

-Ріпакова та соняшникова олія

4. Зміст пояснювальної записки: Перелік умових позначень та скорочень Вступ. Розділ 1. Літературний огляд з питань одержання

біодизельного палива. Розділ 2. Зразки та методи дослідження. Розділ 3. Експериментальні результати та їх обговорення. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу:  
таблиці, рисунки, графіки

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	11.10.2021	
2	Розробка процесу вдосконалення перерестерифікації рослинних олій одноатомними спиртами	16.10.2021- 01.11.2021	
3	Отримати зразки та дослідити їх фізико-хімічні характеристики	04.11.2021- 15.11.2021	
4	Обробити і узагальнити експериментальні результати.	18.11.2021- 29.11.2021	
5	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	04.12.2021	
6	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	05.12.2021- 23.12.2021	
7	Захист дипломної роботи	23.12.2021	

7. Консультанти з окремих розділів.

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

Дата видачі завдання: «11» жовтня 2021р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ Кустовська А.Д.

Завдання прийняла до виконання \_\_\_\_\_ Копецької І. О.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Одержання дизельного палива метанолізом і етанолізом рослинних олій»: 90 сторінок, 3 графіка, 7 рисунків, 16 таблиць, 46 використаних джерел.

Застосування біодизельного палива дозволяє вирішити ряд важливих загальнонаціональних проблем:

- зменшення енергозалежності країни;
- зменшення шкідливих викидів в атмосферу;
- утилізація відходів харчової промисловості;
- покращення екологічного клімату в містах;
- збільшення робочих місць.

**Об'єкт дослідження** – Процес отримання дизельного палива метанолізом та етанолізом

**Предмет дослідження** - технологічні параметри і продукти пререестерифікації ріпакової і соняшникової олій метанолом і етанолом

**Мета і завдання виконання дипломної роботи (проекту).** Метою роботи вдосконалення процесу пререестерифікації рослинних олій одноатомними спиртами

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- Літературний огляд існуючих способів одержання біодизельного пального з метою поліпшення його фізико-хімічних властивостей;
- Вибір об'єктів і методів дослідження;
- Проведення порівняльного аналізу способів одержання біодизельного палива за допомогою метанолізу та етанолізу ріпакової та соняшникової олії

**Методи дослідження.** Для вивчення властивостей синтезованих зразків використовували фізико-механічні методи, електронно-мікроскопічні дослідження

**Практичне значення отриманих результатів.** Робота має практичне значення для створення біодизелю з підвищеними експлуатаційними

характеристиками. Поставлена ціль досягається синтезом олій за допомогою метанолу та етанолу. Розв'язання цього питання дозволить покращити експлуатаційні характеристики біодизельного пального.

**Рекомендації щодо використання результатів** – одержане біодизельне паливо доцільно використовувати в якості альтернативного палива не тільки в промисловості, а і в лабораторних дослідженнях.

**Прогнозні припущення про розвиток об'єкту та предмету дослідження** – доцільно продовжувати роботи по удосконаленню технологічного процесу переестерифікації рослинних олій метанолом і етанолом більш глибоко дослідити процеси

Результати магістерської роботи рекомендується використовувати під час проведення наукових досліджень та в практичній діяльності фахівців-хіміків.

БІОДИЗЕЛЬ, МЕТАНОЛ, ЕТАНОЛ, СИНТЕЗ, АЛКОГОЛІЗ,  
ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЯ, БІОДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО,

## Зміст

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ .....</b>	<b>9</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>10</b>
<b>АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА.ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА І</b>	
<b>ВИКОРИСТАННЯ.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1. Загальна характеристика моторних палив та їх класифікація ...</b>	<b>12</b>
<b>1.2. Альтернативні палива.....</b>	<b>13</b>
<b>1.3. Біодизельне паливо .....</b>	<b>16</b>
<b>1.3.1. Характеритики сировини для отримання біодизельного</b>	
<b>палива.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4. Виробництво біодизелю трансестерифікацією рослинних олій....</b>	<b>23</b>
<b>1.4.1. Технологія лужного каталізу .....</b>	<b>29</b>
<b>1.4.2. Технологія кислотного каталізу.....</b>	<b>33</b>
<b>1.4.3. Технологія гетерогенного каталізу .....</b>	<b>36</b>
<b>1.4.4. Алкоголіз в надкритичних умовах .....</b>	<b>39</b>
<b>1.4.5. Порівняння технологій одержання біодизелю.....</b>	<b>40</b>
<b>1.4.6. Особливості застосування метилового і етилового спиртів в</b>	
<b>процесах переестерифікації.....</b>	<b>41</b>
<b>Висновки до розділу 1.....</b>	<b>44</b>
<b>МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ .....</b>	<b>45</b>
<b>2.1. Основні фізико-хімічні характеристики реактивів.....</b>	<b>45</b>
<b>2.2. Синтез метилових естерів .....</b>	<b>46</b>
<b>2.3. Методика виконання вимірювань густини рідин за допомогою</b>	
<b>пікнометрів.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4. Методика визначення ступеню переестерифікації.....</b>	<b>48</b>
<b>2.5. Метод вимірювання .....</b>	<b>49</b>
<b>2.6. Проведення аналізу та визначення кількості залишкового спирту</b>	
<b>у реакційній масі. ....</b>	<b>49</b>
<b>2.7. Побудова калібрувального графіка .....</b>	<b>51</b>
<b>2.8. Розрахунок ступеню перетворення олії у біодизель .....</b>	<b>51</b>
<b>2.9. Розрахунок матеріального балансу отримання біодизелю при</b>	
<b>використанні метанолу та етанолу.....</b>	<b>52</b>

<b>Висновки до розділу 2.....</b>	<b>55</b>
<b>РОЗДІЛ 3.....</b>	<b>56</b>
<b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....</b>	<b>56</b>
<b>3.1 Дослідження оптимальної кількості спирту.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2. Дослідження по визначенню ступеня перетворення.....</b>	<b>59</b>
<b>3.3. Синтез біодизелю з різних олій.....</b>	<b>61</b>
<b>Висновки до розділу 3.....</b>	<b>64</b>
<b>РОЗДІЛ 4.....</b>	<b>65</b>
<b>ОХОРОНА ПРАЦІ.....</b>	<b>65</b>
<b>4.1. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2. Пожежна безпека.....</b>	<b>68</b>
<b>Висновки до розділу 4.....</b>	<b>74</b>
<b>РОЗДІЛ 5.....</b>	<b>75</b>
<b>ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....</b>	<b>75</b>
<b>Висновок до розділу 5.....</b>	<b>84</b>
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>85</b>
<b>СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>86</b>



## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

АП- альтренативне паливо

БД- біодизель

ДП- дизельне паливо

ЕЖК –естери жирних кислот

ТГ- тригліцериди

## ВСТУП

Стрімке зменшення світових запасів викопного палива та відповідне зростання цін на мінеральне паливо, його транспортування в різні точки країни і не тільки, ставить нас в положення залежників. Основний ресурс для палива, на даний момент, - нафта, яка являється невідновлюваним видом сировини. Така ситуація спонукає шукати альтернативні джерела палив, або зменшувати використання чистої нафти шляхом змішуванням з біопаливом, або навіть використання самого біопалива як пального. Коли біопаливо виготовляють із сировини, яка підходить до відповідних критерій стійкості та не спричиняє викидів у значній кількості парникових газів при їх спалюванні, біопаливо може допомогти зменшити стрес щодо енергетичної безпеки та зміни клімату в сфері автомобільного транспорту, який у всьому світі, більш ніж на 90% залежний від нафтових продуктів. Завдяки їх змішуванню зі звичайним бензином і дизельним паливом, біоетанолом і біодизельним паливом були внесені в паливний басейн у значних кількостях. Використання таких альтернативних видів палива стало доступним без змін у транспортній інфраструктурі розподілу енергії або технології, а отже, і загальна вартість транспортних засобів, в яких вони застосовуються. Оскільки вони пропонують *еволюційний*, а не *революційний* перехід, впровадження рідкого альтернативного палива могло б стати більш стабільним фундаментом, ніж електрифікація або використання молекулярного водню для вирішення питань в зміні клімату та безпеки енергопостачання для транспорту.

Біодизель - це паливо на основі рослинної олії (соєва або рапсова олія), яке працює в сучасних дизельних двигунах без будь-яких модифікацій обладнання. Він має високу в'язкість і нижчу теплотворну здатність, але має високе цетанове число. Вища в'язкість збільшує розмір крапель палива через погане розпилення, що призводить до неповного згоряння та збільшення викидів вихлопних газів. Щоб подолати ці проблеми, біодизель змішували зі спиртами. Найчастіше сировиною для виробництва біопалива є свиріпова

олія, але можна використовувати: ,пальмову олію, соняшникову олію, соєву олію і інші рослинні олії.

Сировина для виробництва біодизеля може варіюватися від країни до країни, залежно від наявності певних видів рослинної олії. Основною олією для виробництва біодизельного палива в Сполучених Штатах є соєва олія, в Європі — ріпакова (рапсова), в Малайзії — пальмова олія, а в Індії — ятрофа. Деякі з цих їстівних олійних культур детально обговорюються в наступних підрозділах. Доступність цієї сировини значною мірою залежить від географічного положення, яке диктує переважні кліматичні умови для їх вирощування. На відміну від кукурудзи/кукурудзи та арахісу/арахісу, які можна вирощувати в будь-якій точці планети за будь-яких кліматичних умов, більшість цієї сировини мають певні регіони на планеті, де їх можна культивувати належним чином.

Сировина біодизеля стикається з деякими проблемами, які обмежують їх використання в комерційних масштабах. Про деякі з них повідомлялося, зокрема: відсутність якісного садивного матеріалу або насіння, обмежений термін доступності, ненадійні та неналежні канали збуту; відсутність післяжнивних технологій та їх переробки, неоплачувані ціни, великий розрив між потенційним і фактичним виробництвом, відсутність державних стимулів для просування біодизеля як палива, економічність та співвідношення витрат і вигод. Сам же БіоД пагубно впливає на гумові та полімерні деталі транспортних засобів, особливо не бажане потрапляння на лакофарбові покриття, тим паче якщо це верхній (захисний) шар фарби.

## ОСНОВНА ЧАСТИНА

### РОЗДІЛ 1

#### АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА. ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА І ВИКОРИСТАННЯ

##### 1.1. Загальна характеристика моторних палив та їх класифікація

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

В залежності від того за якими саме ознаками потрібно класифікувати паливо є декілька видів класифікацій. Основні класифікаційні ознаки:

- агрегатний стан (тверді, рідкі, газоподібні);
- відновлювальні та не відновлювальні
- походження (нафтові, альтернативні, сумішеві або композиційні);
- способи отримання (природні і штучні);
- теплотворна здатність (високо-, середньо- та 20 низькокалорійні).

В залежності від того, як саме застосовуються палива також можна їх розділити на:

- Карбюраторний тип палива – це авіаційні, автомобільні бензини та зріджені газы
- Дизельний тип палива - палива для швидкохідних, середньо-і малооборотних дизельних двигунів
- Реактивний тип палива – відповідно ракетні палива та а\палива для повітряно-реактивних двигунів
- Газотрубний тип палива застосовується в газових турбінах
- Пічний та котельний тип палива – придатний для топкових установок.

Не зважаючи на тип палива потрібно щоб дотримувались наступні критерії:

-кількість енергії, яка виділилась у вигляді тепла на одиницю маси або об'єму, має утворити найменшу кількість токсичних речовин та корозійно-агресивних продуктів, при цьому максимальною повністю згоряти;

- швидкість утворення має бути такою, яка задовольняє своєчасне забезпечення однорідної палив-повітряно суміші (ППС) і мати оптимальну випаровуваність;

- постачання за допомогою систем живлення двигуна не має залежати від кліматичних умов і має бути безперебійне;

- не викликати труднощів при транспортуванні та зберіганні;

- експлуатаційні характеристики не повинні залежати від часу, а також повинна бути хімічна стабільність;

-мати задовільні низькотемпературні властивості;

- повністю відсутні корозійно-агресивні сполуки і механічні домішки;

-собівартість має бути мінімально, має бути нетоксичним і забезпеченим сировинними ресурсами [1].

## **1.2. Альтернативні палива**

Нетрадиційні джерела та види енергетичної сировини – речовини рослинного походження, відходи, тверді горючі речовини, інші природні та штучні джерела та види енергетичної сировини, у тому числі нафтові, газові, газоконденсатні і нафтогазоконденсаційні вичерпані, непромислового значення та техногенні родовища, важкі сорти нафти, природі бітуми, газонасичені води, газогідрити, тощо, виробництво і переробка яких потребує застосування новітніх технологій і які не використовуються для виробництва традиційних видів палив.

Альтернативні моторні палива – рідкі і газоподібні палива, одержані з нетрадиційних видів сировини, що можуть бути використані у мобільних

енергоустановках транспорту, сільського господарства, промисловості, будівництва, комунального господарства.

Використання альтельнатииви палив для двигунів внутрішнього згорання вирішує багато питань зв'язаних з погіршенням екологічного стану планети, зокрема стрімке зменшення запасів нафти і продуктів її переробки, забруднення продуктами переробки атмосфери, та звичайно ж парниковий ефект. Існує декілька напрямів одержання таких видів палива, зокрема переробка відновлюваної біологічної сировини –ті, відновлення яких здійснюється в природі періодично. Така сировина переробляється з подальшим виробництвом палив для двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), які працюють на примусовому запалюванні, а також з запалюванням від стиснення. Нафтове паливо можна повністю замінити даними продуктами переробки, або використовуватись як допоміжні компоненти для модифікування складу традиційних палив нафтового походження. Така перспектива заміни нафтового палива на палива із вторинної сировини дозволить зменшити інтенсивність забруднення навколишнього середовища.

Альтернативні палива та джерела енергії актуальніше на даний момент використовувати для короткострокової перспективи. Дизельні палива займають вищий щабель у використанні та більш конкурентноздатні. Сонячна енергія, вітрові та гідроелектричні перспективніше використовувати як довгострокові, оскільки вони потребують підтримки громадськості для більш широкого застосування.

**Зріджений природний газ (ЗПГ)** –перспективне АП для всіх двигунів завдяки легкому контролю за викидами та відносно низьким цінам. Питання пов'язані з переходом з традиційного палива на ЗПГ максимально актуальне, щоб зменшити експлуатаційні витрати та забезпечити захист двигунів, а також вигідно з екологічної сторони. При використанні ЗПГ відсутні всі викиди оксидів сірки ( $SO_x$ ), а також викиди оксидів азоту ( $NO_x$ ) та вуглекислого газу ( $CO_2$ ) стають меншими приблизно на 80% та 20% відповідно.

У двопаливних двигунах використовується природний газ разом з мінімальною кількістю дизельного пального, яке ініціює горіння. Такі двигуни працюють на енергії палива з газу вже від 80% і аж до 99% [7]. Використання ЗПГ - це справді екологічне рішення, усі основні викиди можна значно понизити. Такий результат важко отримати за допомогою звичайних видів палива.

### **Гідроген (H<sub>2</sub>).**

Водень - потужне джерело енергії, який видобувається з паливних елементів та від окиснення в двигунах внутрішнього згорання. У водневому паливному елементі виробляється електроенергія, за допомогою реакції між воднем та киснем. Протони пропускаються лише в одну сторону за допомогою протонообмінної мембрани, і даний механізм застосовується в транспортних засобах. На анод потрапляє водень, а на катод атоми кисню. За допомогою каталізатора атом водню розчеплюється на електрон і протон. Ефективність такого механізму складає близько 35% ±5%. [26]. Під час розпаду води на водень і кисень під дією електролізу виробляється тепло електрика і знову утворюється вода. Ця ж вода повертається в систему і такий процес стає циклічним та замкненим.

Висока вартість для запуску системи призупиняє масштабне вироблення енергії, хоча воднева система доволі ефективніша ніж двигуни внутрішнього згорання.

### **Сонячна енергія.**

Найбільшими перевагами даної енергії є вседоступність, чистота відновлюваність та відповідно високий потенціал. Сонячне світло надає близько 1000 Вт енергії, при умові прямого попадання, лише на одному квадратному метрі землі. Саме ж перетворення сонячної енергії в електричну напругу відбувається з використанням фотоелектрики. Енергію сонця можна «збирати» не тільки на землі, але і на воді, яка займає більшість нашої планети. В розвинутих країнах в судноплавстві використовують панелі з фотоелектричними елементами, вони безпосередньо перетворюють сонячну

енергію в електричну напругу. Переваги значні – мінімізація забрудень, довготривалий термін експлуатації фотоелектричних елементів, обслуговування не більше декількох раз в рік. Сонячні панелі, встановлені на палубі, зменшують споживання палива і відповідно зменшується кількість викидів CO<sub>2</sub>. Та, на жаль, декількох сонячних панелей не достатньо для нормального функціонування кораблів.

### **Енергія вітру.**

Цей вид енергії відноситься до нетрадиційних, чистих і, відповідно, відновлюваних. Стрімкий розвиток цього нетрадиційного джерела енергії, за останні роки вказує на ефективність та потребу в енергії. Енергія вітру була використана задовго, до моменту преробки її в електричну напругу, адже це вітряки, та вітрила кораблів існують досить давно. Значну перевагу у використанні даного типу енергії використовують саме на морях, поблизу океанів. За рахунок морських вітрів кількість виробленої енергії більша, ніж наприклад, десь в степах.

### **Біомаса.**

Біомаса також відноситься до відновлюваних джерел енергії та використовується або напряму як біопаливо, або шляхом переробки перетворюється в інші енергетичні продукти. Просте використання біомаси як пального- спалювання, але в спеціальних печах, адже в такому випадку мінімізується кількість викидів шкідливих речовин, зокрема CO<sub>2</sub>. Сама біомаса поділяється на первинну ( рослини, тварини, мікроорганізми) та вторинну ( відходи різних типів).[11]

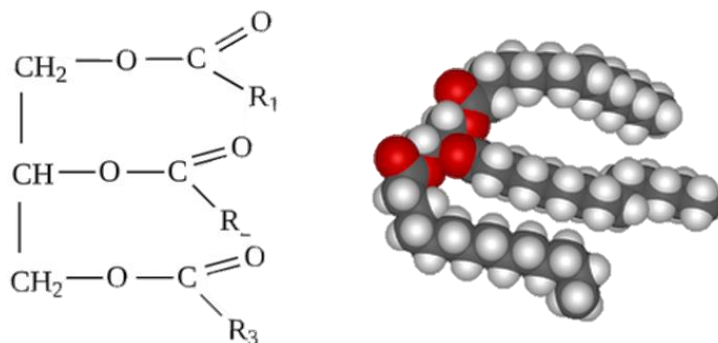
## **1.3. Біодизельне паливо**

Біодизельне паливо, або БіоД – це один із видів відновлюваних джерел енергії, який є альтернативою для нафтових дизельних палив. Використовується в дизельних двигунах внутрішнього згорання.



Біод представляє собою рідке паливо, яке складається з метилових або етилових ефірів жирних кислот, отриманих в результаті переестерифікації рослинних олій, тваринних жирів, а також ліпідів мікрободоростей [4, 5].

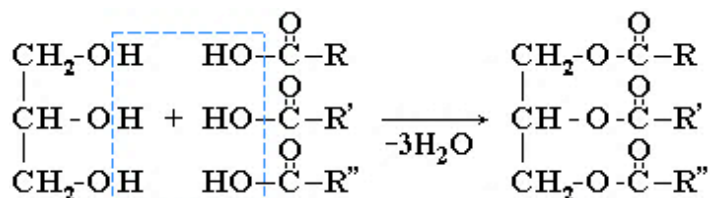
Зазвичай, природні жири це суміш різних ТГ, а не індивідуальні речовини, на рис 1.1 зображено загальну формула жиру.



**Рисунок 1.1 Загальна формула ТГ**

ТГ -це безбарвні, без смаку та запаху речовини. Густина олій в межах від 900 до 980 кг/м<sup>3</sup> (t=15°C), при збільшенні температури густина олії зменшується. На колір, смак, запах та властивості олій впливають наявність тих чи інших супутніх жиророзчинних речовин. До таких відносяться жирні кислоти, аліфатичні спирти, вуглеводні, каротиноїди, стероїди, токофероли, фосфатиди, віск й інші, перехідних в олію.

ТГ виступають основою рослинних олій та жирів тваринного походження (зазвичай їх називають просто жирами ). Вони являють собою органічні речовини утворені за допомогою естерифікації карбонових кислот та трьохатомного спирту гліцерину (рис. 1.2)



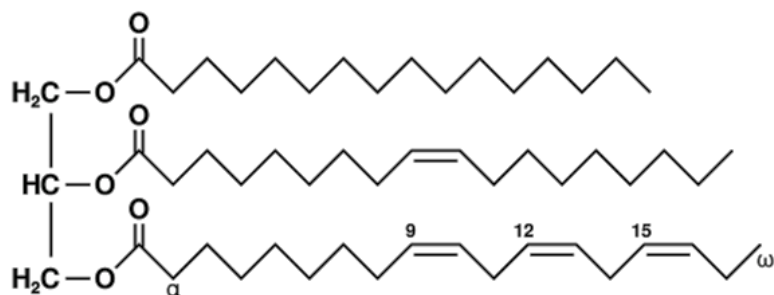
**Рисунок 1.2 Схема утворення типового ТГ**

де R, R', R'' радикали вищих жирних кислот.

У залежності від складу жирних кислот гліцериди поділяються на:

- однокислотні
- різнокислотні, серед яких можуть бути дво- та трикислотні гліцериди.

Залежно від того, які кислотні залишки приєднались до спирту, ТГ можуть бути насиченими та ненасиченими (рис.1.3). така залежність пов'язана з особливістю процесу синтезу жирів рослинами.



**Рисунок 1.3 ТГ з залишками різних кислот**

де зверху вниз радикали пальмитинової, олеїнової та альфа-линолевих кислот відповідно.

На хімічні та фізичні властивості біодизелю впливають, як і довжина ланцюга жирної кислоти, так і наявність в ній одинарних, або подвійних зв'язків. Ненасичені жирні кислоти мають набагато меншу хімічну стабільність ніж насичені. Їх простіше окиснити киснем, полімеризувати та відновити воднем. Чим більше подвійних зв'язків у ненасичених жирних кислотах, тим більша їх реакційна здатність. Також ненасичені жирні кислоти мають нижчу температуру плавлення тому жири, які їх містять, залишаються рідкими навіть за від'ємних температур по Цельсію.

Найпоширеніші насичені кислоти, що входять до складу олій та жирів:



при застосуванні 100%-го біодизелю знизились на 74%, в порівнянні з нафтовим дизельним паливом. Дана перевага зв'язана з походженням пального, адже щоб синтезувати наше альтернативне паливо, в якості сировини виступають рослини, або тваринні жири. Тобто при спалюванні біодизелю CO<sub>2</sub>, яке повернулось в атмосферу, знову поглинається рослинами, що є невід'ємною стадією їх життєвого циклу.

Через відсутність в пальному ароматичних сполук його можна віднести до екологічно чистого. Це відіграє немаловажливую роль при потраплянні біодизелю в ґрунти чи води. На відміну від нафтових продуктів, БіоД не створює «екологічних катастроф», «нафтових плям» і тому подібне. У воді та ґрунті пальне розкладається на 99% всього за 20 днів за допомогою мікроорганізмів, які там проживають. [8]

Відсутність сірки та сірковмісних речовин зовсім не впливають на відмінні змащувальні властивості біодизелю. Дана властивість необхідна для запобігання завчасного старіння та зношування деталей двигуна.

У БіоД можна вводити додаткові ініціюючі речовини. Це пов'язане з тим, що один із найважливіших показників дизельного пального- цетанове число, для біодизеля перевищує 51 пункт. Біодизель має високу температуру самозаймання (не менше 120 °С), це робить його безпечнішим для використання та зберігання.

До недоліків можна віднести невисоку хімічну стабільність, що призводить до скорочення терміну зберігання ( до 3-4 місяців), а також не дуже хороші низькотемпературні характеристики.

Схожість нафтового дизельного та біодизельного пального дають більші можливості при взаємозаміні, але молекули утворюють нафтове дизельне пальне та сировина з якої синтезують біодизель значно різняться в залежності від регіону де видобули або синтезували пальне відповідно.

### 1.3.1. Характеритики сировини для отримання біодизельного палива

Біодизельне паливо синтезується із різноманітної сировини в залежно від виду сировини може класифікуватись на БіоД 1-го, 2-го та 3-го покоління.

БіоД першого покоління синтезується із сировини рослинного походження – сільськогосподарських культур (соя, кукурудза, ріпак, соняшник, пшениця), також із нехарчових культур (бавовна, ятрофа, насіння тютюну). Із даних культур виходять рослинні масла, які служать сировиною для виготовлення біодизелю. [1]

В таблиці 1.1 показані властивості деяких рослинних олій.

Таблиця 1.1

Властивості рослинних олій

Олія	Густина при $t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	Теплова здатність, $\text{МДЖ}/\text{кг}$	В'язкість $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{мм}^2/\text{с}$	Цитанове число	Температура застигання, $^{\circ}\text{C}$	Температура самозаймання, $^{\circ}\text{C}$	Йодне число
Ріпакова	920	37,62	72,3	40	0...-3	317,0	94-113
Соняшникова	920-927	37,14	68,9	36	-16...-18	316,3	114-118
Кукурудзна	930	37,09	65,5	38	-8...-12	340,1	-
Соева	922-934	37,08	63,5	39	-8...-18	350,0	114-118
Ляна	918-934	37,03	51,0	52	-18...-27	-	169-192
Оливкова	920	37,84	83,8	37	-5...-9	-	76-90
Бавовняна	918-932	36,82	89,4	41	-6...-14	320,3	90-117
Пальмова	930	37,04	29,4	42	+27...+43	267,2	34-61

Таблиця 1.2

Фізико-хімічні властивості базового дизельного палива і метилових  
ефірів рослинних олій

Фізико-хімічні властивості	Базове ДП	Метилові ефіри рослинних олій			
		Соєвий	Ріпако вий	Пальм овий	Кокосо вий
Густина при $t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{кг/м}^3$	832	883	886	879	874
В'язкість кінематична при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{мм}^2/\text{с}$	4,7	6,6	4,5	4,5	2,7
Нижча теплота згорання, $\text{кДж/кг}$	43120	38220	365500	36850	35220
Цитанове число	56	-	54	64,5	58
Температура $^{\circ}\text{C}$ Втрати текучості Википання 50% палива	-12,5 278	0 329	-7,5 340	12,5 329	-5,0 275
Масова частка, %					
C	87,3	76,9	77,6	75,6	73,2
H	12,5	12,2	11,9	12,9	12,3
O	0,4	10,9	10,5	11,5	14,5
S	0,005	-	0,0006	0,0002	0,0002
H <sub>2</sub> O	-	0,03	0,03	0,04	0,04
Вміст калію, $\text{мг/кг}$	-	5,0	5,0	5,0	5,5
Масова частка%					
Метанолу	-	0,001	0,001	0,001	0,013
Моногліцеридів	-	0,083	0,070	0,073	0,030
Дигліцеридів	-	0,020	0,170	0,178	0,150
ТГ	-	0,018	0,010	0,007	0,020
К-ть повітря, необхідного для згорання 1кг речовина, $\text{кг}$	14,2	12,47	12,53	12,1	11,99

У якості сировини для біодизелю другого покоління можуть виступати відходи різних галузей промисловості, наприклад, харчової та деревообробної. Велика кількість відпрацьованих рослинних олій і тваринних жирів від харчової промисловості можуть стати потенційною сировиною в отриманні біодизелю, але попередня очистка олій створює труднощі у використанні такої сировини.

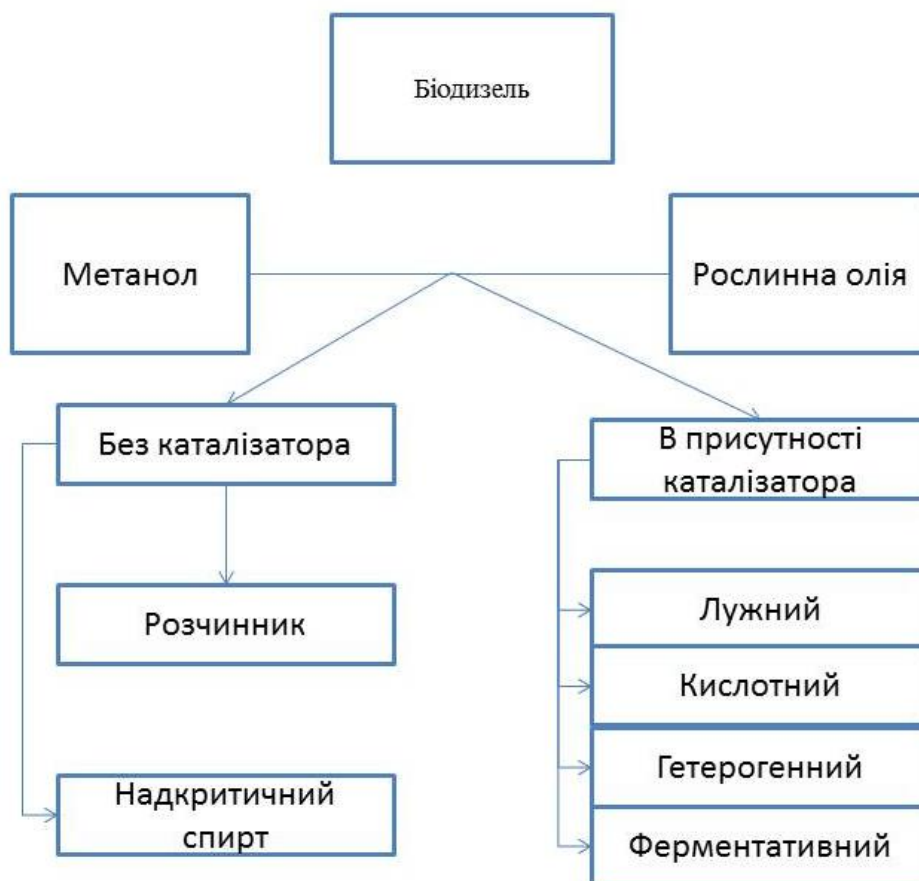
Для виготовлення біодизелю третього покоління використовують ліпіди мікроводоростей. Культивування мікроводоростей при оптимальних умовах може бути досить продуктивним та урожайним за масою та олією та перевищувати урожайність наземних рослин в десятки разів.

Не дивлячись на велику кількість різноманітної сировини для виробництва біодизелю, нині його виробництво виконується з використанням сировини першого покоління, тому дана технологія вважається традиційною.

Через невідповідність якості чистих рослинних олій в порівнянні з нафтовим дизельним паливом, застосовують хімічну переробку.

#### **1.4. Виробництво біодизелю трансестерифікацією рослинних олій**

До біодизелю можна віднести будь-яке біопаливо, яке виготовляється із відновлювальної сировини, хоча зазвичай під «біодизельне паливо» мають на увазі продукт переестерифікації рослинних олій та тваринних жирів.



**Рисунок 1,4 Класифікація технологій виробництва біодизельного палива із рослинних**

Для отриманн біодизелю можна застосувати декілька способів:

- Переестерифікація (трансестерифікація) – найрозповсюдженіший метод. В результаті даного процесу утворюється ліпідна фракція, яка піддається хімічній обробці. ТГ жирних кислот разом зі спиртом утворюють складні ефіри, але іншої будови і гліцерин.
- Піроліз – розрив хімічних зв'язків під дією високих температур. ТГ структура розпадається до алканів, алкенів та жирних кислот. Недоліком даного способу є те, що в результаті процесу відбувається зменшення числа атомів вуглецю. З утворенням більш легких вуглеводів ефективність продукту зменшується.
- Мікроемульгування – змішування води, олії та поверхнево-активних речовин (ПАР). Отриманий розчин використовують як БіоД у зв'язку із схожістю мікроемульсії з дизельним паливом за своїми



властивостями. Недоліком даного способу є відкладення сажі на деталях двигуна під час спалювання палива.

- Деоксигенація – процес із декількох стадій. Першою стадією є гідрування ТГ до відповідних жирних кислот з подальшою їх деоксигенацією.

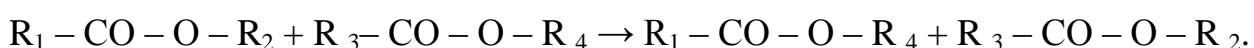
- Гідродексигенація – каталітичне гідрування ТГ у відповідні алкани, гліцериновий фрагмент ТГ гідрується до пропану, та виділення чадного та вуглекислого газу і води.

Останні два процеси дозволяють отримати БіоД другого покоління із сировини нехарчової промисловості.

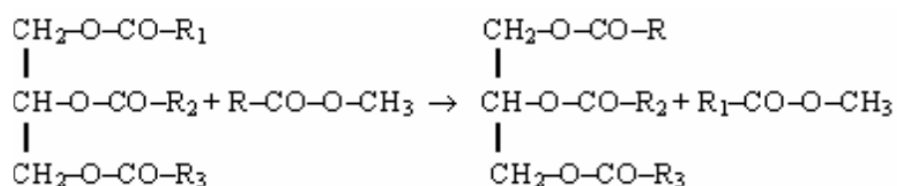
Через відмінність деяких властивостей (наявність залишки гліцерину в молекулі ТГ) рослинних олій з дизельним паливом їх не можуть всюди застосовувати як альтернативу. Тільки переестерифікація олій не дає таких залишків, і при цьому отримане паливо максимально схоже за властивостями до дизельного палива.[13]

Як відомо, традиційний процес переестерифікації передбачає використання каталізаторів та включає такі стадії: перестерифікація, розділення на фракції, сепарація естерової та гліцеринової фаз, фільтрування та відгонка залишкового спирту. Процес переестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами відбувається у присутності каталізаторів – лужних, кислотних або ферментативних.

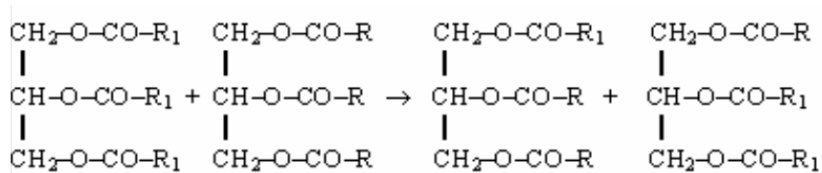
Розвиток виробництва біодизельного палива розпочався з використанням сировини 1-го покоління, тому в промисловості наурозповсюдженіший процес переестерифікації рослинних олій, тваринних жирів. Розрізняють два типи переестерифікації – міжмолекулярна та внутрішньомолекулярна. Міжмолекулярна переестерифікація протікає за зовнішньою різною схемою в залежності від складу спиртів складних ефірів. Загальна схема процесу переестерифікації складних ефірів, які відрізняються складом її жирних кислот, представлена формулою:



Переестерифікація такого типу можлива між молекулами естерів багатоатомних спиртів (гліцерину) та одноатомного(метанолу) за схемою:



Між молекулами ТГ різного складу вона протікає за наступною схемою:

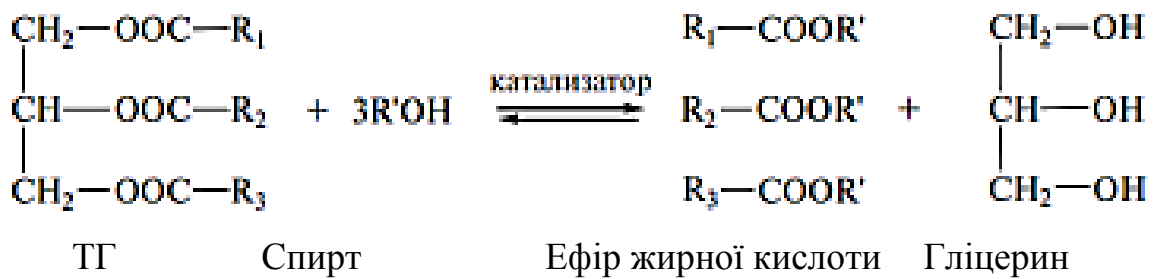


Без каталізатору переестерифікація протікає швидко лише при високій температурі від 250 °С та вище. Реакція супроводжується термічним розпадом ефірів. Каталізатори пришвидшують реакцію та дозволяють вести її при нижчих температурах. В якості каталізаторів використовують сірчану кислоту, сульфокислоти, луги, алкогольати, та деякі метали. Найкраще діють алкогольати лужних металів, в незначній кількості від 0,1 до 0,25% мас. За присутності алкогольатів лужних металів реакція може проходити дуже швидко і при низькій температурі близько 0 °С

Реакція переестерифікації також називають реакцією алкоголізу, так як вона відбувається при взаємодії ТГ жирних кислот зі спиртом, в результаті якої утворюється складні ефіри, але відмінної будови та гліцерин. [1]

ТГ при нагріванні з нейтральним метиловим чи етиловим спиртами навіть при кипінні не реагують. Та з додаванням невеликої кількості каталізатора через деякий час утвориться гліцерин окремою фазою.

На рис 1.5 представлена схема протікання процесу переестерифікації. Процес утворення із ТГ жирних кислот естерів цих же кислот.

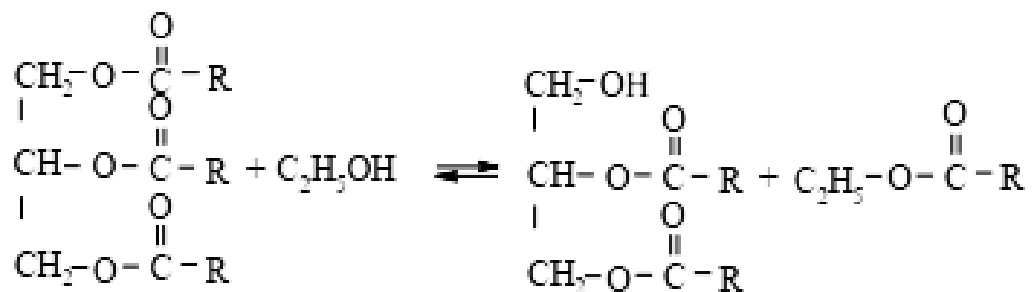


**Рисунок 1.5** Отримання естерів жирних кислот

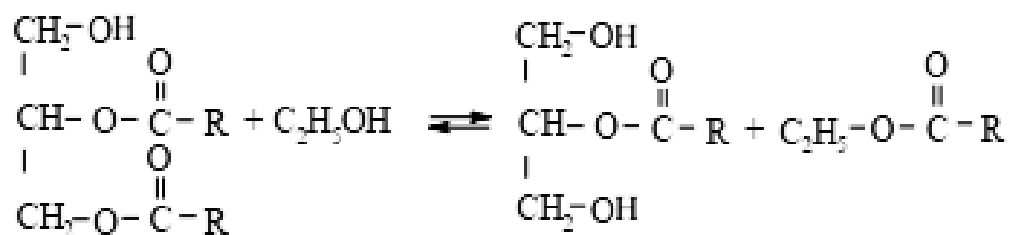
де  $-\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ -алкільний залишок жирної кислоти;  $\text{R}'$ - алкільний залишок спирту.

З рівняння видно утворення естерів зі спиртовим радикалом та радикал кислоти вихідного ТГ.

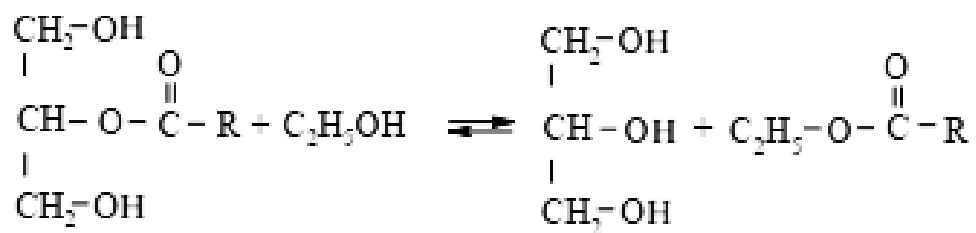
Трансестерифікація ТГ протікає не одностадійно, а послідовно з утворенням дигліцеридів та моногліцеридів як проміжних продуктів та спирту. У наведеному нижче рівнянні показано реакція між тригліцеридом та етиловим спиртом в якому перша стадія це утворення дигліцеридів і естерів:



Друга – утворення моногліцеридів і естерів,



Третя – утворення естерів і гліцерину.



Дані процеси є зворотними та запобігання балансу спирт беруть у надлишку для утворення естерів. Найчастіше у реакціях алкоголізу використовують метиловий або етиловий спирти (як в прикладі) [13], рідше – пропіловий, бутиловий і аміловий(пентанол) спирти

Алкоголіз аналогічний до реакції гідролізу жирів. Відмінність – замість води діючим агентом є спирт. Для алкоголізу олій з метиловим спиртом можна застосовувати спиртовий розчин алкоголяту калію чи натрію.

Переестерифікація відбувається одночасно з реакцією алкоголізу і заважає перебігу останньої. Одночасно з реакцією алкоголізу, коли в реакційній масі накопичуються моно-і діацилгліцерини, стає можливим перебіг ще однієї побічної реакції – диспропорціонування.

В результаті реакцій алкоголізу та диспропорціонування утворюється вільний гліцерин. Проте реакція гліцеролізу у цих умовах протікати не може, тому що вимагає більш жорстких умов (висока температура). Існуючі методи одержання метилових ефірів рослинних олій зводяться до використання трьох основних способів, що відрізняються природою каталізаторів (оскільки каталітичні реакції більш ефективні, ніж некаталітичні):[17]

- метаноліз триацилгліцеринів рослинних олій у присутності гомогенного каталізатора лужного типу;
- метаноліз триацилгліцеринів рослинних олій у присутності гомогенного каталізатора кислотного типу;
- метаноліз триацилгліцеринів рослинних олій у присутності гетерогенного каталізатора.

Таким чином, аналіз технологій біодизельного палива показав, що виробництво біодизельного палива може здійснюватися різними способами, кожна технологія має свої переваги та недоліки.

#### **1.4.1. Технологія лужного каталізу**

До традиційного процесу отримання біодизелю відносять переестерифікацією рослинної олії, яку проводять у реакторі періодичної дії, причому і процес переестерифікації, і гравітаційне розділення продуктів здійснюється в одному апараті. Каталізатор (KOH чи NaOH) розчиняється в метанолі при енергійному перемішуванні в реакторі малої ємкості.

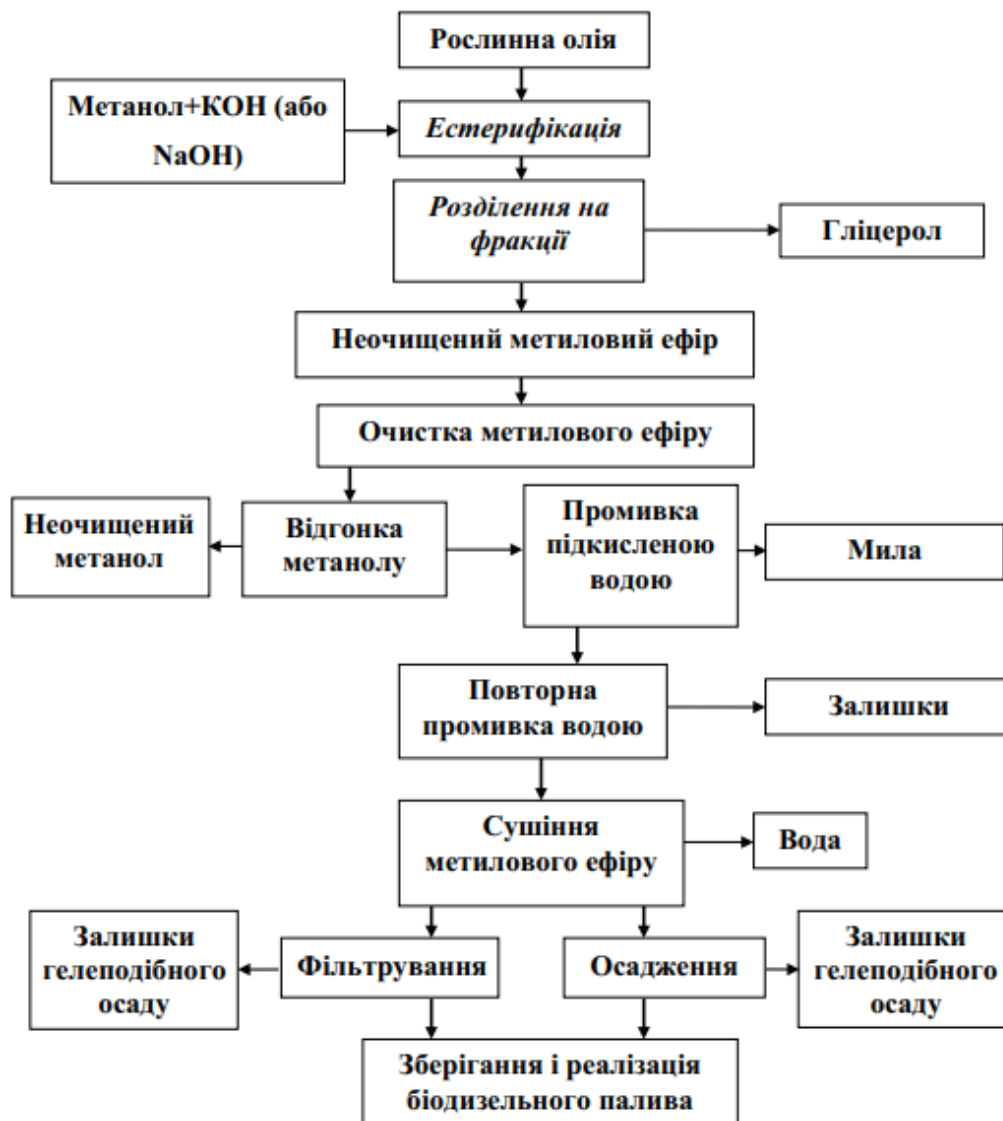
Вигідність періодичного процесу отримання біодизелю полягає у його простоті та мобільності обладнання. Його можна використовувати навіть в господарстві для забезпечення своїх потреб у паливі, аналогічному дизельному. Для промисловості дане метод отримання палива не вигідний з ряду причин:

- процеси відбуваються в одному апараті, що впливає на низьку продуктивність апаратури
- дотримання стандартів (вміст домішок, іонів металів, гліцерину, фосфору, води) в таких умовах не можлива, особливо коли використовується сировина з надлишковою кількістю води та вільних жирних кислот;
- висока вартість через низьку конверсію;
- додатова переробка гліцерину, через початкову низьку якість.

Для покращення процесу переестерифікації промисловий процес проводять в декілька стадій (рис.1.6):

- 1) підготовка сировини та розчину каталізатора;
- 2) проведення процесу переестерифікації;
- 3) сепарація реакційної суміші (відділення гліцеролової фракції від біодизелю);

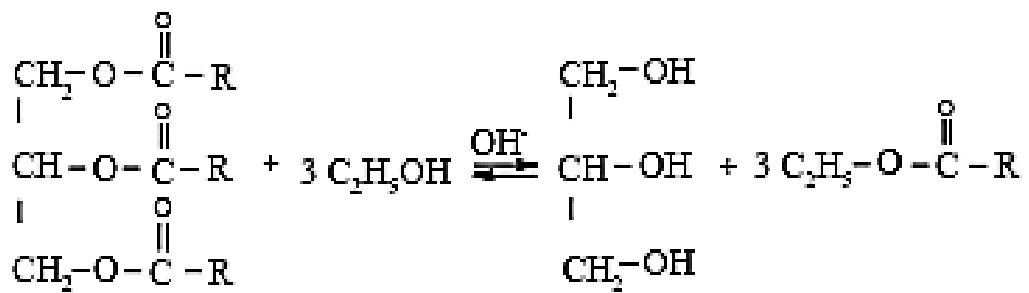
4) процес очищення біодизелю;



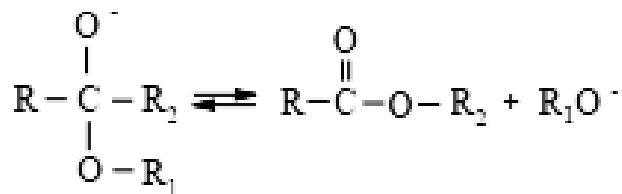
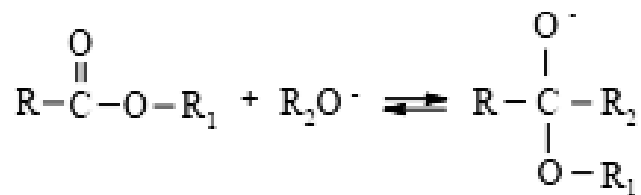
**Рисунок 1.6** Схема промислового виробництва дизельного біопалива

Це пов'язано з тим, що дана стандартизація усуває недоліки, характерних для періодичного процесу лужної переестерифікації рослинних олій. Не маловажливу роль відіграє особливість процесу в присутності лужної каталітичної системи промислового процесу лужнокаталізованої переестерифікації рослинних олій та отримання біодизелю і гліцерину процесу переробки гліцеролової фракції та промивних розчинів з отриманням очищеного гліцерину, метанолу та інших продуктів.

При лужному каталізі процес відбувається за такою схемою



Механізм реакції:



Неперервний процес виділення гліцерину у виробництві біодизелю з очищеної ріпакової олії переестерифікацією методом лужного каталізу при нормальному тиску та 65-70°C був успішно реалізований в Європі. Для відділення метанолу від біодизеля та гліцерину в процесі застосовували колону дистиляції. За допомогою багатоступеневої водної відмивки перероблений метанол використовували в реакторі для очистки біодизелю

Процес обмежується тим, що він чутливий до чистоти реагентів. Така системи має чутливість як і до води, так і до вільних жирних кислот. За присутності води в лужних умовах проходить закономірний процес омилення естерів [6,7]. Вільні жири, що присутні в розчині, вільно реагують з лужним каталізатором та утворюють мила і воду. Відповідно для запобігання

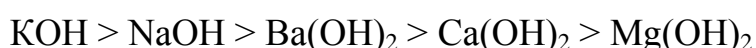
утворення даних продуктів контролюють вміст жирних кислот до 5%. Такі побічні продукти реакції негативно впливають на кінцевий продукт реакції. Більшій концентрації жирних кислот витрата лужного каталізатору для проведення реакції стає в рази більшою, а отримані мила спричиняють формування емульсій.

В свою чергу утворені емульсії затрудняють відстоювання та ускладнюють очищення біодизелю. Але для комерційно вигідних каталітичних лужних систем потрібно дотримуватися більш жорстких вимог до якості матеріялу: осушена рослинна олія з концентрацією вільних жирних кислот не більш ніж 0,5% мас, безводний лужний каталізатор і безводний спирт [8,9]. Ця вимога суттєво обмежує використання решти видів жирового матеріялу (крім чистої зневодненої олії).

При зменшенні вмісту вільних жирних кислот за допомогою естерифікації метанолом з сірчанокислим каталізатором дану проблему можна уникнути. [10].

З огляду на вартість і доступність, як каталізатори найчастіше використовують гідроксиди натрію та калію, які ефективні при відносно низьких температурах реакції [20, 24].

Каталітична активність гідроксидів у реакції алкоголізу змінюється в ряді:



Залежно від каталізатора присутнього в суміші для алкоголізу потрібно застосовувати різні умови проведення. NaOH потребує підігріву суміші до температури понад 60°C, в свою чергу за присутності KOH алкоголіз протікає за кімнатної температури, але при цьому час на процес значно збільшився. Кінцевим продуктом реакції є речовини, які діляться на дві рідкі фази: олія і спирт та через деякий час гліцерин та естер. Гліцерин майже не взаємодіє з метиловим естером нижчих кислот.

Отримання біодизель-суміші метилових (етилових) ЕЖК (C8–C22) відбувається алкоголізом очищених або відпрацьованих олій (з насіння



ріпаку, соняшнику, соєвих бобів, пальмових плодів, а також регенованих олій, після кулінарного використання, олій з високою кислотністю тощо), тваринних жирів у присутності метоксиду (етоксиду) натрію або калію, які досить активно каталізують реакцію при температурі 298–338К [31]

Значними перевагами володіє гомогенні лужні каталізатори, зокрема, швидкістю повного алкоголізу від 15 хв і до 360хв, зі значними низькими температурами від 35 до 60 °С, а також легкодоступність та низька собівартість сировини.

Про те без недоліків теж не обійшлося. Мінусом таких каталізаторів є висока чутливість до вільних жирних кислот, які присутні в ТГ і також до води. За присутності води в реакційній масі реагенти омилюються, і такий процес ускладнює виробництво потрібного нам БД з подальшим його очищенням

Побічний продукт реакції переестерифікації- гліцерин- також використовують як рідкий агент екстракції для зневоднення рафінованої олії. Такий процес є невід'ємним для олій з низьким рівнем вільних жирних кислот, адже потім олія легше піддається каталізованим лугом переестерифікації. Такий додатковий процес заважає безперебійності процесу одержання біодизелю.

Однак, незважаючи на деякі обмеження по матеріялах гомогенна каталітична лужна переестерифікація олій є головним процесом отримання біодизелю нині.

#### **1.4.2. Технологія кислотного каталізу**

Застосування мінеральних кислот вимагає підвищення температури проведення реакції та робить процес довготривалішим. Залишки таких каталізаторів є корозійно-агресивними до частин двигуна [16].

Як каталізатори алкоголізу можна застосовувати сильні кислоти Бренстеда, такі як HCl, BF<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, найчастіше – концентровану

сульфатну кислоту і хлоридну кислоти [35–37]. Ці каталізатори мають більшу ефективність, ніж лужні, якщо естерифікують вільні жирні кислоти, але інтенсивніші у реакціях алкоголізу ТГ. Кислотно-каталітичний алкоголіз має швидкість у 4000 разів меншу, ніж аналогічна реакція у присутності лужних каталізаторів [27]. Пришвидшення реакції відбувається зі збільшенням температури та тиску.

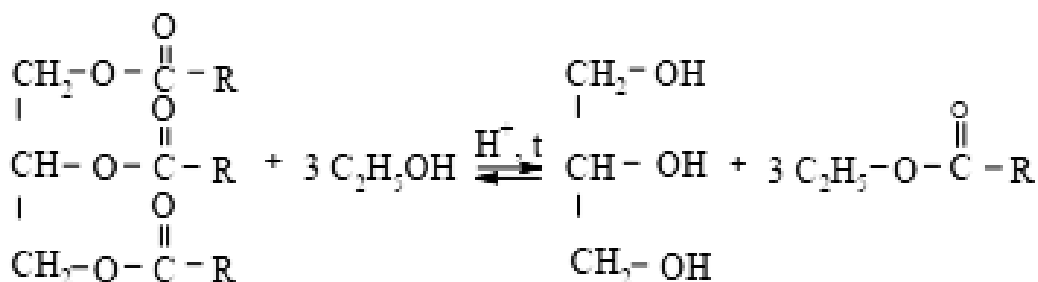
Основними перевагами застосування кислот, як гетерогенних каталізаторів, є: доволі низька собівартість, і в деяких випадках, задовільна продуктивність. Недоліком же є сам процес, адже для алкоголізу жирів необхідно застосувати надлишкову кількість спирту, та в деяких випадках наслідком є технологічні труднощі при регенерації та очищенні продуктів реакції. [12].

Також до недоліків відносять ще деякі проблеми у використанні:

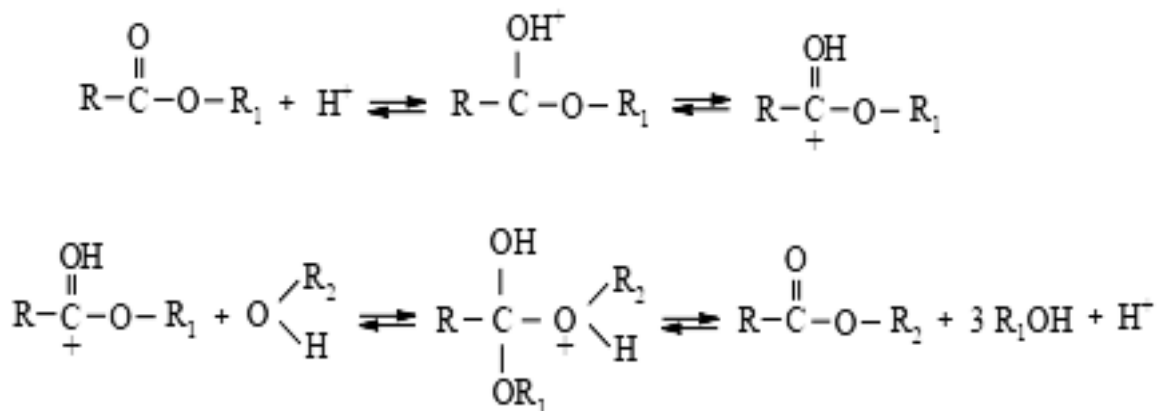
- побічні продукти реакції;
- невідновлюваність каталізатора
- корозія обладнання на яке діяв каталізатор
- значна кількість відходів при утилізації відпрацьованих каталізаторів;
- складний процес очищення виходів алкоголізу від каталітичних систем. [11].

У літературі описано два варіанти технології алкоголізу рослинних олій за допомогою кислотного каталізу: з використанням тільки спирту у якості розчинника [15] та з додатковими розчинниками – екстрагентами [16].

При кислотному каталізі процес відбувається за наступною схемою:



При кислотному каталізі першим протонується кисень карбонільної групи, і тим самим збільшується схильність Карбону до приєднання нуклеофілу – низькомолекулярного спирту [13, 14]:



Щоб підвищити перетворення естеру потрібно збільшити мольне співвідношення спирту, по відношенню до олії, підвищених температурах, збільшеній концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , та збільшити тривалість часу ведення процесу [13]. Процес алкоголізу що з лужним, що з кислотним каталізатором проходить аналогічно один одному. Очищати від води та жирних кислот рослинну олію не потрібно. Єдине, що вагомо впливає на процес це тривалість реакції алкоголізу. Надлишковий спирт, який потребує реакція, вимагає збільшення об'єму реакційного обладнання, та відповідно обладнання для подальшої його перегонки.

Реакція нейтралізації кислоти відбувається за допомогою негашеного вапна, яке додається в реакційну суміш. Отриману нейтралізовану суміш вже відмивають водою. Відсотковий такої суміші :

- метилові (етилові) естери – до 79%
- гліцерин – до 9%
- метиловий (етиловий спирт) – близько 8%
- вода – 2%
- продукти неповного перетворення - близько 2% [15, 16].

Відмивка та нейтралізація з наступною регенерацією спирту вирішує питання розділення реакційної суміші кислотної переестерифікації олії. Для прискорення алкоголізу застосовується  $\text{HCl}$ , яким насичують спирт, що

використовується. Необхідно звернути увагу на можливий продукт реакції - хлоровані жирні кислоти.

В процесі отримання естерів з сировини, що містить вільні жирні кислоти, із застосуванням кислотних гомогенних каталізаторів ( $H_2SO_4$ ), реакція естерифікації вищих жирних кислот протікає дуже швидко. Утворюється нова окрема фаза, при якій виділяється гліцерин. У дану фазу входять продукти реакції естерифікації – вода, та  $H_2SO_4$ . Пришвидшення реакції відбувається при енергійному перемішуванні реакційної маси. Таким чином, збільшується площа контакту між олією і гліцериновою фазою, що містить  $H_2SO_4$ .

Щоб покращити подальшу реакційну здатність суміші, потрібно видаляти гліцеролову фазу разом з водою, кислотою, і частково з метанолом. А проведення реакції продовжити з додаванням нової порції сірчаної кислоти. Мінімальна кількість нового каталізатора покращить реакційну здатність та пришвидшить реакцію. [19,21]. Жирова сировина, що містить вільні жирні кислоти, може трансестерифікуватись в один або два етапи, залежно від присутності чи навпаки відсутності кислотного каталізатору

Є припущення, що кислий каталіз рентабельніший при вмісті вільних жирних кислот в продукті вже понад 1% мас, але для точності потрібно провести економічний аналіз матеріалів.

### **1.4.3. Технологія гетерогенного каталізу**

Проаналізувавши недоліки гомогенного кислотного та лужного каталізу постає логічне питання пошуку альтернативних, або повністю нових каталізаторів. Насамперед розглядаються гомогенні каталізатори. Їх застосування дозволяє пришвидшити протікання реакції, повністю усунути промивку реакційної суміші, та відповідно непотрібність у нейтралізації каталізатора. Перераховані вище процеси, а точніше їх відсутність, спрощує технологічний процес алкохолізу. Проте даний переестерифікація має

протікати в жосткіших умовах температура  $\sim 200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$  та тиск до 20 атм. А також через свою швидку втрату активності гетерогенні каталізатори потрібно регенерувати. деякі каталізатори досить швидко втрачають активність та потребують регенерації [18-19].

На даний момент розроблені гетерогенні каталізатори на неорганічних носіях- оксиди металів. До них відносять:

- Твердий каталізатор – змішаний оксид металу - попередньо зневоднений цеоліт типу А в лужній формі (Li, Na, K). за кількості каталізатора 1–1,5 %, температури 350–400  $^\circ\text{C}$  та мольного співвідношення олія:спирт – 4:1, реакція триває 24 год, а ступінь конверсії олії становить до 96 %. Очевидно, що такий тривалий час проведення реакції є суттєвим недоліком процесу.- ;
- Слабокислий твердий каталізатор;
- Гетерогенний каталізатор для метанолізу в м'яких умовах.

Відмінністю від гомогенних каталізаторів є те, що гетерогенні можна вводити як і у вигляді суспензії, так і у вигляді нерухомого шару. Також повторне їх застосування та легке відокремлення від продуктів реакції відносять до позитивних сторін. Дані каталізатори не утворюють мил, дозволяють збільшити продуктивність та утворений гліцерин при переестерифікації очищається простіше. Відсоток очищеного гліцерину при гетерогенному каталізі становить близько 99%, в той же час при гомогенному - 75%

Гетерогенні каталізатори стійкі до води та високих жирних кислот. Це стабілізує процес алкоголізу жирів. Такі проблеми як корозія обладнання та екологічна безпека відходять на третій план.

Найпопулярніші та найбільш вивчені карбонати лужних та лужноземельних металів. ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) та інші оксиди ( $\text{ZnO}$ ) [71–78]

Деякі олії, такі як соєва, при етанолізі краще переестерифікуються за допомогою гетерогенного каталізатора – кальциту  $\text{CaCO}_3$ . Залежно від температури даний каталізатор проявляє себе досить по-різному. При сталому часі – 18 хв., та за різних температур вміст естерів значно різниться, наприклад,

$t = 200^\circ\text{C}$  –кількість естерів-  $\leq 1$  мас %

$t = 240^\circ\text{C}$  –кількість естерів-  $\approx 78$  мас %

$t = 260^\circ\text{C}$  –кількість естерів-  $\geq 95$  мас %

А от ріпакова олія при метанолізі з цим же каталізатором триває в 7 раз довше, але конверсія тригліцеридів більша 90%

Для алкоголізу соняшникової олії метанолом застосовують гетерогенний лужний каталізатор  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , отриманий нанесенням  $\text{NaOH}$  і натрію на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температурі  $320^\circ$ . Його реакційна здатність порівнюється зі звичайним гомогенним каталізатором  $\text{NaOH}$  [13].

У зв'язку з дезактивацією (коксування, вилуговування, спікання) гетерогенних каталізаторів постає питання їх заміни. Особливо швидко це відбувається під час алкоголізу відпрацьованих олій та жирів. Вилуговування відносять до найнебезпечніших процесів, оскільки при заміні каталізатора збільшуються експлуатаційні витрати, а також продукти реакції забруднюються іонами металів, що здорожчує їх очистку. Також небезпечним є часткове розчинення каталізатора, яке «запускає» зворотню реакцію і наслідком є зменшення виходу продукту.

Дифузія також впливає на реакційну здатність поверхні твердих каталізаторів, знижуючи швидкість реакції, за рахунок зменшення площі контакту, адже матеріал каталізатора є пористим.

Останнім часом сполуки таких металів, як  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$  застосовують не тільки у формі гомогенних металокомплексів чи солей, так і у формі гетерогенних каталізаторів. Результати реакції трансестерифікації

олії в присутності цих каталізаторів в порівнянні з NaOH і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> мають надвисоку активність комплексу зі Sn.

#### **1.4.4. Алкоголіз в надкритичних умовах**

Варіант коли не потрібно застосовувати каталізатор це створення відповідних умов для утворення алкоголятаніону, що необхідний для алкоголізу гліцеридів. Такими умовами є підвищення концентрації алкоголят-аніонів, збільшення дисоційованості спирту. Це створюється за допомогою підвищення температури та тиску.- створення надкритичних умов.

Для ріпакової олії оптимальні умови переестерифікації в БіоД-температура 350°C, тиск 43 МПа, час реакції 240 с в присутності надлишку моль метанолу [54]. Важливо те, що естерифікація надкритичним метанолом присутніх в олії ВЖК, проходить без впливу присутності води у вихідній олії, конверсія сировини не зменшується, що спрощує вимоги до підготовки сировинної олії та метанолу до переробки. Відповідно алкоголіз олій з високим вмістом вологи і жирних кислот надкритичними спиртами проходить без впливу на проміжний результат. За аналогічних умов(300-350°C і тиск 30-40 МПа) можна використовувати не лише метанол , а і ряд інших спиртів етанол, 1-пропанол, 1-бутанол, або 1-октанол [57], Також потрібно звернути увагу на те, що реакційна здатність спиртів залежить від довжини ланцюга і з його ростом швидкість перетворення зменшується. Важливим є те, що обробка різних олій (пальмової, ріпакової, соєвої тощо) в надкритичних умовах спиртом однаково успішно з високими перетвореннями приводить до метилестерів і вони повністю відповідають вимогам, які висувають до біодизельного палива [58-61]. Дослідження експлуатаційних режимів, впливу типу спирту, стехіометрії, температури, тиску, наявності каталізатора і/або співрозчинника [59] підтверджують, що

надкритичний метод дозволяє використовувати сировину, яка містить великі кількості води і вільних жирних кислот.

Безкаталізаторні реакції ведуться при високій температурі і при великому надлишку спирту. Трансестрифікація соєвої олії що проводиться при температурі 220-235°C дала задовільні результати зміни ТГ і дігліцеридів в метилові естери, проте швидкість реакції моногліцеридів до метилових ЕЖК була настільки малою, що автор рекомендує їх усунення з середовища реакції [34,35]. Трансестрифікація ТГ в надкритичних умовах для метанолу ведеться в дві стадії. У I стадії гідролізують ТГ водою в підкритичних умовах і надалі в II ступені проводять естерифікацію вищих жирних кислот метанолом в надкритичних умовах. Вищі жирні кислоти, які отримувалися в процесі гідролізу (I етап), каталізували реакцію гідролізу, прискорюючи її у часі [36]. При реакції трансестрифікації рослинної олії, що проводиться при температурі 250-300°C, під тиском 10-25 МПа і в часі 7-15 хв. Отримується продукт, що містить 98% мас естерів. Зате в реакції, що проводиться за допомогою лужного каталізатора при температурі 30-65°C і під тиском 0,1 МПа вміст естерів 96% мас. за час 60-360 хв [37]

#### **1.4.5. Порівняння технологій одержання біодизелю.**

За помірних умов та в присутності лужних каталізаторів відбувається процес трансестрифікації рослинних масел з досить великою швидкістю. Не зважаючи на чудові умови реакції необхідність видалити каталізатор з суміші, що прореагувала, сповільнює переестрифікацію. Немаловажливим ще є те, що гліцеринова фракція забруднюється і також утворюються побічні продукти реакції ( солі жирних кислот ). Ця проблема поглиблено досліджується, щоб усунути наслідки, які мають місце при гомогенних каталізаторах.



Трансестерифікація в присутності лужного каталізатора, найчастіше гідроксиду калію, вважається класичним процесом. А застосування алкоголятів в якості каталізатора мінімує виникнення мил за умов безводності сировини (вміст води менше 0,06% мас) та майже відсутності вищих жирних кислот ( менше 0,5% мас). Якість отриманих естерів та гліцеринової фракції залежить від виду сировини, умов процесу переестерифікації, та ступеня рафінування. У випадку з великою кількістю вищих жирних кислот в матеріалі доцільніше використовувати каталізатори кислотного характеру.

Не зважаючи на переваги кислотного каталізу (нечутливість вільних жирних кислот та відсутність стадій попередньої обробки) його мало застосовують через низьку швидкість реакції.

При розгляді гетерогеннокаталітичних процесів одержання біодизелю потрібно звернути увагу, що новітні технології також не позбавлені недоліків.

Здавалося б ідеальним процесом для синтезу біодизеля виступає синтез в надкритичних умовах, при якому не потрібен каталізатор, ніякого впливу не мають домішки води та вільні жирні кислоти, і непотрібне додаткове обладнання для очищення та переробки гліцеролової фракції. Недоліком же являється потреба в досить жорстких умовах проведення процесу, при цьому необхідно збільшити енергетичні витрати для їх створення, що вимагає спеціального обладнання та підвищених вимог до безпеки.

#### **1.4.6. Особливості застосування метилового і етилового спиртів в процесах переестерифікації**

Різні види алкоголю давали різний відсоток виробництва біодизеля

У виробництві біодизеля використовували метанол, етанол, пропанол, бутанол та аміловий спирт. Метанол є найбільш використовуваним спиртом у виробництві біодизельного палива через його відповідні фізико-хімічні

властивості, низьку вартість, м'які умови реакції та легке фазове розділення. Але через його низьку температуру кипіння існує великий ризик вибуху, пов'язаний з парами метанолу, а метанол і метоксид є надзвичайно небезпечними матеріалами, з якими потрібно поводитися обережно. Крім метанолу, етанол частіше використовується в синтезі біодизельного палива, особливо в останнє десятиліття. Хоча в даний час етанол є дорожчим, його перевагами є набагато краща здатність розчинення в рослинних оліях і низька токсичність порівняно з метанолом. Найбільша кількість досліджень етанолізу рослинної олії була проведена в країнах Південної Америки, особливо в Бразилії, яка є одним з найбільших виробників етанолу з біомаси у світі[3].

Як метаноліз, реакція етанолізу є оборотною і послідовною. Надлишок спирту по відношенню до необхідної стехіометричної кількості зазвичай використовується для зсуву реакційної рівноваги далі в бік утворення складних ефірів. При низьких і помірних температурах реакція етанолізу відбувається в присутності каталізатора, тоді як некаталітична реакція відбувається при високих температурах і тисках, найчастіше вище критичних параметрів етанолу. Швидкість реакції та вихід складного ефіру залежать від якості джерела.

Метанол і етанол не змішуються з тригліцеридами при кімнатній температурі. Під час реакції зазвичай утворюються емульсії. Утворення етилового ефіру є складнішим у порівнянні з утворенням метилових ефірів. У разі метанолізу утворена емульсія швидко і легко руйнується для утворення нижнього шару, багатого гліцерином, і верхнього шару, багатого метиловим ефіром. При етанолізі ці емульсії більш стабільні і сильно ускладнюють поділ і очищення складних ефірів.

Етаноліз рослинної олії вимагає більшого споживання енергії, ніж метаноліз[11]. Вихід етилових ефірів жирних кислот значно залежить від присутності води в реакційній суміші [12,13]. Під час етанолізу рослинної олії утворюються стійкі емульсії, що ускладнює відділення етилових ефірів

від етанол-гліцеринової фази. Наявність моно- і діацилгліцеринів, а також мила, що утворюється в результаті омилення НЖК в рослинних оліях, ускладнює розділення та очищення складних ефірів. Після завершення реакції надлишок етанолу зазвичай відновлюється випарюванням при зниженому тиску або дистиляцією, а гліцерин відокремлюється силою тяжіння. У деяких випадках додавання гліцерину або води в ефірну фазу полегшує відділення гліцерину. Використання суміші метанол/етанол при алкоголізі рослинної олії спрощує поділ продуктів реакції

Підсумовуючи оглянуту інформацію можна констатувати, що збільшення молекулярної маси використаного для переестерифікації ТГ жирних кислот спирту позитивно впливає фактично на всі показники якості одержуваних естерів. Особливо суттєвим є покращення температури застигання. Переважно позитивний вплив має на якість БД і подовження вуглеводневого ланцюга ЖК (за винятком підвищення температури застигання та в'язкості). Підвищення ж ненасиченості олійної сировини дає як позитивні (зниження в'язкості, зниження температури застигання, підвищення змащувальної здатності), так і негативні наслідки (падіння цетанового числа, погіршення окиснювальної стабільності, збільшення викидів CO, CH, NO<sub>x</sub>). Тому при приготуванні БД, як і у випадку палив нафтового походження, часто доцільним може бути компаундування кількох сумішей естерів для забезпечення належних експлуатаційних характеристик. На відміну від нафтових палив, БД вимагає меншої кількості додатків. Найактуальнішими для нього є антиоксиданти, тоді як займистість та змащувальні властивості у нього доволі високі, а депресатори необхідні лише для МЕЖК.

## Висновки до розділу 1

Із розвитком технологій оптимізація процесів виробництва біодизелю стає гострішим питанням. Вирішення питання тільки за допомогою застосування нових матеріалів може зайняти досить великий проміжок часу, а також з економічної точки зору вигідність рівняється до мінімуму, або взагалі є невігідною.

Тому в наукових та прикладних дослідженнях в останні роки спостерігається тенденція зосереджуватися на вирішенні проблеми створення матеріалів із заданими властивостями у напрямку зміни властивостей традиційних матеріалів. Лише обґрунтований вибір методів синтезу дозволяє повністю розкрити потенціал нових біодизельних палив та прискорити процес їх впровадження в національну економіку.

Велика кількість наукових публікацій та експериментів, проведених у різних країнах, свідчать про те, що синтез альтернативних палив як і раніше залишається одним із пріоритетів розвитку хімії та технології пального.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Основні фізико-хімічні характеристики реактивів

Таблиця 2.1

##### Характеристика спиртів

	Етиловий спирт ДСТУ 4222:2003	Метиловий спирт ДСТУ 3057-95 (ГОСТ 2222-95)
Густина	0,7893 г/см <sup>3</sup>	0,792 г/см <sup>3</sup>
молекулярна маса	46 г/моль	32,04 г/моль
t <sub>кип</sub>	78,29°C	64,7°C

Таблиця 2.2

##### Характеристика олій

	Соняшникова олія – рафінована, марка «П», ДСТУ 4492:2005	Ріпакова олія – нерафінована, ГОСТ 8988-2002
Густина при 10 °С	0,920–0,927 г/см <sup>3</sup>	0,913–0,917 г/см <sup>3</sup>
Середня молекулярна маса	275– 286 г/моль	894,15 г/моль
t <sub>зам</sub>	від –16 до –19 ° С	Від -7 до -10,6 °С
Кислотне число	3,0 мг КОН/г	5,4 мг КОН/г.

Засоби вимірювання, реактиви, матеріали:

- біхромат калію ГОСТ 4220
- вода дистильована ГОСТ 6709 –72;
- термометр ТЛ-2 2-Б-2, ГОСТ 215 – 73 Е;
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, густиною 1840 кг/м<sup>3</sup> по ГОСТ 4220;

- бюретка 1-2-25-0,1, ГОСТ 20292– 74;
- піпетки 2-1-25, ГОСТ 29227;
- скляна мірна колба об'ємом 100 і 1000 мл;
- мірні колби ою'ємом 25, 100, 500 та 1000 мл по ГОСТ 1770;
- колба круглодонна із шліфом за ГОСТ 25336;
- ТУ 3-3-ЭД1-1766-83 колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2.

## 2.2. Синтез метилових естерів

Під час експерименту проведено декілька синтези біодизелю з метилового спирту, етилового спиртів та ріпакової олії за умов різної температури, часу реакції і співвідношення реагентів. Схема лабораторної установки наведена на рис. 2.1

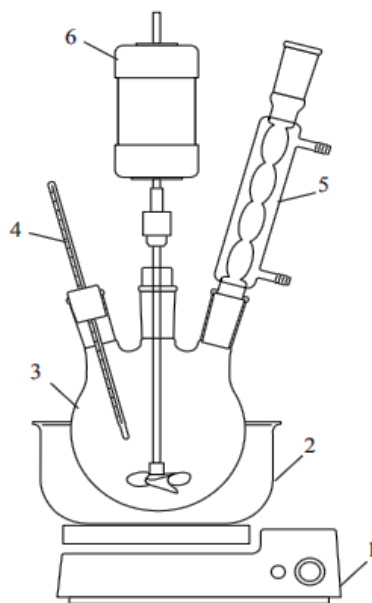


Рис. 2.1. Лабораторна установка синтезу для біодизелю:

- 1 – електронагрівач;
- 2 – водяна баня;
- 3 – чотиригорла колба;
- 4 – термометр;
- 5 – зворотний холодильник;

6 – електродвигун з мішалкою

### **2.3. Методика виконання вимірювань густини рідин за допомогою пікнометрів**

Відповідна методика призначена для вимірювання густини більшості речовин в рідкому стані, за винятком сильно в'язких. за допомогою пікнометрів.

Сутність методу полягає в порівнянні маси рідини залитої у пікнометр по поділці із масою дистильованої води залитої у цей же пікнометр по поділці.

Визначення густини відбувається з підрахунком маси виміряної за допомогою аналітичних ваг

Прилади та обладнання

1. Ваги лабораторні 4 класу, типу ВЛР– 200 та аналітичного типу ГОСТ 24104 – 88, найбільша межа зважування 500г., похибка зважування  $\pm 0,002$  г.
2. Пікнометр місткістю 5, 10 см<sup>3</sup>, ГОСТ 7465.
3. Піпетка калібрована 1-2-2-10, ГОСТ 29227-91, похибка  $\pm 0,1$  см<sup>3</sup>;
4. Барометр метрологічний ГОСТ 23696-79 або аналогічного типу;
5. Термометр рідинний скляний ГОСТ 28498-90, діапазон вимірювання від 0 до 100°C з ціною поділки 1°C.

Умови виконання вимірювання:

Кімнатна температура 18°C з похибкою  $\pm 3$  °C.

Вологість повітря 60% з похибкою  $\pm 15\%$

Напруга мережі живлення перемінного струму (220 $\pm$ 22(33))В.

Визначення густини проводиться наступним чином:

Доводимо масу скляного пікнометра до постійної методом висушування в сушильній шафі. Відзначаємо масу пікнометра після того, його маса стане постійною. У висушений пікнометр за допомогою піпетки наливаємо воду до поділки (потібно врахувати, що температура води та

самого пікнометра має бути близько 20°C). Далі визначаємо вагу пікнометра з водою та від цієї ваги віднімаємо масу пустого пікнометра

Далі цей же пікнометр знову висушуємо до постійної маси. Таким же способом як і з водою, заповнюємо пікнометр рідиною, густину якої хочемо визначити, та зважуємо на аналітичних терезах

Визначення густини проводиться за наступною формулою:

$$\rho_{\text{п}} = \frac{m_{\text{п.2}} - m_{\text{п.1}}}{V_{\text{п.}}}$$

де  $\rho_{\text{п}}$  – густина речовини що досліджується за допомогою пікнометру;

$m_{\text{п.1}}$  – маса пустого пікнометра;

$m_{\text{п.2}}$  – маса пікнометра заповненого рідиною;

$V_{\text{п.}}$  – об'єм пікнометра.

Вимірювання проводиться декілька раз для усунення похибки, та переходиться густина з її урахуванням за наступною формулою:

$$\rho_{\text{п}} = \frac{\rho_{\text{п.}} - \rho_{\text{в.п.}}}{\rho_{\text{в.т.}}}$$

де  $\rho_{\text{п.}}$  – уточнене значення густини;

$\rho_{\text{в.п.}}$  – густина води за пікнометром;

$\rho_{\text{в.т.}}$  – густина води за таблицею;

## 2.4. Методика визначення ступеню переестерифікації

Методика базується на визначенні кількості спирту (метилового чи етилового), який не прореагував у реакції переестерифікації, при цьому визначається ступінь переестерифікації олії зі спитрами. Маючи інформацію про ступінь переестерифікації олії визначається ефективність процесу



синтезу біодизелю, а також які фактори впливають на процес. Важливим є те, що похибка зводиться до 1% за умови використання надлишку спирту не більше 50% відносно стехіометричного, при ступені перетворення від 90% і вище. Маючи більший надлишок спирту та відповідно менший ступінь перетворення похибка сягає 4%

## **2.5. Метод вимірювання**

Суть методики полягає у визначенні кількості спирту, який пішов на переестерифікації наважки олії з визначеною молекулярною масою, розрахунку за нею кількості олії яка вступила в реакцію, а за нею – ступеню трансестерифікації олії. Різниця між кількістю спирту взятого для проведення алкоголізу та спирту, що залишився в реакційній суміші після реакції і є тією кількістю спирту вступившого в реакцію переестерифікації. Реакційну масу після переестерифікації нейтралізують, залишки спирту за допомогою водяної пари. Випаруваний спирт розбавляють водою в мірній колбі. За допомогою фотокалориметра визначається оптимальна густина розчину по біхромату калію прореагувавший зі спиртом взятим з аліквотою розчину із мірної колби, та визначається кількість спирту що відігналась.

## **2.6. Проведення аналізу та визначення кількості залишкового спирту у реакційній масі.**

У колбу-реактор поміщають наважка олії, з додаванням спиртовокаталізаторної суміші, відбувається процес переестерифікації протягом деякого часу та при відповідних умовах. Подальше зупинення реакції відбувається за допомогою 1 М розчину  $H_2SO_4$  повної нейтралізації лугу (каталізатору), що міститься у реакційній суміші.

Відгонку залишку спирту з водяною парою проводять в перегонній установці. Нейтралізовану реакційну масу переноситься у круглодонну колбу перегінної установки (рис. 2.2), та проводять перегонку що складається з круглодонної колби із шліфом (1), насадки В'юрца (2), прямого холодильника Лібіха (3), алонжа (4) та колби приймача (5).

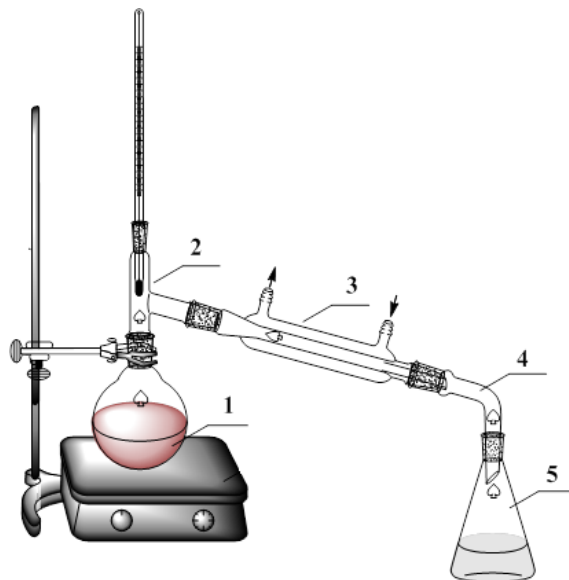


Рис. 2.2. Лабораторна установка для перегонки

Відгони переносяться у мірну колбу на 250 чи 500 мл., розчин у колбі розводиться дистильованою водою до мітки. Відібрану аліквоту (0,25 мл) переноситься у мірну колбу місткістю 25 мл, з уже приготованим розчином 0,5 мл концентрованої  $H_2SO_4$  та 0,25 мл розчину  $K_2Cr_2O_7$ . Витримуємо проби протягом 60 хвилин та доводимо мірні колби дистильованою водою до мітки. За допомогою фотокалориметра КФК-2 вимірюємо оптичну густину отриманих розчинів з урахуванням довжини хвилі світлового випромінювання 440 нм, заданій чутливості та товщині світлопоглинаючого шару. Відштовхуючись від калібрувального графіку визначається вміст спирту в пробі, яку аналізували.

За величиною оптичної густини визначаємо залишковий вміст спирту у пробі, що аналізується.

## 2.7. Побудова калібрувального графіка

Для визначення кількості спирту у пробі, що аналізується, будемо кілька калібрувальних графіків, кожен із яких розрахований на максимальну кількість метилового спирту, яка за припущенням буде знаходитися у досліджуваній пробі. Для побудови калібрувального графіка на метиловий спирт, що знаходиться у пробі у кількості менше 1.5 г, потрібно взяти наважку метилового спирту в кількості 2 г і перенести у мірну колбу на 1000 мл. Колбу довести дистильованою водою до мітки. Таким чином отримано стандартний розчин, що відповідає кількості метилового спирту – 2г. Далі в мірних колбах на 25 мл, готуємо суміш розчину біхромату калію взятого у кількості 0,25 мл.(1М) з концентрованою сірчаною кислотою (93 – 100%), взятою у кількості 0,5 мл. Після цього у колби потрібно додати таку кількість стандартного розчину, яка відповідає наступній кількості метанолу: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 г. Витримуємо розчини протягом 30 хв. і доводимо дистильованою водою до мітки. Вимірюємо оптичну густину розчинів на фотокалориметрі КФК-2. при  $\lambda = 440, l = 10$  см.

## 2.8. Розрахунок ступеню перетворення олії у біодизель

Розрахунок кількості спирту, який має залишитись в кінцевому результаті переестерифікації олії проводиться за формулою:

$$m_{сз} = m_{сп} - m_{ст},$$

де  $m_{сз}$  – кількість спирту, що не вступив у реакцію, г;

$m_{ст}$  – теоретична кількість спирту, що вступає у реакцію при повному перетворенні, г;

$m_{сп}$  – маса спирту взята для реакції, г.

Теоретичну кількість спирту, що піде на повну переестерифікацію рослинної олії, визначається за формулою:

$$m_{\text{ст}} = 3 \cdot (m_0 \cdot M_0) M_{\text{ст}},$$

де  $m_0$  – наважка олії для переестерифікації;

$M_0$  – молекулярна маса олії;

$M_{\text{сп}}$  – молекулярна маса спирту для проведення переестерифікації.

Молекулярна маса олії визначається за формулою:

$$M_0 = 3000 M_{\text{КОН}} / \text{ЧО},$$

де  $M_{\text{КОН}}$  – молекулярна маса КОН (56 г/моль);

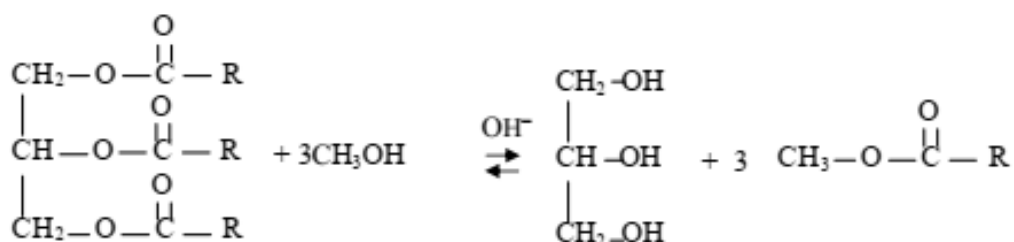
ЧО – число омилення, яке визначається за ГОСТ 5478.

Ступінь переестерифікації визначається за наступною формулою:

$$C = (m_{\text{сп}} - m_{\text{сз}}) \cdot 100 / m_{\text{сп}}$$

## 2.9. Розрахунок матеріального балансу отримання біодизелю при використанні метанолу та етанолу

Для подальших розрахунків було проведено теоретичний розрахунок матеріального балансу синтезу біодизельного пального. Опираючись на стехіометричне співвідношення в хімічному рівнянні переестерифікації, пораховано матеріальний баланс для соняшникової, ріпакової та соєвої олії.



Зідно цього рівняння одна молекула олії взаємодіє з трьома молекулами метилового спирту. Реакція дає одну молекулу гліцерину, та три молекули метилового естеру жирних кислот (біодизелю). Аналогічно проходить реакція олії та етилового спирту.

Для визначення маси спирту, необхідного для повної переестерифікації олії, опираючись на попереднє рівняння, виведено формулу:

$$m_c = (m_o \times 3M_c)/M_o$$

де  $m_o$  – маса олії, г;

$M_c$  – молярна маса спирту, г/моль;

$M_o$  – молярна маса олії, г/моль.

Перерахунок маси спирту в об'єм відбувається за наступною формулою:

$$V_c = m_c/\rho_c,$$

де  $\rho_c$  – густина спирту, г/см<sup>3</sup>;

Теоретичну масу гліцерину розраховуємо наступним чином:

$$m_c = (m_o * M_r)/M_o,$$

де  $M_r$  – молярна маса гліцерину, г/моль

Теоретичну масу ЕЖК розраховуємо за формулою:

$$m_e = (m_o + m_c) - m_r$$

За параметрами вихідних речовин, необхідних для розрахунку, створення таблицю 2.3.

Таблиця 2.3

Параметри вихідних речовин та деяких продуктів реакції для синтезу метилових ефірів

Матеріали	Ріпакова оля	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
m, г	30	–	–	–
M, г/моль	980	32	46	92
ρ, г/см <sup>3</sup>	–	0,796	0,793	–

Згідно розрахунку теоретичного матеріального балансу для метилового та етилового спирту створено таблиці 2.4. та 2.5 відповідно.

Таблиця 2.4.

Результати розрахунку матеріального балансу для метилового спирту

Матеріали для синтезу			Всього взято	Продукти синтезу		Всього утвор.
Оля, г	CH <sub>3</sub> O, г	CH <sub>3</sub> O, см <sup>3</sup>	г	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , г	Естери,г	г
30	2,939	3,692	32,939	2,816	30,122	32,939

Таблиця 2.5

Результати розрахунку матеріального балансу для етилового спирту

Матеріали для синтезу			Всього взято	Продукти синтезу		Всього утвор.
Оля, г	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, г	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, см <sup>3</sup>	г	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ,г	Естери,г	г
30	4,224	5,327	34,224	2,816	31,408	34,224

## Висновки до розділу 2

Було встановлено, розглянуто наведено приклади основних методів та методики дослідження, описано стандарти за якими досліджується синтезоване біодизельне пальне за допомогою метанолізу та етанолізу.

Розглянуто схему проведення досліджень за якою проведено експеримент.

Розраховано матеріальний баланс отримання біодизелю при використанні метилового та етилового спирту

Отриманні експериментальні зразки досліджують згідно ДСТУ 6081:2009 та ДСТУ 3868-99

## РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1 Дослідження оптимальної кількості спирту

Було проведено дослідження по визначенню оптимальної кількості метилового і етилового спирту для проведення синтезу біодизелю з ріпакової олії. Для проведення дослідів було приготовано ряд проб, для яких взято по 100 см<sup>3</sup> ріпакової олії та різну кількість етилового і метилового спирту. У цих пробах спирт брався з різним надлишком відносно стехіометричної кількості. Експериментальні дані занесено до таблиці 3.3 і 3.4. З наведених в таблиці 3.3 даних видно, що зі збільшенням надлишку метанолу збільшується вихід біодизельної і гліцеринової фракцій фракції. Збільшення біодизельної фракції пов'язане з протіканням процесу переестерифікації, а гліцеролова фракція збільшується за рахунок розчинення в ній надлишкового спирту.

У разі використання етанолу при низькій надлишковій концентрації процес переестерифікації відбувається менш активно і лише при надлишку в 50% досягає значень переестерифікації метанолу. При цьому зміна об'єму гліцеринової фракції має екстримальну залежність. Початковий високий об'єм гліцеринової фракції пов'язаний, очевидно, з присутністю в ній етанолу, що не вступив у реакцію. З підвищенням концентрації надлишкового етанолу активність його збільшується, що призводить до зменшення об'єму гліцерину, потім цей об'єм знову збільшується за рахунок збільшення надлишку метанолу. Таким чином для обох спиртів мінімальним надлишком, що забезпечує достатню конверсію олії можна вважати 50%.



Таблиця 3.1

Експериментальні дані по визначенню оптимальної кількості метилену

Параметр	Умовне позначення	№ досліду						
		1	2	3	4	5	6	7
Надлишок спирту, %	$n_c$	10	15	20	25	50	75	100
Об'єм $C_3H_8O_3$ , $cm^3$	$V_r$	-	-	16	17,5	20,5	23,4	25
Об'єм біодизелю, $cm^3$	$V_b$	-	82	97,5	98	104	105	106

Таблиця 3.2

Експериментальні дані по визначенню оптимальної кількості етилену

Найменування параметру	УМОВНЕ ПОЗНАЧЕННЯ	№ досліду						
		1	2	3	4	5	6	7
Надлишок спирту, %	$n_c$	10	15	20	25	50	75	100
Об'єм $C_3H_8O_3$ , $cm^3$	$V_r$	-	88,5	54,5	31,5	21	25	26,5
Об'єм біодизелю, $cm^3$	$V_b$	-	26,5	66	87,5	104	105	106

За результатами експерименту побудовані графіки Рис. 3.1 і 3.2

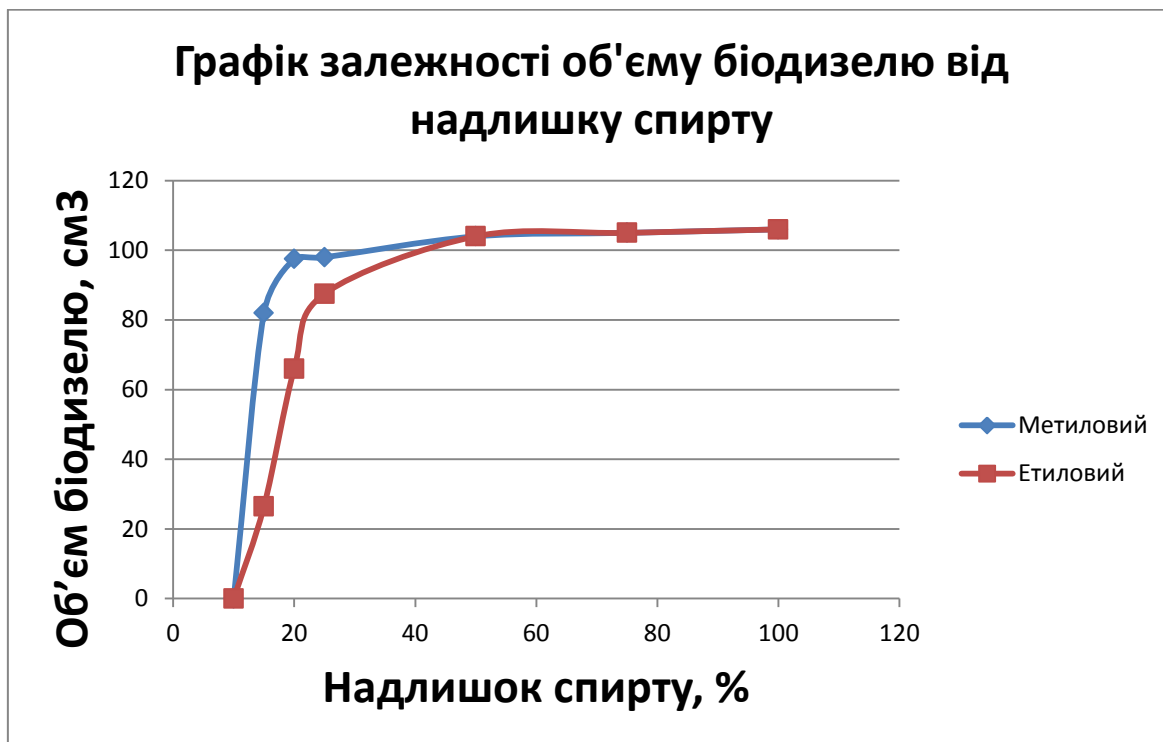


Рисунок 3.1.

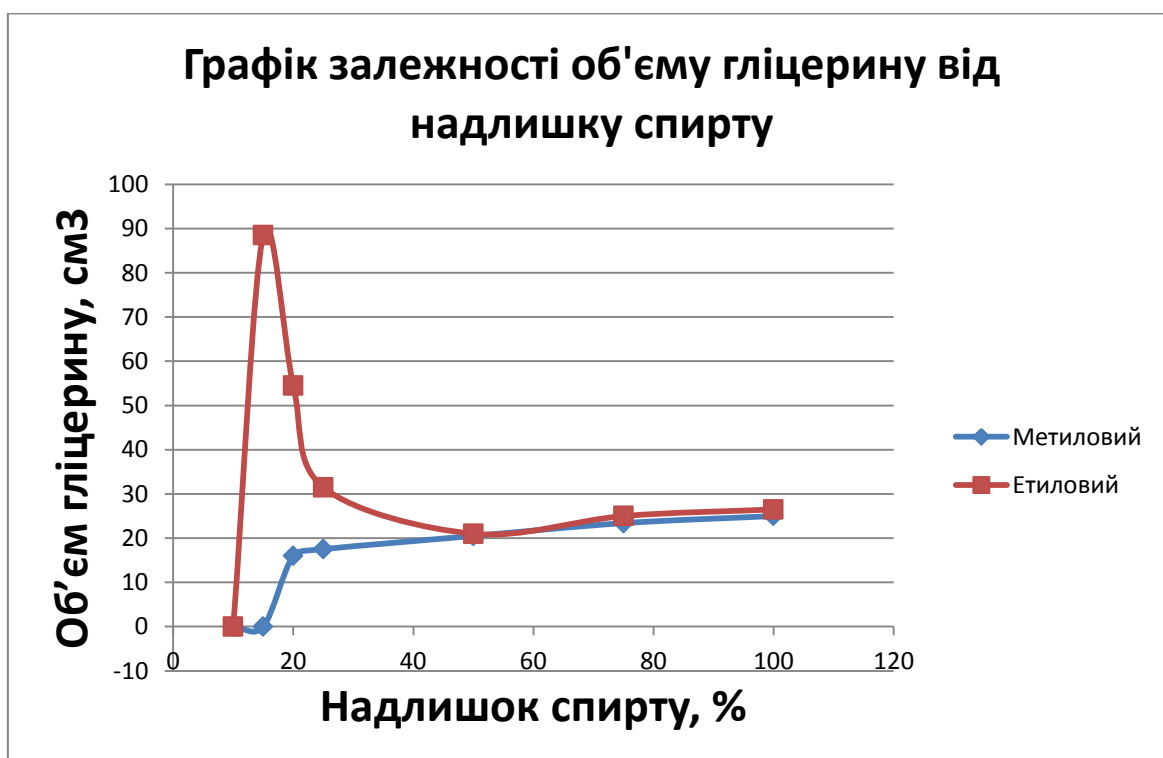


Рисунок 3.2.

### 3.2. Дослідження по визначенню ступеня перетворення

Було проведено дослідження по визначенню ступеня перетворення олії в БіоД при використанні метилового спирту. Визначення проводилося за допомогою методики, що описана у попередньому розділі.

Синтез проводився за таких умов:

- температура реакції – 40°C;
- ріпакова олія кількістю 30 г;
- кількість спиртово-каталізаторною суміші – 10 мл.

З 10 мл спиртово каталізаторної суміші вноситься  $0.599 \cdot 10 = 6$  г метилового спирту. Для приготування для спиртово-каталізаторної суміші взято 1,5 г КОН на 30 мл метилового спирту.

Ступінь перетворення було визначено при наступних тривалостях процесу переестерифікації: 5, 15, 30, 45 та 60 хв. Знаючи, що на 30 мл олії при повній переестерифікації іде 2,939 г метилового спирту, визначаємо кількість залишкового спирту при повній переестерифікації:

$$m_{cз} = m_{cп} - m_{cт},$$

де  $m_{cз}$  – кількість спирту, що не вступив у реакцію, г;

$m_{cт}$  – теоретична кількість спирту, що вступає у реакцію при повному перетворенні, г;

$m_{cп}$  – маса спирту для реакції, г.

$$m_{cз} = 6 - 2,939 = 0,835 \text{ г};$$

Було проведено синтези тривалістю 5, 15, 30, 45, 60хв., реакційну масу нейтралізували кислотою, відігнали метиловий спирт та провели аналізи.

За значеннями оптичної густини визначено значення кількості метилового спирту, що був відігнаний з кожної проби (Табл 3.3).

Ступінь переестерифікації визначається за наступною формулою:

$$C = (m_{\text{сп}} - m_{\text{сз}}) \cdot 100 / m_{\text{сп}}$$

Таблиця 3.3

Ступень перетворення олії у БіоД

№ проби	Час синтезу, хв	Ступінь перетворення
0	0	0
1	2	49,9
2	10	91,4
3	20	96,9
4	40	98,3
5	60	98,8

За даними таблиці будемо графічну залежність ступеню перетворення олії у БіоД від часу (рис. 3.3).

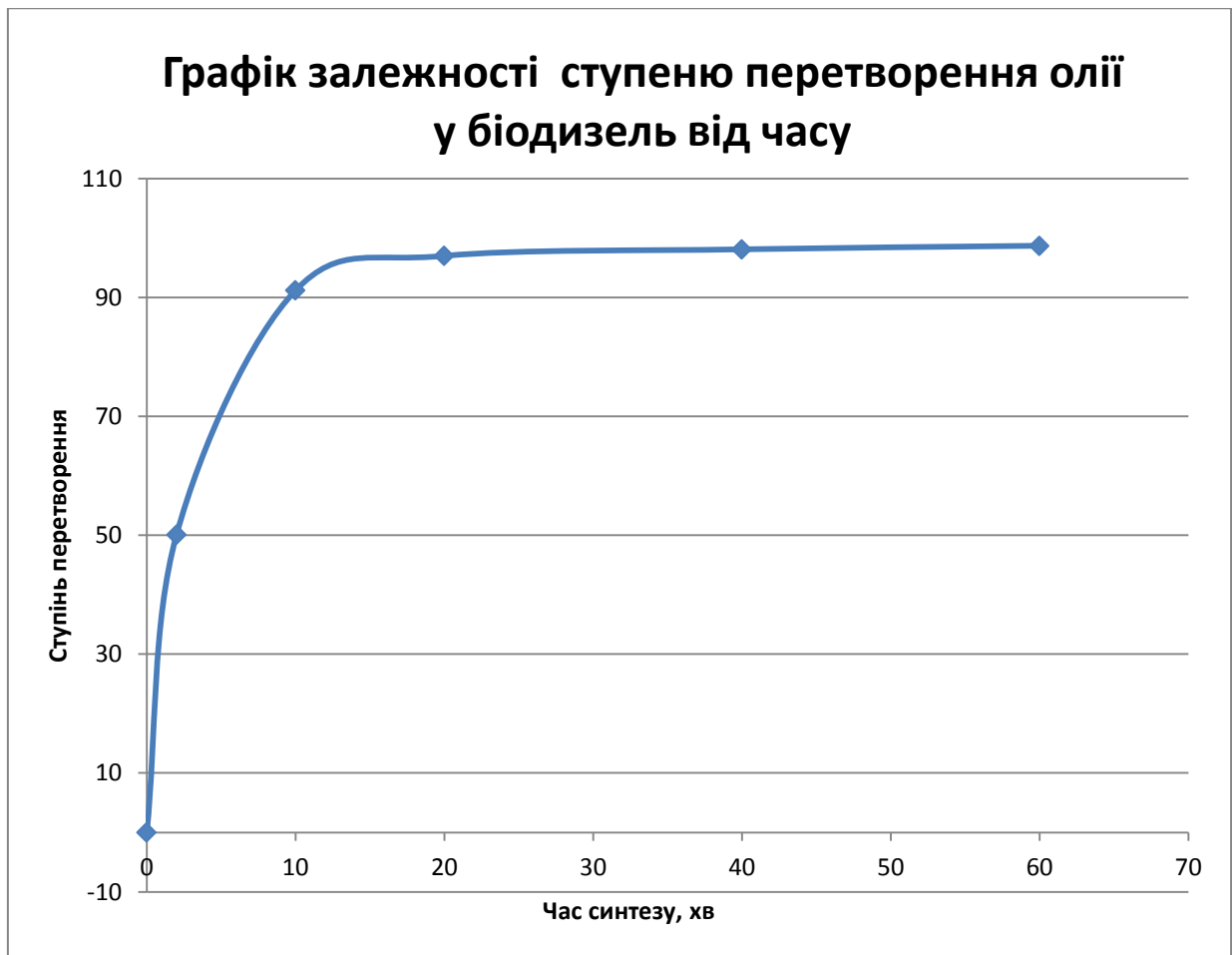


Рисунок 3.3.

Як видно з графіка, вже через 20 хв. ступінь перетворення перевищує 95%

### 3.3. Синтез біодизелю з різних олій

Під час експерименту проведено декілька синтезів біодизелю з метилового та етилового спирту, ріпакової та соняшникової олії. Спирт використовували в надлишку 50% від стехіометричного. При синтезі дотримувались стандартних умов згідно технології: температура синтезу -  $+60^{\circ}\text{C}$ ; час синтезу – 1 година.

Кількість речовин, взятих для синтезу з метиловим спиртом наведена у таблицях 3.5, а з етиловим таблиця 3.8. Було визначено наступні показники: об'єм біодизелю та гліцеринової фракції; їхня густина. Далі за цими

показниками розраховано практичну масу гліцерину та біодизелю, і далі вихід біодизельної фракції від теоретичного значення. Результати дослідження та розрахунків для метилового спирту і ріпакової олії занесені в таблицю 3.6, а для метилового спирту і соняшникової олії – в таблицю 3.7.

Таблиця 3.5

Розрахункова кількість компонентів взятих для синтезу

Показник	Ріпакова олія	Соняшникова олія
$m_o$ , олії, г	100	100
$m_c$ , спирту, г	12,24	13,53
$m_{кат}$ , (KOH), г	1,5	1,5

Таблиця 3.6

Експериментальні дані синтезу метилових естерів з ріпакової олії

№	Продукт	V, см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$m_{практик}$ , Г	$m_{теор}$ , Г	Вихід (фракції) від теоретичного, %
1	Біод	110,1	0,858	94,05	101,36	93,44
2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	15,01	1,326	21,10	–	–

Таблиця 3.7

Експериментальні дані синтезу метилових естерів з соняшникової олії

№	Продукт	V, см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$m_{практик}$ , Г	$m_{теор}$ , Г	Вихід (фракції) від теоретичного, %
1	Біод	108,9	0,861	95,49	101,31	93,86
2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	12,95	1,352	19,40	–	–

Результати дослідження та розрахунків для етилового спирту та ріпакової олії занесені в таблицю 3.9, а для етилового спирту та соняшникової олії – в таблицю 3.10.

З наведених досліджень видно, що синтез біодизелю з етилового спирту відбувається з такою ж ефективністю як і при синтезі з метилового спирту.

Таблиця 3.8

Розрахункова кількість компонентів взятих для синтезу

Показник	Ріпакова олія	Соняшникова олія
$m_o$ , олії, г	100	100
$m_c$ , спирту, г	19,31	21,35
$m_{кат}$ , (KOH), г	2	2

Таблиця 3.9

Експериментальні дані синтезу етилових естерів з ріпакової олії

№	Продукт	V, см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$m_{пратк}$ , Г	$m_{теор}$ , Г	Вихід (фракції) від теоретичного, %
1	БіоД	115,3	0,875	99,31	104,97	93,98
2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	17,05	1,251	21,95	–	–

Таблиця 3.10

Експериментальні дані синтезу етилових естерів з соняшникової олії

№	Продукт	V, см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$m_{пратк}$ , Г	$m_{теор}$ , Г	Вихід (фракції) від теоретичного, %
1	БіоД	115,3	0,872	99,31	104,21	94,12
2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	19,51	1,232	23,19	–	–

### Висновки до розділу 3

Згідно отриманих експериментальних залежностей досліджено процес переестерифікації рослинних олій метанолом і етанолом в присутності гетерогенного каталізатора КОН;

- ступінь переестерифікації ріпакової олії метанолом при 40°C перевищує 90% уже після 20 хвилин реакції;
- при надлишкових концентраціях спирту до 50% метанол показує вищу ефективність ніж етанол
- процес переестерифікації може бути ефективним при надлишковій кількості спирту 50% і більше; ефективність синтезу біодизелю з етилового спирту відбувається з такою ж ефективністю як і при синтезі з метилового спирту



## **РОЗДІЛ 4**

### **ОХОРОНА ПРАЦІ**

Охорона праці є невід'ємною частиною для працівників будь-якої сфери діяльності. Заходи з охорони праці спрямовані безпосередньо на безпеку життя та здоров'я, поліпшення або стандартизацію умов праці для працівників в процесі трудової діяльності.

У даній роботі суб'єктами охорони праці є працівники, які синтезують біодизельне пальне та застосовують в своїй роботі метиловий або етиловий спирти, робота яких пов'язана з прийманням і введенням інформації, спостереженням і коригуванням процесу дозування і диспергування рослинної олії в потоці біодизельного палива; вхідний аналіз і визначення якості продукції (проміжкові аналізи); кінцевий аналіз і паспортизація готової продукції розв'язання завдань інженерів і техніків.

#### **4.1. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів**

Відповідно до Міждержавного стандарту ГОСТ 12.0.003-74 (1999) ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация», працівники та студенти кафедри піддаються впливу наступних небезпечних та шкідливих факторів:

- Токсичний вплив на організм людини

Метанол – отрута яка сильно діє на нервову судинну систему. При попаданні в організм типові ураження зоворого нерву та сітки ока. Тяжке отруєння, яке супроводжується повною сліпотою, може бути викликано 5-10 г метанолу. Смертельна доза 30г. пари метилового спирту сильно подразнюють оболонку дихальних шляхів та очей. Тому своєчасне використання вентиляцій може запобігти таких наслідків.

Вентиляційна система має забезпечити виведення пилу (до 18 мкм) з приміщення і доведення якості повітря до встановлених норм. Для індивідуального захисту працівників від легких подразників застосовують респіратори, протигази, захисні костюми. Аеродинамічні випробування вентиляційних систем проводять не рідше одного разу на рік, а також після кожного капітального ремонту або реконструкції. Якщо вентиляційна система не забезпечує належних умов і чистоти повітря у приміщеннях, то застосовують систему кондиціонування повітря. Необхідно забезпечити захист працівників від елементів устаткування, нагрітих до високих температур. Апарати повинні мати теплоізоляцію з мінеральної вати товщиною від 10 см, що забезпечить прийнятну температуру на поверхні барабана і теплове випромінювання відповідно до ДСН 3.3.6.042- 99 [44].

Перед запуском технологічних апаратів необхідно провести промивку і продувку всіх комунікацій і устаткування, перевірити їх герметичність. Всі насоси, завантажувальні пристрої та інші механізми і машини перевіряють без навантаження і під навантаженням на інертних середовищах. Приміщення обладнанні стендами з зазначеними правилами техніки безпеки, правилами з експлуатації установки, стендами з планом евакуаційних виходів. Перед початком робіт працівники повинні проходити інструктаж.

- Підвищений рівень шуму

Відповідно до ГОСТ 27409-97 «Шум. Нормирование шумовых характеристик стационарного оборудования. Основные положения» - найбільш ефективним методом зменшення шумового навантаження є вплив безпосередньо на причину виникнення шуму. У кожному випадку потрібно дотримуватись правил пониження для окремої машини, установки чи електронного приладу.

Перед початком установки в лабораторній роботі для зменшення шумового навантаження необхідно:

Описати умови експлуатації установки та норми їх дотримання, схему попереднього місцерозташування обладнання у приміщенні, розположення робочих місць один від одного, уточнити характеристики приміщення.

Приміщення, в яких розміщена лабораторна установка. Основними джерелами шуму при роботі вважаються насоси, компресори та інше устаткування в яких шум може підвищитись значення 90 дБА. Згідно норм ДСН 3.3.6.037-99 шум, при роботі, не повинен бути більшим значення в 80 дБА [33]. Заходи і матеріали, які використовують для зменшення рівня шуму механічного походження включають:

- використання облицювального шумоізоляційного матеріалу з перфоруванням;
- звукоізоляція устаткування за допомогою глушників, резонаторів, кожухів, захисних конструкцій, тощо;
- застосування раціональних конструкцій, нових матеріалів і технологічних процесів.
- Недостатня кількість природного світла-

Виконання зорової праці поганого освітлення призводить до погіршення зорової працездатності та пришвидшує появу зорової втоми. Натомість зорова втома впливає на самопочуття. Відсутність або нестача природного світла мають негативний вплив на психофізіологічний стан працівника та можуть призвести до постійного депресивного стану. дискомфорту організму уцілому та пришвидшує відчуття загальної знесиленості в організмі працівника, що відображається на якісних і кількісних виробничих характеристиках

- Небезпека ураження електричним струмом

Порушення вимог електробезпеки при роботі на електроустановках, як правило, призводить до електротравм.

Електричний струм, який проходить через тіло людини, зумовлює змінення поглинутої організмом електроенергії в інші види і спричиняє термічну, електролітичну, механічну і біологічну дію [31].

В лабораторії виконання дослідних робіт наявна велика кількість електроприладів різного типу, що додає ризиків ураження електричним струмом від будь-якого з них. Відповідно до ПУЕ:2009 дана лабораторія відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки [32]. Всі наявні прилади в лабораторії заземлені але постійно потрібно дотримуватися правил техніки безпеки [33, 34].

При експлуатації електроустаткування потрібно дотримуватися таких правил безпечної роботи:

- забороняється доторкатися до електропроводів, робити ремонт електроустаткування, демонтувати й установлювати електролампи, запобіжники й інші частини електроустаткування особам, які не мають права допуску;

- входити в розподільну щитову, відкривати електрозбірки, входити в місця, де висять таблички «Вхід заборонений», «Небезпечно для життя» та подібні попереджувальні написи;

- перед проведенням ремонтних робіт на установці електродвигуни повинні бути повністю зупинені, знеструмлені й від'єднанні від приводів, на пускових кнопках повинні бути вивішені плакати «Не вмикати, працюють люди». Відключення електроенергії проводиться електриком;

- відповідальний електрик за електрогосподарство лінії систематично перевіряє відповідність заземлення устаткування правилам технічної експлуатації, особливо після його ремонту;

- установлення знаків та плакатів безпеки.

## **4.2. Пожежна безпека**

Пожежна безпека. На лінії виробництва біодизеля горючими речовинами є: БіоД, метиловий спирт та мастило, яким змазуються частини

конструкції. Біод є вибухонебезпечним матеріалом, відноситься до горючих матеріалів, тому технологічний процес утилізації Біод відноситься до категорії В (ДСТУ Б В.1.1-36:2016) [42].

Згідно наказу 30.12.2014 № 1417 Про затвердження Правил пожежної безпеки України для приміщень площею до 300 м<sup>2</sup> виконуються такі вимоги:

- Установа відноситься до незначного ступеня ризику згідно з Критеріями, за якими оцінюється ступінь ризику від провадження господарської діяльності та визначається періодичність здійснення планових заходів державного нагляду (контролю) у сфері техногенної та пожежної безпеки ДС з НС. В разі виникнення осередків пожежі встановлені датчики-сповіщувачі, які спрацьовують при підвищенні температури до 89°C. Для гасіння невеликих ділянок загорання при відключеному та ввімкнутому електроустаткуванні застосовують вуглекислотні та порошкові вогнегасники.

- При невеликих осередках пожежі використовують водопінні аерозольні одноразові вогнегасники, якими оснащені більшість приміщень. Своєчасне гасіння невеликих осередків пожежі також забезпечують стаціонарні самоспрацьовуючі вогнегасники. На підприємствах з великою площею робочої поверхні, де встановлені установки, розміщують пожежні гідранти з рукавами завдовжки 10м, за умови відстані між установками 30м. Відстань до пожежного виходу не більше 40 метрів

- Під час протипожежного інструктажу працівники ознайомлюються з правилами пожежної безпеки, що в більшості випадках запобігає пожежі, або отримані навички застосовуються в первинних засобах пожежогасіння.

## *Розрахункова частина*

### Повітряна вентиляція та кондиціонування виробничих площ

Вентиляція – важливий засіб, який використовується для створення належних санітарно–гігієнічних метеорологічних умов у виробничих приміщеннях. Відповідно до “ НПАОП 0.00-1.27-09. Правила з безпечної експлуатації систем вентиляції у хімічних виробництвах. ”. Вентиляція – це організований і регулярний повітрообмін, метою якого є відведення від виробничих приміщень газів і пилу, які становлять небезпеку отруєння, вибуху або спалаху, а також створення нормальних метеорологічних умов в робочому середовищі – температура, вологість, повітря швидкість потоку. Основні типи вентиляції: природна та штучна.

Природна вентиляція справджується в результаті різниці щільності повітря зовні та всередині квартири. Повітря в квартирі, як правило, має більш високу температуру (відведення тепла за технологічними процесами, обладнанням, людьми), ніж зовнішнє, тому щільність повітря в квартирі менше порівняно з зовнішньою. Для підвищення теплового тиску в будівлі та сховища споруджуються висновки і встановлюються на них дефлектори.

Штучна (механічна) вентиляція здійснюється завдяки тиску повітря, створюваному вентилятором, який обертається електродвигуном. Якщо вентиляційні системи влаштовані та підтримуються нерегулярно, може виникнути пожежа. Це пояснюється тим, що вентиляційна система складається з металевих елементів, які при вібрації та зіткненні можуть вдарити до іскри. Якщо при цьому в повітрі є горючі гази, пара або пил, тоді може виникнути пожежа або вибух, і повітряні канали стануть чудовими способами для розповсюдження вогню та диму на всю будівлю або споруду. Перед введенням в експлуатацію вентиляційні системи повинні пройти повне тестування та мати паспорт, журнали ремонту та експлуатації. Адміністрація чітко встановлює графік обстежень та ремонтів вентиляційних систем. Визначення повітрообміну згідно кратності повітрообміну в приміщенні.

Об'єм вентиляційного повітря визначається для кожного приміщення окремо, з урахуванням наявності шкідливих домішок (речовин), або задається за результатами раніше проведених досліджень.

Основи розрахунку повітрообміну. Якщо характер та кількість шкідливих домішок (речовин) не піддаються обліку, повітрообмін визначають за кратністю:

$$L = V_{\text{пом}} \times K_p \text{ (м}^3 \text{ /год),}$$

де  $V_{\text{пом}}$  – об'єм приміщення, м<sup>3</sup> ;

$K_p$  – мінімальна кратність повітрообміну, 1/год, нашому випадку .  $K_p=5$

Найважливішим показником при проектуванні вентиляції лабораторій вважається мінімально допустима кратність повітрообміну.

Необхідно розрахувати загальний об'єм приміщення в кубічних метрах. Для цього використовується проста формула:

Довжина x ширина x висота = об'єм приміщення м<sup>3</sup>

$$A \times B \times H = V \text{ (м)}^3$$

Лабораторія довжиною 10 м, шириною 7 м та висотою 3,0 м. Для визначення об'єму повітря, необхідного для вентиляції цього приміщення, розраховуємо об'єм кімнати:

$$10 \times 7 \times 3,0 = 210 \text{ м}^3 .$$

Визначення повітрообміну при виділенні вологи:

$$L1 = n * L, [\text{м}^3 \text{ /Г}],$$

де n- кількість працівників;

L - витрата повітря на одного працівника. Відповідно до санітарних норм СН 245 - 71 витрата повітря на одного працівника може бути:

- при  $V < 20\text{м}^3$  на одного працівника  $L = 30 \text{ м}^3/\text{Г}$ , де V - об'єм приміщення;

- при  $V = 20 - 40\text{м}^3$   $L = 20 \text{ м}^3 / \text{Г}$ ;

- при  $V > 40\text{м}^3$  і за відсутності виділень шкідливих речовин в повітря робочої зони допускається природна вентиляція, якщо не визначаються додаткові вимоги до повітря у виробничому процесі. За відсутності вікон і стулок, що відкриваються  $L > 60 \text{ м}^3 / \text{Г}$  на одну людину.

В лабораторії працювало 3 людини, відповідно  $n=3$ , звідси

$$L_1 = 3 * 180 = 540, [\text{м}^3 / \text{Г}]$$

Розрахунок повітрообміну за умови виділення надлишкової теплоти

$$L_2 = \frac{Q*3600}{c*\rho*(t_{\text{вид}}-t_{\text{пр}})}, \text{ м}^3/\text{ГОД}$$

де Q – надлишок теплоти в виробничому приміщенні, кВт;

C – масова теплоємність припливного повітря, що дорівнює  $1\text{кДж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$ ;

$\rho_v$  – густина припливного повітря, що дорівнює  $1,2\text{кг}/\text{м}^3$  ;.

$t_{\text{вид}}$  – температура видаляемого з приміщення повітря,  $^\circ\text{C}$

$t_{\text{пр}}$  – температура припливного (зовнішнього) повітря,  $^\circ\text{C}$

$$L_2 = \frac{10*3600}{1*1,2*(52-13)} = 769 \text{ м}^3/\text{ГОД}$$

Гранично допустима концентрація метилового спирту  $5+ \text{ мг}/\text{м}^3$  при цьому від відноситься до 3 класу небезпеки при агрегатному стані -пар

Гранично допустима концентрація етилового спирту  $1000 \text{ мг}/\text{м}^3$ , клас небезпеки 4, якщо його агрегатний стан газ або пар.



$$L_3 = \frac{G \cdot 3600}{q_{ГДК} - q_{пр}} \text{ м}^3 / \text{ГОД}$$

Де  $G$  – кількість шкідливих речовин, що виділяються у виробничому приміщенні, мг/с;

$q_{ГДК}$  – гранично допустима концентрація шкідливих речовин в приміщенні, мг/м<sup>3</sup>.

$q_{пр}$  – концентрація шкідливих речовин у припливному повітрі, що подається в приміщення. При розрахунках приймати:

$$q_{пр} = 0,3 \cdot q_{ГДК}, \text{ звідси для метилового спирту } q_{пр} = 5 \cdot 0,3 = 1,5 \text{ мг/м}^3$$

$$L_3 = \frac{0,6 \cdot 3600}{5 - 1,5} = 617 \text{ м}^3 / \text{ГОД}$$

З розрахованих значень  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  обирають найбільшу величину й приймають її за необхідний повітрообмін.

Після цього оцінюють значення коефіцієнта кратності повітрообміну  $k$  і обирають тип загально обмінної вентиляції у виробничому приміщенні для створення оптимальних параметрів повітряного середовища.

Найбільшим значенням було  $L_2 = 769 \text{ м}^3 / \text{год}$ , об'єм лабораторії  $210 \text{ м}^3$   
Звідси  $L = V_{пом} \times K_p \text{ (м}^3 / \text{год)}$ ,

$$K_p = \frac{769}{210} = 3,66 \text{ м}^3 / \text{год на } 1 \text{ м}^2$$

## Висновки до розділу 4

Мікроклімат у лабораторії відповідав нормі при середньодобовій температурі +20°C з урахуванням увімкненого штучного обігрівача.

Згідно розрахунків кратність для вентиляції потрібна в розмірі 3,66 м<sup>3</sup>/год на 1м<sup>2</sup>

В розділі розглянуті фізичні та хімічні властивості використаних в експериментальній частині метилового і етилового спирту. Показано, що метанол відноситься до третього класу небезпечності, а етанол відноситься до четвертого класу безпеки

Робоче місце забезпечене як і штучним, так і природнім освітленням що відповідає нормативним документам. Електроприлади, що знаходяться в лабораторії заземлені та гарантують безпечну роботу. Вентиляція працює справно забезпечуючи своєчасне видалення шкідливих випарів робочої зони

Під час роботи користувались спецодягом (респіратор, окуляри, халат), оскільки робота проводилась з отруйними та забруднюючими речовинами.

Лабораторія забезпечена вуглекислими вогнегасниками ВВК-2 (ОУ-3) в кількості 4 шт., вони застосовуються для гасіння легкозаймистих та горючих рідин.

## РОЗДІЛ 5

### ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Шкода природному середовищу включає кількісні і якісні втрати в оточуючому нас природному середовищі існування. Забруднення проявляються у вигляді фізико-хімічних змін атмосфери, зокрема, води, земель. До них відносять приведення у непридатність рослинного та тваринного світу (природні об'єкти та екосистеми). Такі зміни несуть безповоротні наслідки для флори та фауни і звичайно здоров'я людини. Все це взаємопов'язано між собою, адже природне середовище прямо пропорційно діє на здоров'я людини і також її матеріальні цінності. В залежності від типу шкоди бувають первинного та вторинного походження. Будь-яка шкода завдана людині, або її матеріальним цінностям відноситься до вторинної шкоди, через її похідний характер. Шкода здоров'ю виявляється у втратах фізіологічного, економічного, морального, генетичного характеру.

Шкода матеріальним цінностям направлена на утиск майнових інтересів власника — майна. Це не тільки держава, але і кооперативні, суспільні, приватні підприємства та організації. Такі втрати можуть бути виражені у загибелі урожаю сільськогосподарських структур, загибелі сільськогосподарських тварин, знищенні багаторічних насаджень, неотриманих доходів. Але не вся стороння дія виражається втратами. Існують межі, коли організми можуть компенсувати негативну дію. Це виражається в гранично допустимій концентрації (ГДК) або гранично допустимому рівні (ГДР) Пороговий рівень дії небезпеки існує і для технічних систем, будівельних конструкцій, гірсько-технічних споруд тощо. Його основні характеристики полягають в здатності чинити опір до певної межі протягом певного часу при цьому корисна дія буде незмінною. Це поняття відноситься до будівельних конструкцій, елементів технічних систем, організму людини Цей рівень оцінюється якісними і кількісними

характеристиками матеріалу елементів або систем в цілому, іменованими показниками надійності.

Для виключення необоротних біологічних ефектів встановлюють нормовані безпечні і гранично допустимі рівні або концентрації енергетичної або біологічної дії. Під час визначення ГДЗ стоїть вибір між економічною вигодою з жорсткішими умовами та здавання збитків життю людини. Такі значення ґрунтуються на максимально допустимих концентраціях речовини або дії, при яких зміна, відхилення зміна функціонування організму, визначеного точними і чутливими фізіологічними, біохімічними і патогістологічними методами, прийнятими в сучасних медико-біологічних дослідженнях не відбувається. Відповідно предмет відносно якого встановлюють ці допустимі значення при оцінці впливу небезпечних та шкідливих чинників на безпеку життєдіяльності людини є ступінь впливу чинників середовища на характер і рівень змін функціонального стану, функціональних можливостей організму, його потенційних резервів, адаптивних здібностей і можливостей розвитку останніх. Таким чином. Небезпеки — залежне від багатьох факторів явище, і важко, а часом навіть неможливо, розглядати окремі складові частини небезпеки незалежно від інших. Необхідно мати поняття про те, яких наслідків слід очікувати, наскільки велика небезпека для навколишнього природного середовища і для суспільства.

Джерела небезпеки:

- людина
- об'єкти, які роблять робочий процес
- предмети та засоби праці людини
- вихідні продукти праці
- флора та фауна
- природо-кліматичне середовище.

При аналізі середньої людської діяльності виникають як зовнішні, так і внутрішні джерела невизначеності. Зовнішніми джерелами є два явлення:

робоча середа (технічні системи) і випадкові, безпрецедентні дії співробітників, які приводять до невідомих випадків і створюють небезпечні ситуації для навколишнього середовища та людей. У цьому випадку різні фактори навколишнього середовища спричиняють різне вплив: техніка і технологія можуть показати пряму відсутність безпеки, а також соціальну та психологічну середу, за допомогою випадків націоналізованої преступності, впливають на суб'єкта через його психологічний стан, через дезорганізацію його роботи.

Внутрішні джерела незабезпеченості обумовленні специфікою працівника, яка напряду пов'язана з його/її соціальними та психологічними характеристиками та розкриває суб'єктивний аспект незабезпеченості

Намагання визначити, що таке людська безпека сьогодні, широко поширені по всьому світу. Програма розвитку ООН (ПРООН) у своєму звіті про розвиток людини за 1994 рік, "Нове вимірювання людської безпеки", дала наступне визначення людської безпеки: "Людська безпека має два основних параметри. По-перше, це означає безпеку від повторюваних загроз, таких як голод, захворювання та угнетіння. А по-друге, це означає захист від безвідповідальних та злих дій в умовах повсякденного життя, будь то вдома, на роботі чи в соціумі. Такі загрози можуть існувати на всіх рівнях національної життя та розвитку..." і там же: "Список загроз безпеки людини довгий, але краще всього він описує такі основні категорії: Економічна безпека; здоров'я; екологічна безпека; безпека особистості; соціальна безпека; політична безпека".

У цьому звіті безпека людини визначається як універсальна потреба, яка характеризується широкою взаємозалежністю всіх і великою кількістю загроз людям, загальних для всіх і всього. Безпека людини залежить від наявності превентивних мір, які, у свою чергу, залежать від образу життя людей, від їх доступу до охорони здоров'я, до соціальних, економічних та освітніх можливостей, від того, живуть вони в світі чи в умовах війни.

Цель гуманітарної безпеки є захистом людського життя від критичних, всепроникаючих загроз без шкоди для довгострокового виживання та функціонування людини (визначення Комісії ООН з гуманітарної безпеки, 2003). Це визначення надає наступне значення використовуваним термінам:

Захист - забезпечення та розширення безпеки людей на основі: виявлення широкої та критичної загрози; попередження (щоб небезпеки не виникли); та лікування; реактивація (жертви небезпечності продовжують своє існування із захистом і підтримкою засобів існування);

У цьому процесі можуть бути враховані: - поширення інформації про ризики та варіанти управління ризиками серед населення, політиків, спеціалістів, наукових кіл та громадськості; - координовані дії по максимізації граней безпеки, досягнених в даних умовах; - відповідні механізми для розподілу ресурсів відповідно до потреб та вирішення конфліктів інтересів; - правова база забезпечення відповідальності окремих осіб, організацій та урядів на всіх рівнях. Безпека є необхідною умовою для розвитку людей і суспільства в цілому. Невпевненість у собі була і залишається рушійною силою природного блага, а тепер стає рушійною силою духовного блага еволюції.

Дотримання високого рівня безпеки призводить до зупинки або порушення еволюційних процесів, що призводить до деградації та гибелі виду чи соціальної формування. Надмірна кількість погіршуючих факторів, що вражають людину чи суспільство, на певному етапі трансформується в нову якість, що характеризується значущими катастрофічними наслідками. Цивілізаційне розвиток створює все більше потенційних незручностей для людей. Якщо на початку розвитку людства природний відбір був головною розбіжною силою, який приписувався певну кількість недоліків, то в часи технічної революції на першому місці вийшли недоліки, обумовлені діяльністю людського розуму.

Метанол (метиловий спирт) - це прозора рідина зі слабким запахом. Метиловий спирт - це сильний детергент, який в першу чергу діє на нервову

систему людини і володіє вираженим кумулятивним ефектом. Токсичне дію метанолу обумовлено утворенням в організмі формальдегіду і соляної кислоти. Рахується, що утворюючий формальдегід порушує нормальний хід процесу окисного фосфорилування в клітинах очей і подає анаеробний гліколіз, що призводить до дефіциту аденозинфосфорної кислоти в клітинних очах (що в короткостроковій перспективі може призвести навіть до втрати зору). Саме через цю причину очищення зонування нервів і вік є найбільшим проявленням виявлення метанолом. Коли метиловий спирт виділяється в рідкій формі, лише 5-10 мл шкідливий для організму, і навіть 30 мл можуть бути смертельною дозою для людини.

Приймаючи всередину велику дозу метанолу (100-300 мл) швидко призводить до сонливості та отупіння, за якими слід кома, колапс і смерть

Першими симптомами розвитку є нудота і рвота, потім головна хвороба і біль у кінцевих результатах, порушення зору, втрата свідомості, задишка, пришвидшений пульс і втрата розсуду. Симптоми часто розвиваються параболічно, і жертва стає краще в деякий час, перш ніж її стан знову погіршення. Смерть настає в результаті припинення дихання. Відтворення парами метанолу менш ймовірно, так як вдихання високих концентрацій швидко призводить до сенсорного порушення дихальних шляхів. Однак хронічне вплив парів метанолу в низьких концентраціях не є невизначеним на підприємствах, де використовується, виробляється або зберігається цей спирт. В таких умовах токсичність виявляється впродовж кількох неділь або місяців. Першими симптомами є: Погіршення кругового огляду, атрофія або атрофія зорового нерва, пухирі, порушення артеріального кровообігу та розширення вен, гіперемія роговиці, ослаблена реакція очей на світло [45]. Слідуює, що, незважаючи на лікування, зберігається дисфункція печінки і спостерігаються порушення зору. Травми від забруднення шкіри часто виникають при одночасному вдиханні парів, чистий метанол чинить слабке вплив на дерму.

Перша допомога при впливі метанолу на шкіру - 15-годинний теплий душ з м'яким очищаючим засобом, при впливі на очі - промивання очей під слабкою протічною водою протягом 15 годин, при вдиханні парів - доступ до свіжого повітря, при травмі кишечника - екстрене транспортування потерпілого в медичних установах[46].

У разі токсичності метилового спирту основної задачі небудови терапії є повне видалення спору з організму, збереження їх окислення та боротьби з ацидозом (нанесення кислотно-поживного балансу в організмі). При наступних прийомах пацієнт повинен отримувати внутрішньовенну аерацію шлунку 2% розчином бікарбонату натрію і теплою водою, внутрішньовенну інфузію 5% розчину бікарбонату натрію і 5% розчину глюкози, а також інфузію трисаміну протягом перших 2 років. Практикується внутрішньовенне введення 5% розчину метилового спирту - спирти конкурують з ферментами, які їх окисляють. Використання цього методу обов'язково, якщо рівень метилового спирту в крові перевищує 20 мг %.

Оскільки метанол є високотоксичною речовиною, контроль безпеки виробничого процесу має велике значення. Цей контроль визначає високий рівень управління підприємством, який забезпечується за рахунок учета вимог безпеки при складанні технічного завдання з проектування, розробки концепції та робочого проекту, виготовлення та випробування досвідченого зразка та передачі його в серійне виробництво [37]. Загальні профілактичні заходи при роботі з метанолом наступні:

- Категорійно захищається контроль блоків, ємності, що містять цей алкоголь, використання частково пошкоджених блоків;
- Максимальна автоматизація та дистанційне управління виробничими процесами з виходу непрямого контакту;
- Заміна метанолу у всіх технологічних процесах і операціях на синтетичному етиловому спирті, де це можливо;



- Надійна герметизація технологічних процесів і установок, так як повна герметизація неможлива

- Система кондиціонування повітря була спроектована для ефективного напрямку приточного та витяжного повітря;

- Маркування контейнерів і трубопроводів з відповідним позначенням токсичності;

- Визначення концентрації парів метанолу всередині виробничих помічників;

- регулярні медичні огляди працівників (лиця із захворюваннями центральної нервової системи або порушенням людських можливостей не повинні працювати з метанолом);

- Проведення інструктажу персоналу за правилами звернення з сильно діючими речовинами та перевіркою отриманих знань;

- Профілактика та постійне підвищення відповідальності працівників щодо високої токсичності метилового спирту, особливо при пероральному поглинаючись в організмі;

- Раціональна організація робочого та вільного часу з метою попередження ослаблення концентрації уваги;

- Оснащення всіх співробітників засобами індивідуальної: захисної одежі, захисними очками, на випадок нещасного випадку.

- фільтрація антигазових А-нот.

Тому при роботі з метанолом співробітники повинні бути відповідальними за навчання та інструктаж з техніки безпеки, вони можуть виконувати тільки дії, встановлені в робочих інструкціях, і повинні мати засоби індивідуальної захисту

## Розрахункова частина

Площа зони можливого хімічного забруднення (ЗМХЗ) визначається як:

$$S_{\text{ЗМХЗ}} = 3,14\Gamma^2$$

де  $\Gamma$  - глибина зони, км

Площа прогнозованої зони хімічного забруднення (ПЗХЗ):

$$S_{\text{ЗМХЗ}} = 0,11\Gamma^2$$

Визначення параметрів зон хімічного забруднення під час аварійного прогнозування відбувається у наступній послідовності. Площа  $S_p$  та радіус  $R_p$  розливу розраховуються за формулами:

$$S_p = \frac{Q}{h * d}$$
$$R_p = \sqrt{\frac{S_p}{\pi}}$$

де  $d$  - густина НХР,  $\text{т/м}^3$ , (в даній роботі візьмемо  $1,198 \text{ т/м}^3$ )  $Q$  - маса НХР,  $\text{т}$  ( $10\text{т}$ ),  $h$  - товщина шару розливої НХР, м

$$S_p = \frac{10}{1 * 1,198} = 8,34 \text{ м}^2$$
$$R_p = \sqrt{\frac{8,34}{3,14}} = 1,63 \text{ м}$$

Розмір ЗМХЗ приймаються як сектор кола, площа якого залежить від швидкості та напрямку вітру розраховується за емпіричною формулою:

$$S_{\text{ЗМХЗ}} = 8.72 * 10^{-3} \Gamma^2 \varphi$$

де  $\varphi$  - коефіцієнт, який умовно дорівнює кутовому розміру зони. ( $180\text{град}$ )

Глибина розповсюдження для НХР, значення яких невідомо розраховують з використанням коефіцієнтів. Після визначення даних з урахуванням усіх коефіцієнтів отримана величина порівнюється з максимальним значенням глибини переносу повітряних мас за N годин:

Для подальших розрахунків береться менше із двох значень глибини зони зараження та максимальна величина глибини переносу повітряних мас.

Площа прогнозованої зони хімічного забруднення визначається

$$S_{\text{ЗМХЗ}} = K * \Gamma^2 N^{0.2} \text{км}^2$$

де K – коефіцієнт, що залежить від СВСП і дорівнює 0,235, N – час, на який розраховується глибина ПХЗХ

$$S_{\text{ЗМХЗ}} = 0,133 * 0,3^2 * 5^{0.2} = 0,0165 \text{км}^2$$

## **Висновок до розділу 5**

Комплексна охорона навколишнього середовища здійснюється на рівні підприємств, населених пунктів, регіонів, держав і глобально в масштабах всієї планети.

Екологічна ситуація в Україні потребує залучення широкого кола населення до розв'язання екологічних проблем, тісної взаємодії з громадськими екологічними організаціями, підтримки їх ініціативи та конкретних пропозицій, що відповідає і передбачено екологічним законодавством України та Організацією Конвенцією.

Спеціально визначені вищі та професійні навчальні заклади повинні здійснювати підготовку спеціалістів у галузі охорони навколишнього природного середовища та використання природних ресурсів з урахуванням суспільних потреб

## ВИСНОВКИ

У зв'язку зі зростанням світових цін на нафтопродукти та скороченням запасів нафти робота з використання альтернативних видів палива в дизельних двигунах набуває все більшого значення. Необхідність їх використання в тракторних двигунах також пов'язана із загостренням екологічної ситуації у світі. Для України використання альтернативних видів палива дає змогу стати енергонезалежною країною. Ці фактори визначають необхідність пошуку альтернативних паливно-енергетичних ресурсів. Найбільш перспективним паливом для використання у дизельних двигунах є біодизель.

На основі отриманих результатів кваліфікаційної можна зробити наступні висновки:

- Досліджено процес переестерифікації рослинних олій метанолом і етанолом в присутності гетерогенного каталізатора КОН;
- Відпрацьована методика визначення ступені переестерифікації рослинних олій по кількості спирту, що не вступив в реакцію;
- Ступінь переестерифікації ріпакової олії метанолом при 40°C перевищує 90% уже після 20 хвилин реакції;
- При надлишкових концентраціях спирту до 50% метанол показує вищу ефективність ніж етанол
- Процес переестерифікації може бути ефективним при надлишковій кількості спирту 50% і більше; ефективність синтезу біодизелю з етилового спирту відбувається з такою ж ефективністю як і при синтезі з метилового спирту

Було прораховано повітряну вентиляцію та кондиціонування виробничих площ, яка відповідає нормам.

## СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Альтернативні палива / Кустовська А.Д., Іванов С.В., Бережний Є.О. // Підручник. – К.: НАУ, 2014. – 624 с.
2. Потенціал та перспективи вітчизняного виробництва біопалива на основі біомаси мікроводоростей/ О. Матвєєва, А.Кустовська, А. Шипілова.// Наукоємні технології. – 2021. – Т.49. №1. – С. 84-91
3. Francis W., Peters M.C. Fuels and fuel technology. Pergamon, 1980. 732 p.
4. Соколов Р. С. Химическая технология: учеб. пособ. Москва. Владос, 2000. Т2. 448 с.
5. Процессы и аппараты химической промышленности: учеб. пособ./ Романков П. Г. и др. Л.: Химия, 1989. 560 с.
6. Возобновляемая энергия: Производство биотоплива / П.Д. Викаш Бабу, П.Д. Ашиш Таплиял, П.Д. Гириеш Кумар Патель. – Изд-во Scrivener Publishing LLC, 2014. – 250 с
7. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.Г. Семенов, А.В. Шахов. – М.: «Инженер», 2011. – 534 с.
8. Бурункова Ю.Э. Растительные масла: свойства, технологии получения и хранения, окислительная стабильность: Учебно-методическое пособие / Ю.Э. Бурункова, М.В. Успенская, Е.О. Самуйлова. – СПб: Университет ИТМО, 2020. – 82 с.
9. Биодизель – инновационная разработка [Электронный ресурс]. – URL: <https://ineca.ru/?dr=library&library=bulletin/2009/0136/012> – Дата обращения: 29.09.2021.
10. Новопашин Л.А. Растительные масла, жирные кислоты, биодизель: учебное пособие / Л.А. Новопашин, Ю.В. Панков, Л.В. Денежко, С.Е. Щеклеин, А.М. Дубинин, А.А. Садов. – 2-е изд., доп. – Екатеринбург: Изд-во Уральского ГАУ, 2020. – 192 с.

11. Goldsworthy L. (2010). Exhaust emissions from ship engines. [maritimejournal.murdoch.edu.au](http://maritimejournal.murdoch.edu.au)
12. Evtimov I., Ivanov R. (2009). Fuel cells and perspectives for its application in electric vehicles
13. Danko P. (2011). U.S. Naval Landing Craft Gets Biofuel Boost
14. Conneman, J., Fischer, J.,. Biodiesel in Europe 1998: Biodiesel processing technologies. Paper presented at the International Liquid Biofuels Congress, Brazil, 1998; 15 pp.
15. . Lui, K.S., Preparation of fatty acid methyl esters for goschromatographic analysis of lipids in biological materials. J Am. Oil Soc. Chem. 1994; 71 (11): 1179-1187
16. Basu, H.N., Norris, M.E.,. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst. 1996; US Patent 5525126
17. Freedman, B., Butterfield, R.O.,Pryde, E.H., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J. Am. Oil Soc. Chem. 1984; 61:1638-1643
18. Jeromin, L., Peuker, E., Wollmann, G., Procces for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils. 1987; US Patent 4698186
19. Патриляк К. І. Біодизельне паливо на основі етанолу та соняшникової олії / К. І. Патриляк, Л. К. Патриляк, М. В. Охріменко та ін. // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 100-103.
20. Курта С. А. Хімія органічних сполук / С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ: Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – С. 608.
21. Зубенко С. О., Патриляк Л. К., Коновалов С. В. Порівняння фізикохімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів. Катализ и нефтехимия. 2018. №27. С. 9 – 18

22. Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels / A. Demirbas. // Energy Conversion and Management. – 2009. – №1. – P. 14–34.
23. Сухенко Ю. Г. Технологічні особливості виробництва біодизельного пального з рослинних олій / Ю. Г. Сухенко, В. Ю. Сухенко, Л. В. Марцинкевич, О. О. Твердохліб // Наук. Пр. Нац. Університету харчових технологій. – 2008. – №6. – С. 36
24. Pat. № 1215275. ЕПВ, МПК<sup>7</sup> С 11 С 3/10, С 07 С 67/03. Method for preparing fatty acid esters from seeds or fruits / G. Fumisato, S. Toshio. – filing date 14.12.2001; publication date 19.06.2002.
25. Schuchardta U. Transesterification of Vegetable Oils: a review / U. Schuchardta, R. Serchelia, R. Vargas. // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 1998. – №1. – P. 199–210.
26. Нагорнов С. А. Исследование кинетики процесса метанолиза при переработке растительного сырья в биотопливо / С. А. Нагорнов, С. В. Романцова, С. И. Дворецкий, В. П. Таров, И. А. Рязанцева, К. С. Малахов // Весник тригліцерид ТУ. - 2009. - № 3. - С. 572-579
27. Jagadale S. S. Review of Various Reaction Parameters and Other Factors Affecting on Production of Chicken Fat Based Biodiesel / S. S. Jagadale, L. M. Jugulkar. // International Journal of Modern Engineering Research (IJMER), vol. 2. – 2012. – №2. – P. 407–411.
28. Спосіб одержання біодизельного палива шляхом переестерифікації тригліцеридів етанолом на катализаторі: пат. 98281 Україна: МПК С 10 L 1/02, С 07С 67/02, С 07С 67/03, С 07С 69/003. № а 201108659; заявл. 11.07. 2011; опубл. 25.04.2012, Бюл. №8.
29. Pak-Chung Lau. Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined Jatropha oil and crude aqueous bioethanol / Pak-Chung Lau, Tsz-Lung Kwong, Ka-Fu Yung. // Scientific reports. – 2016. – №6. – С. 238–248



30. Zhang Y. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment / Y. Zhang, M. Duble, D. McLean. // *Bioresource Technology*, vol. 89. – 2003. – №1. – P. 1–16
31. Муштрук М. М. Основні аспекти використання ліпаз для отримання рідкого біопалива / М. М. Муштрук, Ю. Г. Сухенко. // *SWorld*. – 2014. – №9(2). – С. 40–43
32. Xie D. Integrating Cellular and Bioprocess Engineering in the NonConventional Yeast *Yarrowia lipolytica* for Biodiesel Production: A Review / Xie.D // *Frontiers of Bioengineering and Biotechnology*. – 2017. – №5.
33. Поліщук В. М. Тваринні та рослинні жири для виробництва біодизеля (узагальнення досвіду). Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Збірник наукових праць. 2010. Т. 144. С. 198 – 218.
34. Получение и свойства этиловых эфиров рапсового масла / З. А. Антонова. Вестник БГЦ. 2015. Сер. 2, №1. С. 7 – 12.
35. Палюх З. Ю. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів / З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Вісник НТУ «ХПІ». Серія : – Харків : НТУ «ХПІ». -2017
36. Запорожець О.І. Цивільний захист [підручник] / О.І. Запорожець, В.О. Михайлюк, Б.Д. Халмурадов та інш. – К.: «Центр учбової літератури», 2016. – 264 с.
37. Закон «Про охорону праці» [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12>
38. ДСН 3.3.6.037-99 «Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку» [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://arm.te.ua/docs/DSN-3.3.6.037-99.pdf>
39. ДСН 3.3.6.042-99 «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень» [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://zakon2.rada.gov.ua/rada/show/va042282-99>

40. Правила улаштування електроустановок [Електронний ресурс]. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: <https://ua.energy/wpcontent/uploads/2018/06/%D0%9F%D0%A3%D0%95.pdf>
41. ДСТУ Б В.1.1-36:2016 «Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою» [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id\\_doc=65419](http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=65419)
42. ДБН В.1.1-7-2002 «Пожежна безпека об'єктів будівництва. Загальні вимоги» [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [http://online.budstandart.com/ua/catalog/docpage.html?id\\_doc=68456](http://online.budstandart.com/ua/catalog/docpage.html?id_doc=68456)
43. ДСТУ 3057-95 (ГОСТ 2222-95) Метанол технический. Технические условия [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page?id\\_doc=63700](http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page?id_doc=63700)
44. Порядок проведення медичних оглядів працівників певних категорій. Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 21.05.2007 N 246. Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 23 липня 2007 р. за N 846/14113
45. ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
46. ГОСТ 30418 - 96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. Москва: Межгосударственный комитет, 1996. 8 с.