

балони повинні заповнюватися на 80-85 % об'єму і ступінь заповнення регулюється автоматично.

3. СПГ – це практично чистий метан (CH_4), стиснутий компресором. Він транспортується магістральними газопроводами за умов 50-70 атм тиску та широко використовується за такими напрямками: а) як паливо в галузі тепло- і електроенергетики, на промислових підприємствах та для комунальних потреб; б) як сировина для хімічної промисловості (одержання водню, синтез-газу, амоніяку, спиртів, гідридів металів та відновників тощо); в) як моторне паливо, яке заправляється в газобалонну апаратуру авт під тиском до 200 атм за допомогою АГНКС.

Таблиця 1.28

Фізико-хімічні показники моторного зрідженого (скрапленого) газуватого палива

Показник	Норма	
	ПА	ПБА
Масова частка компонентів, %:		
– сума метану, етану	Не норм.	Не норм.
– пропану	90 ± 10	50 ± 10
– сума вуглеводнів від C_4 і вище	Не норм.	Не норм.
– сума ненасичених вуглеводнів, не більше	6	6
Об'ємна частка рідкого залишку за $40\text{ }^\circ\text{C}$, %, не більше	Не норм.	Не норм.
Тиск насиченої пари, МПа, за температури:		
+ $45\text{ }^\circ\text{C}$, не більше	-	1,6
- $20\text{ }^\circ\text{C}$, не менше	-	0,07
- $35\text{ }^\circ\text{C}$, не менше	0,07	-
Масова частка сульфуру та сірчистих сполук, %, не більше,		
у тому числі сірководню, не більше	0,01	0,01
	0,003	0,003
Вміст вільної води та лугів	Відсут.	Відсут.

4. Якість моторного палива типу ЗНГ регламентовано вимогами ГОСТ 27578 «Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Технические условия» (табл. 1.28). Відповідно до даного стандарту виробляються дві марки ЗНГ: а) пропан автомобільний (ПА); б) пропан-бутан автомобільний (ПБА).

5. Якість моторного палива типу СПГ для газобалонних авт регламентовано вимогами ГОСТ 27577 «Газ природный топливный для газобалонных автомобилей. Технические условия» (табл. 1.29).

6. Використання ЗНГ та СПГ у якості моторного палива для автомобільного транспорту є одним із перспективних способів покращення екологічної безпеки. Під час використання стиснутого газу значно знижуються викиди основних шкідливих речовин, наприклад, оксидів вуглецю у випускних газах – у 2-3 рази, оксидів азоту – у 1,5-2,5 рази. Порівняльні дані масових викидів забруднюючих речовин з відпрацьованими газами двигунів транспортних засобів в умовах щоденної експлуатації наведені у табл.°1.30.

Таблиця 1.29

Фізико-хімічні показники стиснутого газуватого палива

Показник	Значення
Об'ємне тепло згорання, нижнє, МДж/м ³ , не менше	32600-36000
Відносна густина повітря, не менше	0,56-0,62
Розраховане октанове число газу, не менше	105
Концентрація сірководню, г/м ³ , не більше	0,02
Концентрація меркаптанової сірки, г/м ³ , не більше	0,036
Маса механічних домішок у 1 м ³ , мг, не більше	1,0
Сумарна об'ємна частка негорючих компонентів, включаючи оксиген, %, не більше	7,0
Вміст води, мг/м ³ , не більше	9,0

Таблиця 1.30

Порівняльна характеристика екологічності двигунів транспортних засобів, що працюють на різних видах палива

Вид транспорту	Паливо	Наведені викиди (умовні кг СО)
Вантажні авто	Бензина	6663
	Природний газ	2093
	Дизельне паливо	4669
	Газодизельний цикл	2200
Автобуси	Бензина	5198
	Природний газ	1221
	Дизельне паливо	3652
	Газодизельний цикл	2037

Таблиця 1.31

Токсичність найбільш летких вуглеводнів та добавок, що входять до складу бензинів та дизельних палив

Продукт	ГДК, мг/м ³	Клас безпеки
Прямогонна бензина із вмістом ароматичних вуглеводнів до 20 %(об.)	100	VI
Прямогонне дизельне паливо	300	VI
Аліфатичні вуглеводні C ₁ -C ₁₀	300	VI
Циклогексан	80	VI
Бензол	5	II
Толуол	50	III
Ксилол	50	III
Етилбензол	50	III
Діетилбензол	10	III
Ізопропілбензол	50	VI
Метанол	5	III
Ізобутанол	10	III
Метилтретбутиловий етер (МТБЕ)	100	III
Тетраетилсвинець (ТЕС)	0,005	I
Етильована бензина із вмістом свинцю 0,37 г/дм ³	15	II

7. Дані про токсичність найбільш летких вуглеводнів та добавок, що входять до складу моторних палив, а також значення гранично допустимих концентрацій (ГДК) їх парів у повітрі робочої зони наведені у табл. 1.31.

8. Дані питомих викидів токсичних сполук двигунами легкових авт під час роботи на різних паливах наведені в табл. 1.32.

Таблиця 1.32

Порівняльна характеристика токсичності двигунів транспортних засобів, що працюють на різних видах палив

Токсична речовина	K*	Питомі викиди, г/км				
		Паливо				
		Бензина	Бензина із системою зниження токсичности	СПГ	Дизельне паливо	Природний газ + дизельне паливо
Оксид вуглецю	1	2,5-10	1-2,5	0,5-1,5	0,2-1,6	0,2-1
Оксид азоту	41,1	1-1,8	0,25-0,45	0,5-0,9	0,5-1,8	0,5-1,8
Вуглеводні (окрім метану)	1,26	1-2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2-	0,1-0,2
Оксид свинцю	100	0,06-0,12	0,06-0,12	-	-	-
Згура**	-	-	-	-	4-40	2-15
Бенз-α-пирен та полі-цикли аренів	-	0,003-0,03	0,0015-0,02	0,0003-0,0009	-	-

K* – коефіцієнт еквівалентності, дорівнює відношенню токсичности викиду до токсичности оксиду вуглецю і показує у скільки разів більший об'єм повітря може забруднити певна речовина до гранично допустимого рівня у порівнянні з оксидом вуглецю у тій же кількості.

** Викиди згури наведені в одиницях димности за Хартриджем.

9. Окрім того, використання СПГ економічно вигідно, оскільки призводить до збільшення ресурсу роботи двигуна, довговічності циліндро-поршневої групи у 1,5 рази, зменшення витрат моторних олів на 30-40 %. Встановлення газобалонного обладнання на легкових автах окупається через 15-20 тис. км пробігу, а на вантажних автах – через 10-15 тис. км.

За даними ДК «Укравтогаз» Україна належить до провідних країн світу з використання метану у якості моторного палива (рис. 1.22). На даний час використовуються три види авт, які використовують газ: однопаливні, двопаливні з незалежним живленням кожного із видів палива, двопаливні з одночасним живленням двигуна двома видами палива (газодизелі) (рис. 1.23).

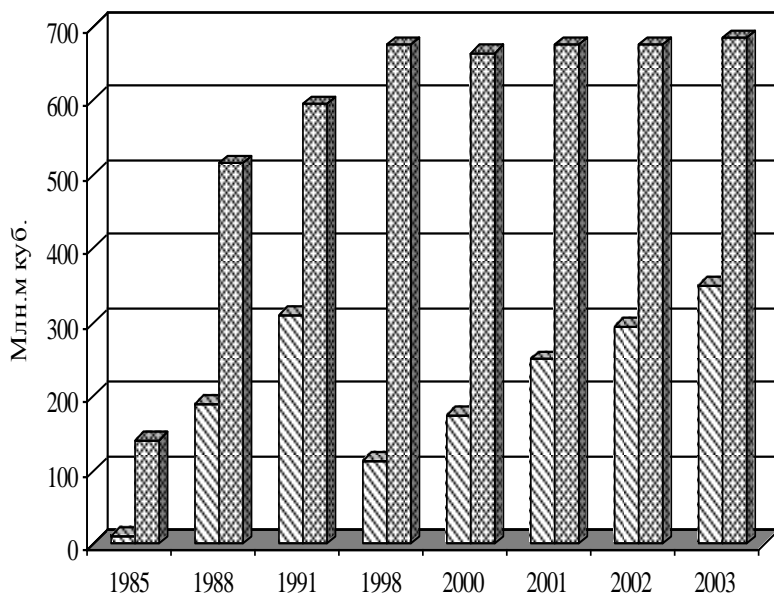


Рис.1.22. Динаміка розвитку мережі АГНКС в Україні

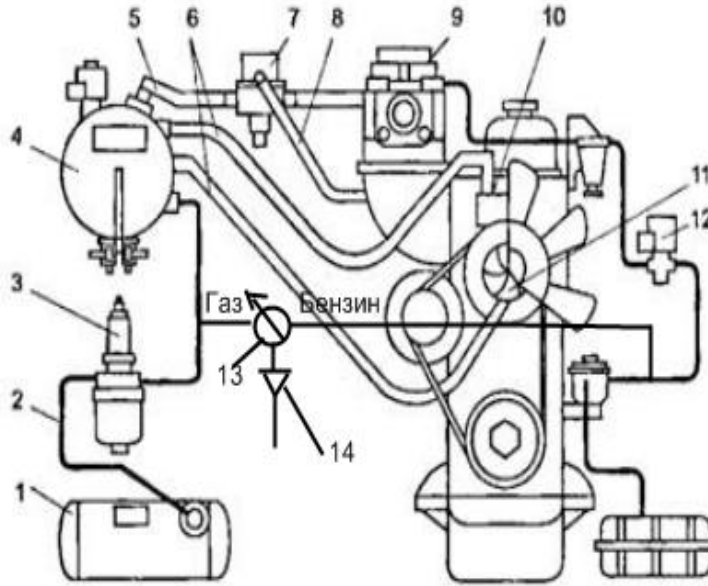


Рис. 1.23. Схема будови, підключення і функціонування комбінованої газобалонно-бензинової системи живлення двигунів: 1 – балон для скрапленого(зрідженого чи стиснутого) газу; 2 – газопровід; 3 – клапан газового фільтру (відкритий під час живлення газом і закритий під час живлення бензиною); 4 – редуктор-випаровувач; 5,6 – шланги; 7 – дозатор; 8 – вакуумний шланг; 9 – карбюратор-змішувач; 10 – термостат, з якого рідина системи охолодження подається до редуктора-випаровувача і далі до водяної помпи; 11 – водяна помпа; 12 – бензиновий клапан (відкритий під час живлення бензиною і закритий під час живлення газом); 13 – перемикач виду палива (в кабіні, панель управління); 14 – запобіжник.

10. Порівняльна характеристика властивостей газових палив та бензини наведена в табл. 1.33.

11. За техніко-економічною ефективністю використання ЗНГ у якості моторного палива значно вигідніше, ніж СПГ. Зрідження дозволяє зменшити об'єм газу майже у 600 разів, що дає можливість (у порівнянні із стисканням газу) зменшити масу системи зберігання газу на авті у 3-4 рази, а об'єм – у 1,5-3 рази. У закритій посудині (балоні) ЗНГ утворює двофазну систему, яка складається з рідкої та парової фаз. Тиск у балоні залежить від тиску насиченої пари, який у

свою чергу залежить як від температури рідкої фази, так і від відсоткового співвідношення у ній пропану та бутану (рис. 1.24).

Таблиця 1.33

Порівняння властивостей газових палив із властивостями бензини

Властивість	Метан	Етан	Пропан	Бутан	Бензина
Молекулярна формула	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$\text{C}_{8,1}\text{H}_{17,1}$
Молекулярна маса	16	30	44	58	114,2
Густина рідини за температури кипіння та тиску 100 кПа, $\text{кг}/\text{м}^3$	416	546	584	600	735
Тепло згоряння масова, МДж/кг	45,5	47,1	45,85	45,43	48,67
Тепло згоряння об'ємна, МДж/ м^3	33,8	59,94	85,63	111,59	213,18
Теоретично необхідна для згоряння кількість повітря, $\text{кг}/\text{кг}$	17,24	16,8	15,7	15,48	14,9
Практично необхідна для згоряння кількість повітря, $\text{м}^3/\text{м}^3$	9,52	16,66	23,91	30,95	58,6
Октанове число дослідницьке (ОЧД)	115	125	110	95	92

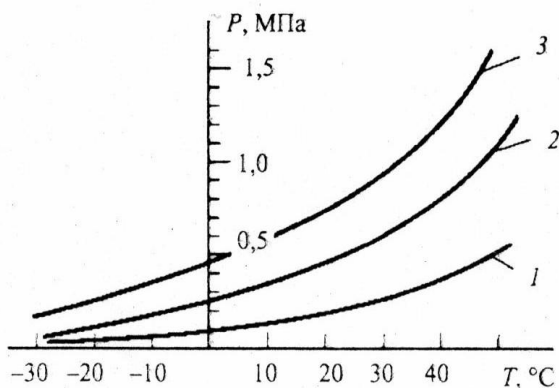


Рис. 1.24. Зміна тиску насиченої пари: 1 – 100 %-го бутану; 2 – 50 %-го пропану та 50 %-го бутану; 3 – 100 %-го пропану.

З рис. 1.24 видно, що за низьких температур оточуючого повітря ефективно використовувати ЗНГ з підвищеним вмістом пропану, тому що при цьому забезпечується надійне випаровування газу та відповідно, і холодний запуск двигуна. Крім того, достатньо високий тиск у балоні забезпечує надійну подачу газу у двигун. За високих плюсових температур навколишнього повітря ефективніше використовувати ЗНГ з меншим вмістом пропану, тому що при цьому у балоні і трубопроводах буде створюватися значний надлишковий тиск, що може вплинути на герметичність газової системи.

У табл. 1.34 наведені порівняльні характеристики паливної системи авто ЗІЛ за умови використання СПГ та ЗНГ у якості моторного палива. Так, масштабне виробництво ЗНГ призводить до: зниження: питомих капіталовкладень на 25-30 %, собівартости – на 40 %, сумарних приведених витрат на виробництво, доставку і розподіл – на 10-30 %, у порівнянні з аналогічними показниками під час виробництві СПГ.

Таблиця 1.34

Порівняльна характеристика паливної системи авто, що працює на
СПГ та ЗНГ

Показник	СПГ	ЗНГ	СПГ/ЗНГ
Запас газу	75	75	1
Місткість, л	400	175	2,3
Робочий тиск, МПа	20	0,15	130
Кількість ємностей	8	1	8
Маса, кг	740	85	9
Питома капіталоємність, кг маси/кг газу	10	1,15	9

Переобладнання вантажних авт на СПГ створює додаткові труднощі, що обумовлені збільшенням власної маси авто внаслідок встановлення важких газових балонів. За існуючих співвідношень між вантажопідйомністю та власною масою вантажного авто це

призводить до збільшення повної маси машини на 5-6 % при збереженні тієї ж вантажопідйомності, що потребує підвищення потужності двигуна при роботі на газі на 20-25 %.

12. Використання природнього газу, як моторного палива, дозволяє досягти істотного екологічного і економічного результату. В цьому контексті сформульована концепція про переведення до 2020 р. 23 % авт Старого світу на альтернативні види палива: природний газ – 10 % (23,5 млн. авт), біогаз – 8 % (18,8 млн. авт) і водень (паливні елементи) – 5 % (11,7 млн. авт) Відповідно до цих завдань сумарний обсяг споживання природнього газу автотранспортом до 2020 р. може скласти майже 47 млрд. куб. м на рік.

Використання стиснутого природнього газу (СПГ) як пального на автотранспорті є одним із перспективних шляхів для поліпшення екологічної ситуації. Перехід на стиснутий газ (у порівнянні зі звичайним рідким паливом) дозволяє значно зменшити викиди основних забруднюючих речовин, таких як: оксидів вуглецю – в 5-10 разів, вуглеводнів – в 3 рази, оксидів азоту – в 1,5-2,5 рази.

13. Сьогодні головним мотивом переведення автотранспорту на газ стала необхідність підтримки енергетичної безпеки Європи. Залишається тільки один вихід – диверсифікувати свій паливо-енергетичний баланс у бік максимально можливого заміщення нафти іншими енергоносіями і з нових джерел. Беззаперечним варіантом при цьому є газ.

14. Отже, основними перевагами альтернативного газуватого палива перед традиційним є наступні:

1) З точки зору економічного чинника газове паливо майже вдвічі дешевше від бензини, незважаючи на те, що витрата газу вища від витрат традиційного палива (у міських умовах на 15 %; на замських дорогах на 10 %). Особлива відчутна економія під час значних пробігах авто. Витрати на газове паливо в цілому можуть знижуватися на 40-50 %.

2) **Антидетонаційна стійкість.** Октанове число зріджених нафтових вуглеводневих газів – 103-105, що практично не припускає детонації.

3) **Відсутність шкідливих домішок.** Газ не містить шкідливих домішок (сполук Плюмбуму та Сульфуру), які на хімічному рівні руйнують деталі камери згорання, каталітичний нейтралізатор і лямбда-зонд.

4) **Стабільність агрегатного стану.** Газ надходить у двигун авто у газуватій фазі, не змиває масляну плівку зі стінок циліндрів і не розріджує змашувальну оливу в картері.

5) **Швидкість горіння суміші.** Газ горить повільніше від бензини, знижуючи навантаження на циліндропоршкову групу, двигун працює «м'якше» і тихіше.

6) **Екологія.** Вміст шкідливих речовин у викидних газах знижується в автах з газовим обладнанням на 70 %.

7) **Безпека.** Штатна система живлення авто зазнає при цьому мінімальних переробок, зберігаючи 100 %-ну потужність.

8) **Витік газу менш пожежонебезпечний, ніж витік бензини.** Рідке паливо, випаровуючись, протягом тривалішого часу створює вибухонебезпечну суміш із повітрям. Суміш бензини з повітрям запалюється у широких межах (при нижчих і вищих концентраціях), ніж суміш газоповітряна.

9) **Сучасні газові системи оснащені комплексною системою захисту.**

10) **Балон для газу має запас міцності 2,6.**

11) **Подача газу автоматично припиняється у випадку обриву трубопроводу.**

14. У сумі ці чинники забезпечують подвійну (і більше) економію експлуатаційних витрат, продовжують термін служби двигуна на 30-40 %, оливи й свічок – у два рази, і в результаті значно знижують ремонтні витрати. До того ж газ найменше шкідливий для навколишнього середовища. До того ж, оптимізація робочого процесу двигуна, що працює на газі, дозволяє забезпечити максимальну його

потужність при збереженні показників економічності й екологічності на високому рівні.

15. Важливим є технологічний чинник, коли газобалонне обладнання фактично дублюється бензиною системою живлення, підвищуючи надійність і безпечність роботи авто (зокрема системи його живлення). До того ж, сумарний пробіг на одному заправлянні зростає вдвічі.

1.8.2. Водневе паливо та воднева енергетика

1. Водень, як перспективне паливо недалекого майбутнього, в т.ч і моторного, розглядають у більш широкому контексті цілого напрямку енергетики – так званої «водневої». **Воднева енергетика** – використання водню як носія енергії, за допомогою якого людство може вирішити комплексно кризові проблеми ресурсо- і енергозабезпечення і заощадження, а також проблеми екологічної безпеки довкілля і людини. Становлення і розвиток водневої енергетики пов'язані з поетапним вирішенням низки питань, зокрема розроблення:

1) методів і технологій одержання водню із води (H_2O) та іншої природної сировини (CH_4 , вугілля тощо);

2) технологій зберігання його в газуватому чи зрідженому (скрапленому) станах, або у вигляді хімічних сполук специфічної будови, з яких легко можна регенерувати H_2 наприклад, гідридів s-металів, або з металовидних гідридів деяких d-металів (з адсорбованого певними металами стану) тощо;

3) способів транспортування H_2 до споживачів, в т.ч. і до автодвигунів як моторного палива.

Науково-технічні основи водневої енергетики знаходяться на етапі широких досліджень, розробок і початкового розвитку. Вибір водню як енергоносія обумовлений низкою суттєвих переваг над традиційними (особливо рідкими і газуватими) паливами, головні з яких є такі:

1) ресурсно-сировинна необмеженість особливо з огляду на основну сировину – воду (в гідросфері – $1,39 \cdot 10^{18}$ т);

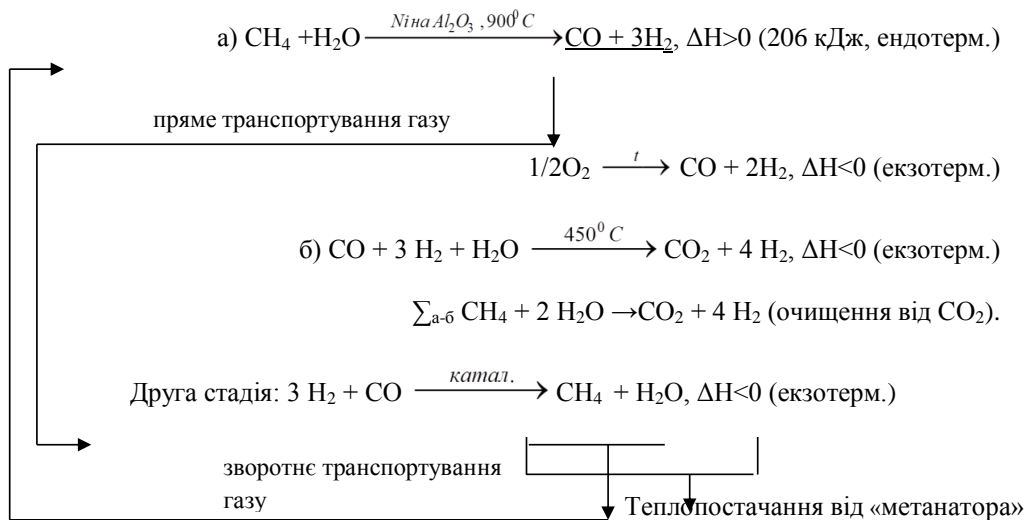
2) найвища екологічна безпека як на етапі одержання H_2 , так і на етапі його використання (H_2O як сировина, так і кінцевий продукт споживання чи редокс-реакцій на електродах воднево-кисневого елементу);

3) виключно високою є ентальпія спалювання $\Delta H_{\text{спал.}}^0$, яка дорівнює $-143,06 \text{ МДж/кг}$, тоді як для умовного вуглеводневого палива лише $-29,3 \text{ МДж/кг}$;

4) висока теплотворність і низька вартість;

5) необмеженість можливостей використання: а) як напівсировини в хімічній і металургійній галузях; б) як компонент композиційних палив в авіації, космонавтиці, ракетно-реактивній техніці, а в останні роки і як додаток (компонент) моторних палив.

2. Перспективним є використання H_2 для передавання енергії так званим «трансфертним» хімічним способом, сутність якого відображає така схема реакцій за двома стадіями:

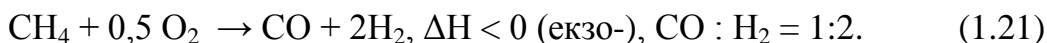
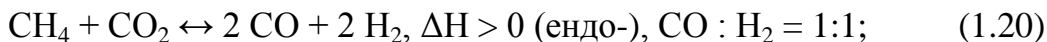
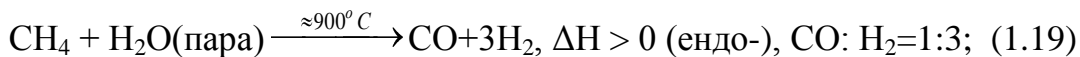


Перша стадія – каталітична конверсія природнього газу водною парою за двома етапами: а) конверсія власне метану (CH_4); б) конверсія монооксиду карбону (CO) в суміші $CO + 3 H_2$. Тоді як друга стадія є зворотнім екзотермічним процесом – джерелом теплопостачання.

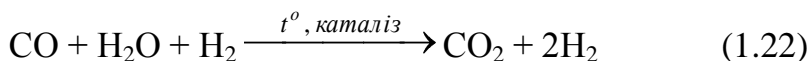
3. Способи одержання водню

3.1. Удосконалені традиційні методи:

1) *Каталітична конверсія CH_4* водяною парою, вуглекислим газом чи киснем відповідно до рівнянь реакцій:



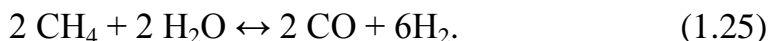
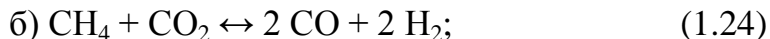
3.2. *Одержують газову суміш $\text{CO} + \text{H}_2$* – так званий «синтез-газ» як проміжний продукт нафтохімічного синтезу. Можливий ще один етап процесу, а саме конверсія CO (в складі суміші $\text{CO} + \text{H}_2$) водяною парою, наприклад, за рівнянням:



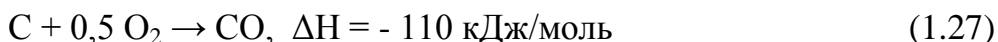
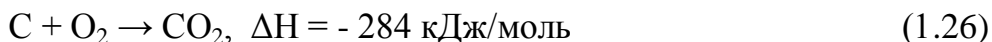
з наступним виділенням чистого H_2 .

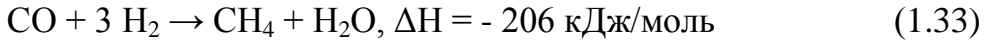
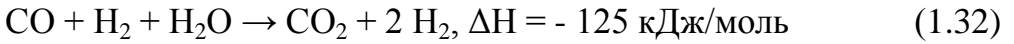
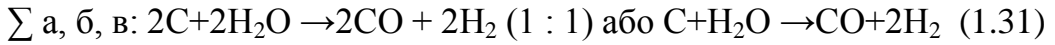
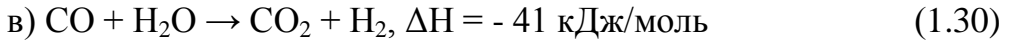
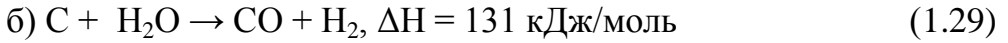
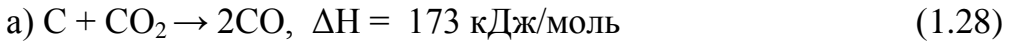
Така конверсія здійснюється у «киплячому» шарі ($\sim 1100^\circ \text{C}$) каталізатора, а тепло підводиться від високотемпературного, газоохолоджуваного ядерного реактора (ат-ВТГР). Переваги цього методу очевидні: в десятки разів зростає об'ємна швидкість процесу, знижується на 150°C температура, на 25 % знижуються витрати тощо.

Ще одним варіантом конверсії є часткове окиснення CH_4 з метою: а) підігріву вихідних реагентів за рахунок екзотермічної реакції $\Delta H_{\text{сп}} \ll 0$; б) використання попередньо нагрітих реагентів (тобто CO_2 і H_2O) у перебігу наступної конверсії CH_4 :



3.3. *Газифікація вугілля як неповне* окиснення вуглецю (карбону) такими окисниками як: O_2 реакції (1.26) і (1.27); CO_2 (1.28) та водяною парою (1.29) і (1.30) у спеціальних апаратах-газогенераторах:



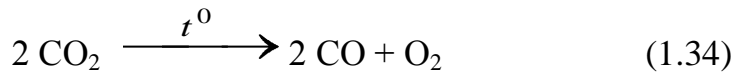


На практиці процес окиснення реалізують паро-повітряною або, частіше паро-кисневою сумішами і одержують так званий генераторний газ (суміш $\text{CO} + \text{H}_2$), з якого можна виділяти чистий водень за реакціями (1.29) - (1.32).

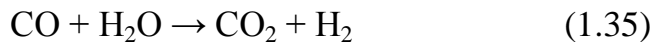
3.4 Електроліз H_2O (традиційний метод – надзвичайно неефективний) за умов водно-лужного електроліту під тиском 3 МПа з використанням «нічної» електроенергії від ядерного реактора, витрати $W = 4,5 \text{ кВт-год}$ на 1 м^3 , $U = 1,7-2,0 \text{ В}$ на комірці, густина струму $i = 4-5 \text{ кА/м}^3$.

1.8.3. Нові інноваційні методи одержання водню

1. Плазмохімічні методи, зокрема двостадійний вуглекислотний цикл: а) дисоціація CO_2 :



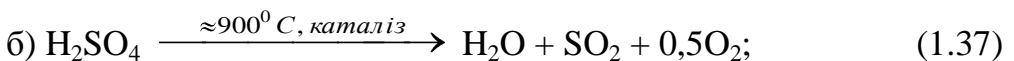
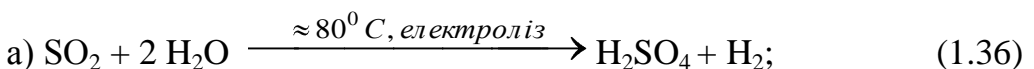
в плазмотроні з енергетичною ефективністю 75-80 %; б) конверсія CO водяним паром:



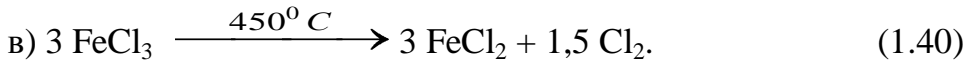
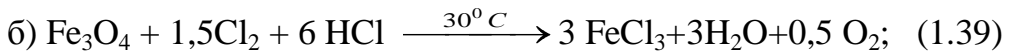
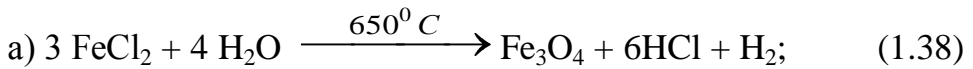
з поверненням CO_2 в цикл.

2. Термохімічні методи як сукупність послідовних хімічних реакцій, які супроводжуються розкладанням водневмісної сировини (наприклад H_2O) за більш низької температури, яка необхідна для термічної дисоціації, тоді як за $2480 \text{ }^\circ\text{C}$ ступінь термічної дисоціації складає лише 11,1 %. Серед цих методів слід відмітити:

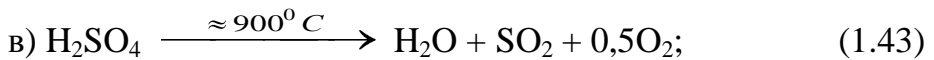
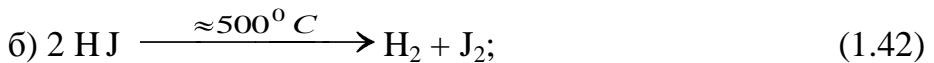
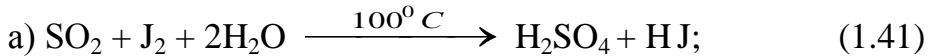
1) *Сульфуроокислотний*:



2) Ферумо-хромний:



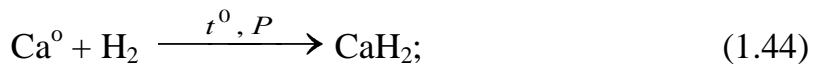
3) Йодно-сірковмісний:



3. Радіоліз води і інших гідрогенвмісних сполук під дією жорсткого « γ » чи нейтронного опромінення біля ядерних реакторів.

4. Із гідридів металів MeH та інтерметалідів Me^oxH_2 .
Метод передбачає дві стадії:

1. *Одержання твердих проміжних носіїв водню:* а) гідридів активних металів (Na, Ca):



б) інтерметалідів деяких d -металів (Ti, Fe, Ni, V) як продуктів фізико-хімічної адсорбції водню під певним тиском (1 г інтерметаліда може поглинати до 400-500 см³ H₂).

2. *Генерування водню:* а) із гідридів шляхом їх взаємодії з водою:



б) десорбцією із інтерметалідів шляхом підігрівання порошків до 150-200 °С у спеціальних гідридних баках, наприклад, випускними газами двигуна.

1.9. Присадки та додатки до моторних палив

1. Розвиток паливної галузі взагалі і паливного матеріалознавства автомобільної і авіаційної техніки зокрема тісно пов'язаний із проблемою покращення якості бензинів, дизельних та авіаційних палив. Цю завжди актуальну проблему, яка постає перманентно перед галуззю, пропонується вирішувати за двома

окресленими напрямками розроблення якісних нових і ефективного використання традиційних продуктів необхідного і поновлювального асортименту, зокрема:

1) спеціальних за складом і будовою речовин і сполук – так званих присадок (до 0,5 % мас.) та додатків (до 2 % мас.), які, виявляючи цілеспрямовані функціональні властивості, покращують експлуатаційні показники палив;

2) нових, синтетичного чи біосинтетичного походження сполук – потенційних палив як компонентів (більше 2 % мас.) для створення найсучаснішого типу палив – композиційних, які одержують компаундуванням традиційних (мінеральних чи (і) синтетичних) та нових паливних компонентів та відповідних присадок і (чи) додатків, або цілий пакет їх.

Виключно важливими питаннями даної проблеми є урахування: а) енерго- і ресурсозберігаючих аспектів; б) екологічної безпеки для довкілля та людини присадок, додатків і всіх можливих компонентів; в) техніко-економічних переваг і доцільності відбирання окремих складників композиційних палив.

Саме тому присадки та добавки до палив, враховуючи їх важливість, є однією з найбільш розробляємих напрямків хімотології.

2. Асортимент присадок та додатків до палив включає більш тридцять типів. Прийнято вважати, що присадки додають до палива у концентрації до 0,5 %, а добавки 0,5-2,0 %. В основу класифікації присадок та добавок до моторних палив покладено їх функціональне призначення (табл. 1.35).

Таблиця 1.35

Основні типи присадок і додатків до моторних палив

Тип присадок чи додатків	Тип палива	Концентрація, %	Активний компонент	Принцип дії
Присадки, що підвищують хімічну, фізичну та біологічну стабільність				
Антиоксиданти	Бензини, дизельні та реактивні палива	0,005-0,03	Екрановані феноли; N, N – діалкілпарафенілендіаміни	Інгібують радикально-ланцюгове окислення вуглеводнів

Продовження табл. 1.35

Деактиватори металів	Теж саме	0,001-0,01	Біс-саліциліден-алкілен-діаміни	Інгібують окиснювальну дію міді, заліза та інших металів
Стабілізатори	Дизельні та реактивні палива	0,01-0,05	Композиції антиоксидантів, деактиваторів металів, нейтралізуючих агентів та диспергаторів	Запобігають смола-та осадкоутворенню внаслідок окиснення та інших реакцій ущільнення
Екрануючи	Дизельні палива	0,01-0,05	Поліалкіл-метакрилати та їх кополімери	Сприяють напрямленому окисненню вуглеводнів з утворенням паливорозчинних продуктів
Киснепоглинаючі	Реактивні палива	0,005-0,01	Гідразин (H_2N-NH_2)	Поглинають кисень, який розчинний у паливі з утворенням неактивних продуктів окиснення
Газовитискаючі	Реактивні палива	0,005-0,01	Азо-дізобутиро-нітрил, бікарбонат амонію	Розкладається з виділенням нейтральних газів (азоту, вуглекислого газу), які витісняють з палива кисень
Знижують випаровування	Бензини	0,001-0,01	Поліалкіл-силоксани, четвертинні солі амонію та інші поверхнево-активні речовини (ПАР)	Утворюють міцну адсорбційну плівку на поверхні бензини, яка запобігає його випаровуванню
Стабілізатори паливних композицій	Палива, які містять спирти та емульсовану воду	0,1-0,5	Аліфатичні спирти, ПАР різної будови	Запобігають розшаруванню паливно-спиртових сумішей, підвищують стабільність водопаливних емульсій

Продовження табл. 1.35

Дисперсанти	Мазути	0,1-0,3	ПАР, алкіл-нафталіни	Запобігають розшаруванню залишкових палив та утворенню донних відкладень в ємностях
Коагулюючі (Коагулянти)	Всі види палив	0,01-0,1	ПАР	Прискорюють коагуляцію забруднень. Потребують наступного відстоювання та фільтрування
Біоциди	Всі види палив	0,0001-0,005	Целозольви. Сполуки ніколу, міді, інших металів, гетероциклічні сполуки	Запобігають біокорозії паливних баків та забрудненню палив продуктами життєдіяльності організмів
Модифікатори спалахування				
Антидетонатори	Бензини	0,01-0,1	Металоорганічні сполуки Плюмбуму, Феруму та Мангану; 1-2 N-метиланілін	Запобігають передчасному спалахуванню бензини у двигунах з примусовим спалахуванням
«Витискувачі» металів (спільно з антидетонаторами)	Бензини	0,01-0,05	Галогеновуглеводні. Сполуки Фосфору та Бору.	Запобігають відкладенню металів на свічках та інших деталях двигуна за рахунок утворення легких сполук
Промотори спалахування	Дизельні палива	0,1-1,0	Алкілнітрати, пероксиди	Підвищують цетанове число за рахунок зниження температури спалаху
Модифікатори горіння				

Продовження табл. 1.35

Антинагарні	Дизельні палива	0,05-0,01	Термостійкі ПАР у поєднанні з модифікаторами нагару (кисневоємні сполуки)	Видаляють нагар з камери згоряння, запобігають закоксуванню поршневих кілець
Антидимні	Дизельні палива	0,05-0,2	Теплорозчинні сполуки Барію, Феруму та інших металів	Прискорюють вигорання згури на останніх стадіях процесу горіння
Антизгурні	Дизельні палива	0,001-0,05	Паливорозчинні сполуки Феруму, Купруму та інших металів	Перешкоджають забиванню згуровихх фільтрів, знижуючи температуру вигорання згури до температури відпрацьованих газів
Ініціатори горіння (промоутери)	Бензини та дизельні палива	0,001-0,01	ПАР з добавками каталізаторів горіння – сполук металів	Інтенсифікують (прискорюють) процес горіння палива
Каталізатори горіння	Мазути	0,1-0,2	Сполуки Феруму, ніколу та інших металів, які легко йонізуються, з добавками ПАР	Полегшують сумішоутворення та прискорюють горіння залишкових палив
Миючі				
Очищувачі карбюратора	Бензини	0,005-0,05	Аміно-аміди	Видаляють забруднення із поверхні затулки карбюратора
Очищувачі впускної системи	Бензини	0,05-0,1	Полібутенаміни, поліефіраміни	Запобігають відкладенням на поверхні впускних клапанів з безпосереднім вприскуванням бензини

Продовження табл. 1.35

Очищувачі камери згоряння	Бензини та дизельні палива	0,05-0,1	Основи Манніха алкілфеноли, сукциніміди	Запобігають утворенню нагару у камері згоряння, знижуючи показникові вимоги до октанового числа
Присадки, що сприяють ефективній експлуатації палив за низьких температур				
Депресорні	Дизельні та важкі (залишкові) палива	0,001-0,1	Кополімери олефінів з вінілацетатом, поліакрилати	Запобігають зростанню кристалів парафінів з утворенням просторових структур
Диспергатори парафінів	Дизельні палива	0,01-0,1	Азотмісткі ПАР різної будови	Диспергують парафіни, запобігаючи початку їх кристалоутворення
Антиобледені лювальні, (Антиобмерзальні)	Бензини та дизельні палива	0,01-0,05	ПАР різного складу, компоненти миючих присадок	Запобігають обмерзанню паливної апаратури, утворюючи на поверхні захисну плівку
Антиводокристалізуючі	Бензини, дизельні та реактивні палива	0,5-2,0	Спирти, целозольви	Утворюють низькозамерзаючі суміші з водою, яка розчинна у паливі
Модифікатори тертя				
Протизносні	Бензини, дизельні та реактивні палива	0,01-0,1	Карбонові кислоти, зокрема ВЖК	Утворюють на поверхні тертя плівку, що захищає від зношування

Продовження табл. 1.35

Антифрикційні	Бензини та дизельні палива	0,01-0,5	Сполуки молібдену, ПАР	Підвищують механічний ККД двигуна за рахунок зниження втрати на тертя
Припрацювальні	Дизельні палива	0,05-0,2	Сполуки Алюмінію, Хрому та інших металів, продукти згоряння яких виявляють абразивну та поліруючу дію	Прискорюють обкатку поверхонь двигуна та паливної апаратури
Маркуючі				
Барвники	Бензини та дизельні палива	0,0005-0,001	Паливорозчинні пігменти типу фталоціанинів, азосполук, похідних антрахінону	Свідчать про наявність у бензині свинцю або підвищеному вмісті сульфуру у дизельних паливах
Антикорозійні				
Антиіржавні	Усі види палив	0,005-0,05	Похідні алкенілянтарного ангідриду, деякі ПАР	Зменшують електрохімічну корозію металів на межі розділу фаз системи «паливо-повітря»
Уповільнювачі низькотемпературної корозії	Залишкові палива	0,01-0,2	Основні сполуки Магнію, Барію та інших металів	Уповільнюють корозію металу кислотними продуктами згоряння, нейтралізуючи сірчаний ангідрид та підвищуючи точку роси
Уповільнювачі високо температурної корозії	Залишкові палива	0,01-0,2	Основні сполуки Магнію	Підвищують температуру плавлення золи

Продовження табл. 1.35

Підвищуючи безпеку використання				
Антистатичні	Реактивні палива	0,00005-0,0005	Композиції ПАР з солями металів (хрому)	Знижують пожежну безпеку під час роботи з паливом за рахунок зменшення статичної електрики
Одоранти	Бензини та дизельні палива	0,0001-0,001	Похідні терпенів, етерні олії	Надають паливам приємний запах
Обридливальні	Бензини та дизельні палива	0,0001-0,001	Сполуки з дуже неприємним запахом	Надають паливам неприємний запах з метою запобігання використання не за призначенням
Дезодоранти	Бензини та дизельні палива	0,0001-0,001	Етерні олії	Маскують неприємний запах компонентів палив
Протитуманні	Реактивні палива	0,005-2,0	Атактичний поліпропілен	Утворюють міцну структуру, яка запобігає утворенню пожежонебезпечного туману під час аварії літака
Модифікатори поверхнево-активних властивостей				
Емульгатори	Водопаливні емульсії	0,01-1,0	Композиції ПАР	Збільшують стабільність емульсійних палив
Деемульгатори	Дизельні та залишкові палива	0,005-0,01	Оксіетильовані спирти, кислоти, аміни та деякі ПАР	Прискорюють відділення води від палива з наступним відстоюванням і розділенням
Підвищувачі текучості	Всі види палив	0,0001-0,001	Лінійні поліолефіни	Зменшують витрати енергії на перекачування палива за рахунок підтримування ламінарного режиму потоку
Антипінні	Бензини та середньодистилятні палива	0,0001-0,001	Полісилоксани та деякі ПАР	Зменшують спінювання палива при наливанні, транспортуванні.

3. Самі відомі присадки – антидетонатори, які призначені для покращення процесів згоряння палив та корегування їх октанового числа (ОЧ). Відомі два методи боротьби з детонацією моторного палива: 1) зміна складу палива, що складно і вартісно; 2) підбір присадок, які руйнують вибухонебезпечні продукти горіння. Серед таких присадок, що одержали назву антидетонатори, найбільше розповсюдження одержав тетраетилсвинець (ТЕС), який нині заборонений до використання у більшості країн світу. Але відомо три присадки, які розроблені на основі ТЕС: Р-9, П-2 та І-ТС (табл. 1.36).

Бензина, що містить ТЕС, відноситься до 2 класу небезпеки та є отруйним в першу чергу тому, що сполуки Плюмбуму (Pb^{+2} , Pb^{+4}) є нервовими отрутами та викликають у людей розсіяний склероз.

Ефективність використання ТЕС для еталонних паливних сумішей та для бензинів різного походження проілюстрована на рис. 1.25 та рис. 1.26.

Таблиця 1.36

Склади етильованих рідин (ГОСТ 988) як антидетонаторів

Компонент	Вміст, %		
	Р-9	П-2	І-ТС
ТЕС, не менше	54	55	58
Етилбромід, не менше	33	-	-
Дібромпропан, не менше	-	34,4	36
α -Хлорнафталін	$6,8 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$	-
ПОДФА	0,002	0,002	0,002
Барвник	0,04	0,04	0,04
Розріджувач	до 100	до 100	до 100

Заборона ТЕС з екологічної і санітарно-гігієнічної точок зору створила немало проблем. Собівартість бензинів зростає, оскільки будь-який інший спосіб підвищення октанового числа (ОЧ) дорожчий, ніж використання ТЕС, а об'єм виробництва альтернативних антидетонаторів нині є недостатнім, внаслідок чого

ОЧ неетильованих бензинів більшості європейських країн знизилась до критичного рівня.

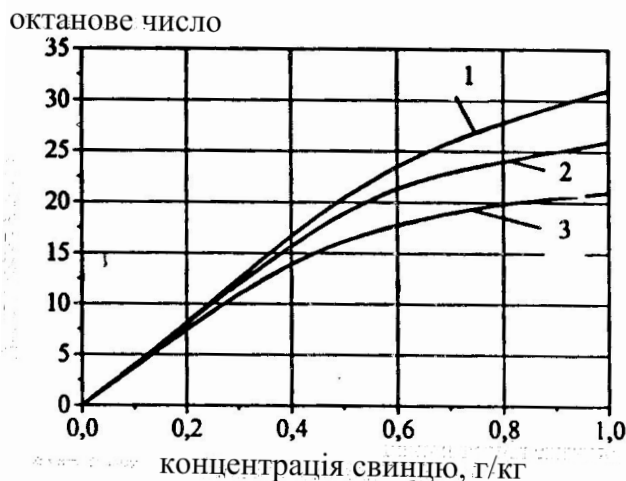


Рис. 1.25. Залежність детонаційної стійкості еталонних бензинових сумішей (суміш ізооктану та н-гептану, % об.) від концентрації свинцю: 1 – 40 : 60; 2 – 50 : 50; 3 – 60 : 40.

4. У наш час розробка антидетонаторів ведеться за двома напрямками. Перший передбачає пошук нових нетоксичних металомістких антидетонаторів, другий (головний) – модифікація складу бензинів шляхом додавання ароматичних амінів, алкілатів та киснемістких сполук. Перевірена антидетонаційна ефективність багатьох металів. Широко досліджувалися сполуки Мангану [циклопентадієніл-трилкарбоніл-манган (ЦТМ) та метилциклопентадієніл-трилкарбоніл-манган (МЦТМ)], які за своєю ефективністю навіть перевершували ТЕС. Проте надії на ці сполуки, як функціонально ефективні і екологічно безпечні, не збулись тому, що, як показала практика їх використання: а) розчин ЦТМ виявився досить нестабільним, а продукти розпаду МЦТМ виявилися отрутою для каталізаторів очищення випусних газів. Багаточисельні дорожні випробовування на сучасних авто показали, що детонаційна стійкість

бензинів із МЦТМ в умовах експлуатації більше відповідає ОЧд, ніж за ОЧм (табл. 1.37).

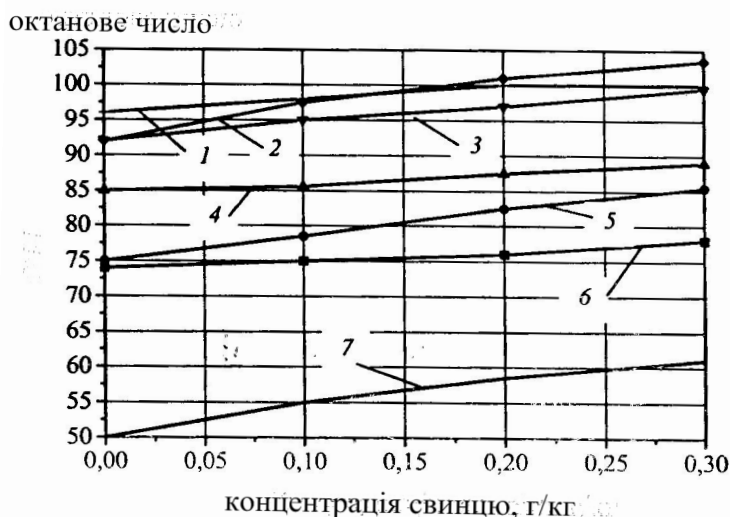


Рис. 1.26. Залежність детонаційної стійкості бензинів різного походження, ізопентана та алкілату від концентрації свинцю: 1 – бензина каталітичного риформінгу; 2 – ізопентан; 3 – алкілат; 4 – бензина каталітичного крекінгу; 5 – бензина гідрокрекінгу; 6 – бензина термічного крекінгу; 7 – прямогонна бензина.

Ефективність алкоксиметилпохідних ЦТМ залежно від складу алкоксигруп знижується у такому порядку:



Але деякі з цих сполук, наприклад метокси-метилпохідне, за ефективністю перевищує ЦТМ (рис. 1.27).

Антидетонаційна ефективність ацетил-трифторциклопентадієніл-трикарбонілмангану (АТФ-ЦТМ) у композиції ізооктану з н-гептаном у середньому перевищує ефективність ЦТМ (ОЧ на 2-3 одиниці). При цьому для однакового приросту ОЧ бензини марки А-72 необхідно вводити АТФ-ЦТМ у два рази менше мангану, ніж у бензині з ЦТМ (рис. 1.28). Як видно з рис. 1.28,

антидетонаційна ефективність АТФ-ЦТМ при оцінці його вмісту у грамах металу більше, ніж для ЦТМ.

Таблиця 1.37

Ефективність ТЕС та МЦТМ під час сумісному введенні до різних бензинів

ТЕС, мг/л	МЦТМ, г/л	ОЧ _д	ОЧ _м	ДОЧ за <i>n</i> [об./хв.]				
				1500	2000	2500	3000	середнє
Бензина А								
0	0	90,7	73,5	90,1	90,6	90,8	89,9	90,4
0	0,066	94,4	82,4	93,2	93,5	93,8	92,2	93,2
0	0,132	95,7	83,3	94,5	95,0	94,4	93,2	94,3
0	0,264	97,3	83,7	95,5	96,5	95,9	94,9	95,7
0	0,528	99,2	85,0	97,4	98,0	97,6	96,8	97,5
0,792	0	98,0	85,2	96,0	96,8	96,2	95,0	96,0
0,792	0,026	98,8	86,0	94,9	97,6	97,4	96,5	97,0
0,792	0,066	98,9	86,2	99,6	97,6	97,3	96,5	97,0
0,792	0,132	99,4	86,5	97,3	97,7	97,6	96,8	97,3
0,792	0,264	100,0	87,0	97,3	97,9	97,6	96,7	97,4
Бензина Б								
0	0	90,6	83,0	88,3	89,6	89,9	89,7	89,4
0	0,066	94,1	84,6	89,8	92,5	93,7	98,3	92,3
0	0,132	95,7	85,3	92,9	94,2	95,4	94,8	94,3
0	0,264	97,7	86,5	94,8	96,4	97,8	97,0	96,5
0	0,528	99,6	88,2	97,0	98,9	99,4	99,0	98,6
0,792	0	99,0	90,7	97,1	99,1	99,4	99,5	98,8
0,792	0,026	99,3	90,6	96,4	99,0	99,9	99,7	98,8
0,792	0,066	99,5	91,0	97,5	99,9	100,6	100,4	99,6
0,792	0,132	99,7	91,0	96,8	99,4	100,3	99,8	99,1
0,792	0,264	100,8	91,3	97,9	100,0	100,8	99,9	99,7

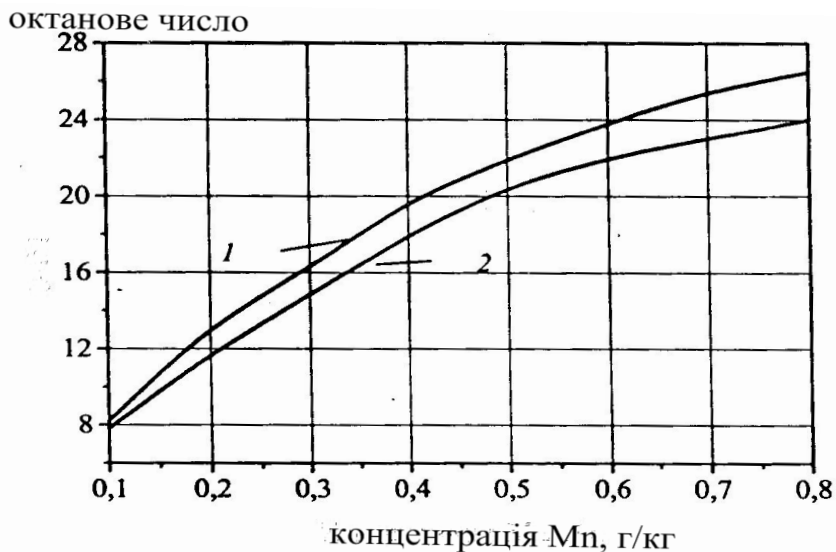


Рис. 1.27. Антидетонаційна ефективність ЦТМ та його метокси-метилпохідного (паливо містить 60 % ізооктану та 40 % *n*-гептану):



В Україні виготовляються та допущені до використання поліфункціональні присадки, що представляють складну суміш сполук Мангану і суміші парафінових та нафтових вуглеводнів (ТУ 30218597.001 «Присадки поліфункціональні «Екооктан». Технічні умови»).

5. У наш час в якості антидетонаторів досліджені також пентакарбоніл Феруму, дицикло-пентадієніл-залізо, чи фєроцен та діізобутиленовий комплекс пентакарбоніла заліза. Серед сполук заліза розповсюджений фєроцен, що належить до групи сєндвічєвидних елементорганічних сполук перехідних металів. Антидетонаційна ефективність фєроцену та його похідних представлена на рис. 1.29.

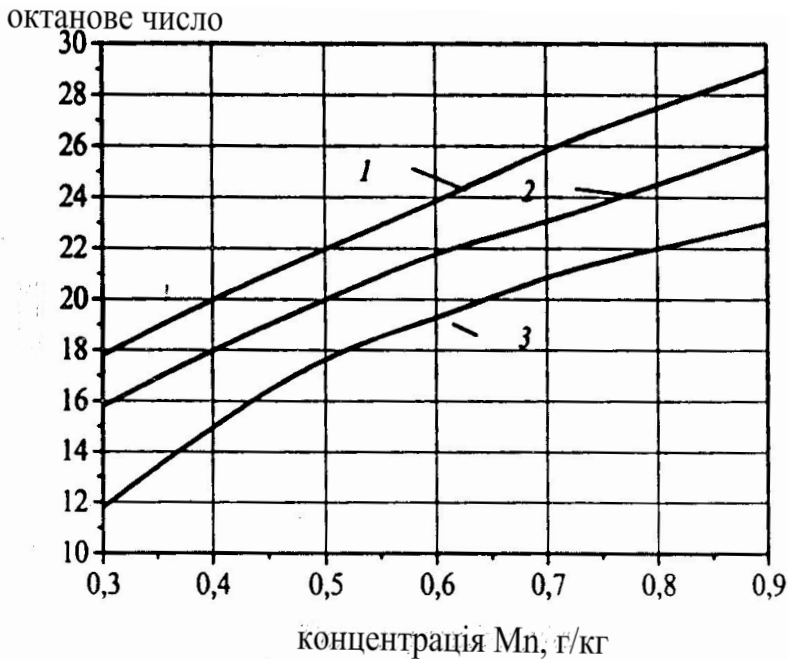


Рис. 1.28. Антидетонаційна ефективність АТФ-ЦТМ (паливо складається з 60% ізооктану та 40% *n*-пентану): 1 – АТФЦТМ; 2 – ЦТМ; 3 – ТЕС.

Фероцен та його похідні одержали допуск до застосування у складі бензинів усіх марок у концентрації, яка відповідає вмісту Феруму не більше 37 мг/л. Технічний фероцен випускається за ТУ 6-02-964 із вмістом Феруму у ньому – 29,5-30,1%. Антидетонаційна ефективність фероцену вища, ніж ефективність карбонілу заліза у припустимих концентраціях їх використання (рис. 1.30). В Україні виготовляються та допущені до використання ферумвмісні багатофункціональні добавки «Стандарт».

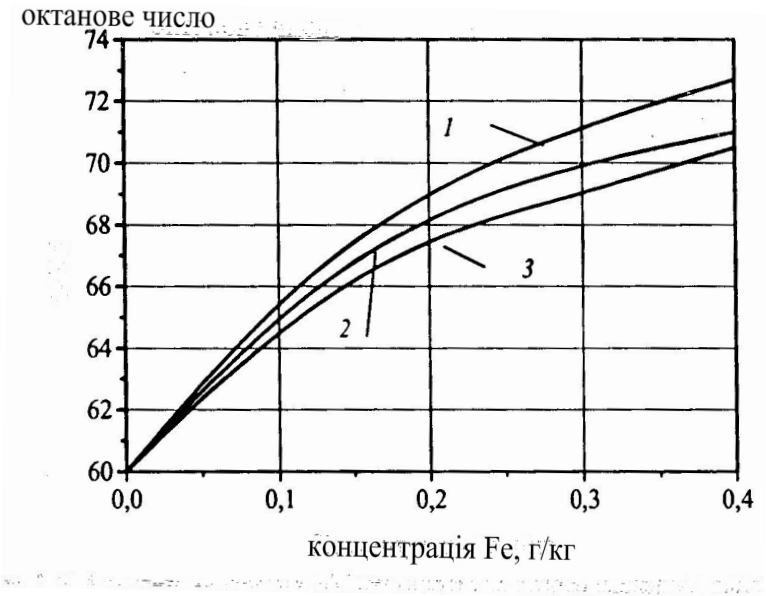


Рис. 1.29. Антидетонаційна ефективність ферумвмісних присадок:
 1 – фероцен; 2 – діетил-фероцен; 3 – дипропіл-фероцен.

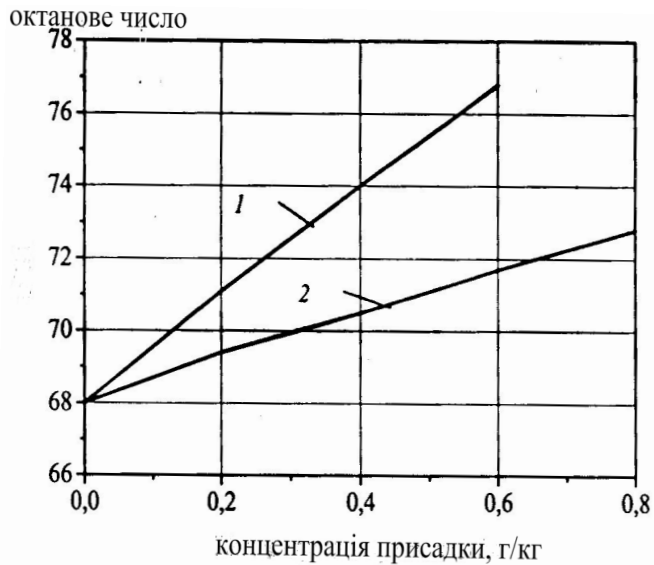


Рис. 1.30. Залежність детонаційної стійкості прямогонної бензини від концентрації присадки: 1 – фероцен + 0,5 % мас. монометил-аніліну;
 2 – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0,5 % мас. монометил-аніліну.

РОЗДІЛ 2

Альтернативні палива

2.1. Сучасний стан та поступ розвитку альтернативних палив

1. Уповільнення науково-технічного прогресу суспільства обумовлене, у першу чергу, одною із самих серйозних і всеохоплюючих криз світової економіки – кризою енергоносіїв і сировинно-ресурсних матеріалів, яка тісно пов'язана з комплексом виробничих, економічних і екологічних проблем, зокрема в паливно-мастильній (ПМ) галузі. Серед всього комплексу галузевих проблем слід виділити найбільш актуальні і нагальні:

а) розширення сировинної бази, в першу чергу, за рахунок поновлюваних джерел;

б) розроблення інноваційних ресурсо- і енерго-зберігаючих технологій перероблення сировини на нові продукти і матеріали з визначеними функціональними властивостями (тобто вирішувати ще і проблему створення нових матеріалів);

в) пошук раціональних та ефективних напрямків і методів використання нових матеріалів;

г) досягнення більш високого рівня екологічної безпеки.

2. Зусиллями світової науково-технічної, виробничої і економічної спільноти галузі ПМ матеріалів у вирішенні даної комплексної проблеми за останні 25-30 років сформована своєрідна підгалузь альтернативних ресурсних джерел, як сировинних, так і одержуваних з них енергоносіїв. Сучасний стан і тенденції науково-технічного розвитку цієї підгалузі характеризуються певними досягненнями за визначеними найбільш актуальними напрямками:

а) *перероблення технічних олій* (а саме ріпакової, соєвої, рицинової, пальмової тощо) на естерні біопалива як компоненти сучасних композиційних палив: бензинових, дизельних, реактивних, котельних тощо;

б) *перероблення поліцукридної біосировини* (клітковинної, крохмалистої, цукристої тощо) біотехнічними технологіями на спирти і розвиток на їх основі спиртової енергетики, зокрема виробництво і використання біоетанола та біобутанола;

в) *виробництво біоприсадок* широкого асортименту до композиційних палив, створених на основі традиційних і нових альтернативних, зокрема промоутерів спалювання, мийних, депресорних, співрозчиняючих тощо все більш ефективних і екологічно безпечніших (за показниками біорозкладу);

г) *виробництво із природної сировини (вугілля, природного газу тощо) напівсинтетичного і синтетичного палив типу авіагасу, реактивних палив* (наприклад, Jet A-1) та суміші синтетичного гасу із сучасними традиційними паливами;

г) *розвиток водневої енергетики*, який спирається на розроблення нових, більш ефективних способів одержання водню (зокрема способом «транспортних реакцій») та методів його раціонального використання, зокрема додавання його до бензинів, до природного та до скрапленого супутнього (нафтового) газів.

3. Крім того, вже розроблені та упроваджені у виробництво методи і технології характеризуються певними недоліками, деякі з них заслуговують особливої уваги. Наприклад, давно відомі технології перероблення технічних олій, зокрема ріпакової на біопаливо-метилові чи етилові естери вищих жирних кислот (ВЖК) за методом їх алкоголізу (так званими метанолізом – етанолізом) є досить енерговитратними – близько 100-200 кВт-год./т біопалива. Техніко-економічні показники виробництва біопалива та досягнення його якості залежать від багатьох чинників, зокрема від типу сировини, активності каталізатора, від ступінчастості термобаричного процесу та його тривалості (в межах 70-80 год. за технологічний цикл). Фізико-хімічні властивості біопалива визначаються значною мірою досконалістю технології і можуть відхилятися від вимог європейського стандарту EN 14214.

4. Досить чисті біопалива, як естери ВЖК рекомендовано використовувати як біокомпоненти композиційних палив (в межах 10-25 % об. біопалив) на основі мінеральних дизельних палив. Таке використання є чинником ресурсозаощадження і підвищення біорозкладаємості палив.

5. Добре очищені інші естери ВЖК від олій, наприклад, *ізо*-бутилові, 2-етил-гексилі, *ізо*-амілові, а також їх суміші з метиловими чи етиловими естерами (в межах 25-50 % об.) – як біокомпоненти композиційних реактивних палив (в межах 5-15 % об. біопалив) на основі мінеральних палив (наприклад, РТ, ТС-1).

6. Технічні біопалива (після простого одноетапного відділення розчину надлишкових відповідних спиртів та вторинного гліцерину) рекомендується використовувати в сумішах 1 : 1 з мазутом як котельне паливо.

7. Удосконалення технологій виробництва біопалив із олій досягаються в основному за рахунок створення більш досконалих і ефективних реакторних установок і зокрема реакторів безперервної дії. Одна з таких установок під назвою «Інертон» недавно створена в Інституті геохімії навколишнього середовища НАН України спільно з бельгійською компанією «Yndra Scientific SA» і пройшла успішні експлуатаційні випробування.

8. Ноу-хау технології «Іннертон» полягає у використанні специфічного «польового електромагнітного катализатора», який у реакторі спеціальної конструкції збуджує резонансне електромагнітне поле як ініціатор фізико-хімічної реакції нового типу. В технологічному процесі у проточному режимі реактора суміш олії з метанолом чи етанолом надходить у реактор з одного його боку, легко конвертується у біопаливо протягом 8-10 с турбулентного переміщення суміші у реакторі і «сире» біопаливо з мікрокрапельками гліцерину витікає з протилежного боку реактора. Ця суміш надходить у продуктивний відстійник, де відбувається відділення водно-гліцеринової фази і її відкачування в спеціальний резервуар.

9. *Остаточне очищення біопалива здійснюється* в спеціальному апаратурному блоці очищення та фільтрування. Остаточне очищення біопалива, у т.ч. і від слідів метанолу, реалізується шляхом його пропускання через адсорбер з йоннообмінною смолою. Швидкість синтезу біопалива у такому реакторі зростає у 5-6 разів, при цьому енерговитрати у порівнянні з традиційною технологією знижуються на порядок.

10. *Серед суттєвих недоліків біопалив взагалі і для дизельних двигунів (біодизеля) зокрема слід виділити деякі несприятливі функціональні характеристики, у порівнянні з мінеральним паливом, а саме:* а) більш високі значення густини; б) нижчі значення тепла спалювання (≈ 37 МДж/кг проти ≈ 43 МДж/кг у випадку мінерального палива) тощо.

11. *Досвід експлуатації двигуна на 100 %-ному «біодизельному» паливі виявив певні недоліки і ускладнення, зокрема:* а) з одного боку, необхідність переналаштовувати роботу двигуна; б) а з іншого боку, має місце погіршення функціональних його характеристик, хоча при цьому і розв'язуються певні екологічні проблеми.

12. *Але пошук інших, більш раціональних і ефективніших напрямків використання біопалив, привів до оптимального рішення, а саме:* створення оптимізованих за функціональними показниками композиційних палив шляхом додавання біопалив та спеціальних присадок до мінеральних палив (дизельних, реактивних, котельних). У перебігу експлуатації двигунів на таких 100 %-их альтернативних паливах як біопаливо із олій (для дизельних двигунів та біо-етанол із крохмалю (для бензинових) виявлені певні недоліки і ускладнення роботи двигунів та погіршення їх функціональних характеристик.

2.2. Альтернативні композиційні палива для дизельних та авіаційних двигунів

Новітні розробки паливних матеріалів стосуються й альтернативних композиційних палив для турбінних і реактивних двигунів.

1. Композиційні палива, які містять 10-30 % об. естерних біопалив – метилових (мет-) та/або етилових (ет-) естерів вищих жирних кислот $R-C(O)-OH$, де $R \equiv C_{17}(C_{15})H_{31-35}$ (ВЖК) складу $C_{16}-C_{18}$, похідних від олій та жирів (так зване біодизельне паливо двох типів: Л – літнє; З – зимове):

а) *склад і властивості таких палив регламентується стандартом США ASTM D 7467-13 «Standart Spesification for Diesel Fuel Oil, Bsodisel Blend (B₆ to B₂₂)»;*

б) за вмістом сульфуру композиційні палива класифікуються на: Євро-3, Євро-4, Євро-5;

в) за вмістом мет- та/або ет-естерів ВЖК: B₂₀ – естерів 10-20 %; B₃₀ – естерів 20-30 %.

2. Композиційне паливо для бензинових двигунів за складом і функціональними властивостями *регламентується Національним стандартом ДСТУ «Паливо автомобільне біо-етанольне Е-85»*, яке містить 5-85 % об. біо-етанолу та інших біо-компонентів на його основі, двох сезонних типів: а) Е-85Л – літнє; б) Е85З – зимове; *за вмістом сульфуру паливо* відповідає класу «Євро-4».

Розроблені технічні умови (ТУ) на альтернативні бензини із вмістом 30-50 % об. біокомпонентів: біоетанолу, біобутанолів, біоестерів ВЖК тощо для палив типу Е-35, Е-40, Е-50.

3. Синтетичне рідке паливо (так званий «парафінистий гас» SPK), яке одержане із синтез-газу ($CO+nH_2$) за відповідним каталітичним промисловим процесом Фішера-Тропша, характеризується:

а) *певним хімічним складом і високим ступенем чистоти*, на відміну від традиційних мінеральних палив;

б) *наперед визначеними (передбачуваними) фізико-хімічними властивостями*, які досягаються завдяки технології виробництва;

в) *забезпеченістю традиційними та альтернативними джерелами синтез-газу*, зокрема такими, як вугілля, природний газ, а також «сині» водорости тощо.

Серед продуктів цього типу, які вже виробляються і випробувані в авіації, слід відмітити такі.

1) *паливо «Sasol SPK»* (офіційний документ DFF STAN 91-92, редакція б) випускається двох типів: а) повністю синтетичне авіаційне паливо; б) паливні суміші з традиційними мінеральними паливами із вмістом SPK до 50 % об., які випробувані у паливних системах Аеробусів А-380;

2) *паливні суміші складу JP-8/SPK* (з використанням двох різних сировинних джерел їх виробництва), які використані в літаках В-52, С-17 і В-1 під керівництвом Організації з цивільної авіації USAF (США);

3) *USAF модифікувала стандарт палив для військової авіації MIL-DTL-83 133*, спрямувавши його на створення паливних сумішей з певним вмістом SPK;

4) *організація з питань стандартизації ASTM (США) переглядає стандарти D-1655 та CAN-CG-SB* на предмет упровадження композиційних палив;

5) *у центрі уваги діяльності Організації при Уряді США з пошуку альтернативних палив для цивільної авіації (CAAFI)* знаходяться палива із вмістом SPK, особливо в контексті розширення джерел синтез-газу;

б) *біопалива типу мет- та/або ет-естерів ВЖК похідних від олій і жирів – FAME* як потенційні компоненти для композиційних авіаційних палив потребують перевірко-випробувальних досліджень з метою розробки стандартів, зокрема авіаційної бензини типу AVGAS, а також ТУ на їх виробництво;

7) серед палив цього типу слід вказати на біопаливо 100 LL з використаною новою безплюмбумвмісної антидетонаційної присадки.

4. Національні стандарти на біопаливні компоненти сучасних композиційних палив на основі технічних олій (зокрема ріпакової):

а) метилові (мет-) естери ВЖК: ДСТУ 6081 : 2009;

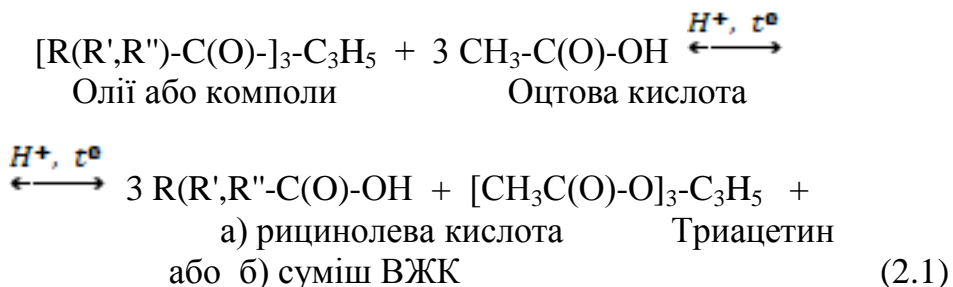
б) етилові (ет-)естери ВЖК: ДСТУ 7178 : 2009;

в) проект стандарту ДСТУ-XXXX : 20XX «Паливо альтернативне для дизельних двигунів. Технічні умови» передбачає вміст мет- та/або ет-естерів ВЖК від олій чи/і жирів у межах 10-30 % об. у композиційному паливі на базі традиційних мінеральних палив.

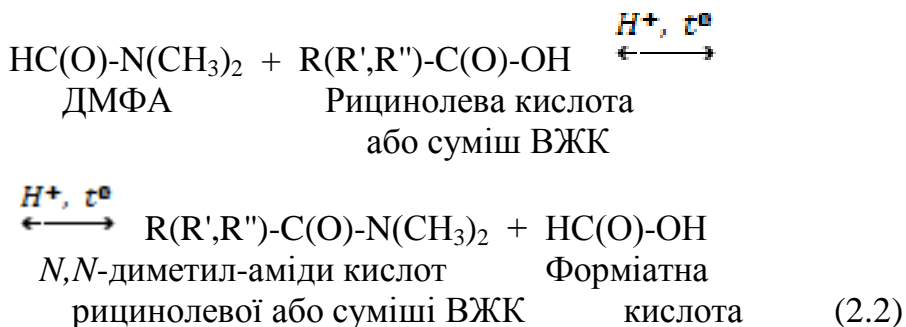
5. Заслуговує уваги використання продуктів перероблення технічних (Т-) олій (ріпакової, соєвої-гм, рицинової тощо, а також їх оптимізованих композицій на основі базових олій – ріпакової чи/і соєвої-гм з додаванням рицинової олії з метою виробництва альтернативних біокомпонентів сучасних мастильних композицій, зокрема:

а) із рицинової олії – технічної рицинолевої кислоти (вмістом до 85 % мас. у олії);

б) із композицій типу «базові ріпакова чи/і соєва-гм олії з додаванням рицинової олії в межах 5-25 % мас.», тобто із, так званих, комполів типу ріп-рицол-20 (20 % рицинової олії) – суміші вищих жирних кислот (ВЖК) в основному олеїнової, стеаринової, рицинолеїнової, відповідно до рівня реакції ацидолізу олій оцтовою кислотою за схемою:



в) *N,N*-диметил-амідів рицинолевої кислоти або суміші ВЖК загальної формули R(R',R'')-C(O)-N(CH₃)₂ відповідно до рівняння реакції ацидолізу ди-метил-форм-аміду (ДМФА) як відомого промислового розчинника – реагента рицинолевою кислотою або сумішшю ВЖК за схемою:



г) *перетворення відповідних кислот (рицинолевої або суміші ВЖК) на кальцієві (чи калієві) мила* загальної формули [R(R',R'')-C(O)-O]₂Ca (чи R(R',R'')-C(O)-OK);

г) *розроблення структури нового, так званого, «олео-мастила»* з використанням у якості дисперсійного середовища композиції Са-чи і К-мил рицинолевої кислоти або суміші ВЖК з рицинолевою кислотою, *N,N*-диметил-амідів цих же кислот та високодисперсного карбоната кальцію (CaCO₃);

д) *випробування нового пластичного олео-мастила з визначенням низки провідних функціональних характеристик та експлуатаційних показників за відомими методами, а потім і їх порівняння з відповідними характеристиками і показниками комплексного мастила «Ceran-NV» фірми «Total», створеного на основі надлужного алкіл-сульфонату Са (табл. 2.1).*

6. Оптимальну роботу двигунів забезпечують якісні палива, у тому числі і альтернативні та композиційні, зокрема палива з цетановим числом у межах 45-60.

Таблиця 2.1

Порівняння провідних функціональних характеристик і трибо технічних показників двох пластичних мастил: а) нового олео-мастилана на основі продуктів перероблення Т-олій (зокрема рицинової); б) відомого і кращого в галузі мастила «Ceran-HV» фірми «Total»

Найменування показників	Олеомастило на основі ВЖК від рицинової олії	Відоме комплексне мастило «Ceran-HV»	Метод випробування
Температура крапляпадіння, °К	610	573	ASTM D 566
Пенетрація за 298 К з перемішуванням, мм · 10 ⁻¹	285	304	ГОСТ 5346, Метод В
В'язкість за 253 К і середньому градієнті 10 с ⁻¹ η , Па с	1039	1962	ГОСТ 7163
Межа міцности за 293 К, Па	450	230	ГОСТ 7143, Метод В
Колоїдна стабільність, %	1,5	2,1	ГОСТ 7142
Корозійна дія на метали (мідь, мосяж, сталь)	Витримує	Витримує	ГОСТ 9.080
Зношувальні властивості на чотирикульковій машині тертя за 293±5К: - навантаження зварювання (P _{зв.}), Н - діаметер плями зносу (D _з), 392 Н, мм	3479 0,45	4136 0,54	ГОСТ 9490
Крутний момент за 243 К, Н м: – пусковий – сталий	0,17 0,07	Застигання -	ASTM D 1478

Цетанове число (ц. ч.) – визначальна характеристика дизельних палив, зокрема швидкості його спалаху і рівного згорання. Значення ц. ч., особливо за межами вказаного інтервалу, суттєво впливають на ефективну роботу двигуна, інтенсивність зношування вузлів тертя, витрату палива та його екологічну безпеку, а саме:

1) *за умови, коли ц. ч. < 45*, різко змінюються такі характеристики роботи системи «двигун-паливо», як:

а) збільшується період затримки спалаху палива (тобто період від початку впорскування до спалаху палива);

- б) прискорюється зростання тиску в камері згоряння двигуна;
- в) зростає інтенсивність зношування вузлів тертя.

2) *за умов, коли ц. ч. > 60*, також змінюються певні характеристики роботи двигуна, а саме:

- а) знижується повнота спалювання палива;
- б) зростає димність випускних газів;
- в) посилюється нагароутворення в камері спалювання;
- г) зростає витрата палива.

7. Для покращення експлуатаційних показників функціонування системи «паливо-двигун» використовують комплекс ціленапрявленопідібраних речовин і сполук спеціальної будови і визначених функціональних властивостей присадок, які додають до палив у визначених концентраціях ($C\%$ мас.).

8. Серед найважливіших присадок до паливних композицій відносять:

а) *ініціатори*, які підвищують значення ц.ч. на 8-12 одиниць, наприклад, 0,25-2,0 % ізопропіл-нітрата;

б) *противодимні*: 0,25-0,5 % ацетонітрила, метил-аніліна, сульфата Ва тощо;

в) *антиокисники*: 0,002-0,1 % 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, *N*-феніл-*N'*-ізопропіл-фенілен-діаміна тощо;

г) *деактиватори металів*, наприклад, 0,003-0,005 % *N*, *N'*-дисаліциліден-етилен-діамін тощо;

г) *антикорозійні*, наприклад, 0,008-0,005 % оливного розчину петролатума і сульфоната Са тощо;

д) *депресорні*, які понижують температуру застигання, наприклад, сополімери етилена з вінілацетатом, поліметилакрилати вмістом 0,01-2,0 % та інші присадки.

2.3. Спиртово-естерні біоенергоносії

1. Ще одним перспективним напрямком створення нових альтернативних і екологічно-безпечних енергоносіїв є використання

та композитування відомих у промисловому виробництві спиртів і похідних від них естерів відповідних карбонових кислот, зокрема, ацетатної (оцтової) кислоти – так звані алкіл-ацетати, найважливіші з яких представимо попарно «спирт – ацетат»: метиловий – метилацетат; етиловий (і біоетанол) – етилацетат; бутилові (і біобутаноли) – бутилацетати, зокрема *n*-, *ізо*-, *втор*- і *трет*-бутил-ацетати (див. табл. 2.2).

2. Проблеми використання таких низькомолекулярних спиртів як метилового (метанола), етилового (етанола), пропілових (*n*- і *ізо*-пропанола), бутилових (*n*-, *ізо*-, *втор*- і *трет*-бутанолів) в якості моторних палив або їх окремих компонентів розглядалась і вирішувалась протягом всієї історії розвитку автотранспорту і зокрема двигунів внутрішнього згоряння. Але з ряду суб'єктивних і об'єктивних причин обмежене використання спиртів обумовлювалось лише потребою перманентного підвищення потужності двигунів спеціальних, зокрема гоночних авто. Проте, у зв'язку із все більшим загостренням комплексної проблеми ресурсо- і енергозбереження та екологічної безпеки, а отже і пошуку напрямків та методів її розв'язання, все більшої актуальності і широти набувають питання раціонального і ефективного використання доступних енергоносіїв, вирішення яких, зокрема, пов'язане з промисловим виробництвом спиртів-ацетатів, які розглядаються як компоненти перспективних композиційних палив.

3. З одного боку, мова йде про перевірений практикою використання (хоча і досить обмеженого) в якості компонентів палив (для деяких спеціальних систем двигунів) класу спиртів низьких молекулярних мас (М) від 32 до 74 за умови їх промислового виробництва, зокрема таких, як метанола CH_3OH , (М=32); етанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (М=46); *n*-пропанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, (М=60) та *ізо*-пропанола $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$, (М=60); бутанолів, (М=74) (*n*-бутанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$, *ізо*-бутанола $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$, *втор*-бутанола $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-C}_2\text{H}_5$, *трет*-бутанола $(\text{CH}_3)_3\text{-C-OH}$), фізико-хімічні властивості яких представлені в табл. 2.2.

4. З іншого боку важливо запропонувати в якості ще одного, не менш доступного з техніко-економічної точки зору, виду альтернативних енергоносіїв – якісних компонентів композиційних палив-такий клас органічних сполук як естерні алкіл-ацетати, тобто похідні згаданих вище спиртів і ацетатної кислоти загальної формули $\text{CH}_3\text{-C(O)-O-Alk}$.

Мова йде про відомі у промисловому виробництві ацетати низьких значень M з алкільними залишками (Alk) метил-, етил-, пропіл- і ізопропіл, бутіл-, ізобутіл-, третбутіл- тощо, а саме: метилацетат $\text{CH}_3\text{C(O)-OCH}_3$, ($M=74$); етилацетат $\text{CH}_3\text{C(O)-OC}_2\text{H}_5$, ($M=88$); пропіл- (чи ізопропіл)-ацетати $\text{CH}_3\text{C(O)-OC}_3\text{H}_7$, ($M=102$); бутіл-(чи ізобутіл-, втор-бутіл-, третбутіл-) ацетати $\text{CH}_3\text{C(O)-OC}_4\text{H}_9$, ($M=118$) тощо, фізико-хімічні властивості яких представлені в табл. 2.2.

5. Актуальність використання спиртів і відповідних алкіл-ацетатів у якості альтернативних енергоносіїв обумовлено ще й тією обставиною, що ресурси таких традиційних високооктанових компонентів палив як ізопарафіни і ароматичні вуглеводні, які підвищують детонаційну стійкість бензинів, скорочуються і окремі компоненти стають все більш дефіцитними. Крім того, використання традиційних компонентів пов'язане з підвищеною екологічною небезпекою.

6. Аналіз даних табл. 2.2 переконливо доводить, що алкіл-ацетати як енергетичні компоненти композиційних палив мають, у цілому, певні функціональні переваги перед відповідними спиртами, зокрема вони:

1) краще суміщаються зі всіма мінеральними (мін-) паливами, що дозволяє досягати більш високого вмісту естерів у композиціях із мін-паливами;

2) мають більш високу кількість тепла спалювання ($\Delta H_{\text{спал.}}$, кДж/кг або кДж/моль), тобто вони є якіснішими (потужнішими) енергоносіями;

3) утворюють із спиртами і мін-паливами (в т.ч. із бензолом) сприятливі (для експлуатаційних технологій) азеотропні суміші і отже сприяють кращій сумісності (а отже і тривалій гомогенності) потрійних «робочих» композицій «мінеральне паливо – спирт – відповідний ацетат».

Таблиця 2.2

Порівняльні характеристики деяких спиртів і похідних від них естерних речовин – алкіл-ацетатів промислового виробництва: бутанолів (But-OH) C_4H_9OH (M=74,12); бутилацетатів (But-Ac) $CH_3COOC_4H_9$ (M=116,16), етанолу (Et-OH) C_2H_5OH (M=46) і етилацетату (Et-Ac) $CH_3COOC_2H_5$ (M=88,12)

Фізико-хімічні характеристики	Числові значення для окремих спиртів і естерів							
	<i>n</i> -But-OH $CH_3-(CH_2)_3-OH$	<i>ізо</i> -But-OH $(CH_3)_2-CH-CH_2OH$	<i>втор</i> -But-OH $C_2H_5-CH(OH)-CH_3$	<i>n</i> -But-Ac	<i>ізо</i> -But-Ac	<i>втор</i> -But-Ac	Et-OH	Et-Ac
Температура топлення, $T_{топ.}$, °C	-90,2	-108	-114,7	-76,8	-98,9	-105	-114,15	-82,4
Температура кипіння, $T_{кип.}$, °C	117,4	108,1	99,5	126,3	116,5	112,2	78,39	77,1
Густина, d_4^{20} , г/см ³	0,809 9	0,8027	0,8060	0,8813	0,8580	0,8700	0,7935	0,900
Показник заломлення за 20 °C, n_D^{20}	1,399 3	1,3970	1,3949	1,3950	1,3901	1,3941	1,3611	1,3907
В'язкість динамічна за 20 °C, η , мПа·с	33,79	47,03	42,1	07732	0710	0,717	27,63	0,706
Ентальпія випаровування, $\Delta H^{\circ}_{вип.}$, кДж/кг	591,2	578,4	562,4	273,3	262,5	267,7	563,5	256,5
Ентальпія спалювання, $-\Delta H^{\circ}_{спал.}$, кДж/кг	2674	2670	2640	2980	2970	2965	29826	2530
Температура спалаху, $T_{сп.}$, °C	34	28	24	27	20	31	28	23

Температура самоспалаху, $T_{самосп.}, ^\circ C$	345	390	356	421	423	419	426	362
Азеотропні суміші:								
а) з водою:								
– вміст H_2O , % мас.	42,5	26,8	32,0	26,7	29,0	19,4	95,57	8,2
– $T_{кип.}, ^\circ C$	92,7	87,0	88,5	90,2	90,2	86,6	78,15	70,4
б) з H_2O і спиртами:								
– вміст H_2O , % мас.	-	-	-	37,3	30,4	32,0	-	
– вміст спирту, % мас.	-	-	-	27,4	23,1	45,0	-	30,8
– $T_{кип.}, ^\circ C$				<i>n</i> - ВОН 89,4	<i>ізо</i> - ВОН 86,8	<i>втор</i> - ВОН 86,0	-	71,8
Концентраційні межі спалаху (КМСп), % об.	1,7- 12,0	1,8- 7,3	1,9-7,9	1,7- 15	1,8- 8,2	1,8- 8,0	3,28- 18,95	1,7- 7,5

7. Таким чином, спирти (особливо біо-етанол і біо-бутанол) та відповідні алкіл-ацетати, як потенційні енергоносії, можуть використовуватись:

1) як двокомпонентні додатки для формування оптимізованих сумішей (композицій) з бензиновими, дизельними, реактивними мінеральними паливами;

2) як однокомпонентні додатки до композиційних палив, зокрема: а) біо-етанол чи біо-бутанол, чи суміш двох; б) метил-ацетат, етил-ацетат чи бутил-(ізо-бутил)-ацетат, або їх суміш.

Хоча спирти складу C_1-C_4 і зарекомендували себе як антидетонантні компоненти обмеженого вмісту у мінеральних паливах, все ж використання метанолу стає все більш обмеженим з огляду на низку суттєвих недоліків, зокрема на:

1) досить високу його отруйність, а отже і витрати на забезпечення екобезпеки;

2) низьку температуру кипіння ($t_{кип.} = 64,5 ^\circ C$), а отже і високий тиск насиченої пари (тобто високу його леткість);

3) низьке тепло спалювання ($\Delta H_{\text{спал.}} = 22,7$ МДж/кг або 726,6 кДж/моль), тоді як $\Delta H_{\text{спал.}}$ Мінеральні палива $\approx 43,0$ МДж/кг;

4) досить обмежену розчинність у мінеральних паливах.

8. Натомість все більш перспективним стає використання етанолу (як синтетичного, так і, особливо, біоетанолу), який вигідно відрізняється від метанолу низкою фізико-хімічних характеристик (див. табл. 2.2) та широким асортиментом доступної сировини для його промислового виробництва.

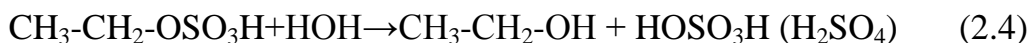
За природою сировини, методами і технологічними основами виробництва розрізняють два типи товарного етанолу: синтетичний і біоетанол.

Синтетичний етанол одержують гідратацією етилену (тобто приєднанням молекул води) двома промисловими технологіями:

а) сульфур-кислотною гідратацією за рівнянням хімічної реакції:

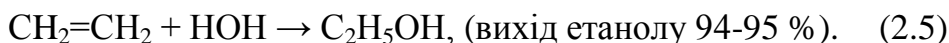


(етил-сульфатна кислота),



та за умов: $t = 75\text{-}80$ °С, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 97\text{-}98$ %, $P = 23\text{-}25$ атм, вмісту етилену в газі 65-75 %, виходу етанолу 94-95 %;

б) прямою гідратацією етилену на каталізаторі «силікагель, що оброблений сумішшю фосфатної і вольфраматної кислот» за умов: $t = 300\text{-}350$ °С, $P = 100$ атм, конверсії етилену за один прохід через реактор – ≈ 5 % за рівнянням хімічної реакції:

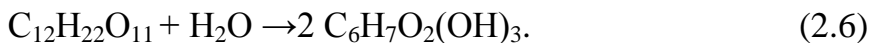


9. Біо-етанол одержують із поновлювальної біо-сировини – вуглеводів різної будови: від моноз-гексоз (моно-цукридів) типу глюкози, фруктози ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) до дицукридів типу цукрози (цукру), мальтози тощо і аж до таких поліцукридів як крохмаль і клітковина (целюлоза), які побудовані із елементарних комірок глюкози [$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3$]. Найпоширенішим і найдоступнішим дицукридом як біосировиною, що виробляється в Україні, є буряковий цукор (до 25 % сухої речовини) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ або фрагменти глюкози і фруктози

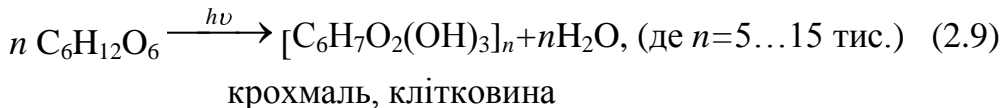
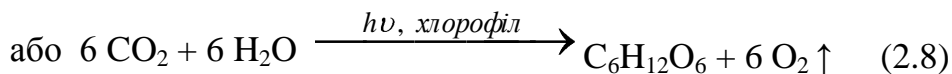
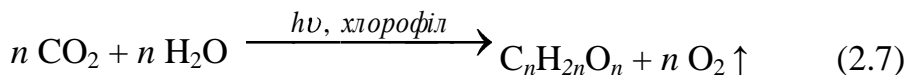
$C_6H_7(O)(OH)_4-O-C_6H_7(O)(OH)_4$, з'єднаних між собою оксигеновим «містком -O-».

У країнах з тропічним чи теплим кліматом виробляється значна кількість ще одного виду дицукриду – тростникового цукру.

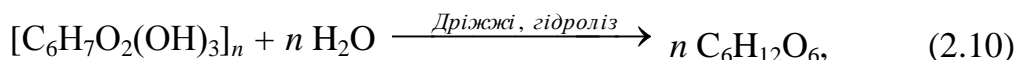
Цукор при гідролізі утворює моноцукриди – глюкозу і фруктозу за схемою хімічної реакції:



Вуглеводи складають біля 80 % сухої речовини рослин і біля 20 % тварин (так званої біомаси), яка виробляється у природньому середовищі в процесі фотосинтезу із вуглекислого газу і води з поглинанням сонячної енергії ($E = h\nu$) і за каталітичного впливу природнього пігменту хлорофілу як магнієвого складного за будовою хелатного комплексу порфіну за схемами хімічних реакцій:



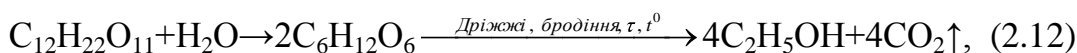
Етанол із моно- чи полі-цукридів одержують методом спиртового бродіння – своєрідного біорозщеплення їх молекул з виділенням CO_2 і за каталітичного впливу ферменту дріжджів зимази:



Залежно від вуглеводної сировини відомими є декілька технологій одержання етанолу, які упроваджені у виробництво.

Добре відома традиційна технологія ферментного зображування цукристих продуктів у розчинах, зокрема:

а) власне самого цукру:



причому вихід спирту в розрахунку на сировину складає 80-95 %, відігнаного на спеціальному апараті 90-96 %-го етанолу;

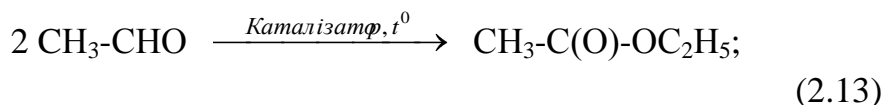
б) *відходів цукрового виробництва*, так званої «меляси» [меляса, и,ж.; меляс, у, ч. (ісп. melaza) - тягуча солодка маса, що є відходом цукробурякового виробництва / прикмет. Мелясовий / мелясний / малясів / малясний], яка містить 40-60 % дицукридів та до 35 % нецукрових речовин, за тих же умов: бродіння у присутності дріжджів (біокаталізатора – «зимами») [зимаза (грец. зуме-закваска) – сукупність ферментів спиртового бродіння, що виділяються дріжджами]; вихід етанолу – 60-70 % у розрахунку на сировину;

в) *крохмалю харчової сировини* (картоплі, ячменю, пшениці тощо) як поліцукриду $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ методом гідролізу і ферментного збражування глюкози. Вихід 96 %-го етанолу залежить від вмісту крохмалю, наприклад: із картоплі, яка містить 18-19 % крохмалю, одержують 93-117 л/тону сировини; із пшениці, ячменю – 48-49 % крохмалю, одержують 265-300 л/тону сировини. Із одної тони умовного крохмалю одержують \approx 650-660 л біоспирту, що складає 91-92 %-ий вихід спирту від теоретично витраченого крохмалю;

г) *сульфатних «щолоків»* [щолок – луг у целлюлозному та спиртовому виробництві] як *відходів виробництва* целюлози із деревини сульфатним методом. Такі «щолока» залишаються після відділення целюлози. Причому, із однієї тони «повітряно» сухої деревини одержують: 90-110 л етанолу, 40-50 кг білкових сухих дріжджів, 600-700 кг лігносульфонатів.

10. Одержання етилацетата $CH_3C(O)-OC_2H_5$ як потенційного естерного компонента композиційних палив:

а) із ацетальдегіда як промислового продукту, який одержують в основному із ацетилену в присутності етилата алюмінію $Al(OC_2H_5)_3$ як каталізатора за схемою:

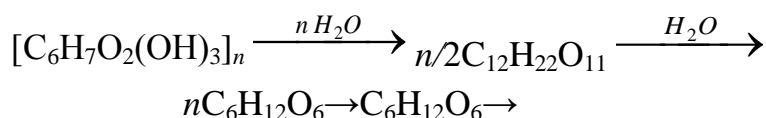


б) етерифікацією оцтової (ацетатної) кислоти $\text{CH}_3\text{-COOH}$ етанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ за умов кислотного каталізу (H_2SO_4 , H_3PO_4 , ароматичні сульфокислоти, кислотні катіоніти):



Фізико-хімічні характеристики етилацетату у порівнянні з алкілацетатами, похідними від інших спиртів, представлені в табл. 2.2.

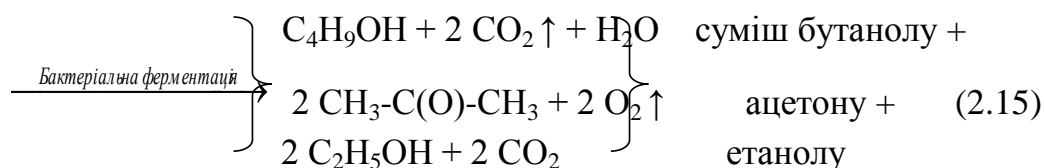
15. Ще одним різновидом процесів ферментного бродіння вуглеводів (частіше всього крохмалю і меляси) є так зване ацетоново-бутанолове бродіння в присутності спеціальних бактерій. У результаті бактеріальної ферментації поновлювальної сировини утворюється ацетон $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$ (найпростіший кетон), бутиловий спирт (бутанол) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ і незначна кількість супутнього етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ за схемою:



Поліцукрид крохмаль

Дицукрид цукор
(меляса)

Моноцукриди
глюкоза – фруктоза



Перманентне зростання вартости нафти і продуктів її переробки як мінеральних енергоносіїв, скорочення їх поновлювального ресурсу, погіршення екології довкілля, тобто загострення комплексної проблеми енерго- і ресурсозбереження та екологічної безпеки сприяли поновленню зацікавленості до спиртової енергетики, зокрема до біобутанола. Розвиток галузі ПМ-матеріалів супроводжується розширенням досліджень з удосконалення технології одержання біобутанола та раціонального його використання як палива для двигунів.

16. Біо-бутанол як моторне паливо має певні переваги перед біо-етанолом, зокрема: він має більшу ентальпію спалювання ($\Delta H_{\text{спал.}}$, кДж/кг), меншу леткість, не змішується з водою, може використовуватись як у чистому вигляді як моторне паливо, так і у стабільно гомогенних сумішах, з мін-паливами в тому числі, і у сумішах з високим вмістом бутанола. У 2006 р. компанії Brit.Petr. (BP) і Dupont повідомили про розроблення спільного проекту, направленого на розвиток біопаливної індустрії, провідною метою якого є біобутанол. **Були оприлюднені результати паливних тестів, які відповідають на провідні досліджувані питання:**

а) 16 %-ва бутанольно-бензинова суміш за своїми характеристиками аналогічна 10 %-вій етанолоно-бензиновій;

б) бутанольно-бензинові суміші з більш високим вмістом біо-бутанола також зарекомендували себе позитивними результатами;

в) питома енергія біобутанола близька за своїми показниками до якісних бензинів;

г) бутанольно-бензинові суміші виявляють стабільну гомогенність навіть за присутності обмеженої кількості води.

17. Поряд з використанням бутилового спирту (Б) представляє значний інтерес також етери, що одержані на основі *трет*-бутилового спирту $(\text{CH}_3)_3\text{-C-OH}$, зокрема метиловий естер $(\text{CH}_3)_3\text{-C-O-CH}_3$ (МТБЕ), від якого споживачі відмовляються з причини його екологічної шкідливості та його аналог – етил-*трет*-бутиловий естер $(\text{CH}_3)_3\text{-C-O-C}_2\text{H}_5$ (ЕтТБЕ) як промоутери спалювання мін-палив і антидетонатори.

Встановлено, що використання оптимізованих сумішей «бутанол-МТБЕ» та «бутанол-ЕтТБЕ» є досить перспективними, оскільки виявляють більш сприятливі фізико-хімічні властивості та кращі показники певних важливих функціональних параметрів, у першу чергу антидетонаційних (див. рис. 2.1).

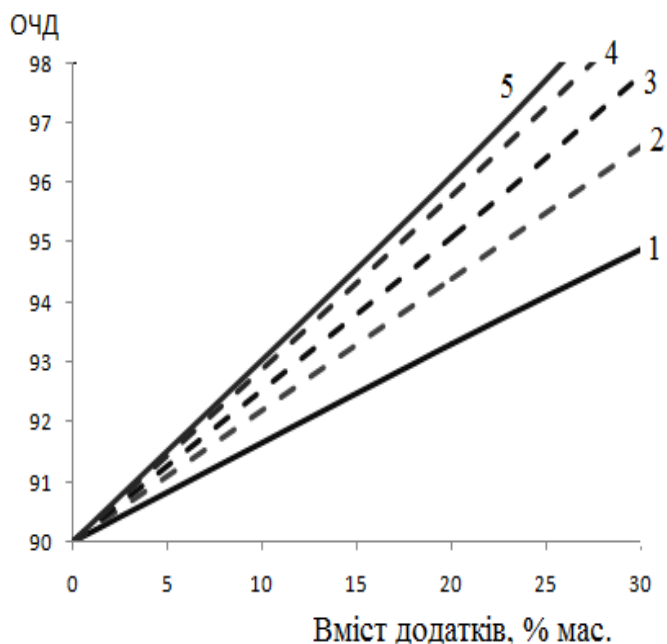


Рис. 2.1. Вплив додатків бутанолу (Б), етил-трет-бутилового естеру (ЕтТБЕ) та їх сумішей з бензолом на октанове число палив за дослідним методом (ОЧД):

1 – бутанол (Б); 2 – 25 % ЕтТБЕ + 75 % Б; 3 – 50 % ЕтТБЕ + 50 % Б; 4 – 75 % ЕтТБЕ + 25 % Б; 5 – етил-трет-бутиловий естер (ЕтТБЕ).

Як видно з рис. 2.1, бутанол в сумішах з ЕтТБЕ, так само, як і в сумішах з МТБЕ, діє синергетично, згладжуючи вплив відповідних етерів на фракційний склад і одночасно знижуючи випаровуваність паливних сумішей та, крім того, підвищуючи гомогенну стійкість до води в мікрокількостях. Стендові випробування показують підвищення ефективної потужності двигуна і зниження питомої витрати палива приблизно на 5 %.

Світове виробництво бутанолів постійно зростає, досягнувши обсягів більше одного млн. тон за рік (2000 р.). Із ізобутанола одержують *ізо*-бутил-ксантогенат калію, а із нього – добре розчинні присадки до мастильних композицій. Особливого значення набув *втор*-бутанол, який використовується в галузі паливних матеріалів, зокрема: а) як антидетонаторний компонент моторних палив

перспективним компонентом для виробництва композиційних палив (бензинових, дизельних, реактивних широкого асортименту).

18. Розробляється також біотехнологія одержання ізобутанового біопалива із шкідливих для довкілля (в першу чергу водного басейну) *синьо-зелених водоростей*, які самочинно і занадто швидко вирощуються і накопичуються в екологічно забруднених і добре прогріваємих сонячними променями водоймах, особливо у тих, в які неконтрольовано і тривало зливали промислові і комунальні стічні води з високим вмістом поверхнево-активних (мийних) засобів з фосфатними добавками. Мова йде про інноваційну і актуальну розробку американських дослідників з університету Лос-Анджелеса (UCLA Henry Samneli School of Engineering and Applied Science), сутність якої зводиться до досягнення здатності генномодифікованих ціанобактерій (так званих синьо-зелених водоростей) поглинати CO_2 і виробляти рідке паливо – ізобутан: $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, який має такі характеристики: ($M=58,120$; безбарвний газ, $t_{\text{кип.}} = -11,73\text{ }^\circ\text{C}$ (легко зріджується); $d_{4(\text{рідина})}^{20} = 0,5572\text{ г/см}^3$; $\Delta H_{\text{спал.}(\text{газ})} = -2,8716\text{ МДж/моль}$; $t_{\text{самосп.}} = 462\text{ }^\circ\text{C}$, октанове число дослідним методом (ОЧД) 100; високооктановий компонент бензинів.

19. Використовуючи ціанобактерії *Synechococcus elongalus*, дослідники генетичним шляхом, а саме: введенням генів від інших мікроорганізмів, досягли значної здатності поглинати газ CO_2 ферментом RuBisCO з одночасним опроміненням сонячним світлом. У результаті бактерії виробляють газ ізобутаналь – альдегід $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$, низька температура кипіння і високий тиск насиченої пари якого сприяють простому виділенню його із системи.

Ізобутан можна одержувати і безпосередньо, але згідно аналітичної оцінки розробників простіше і дешевше трансформувати альдегід в ізобутан хімічними процесами каталізу.

20. Новий метод має певні переваги з точки зору перспектив глобального переходу до «сине-зеленої» енергетики. По-перше, така утилізація CO_2 веде до зниження об'єму парникових газів. По-друге,

нове рідке паливо може бути включене у нинішню енергетичну інфраструктуру, в тому числі і як композиційне паливо для авт.

Нова розробка передбачає необхідність хімічної переробки біомаси із целюлози чи водоростей і, отже, дозволяє підвищити економічну ефективність біопалива в промисловому масштабі. Продовжуються дослідження з удосконалення цих методів, технології і біореактора.

2.4. Експлуатаційні властивості бензино-етанольних композиційних палив

1. Актуальним завданням у галузі паливних матеріалів є створення композиційних бензинів з покращеними функціональними і експлуатаційними показниками і високого рівня екологічної безпеки, а також налагодження їх виробництва за відповідними технологіями.

Відомо, що передумовою формування композиційних палив є наявність у розпорядженні виробників достатньо широкого асортименту функціонально якісних компонентів: як традиційних продуктів узагальнених промислових назв (типу алкілату, ізомеризату, оксигенату тощо), так і нових, альтернативних і, що особливо важливо, екологічно безпечних. Одним із варіантів розв'язання проблеми розширення асортименту компонентів палив може бути використання біоетанолу (як високооктанового оксигенвмісного компоненту), що підвищує детонаційну стійкість бензинів.

Проте використання біоетанолу, як компоненту композиційних бензинів, має низку суттєвих недоліків. Сутність найважливіших з них слід проаналізувати детальніше.

Оскільки етанол добре розчиняється у воді за будь-яких співвідношень, присутність її у спиртовмісному бензині є причиною фазового розшарування, ступінь якого залежить від температури, вмісту спирту у суміші та його зневодженості, а також від присутності ароматичних вуглеводнів як стабілізаторів сумішей.

Проблема фазового розшарування бензино-спиртових сумішей не розв'язується навіть за умови використання значно більш вартісного абсолютизованого етанолу ($\approx 100\%$). За реальних умов зберігання та транспортування бензино-спиртового палива практично неможливо уникнути його обводнення за рахунок таких шляхів потрапляння води у паливо: конденсації у трубопроводах і ємностях, поглинання з повітря, внесення з вихідним паливом тощо.

Дослідження фазової діаграми трикомпонентної бензино-етанольно-водної системи показало на ділянки стабільних і нестабільних до розшарування сумішей за певних температур: а) середній і верхній сектори діаграми вказують на суміші, що не розділяються за температури нижче мінус $25\text{ }^\circ\text{C}$; б) оптимальними для використання за температури $25\text{ }^\circ\text{C}$ є суміші, що відповідають ділянці верхнього сектора діаграми із вмістом: 0-15 % мас. води; 50-100 % мас. етанолу; 0-50 % мас. бензини.

2. Присутність води у сумішах обумовлює їх електрохімічну активність за відношенням до металів і, отже, сприяє їх корозії. Етанол виявляє агресивність по відношенню до низки металів і стопів, зокрема: цинку, міді та її стопів (мосяжів та спижів), свинцю, алюмінію, освинцьованої та лудженої криці, прилютівників тощо.

3. Додавання етанолу до бензини змінює значну частину його характеристик, але в першу чергу такої важливої, як тиску насиченої пари (ТНП) бензино-етанольного палива. Згідно ДСТУ 4063-2001 «Бензини автомобільні» значення ТНП бензину не повинно бути нижчим за 35 кПа. Як показано на рис. 2.2, додавання обмеженої кількості етанолу ($\sim 6-8\%$ об.) до бензини призводить спочатку до підвищення значень ТНП, але зі збільшенням його концентрації (% об.) значення ТНП зменшується. З метою підвищення значення ТНП нових композиційних палив, а, отже, і покращення умов запуску холодного двигуна запропонований оригінальний метод внесення змін до хімічного складу таких палив шляхом продавлювання під невеликим тиском через високий шар рідкого палива (процес так званого, барботування), наприклад, через палива E70, E85 (рис. 2.2)

традиційного газуватого палива – пропан-бутанової суміші. Результати такого барботування протягом 5-7 хв. за показником зміни значень ТНП представлені у табл. 2.3.

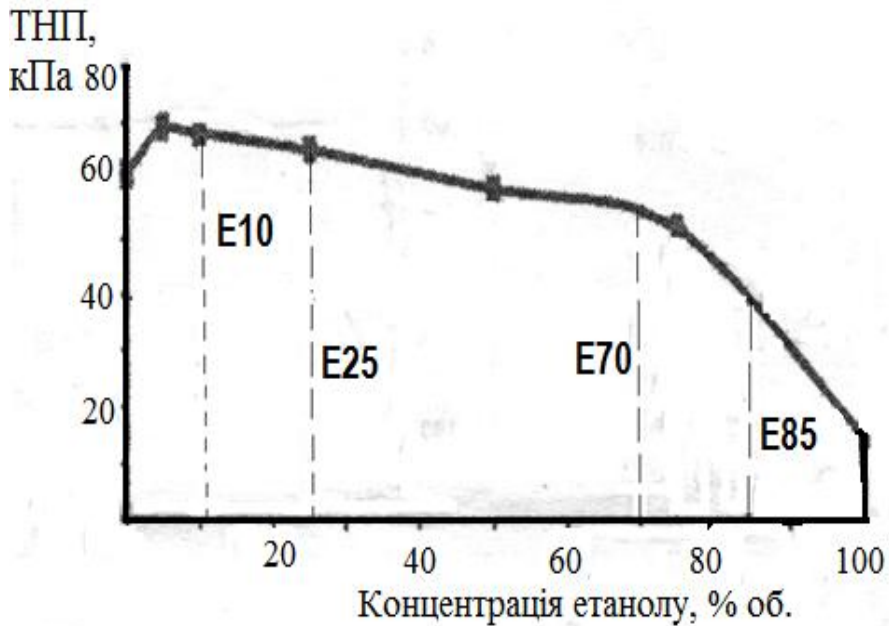


Рис. 2.2. Залежність тиску насиченої пари (ТНП) від вмісту етанолу (% об., позначених як E10, E25 тощо) у бензино-етанольних сумішах.

4. Для приготування «газованих розчинів» на основі композиційного бензино-етанольного палива (наприклад, E85) необхідно враховувати обернено-пропорційний вплив температури на процес барботування відповідно до рівня ізобари розчинності газу у рідині ($\lg m$), причому залежність значення $\lg m$ від температури описується рівнянням:

$$\lg m = a - (b/T) \quad (2.17)$$

де a і b – константи.

Таблиця 2.3

Значення тиску насиченої пари (ТНП) різних за хімічним складом рідких палив після пропускання через їх шар оптимальної висоти пропан-бутанової суміші

Назва палива	Значення ТНП, кПа
Етанол	18
Композиційне паливо Е85	26,4
Бензина газова стабільна	39,7
Автомобільна бензина АИ 80 (ТНК)	56,3
Спирт + «пропан – бутан»	80,6
Паливо Е85 + «пропан – бутан»	110,1

Отримані результати (табл. 2.3) свідчать про перспективність даного методу.

5. Практика експлуатації двигуна на бензино-етанольному паливі з різним співвідношенням компонентів бензина: етанол виявила ще один його недолік, а саме: навіть помірний вміст етанолу в композиції призводить до погіршення одної із найважливіших властивостей палив і оливо – протизадирної, яка оцінюється за показником критичного навантаження на поверхні вузлу тертя (циліндрову групу двигуна) до появи задиру поверхні тертя. Дану проблему прийнято вирішувати, як правило, шляхом додавання до палив і оливо спеціальних речовин (сполук) – протизадирних присадок і добавок, зокрема добре відомої в галузевій практиці і ефективної присадки ДФ-11 (на основі діалкіл-дитіо-фосфату цинку чи барію), а також нових альтернативних присадок.

Зокрема запропоновано використовувати в якості альтернативної, ефективної протизадирної присадки до палив і оливо фулерен C_{60} –нову, четверту алотропічну видозміну вуглецю у вигляді високодисперсної фази і у різних дисперсійних середовищах: ізооктані, етанольному паливі Е85 і в етанолі. Результати випробувань присадок ДФ-11 і фулерена C_{60} представлені на рис. 2.3.

Як видно з рис. 2.3, присадка ДФ-11 у полярних середовищах виявляє набагато нижчу ефективність, ніж у неполярних середовищах

(рис. 2.3). Присадка ж на основі фулерену C_{60} працює в концентраціях на порядок менших, ніж традиційна присадка ДФ-11. До того ж нанокарбонова присадка є екологічно безпечнішою, не виявляє нагароутворення і не змінює своєї ефективності залежно від полярності середовища, хоча фулерен C_{60} , як принципово нова речовина, є досить вартісною. Встановлено, що подібні протизадирні і протизношувальні властивості виявляє речовина подібна фулерену – фулеренова згура (як дешевий напівпродукт одержання фулерену).

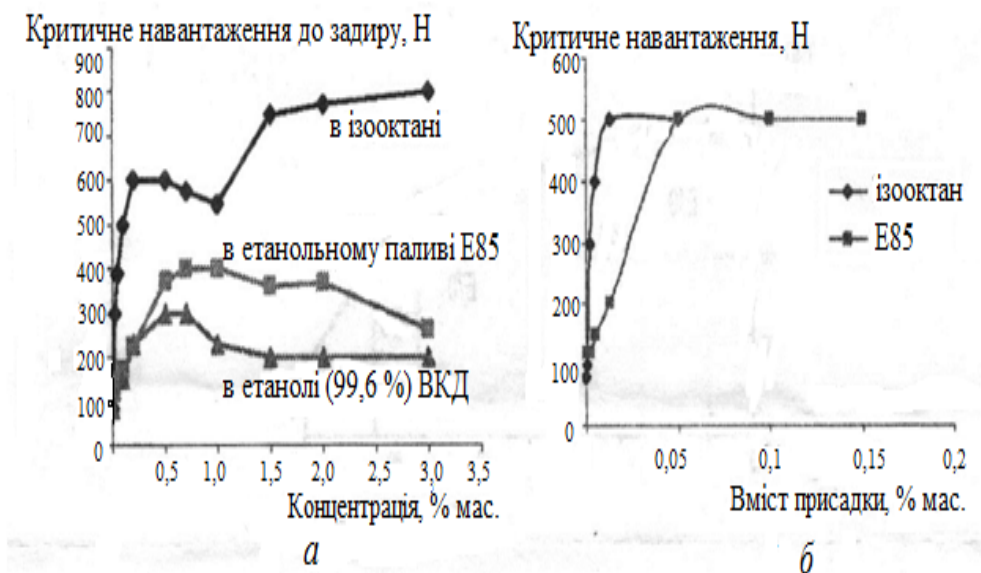


Рис. 2.3. Порівняння протизадирної ефективності присадок: *а* – традиційної присадки ДФ-11; *б* – перспективної альтернативної присадки на основі фулерену C_{60} в різних дисперсійних середовищах: 1 – ізооктан; 2 – Е-85; 3 – етанол (99,6%) ВКД.

6. Перспективність біоетанолу як енергоносія обумовлена низкою об’єктивних чинників, зокрема:

- 1) поновлюваністю сировини і, відповідно, ресурсозберігаючим чинником;
- 2) більшим рівнем екологічної безпеки, високою біорозкладаємістю;
- 3) високим октановим числом - чинником, що сприяє його використанню у двигунах з високою компресією.

7. Відомо, що із зростанням компресії паливно-повітряної суміші зростає потужність двигуна під час спалювання одиниці об'єму паливної суміші. Важливо було провести порівняльні випробування експлуатації двигунів на двох типах палив: традиційному бензині АИ-95 та альтернативному бензино-етанольному паливі Е85 з оцінкою досягнутих таких показників, як ефективна потужність ($W_{\text{еф}}$, кВт) та ефективний коефіцієнт корисної дії (ККД, $\eta_{\text{еф}}$), з урахуванням впливу регулювань крутного моменту двигуна.

Випробування за умов упереджуваного регулювання роботи двигуна за двома критеріями, а саме: а) за кутом випередження запалювання; б) за подачею палива, причому обидва – з метою досягнення режиму максимального крутного моменту ($M_{\text{кр}}$, Н·м), довели, що ефективна потужність, а також ефективний ККД за всіх режимів роботи двигуна з використанням біопалива Е85 практично не поступаються тим же показникам з використанням бензини АИ-95, а в деяких випадках і дещо перевершують їх.

Отже, на практиці доведено техніко-економічну доцільність використання біоетанола в якості паливного компонента за певних умов, зокрема: а) створення оптимізованих за складом і функціональними властивостями бензино-етанольних композиційних палив; б) розроблення методів і технологій раціонального та ефективного використання таких палив в двигунах внутрішнього згоряння.

2.5. Одержання синтетичного авіагасу

1. *Одержання синтетичного авіагасу із природнього газу (~98 % CH_4) базується на досвіді використання передової зарубіжної технології глибокого перероблення природнього і побутового газів на рідкі продукти («Gas to Liquids» або GTL) з виділенням високоякісних рідких моторних палив для автомобільної і авіаційної техніки або синтетичної нафти.*

2. *Технологія переробки включає декілька стадій:*

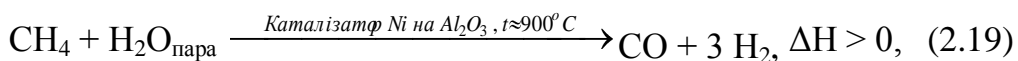
1) Очищення вуглеводневого газу від сульфур-вмісних сполук.

2) *Паро-вуглекислотна конверсія газу з одержанням синтез-газу (CO+H₂) заданого складу відповідно до схем хімічних реакцій:*

а) часткове спалювання з метою нагрівання реагентів:



б) каталітична парова конверсія газу:



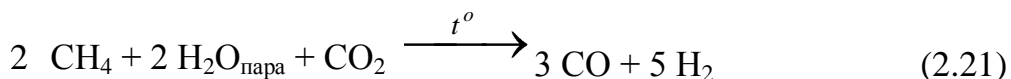
синтез-газ складу $V_{\text{МСO}} : V_{\text{MH}_2} = 1:3$;

в) вуглекислотна конверсія газу:

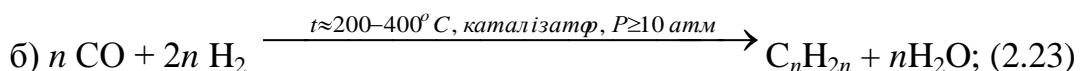
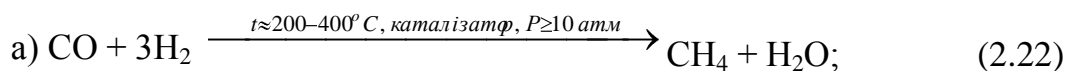


синтез-газ складу $V_{\text{МСO}} : V_{\text{MH}_2} = 1:1$;

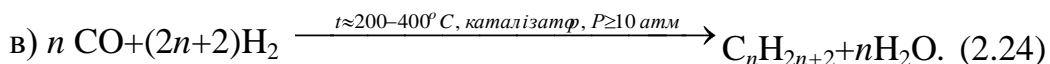
г) сумарне рівняння (б + в)



3) *Каталітична конверсія синтез-газу за методом Фішера-Троша з одержанням суміші синтетичних вуглеводнів: рідких (СРВ) і твердих (СТВ) за відповідними схемами хімічних реакцій (каталізатори – метали VIII В групи):*



Олефіни



Парафінові вуглеводні

За реакціями (2.23) та (2.24) утворюється суміш парафінових складу C₂-C₁₀ і олефінових вуглеводнів (синтетичні палива: бензини та авіагас тощо).

4) *Розділення суміші синтетичних рідких і твердих вуглеводневих (СРВ і СТВ) фракцій.*

5) *Комплекс каталітичних процесів «облагороджування» первинних продуктів гідрогеном, зокрема: гідрокрекінг,*

гідрогенування, ароматизація, каталітична ізомеризація парафінів тощо з одержанням синтетичного рідкого палива.

3. У розробленій технології перероблення природнього газу передбачені нові оптимізовані параметри, оригінальні і високоєфективні каталізатори, що забезпечує її конкурентність. Блок-схема комплексу процесів даної технології одержання синтетичного реактивного палива (авіагасу) представлена на рис. 2.4.

Кожний процес реалізується на окремій установці за оптимізованою технологією. Причому процеси ізомеризації СРВ та ізомеризації-гідрокрекінгу СТВ призначені для зниження температури початку кристалізації реактивного палива до показника, передбаченого «Технічними вимогами» на паливо, а саме – не більше мінус 50 °С. У перебігу процесів ізомеризації парафінів і гідрокрекінгу депресія температури початку кристалізації сировинної фракції складає більше 60 °С.

Технологічний процес забезпечує необхідну густину синтетичного палива відповідно до вимог ТУ на традиційне паливо РТ, а саме – не менше 755 кг/м³ за 20 °С та за умови вмісту ароматичних вуглеводнів у складі палива в межах 5-10 % мас. Вихід синтетичного рідкого палива, яке відповідає вимогам ТУ на паливо РТ, складає не менше 45 % мас. До складу синтетичного палива додають антиокисну та протизношувальну присадки в однаковій концентрації 0,003 % мас. Основні показники такого палива наведені в табл. 2.3.

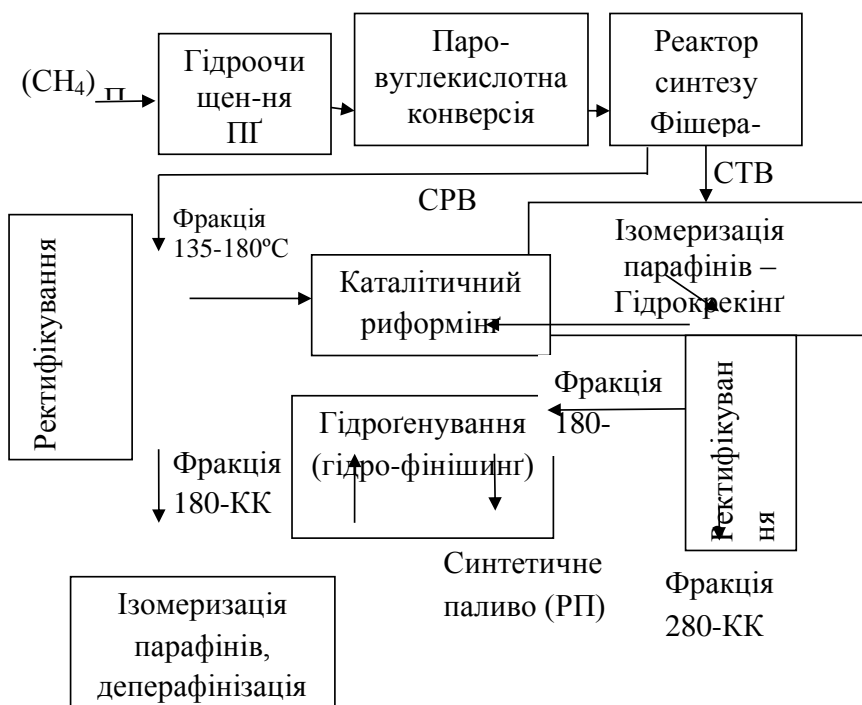


Рис. 2.4. Блок-схема одержання синтетичного реактивного палива (РП) з природнього газу (ПГ).

У Московському університеті тонкої хімічної технології (МУТХТ) розроблена інноваційна технологія одержання синтетичного реактивного палива (РТ) із біоетанолу, як продукту, виробництво якого широко освоєне у світовій практиці методами перероблення біомаси, в т.ч. і нехарчової.

Технологія основана на пропусканні біоетанолу через цеоліти із структурою HZSM-5 (Si/Al) з утворенням низки ароматичних і аліфатичних вуглеводнів різної будови. В якості каталізаторів конверсії біо-етанолу запропоновані нові модельні зразки на основі цеолітів типу ZMS-5 з різними силікатними модулями і структуруючими додатками, обробленими промоторами на основі різних металів, та активовані термічним і механохімічним способами. Найбільш активним цеолітовим каталізатором виявився зразок типу 3% Zn / 27 % Al₂O₃ / Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) з розміром частинок 0,2-0,5 мм. Технологічний процес конверсії біоетанолу реалізується

на устатку проточного типу за умови підвищених: тиску (до 0,6 МПа) і температури (350-400 °С), яка представлена на рис. 2.5.

4. Для реалізації наступного технологічного етапу – гідрогенування продуктів конверсії запропонована низка каталізаторів, зокрема Re-, Pt-вмісні, Ni-Cr-оксидні, Co(Ni)-Mo/W-Al₂O₃, промотировані полігетеро-сполуками Мо і W. Кращу активність в реакції гідрогенування виявили Re- і Pt-вмісні каталізатори. Процес гідрогенування продуктів конверсії біоетанолу запропоновано проводити автоклавним способом.

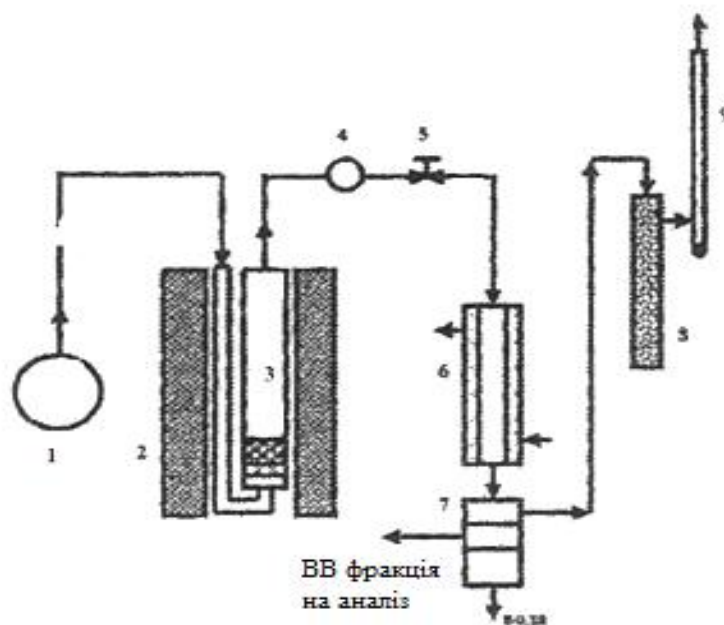


Рис. 2.5. Схема лабораторної устави конверсії біоетанолу на стаціонарному шарі каталізатора: 1 – насос-дозатор; 2 – електропідігрівач; 3 – реакторний блок; 4 – манометр; 5 – дроселюючий кран; 6 – конденсатор; 7 – сепаратор; 8 – скруббер; 9 – вимірювач газового потоку (ВВФ – вуглецево-воднева фракція).

За такою технологією одержане із біосировини синтетичне рідке вуглеводневе паливо для авіаційних гідротурбінних двигунів, яке практично відповідає вимогам, пред'явленим до традиційного палива РТ (ГОСТ 10227-86). Вихід цього палива із проміжної біосировини (біоетанолу) складає (поки що!) лише 10%. Порівняння

характеристик чотирьох зразків авіаційних палив, а саме традиційного РТ відповідно до вимог ТУ та синтетичних палив, одержаних із трьох видів сировини: з вугілля, з природнього газу, з біоетанолу, представлено в табл. 2.4.

5. Спираючись на світовий досвід розв'язання проблем альтернативних енергоносіїв можна оцінити перспективи промислового виробництва синтетичного реактивного палива залежно від сировини: а) виробництво з вугілля вже сьогодні є рентабельним; б) виробництво з природнього газу стане рентабельним через декілька років; в) виробництво з біоетанолу, з водоростей – приблизно через 10-16 років.

Таблиця 2.4

Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних показників чотирьох зразків реактивних палив (авіагасу): традиційного (мінерального) марки РТ та синтетичних палив з різної сировини: вугілля, біоетанолу та природнього газу

Показник	Вимоги ТУ для мінерального палива	Фактичні показники для синтетичного палива із різної сировини:		
		з вугілля	з біоетанолу	з природнього газу
Густина за 20 °С, кг/м ³ , не менше	755	785	790	757
Фракційний склад за температур, °С:				
а) початку перегонки, не нижче	135	124	135	148
б) кінця кипіння, не вище	280	220	196	253
Кінематична в'язкість, сСт:				
а) за мінус 20 °С, не більше	8,0	-	2,2	3,5
б) за мінус 40 °С, не більше	16,0	4,5	3,7	6,8
Нижнє тепло спалювання, кДж/кг, не менше	43120	43290	43100	44050

Продовження табл. 2.4				
Висота некіптявого полум'я, мм, не менше	25	36	31	32
Кислотність, мг КОН на 100 см ³ палива, не більше	0,7	0,05	0,1	0,1
Температура спалаху у закритому тиглі, °С, не нижче	28	37	25	44
Температура початку кристалізації, °С, не вище	Мінус 60	Нижче мінус 60	Нижче мінус 60	Мінус 58
Термоокисна стабільність за статичних умов за 150 °С за показником:				
а) концентрація осаду, мг /100 см ³ палива;	6	1,8	2,0	Відсутн.
б) концентрації розчинних смол, мг /100 см ³ палива;	30	1,2	5,5	18
в) концентрації нерозчинних смол, мг /100 см ³ палива	3	Відсутн.	3	1,5
Масова частка ароматичних вугле-воднів, %, не більше	22	6,2	6,9	9,6
Концентрація фактичних смол, мг /100 см ³ палива, не більше	4	Відсутн.	3,0	1,3
Масова частка загального вмісту сульфуру, %, не більше	0,1	0,0003	Відсут.	0,0042

2.6. Синтетичне рідке паливо

1. Одержання і використання такого відносно нового енергоносія як синтетичне рідке паливо (СРП) із різних відомих ресурсних джерел: як з традиційних (вугілля, нафти, природнього газу), так і з біосировини, зокрема біоспиртів (біоетанолу, біобутанолу тощо) та біопаливних компонентів із технічних олій (наприклад, біодизельного тощо) складає відносно нову підгалузь галузі паливних матеріалів як результат її інтенсивного науково-технічного розвитку. Проблема формування структури і системи нової підгалузі синтетичних палив взагалі і СРП зокрема спирається на результати тривалих і інтенсивних науково-технічних досліджень відомих міжнародних галузевих корпорацій і одержані ними певні

досягнення стосовно методів і технологій перероблення відомих видів сировини у дещо нетрадиційні енергоносії.

2. Техніко-економічне значення виробництва нових видів енергоносіїв і СРП, зокрема, як інноваційного напрямку розвитку галузі паливних матеріалів, визначається низкою важливих чинників, а саме:

- а) рівнем забезпечення країни традиційними ресурсами (вугіллям, нафтою, природним газом тощо);
- б) чинником готовності суспільства до конкретного втілення ресурсо- і енерго- зберігаючого підходу до розвитку економіки;
- в) науково-технічним потенціалом ефективного пошуку альтернативних і дешевих ресурсів одержання нових енергоносіїв, в першу чергу для автомобільного і авіаційного транспорту. Сучасні інноваційні технології переробки традиційної та альтернативної сировини дозволяють одержувати СРП, яке за функціональними характеристиками близьке до палив із нафти, хоча за економічними показниками нове паливо поступається нафтовим.

3. Гідрогенування вугілля слід розглядати як процес модифікування високомолекулярних речовин органічної маси (ОМ) вугілля під тиском водню, під час нагрівання і під впливом каталізатора з утворенням рідких і газуватих продуктів.

Наукові основи цього процесу закладені ще на початку ХХ століття низкою відомих вчених, зокрема В.Н. Іпатьєвим, М.Д. Зелінським, Ф. Бергіусом, Ф.Фішером тощо. У 40-х роках минулого століття світове виробництво СРП із вугілля перевищувало 4 млн т/рік. У 80-х роках минулого століття, коли ціна на нафту постійно зростала, а запаси її за існуючих масштабів споживання (~ 3 млрд.т/рік) скорочувалась, проблема пошуку альтернативних як сировинних ресурсів, так і енерго-носіїв, знову набула неабиякої актуальності.

За умови вмісту 70-85 % вуглецю ОМ вугілля має будову самоасоційованого мультимера, що складається із просторово структурованих блоків (олігомерів). У блоках реалізуються, як

донорно-акцепторні, так і водневі зв'язки з енергією порядку 30 кДж/моль. Структурні блоки ОМ вугілля різних молекулярних мас (від 200 до 1000) характеризуються своєю розчинністю: в гептані – оливи; в бензолі – асфальтени, у піридіні – асфальтоли.

Енергія внутріблокових зв'язків між макромолекулами в 10-15 разів більше за енергію роз'єднання блоків (як першого етапу за умови 150-200 °С), наступні етапи деструкції потребують підвищеної температури (400-500 °С), спеціального каталізатора і активованого водню для гідрогенування низькомолекулярних ненасичених вуглеводнів, які утворюються на цьому етапі. Принципіальна технологічна схема гідрогенування представлена на рис. 2.6.

Початковими операціями є підготовка вугілля до переробки, а саме: 1) подрібнення до частинок менше 0,01 мм із збільшенням питомого об'єму (в 20-30 разів); 2) сушіння за 150-200 °С до залишкової вологи < 1,5 %; 3) нанесення на поверхню частинок дешевого, хоча і малоактивного каталізатора без його наступного регенерування в кінці процесу; 4) відповідальним етапом є приготування вуглецевої пасти (С-пасти) з використанням спеціального пастоформуального розчинника та інших речовин.

Отриману С-пасту в суміші з циркулюючим H_2 -газом (80-85 % на вході та 75-80 % на виході) нагрівають у трубчастій нагрівальній печі з теплообміном, а потім нагріту С-пасту, насичену H_2 -газом подають у гідрогенувальний реактор. На 1 т пасти витрачають 1,5-5,5 тис. m^3 газу. Реакція гідрогенування екзотермічна з виділенням 1,2-1,6 МДж тепла на 1 кг вугілля. Оптимальна об'ємна швидкість складає 0,8-1,4 т на 1 m^3 реакторного об'єму за годину.

Композиційні за своїм фазовим складом первинні продукти перероблення вугілля, одержані за технологіями декількох відомих процесів, за головними фізико-хімічними властивостями і компонентним (елементним) складом схожі як між собою, так і на легку нафту (табл. 2.5), тобто по суті є синтетичною нафтою або нафтоподібним продуктом.

4. Нафтовидні продукти гідрогенування розділяють у сепараторі на паро-газову суміш і важкий залишок – шлам. Сконденсований рідкий продукт дистилюють на фракцію з $t_{\text{кип}}$. У межах 325-400 °С і залишок, який повертають у процес приготування С-пасти. З метою стандартизації рідкого продукту, вихід якого складає 50-80 % від маси ОМ вугілля, передбачено його гідроочищення. Фракцію з низькою температурою кипіння використовують як компонент моторних палив, причому співвідношення компонент : паливо (бензинове чи дизельне) досягає меж від 1 : 3 до 1 : 5 залежно від цілей і умов експлуатації композиційних палив. «Бензинова» фракція має ОЧ 72, але каталітичний риформінг цієї фракції дозволяє підняти ОЧ до 95-100 і використати її як високооктанового компонента бензинів для авт або як проміжної сировини для органічного синтезу.

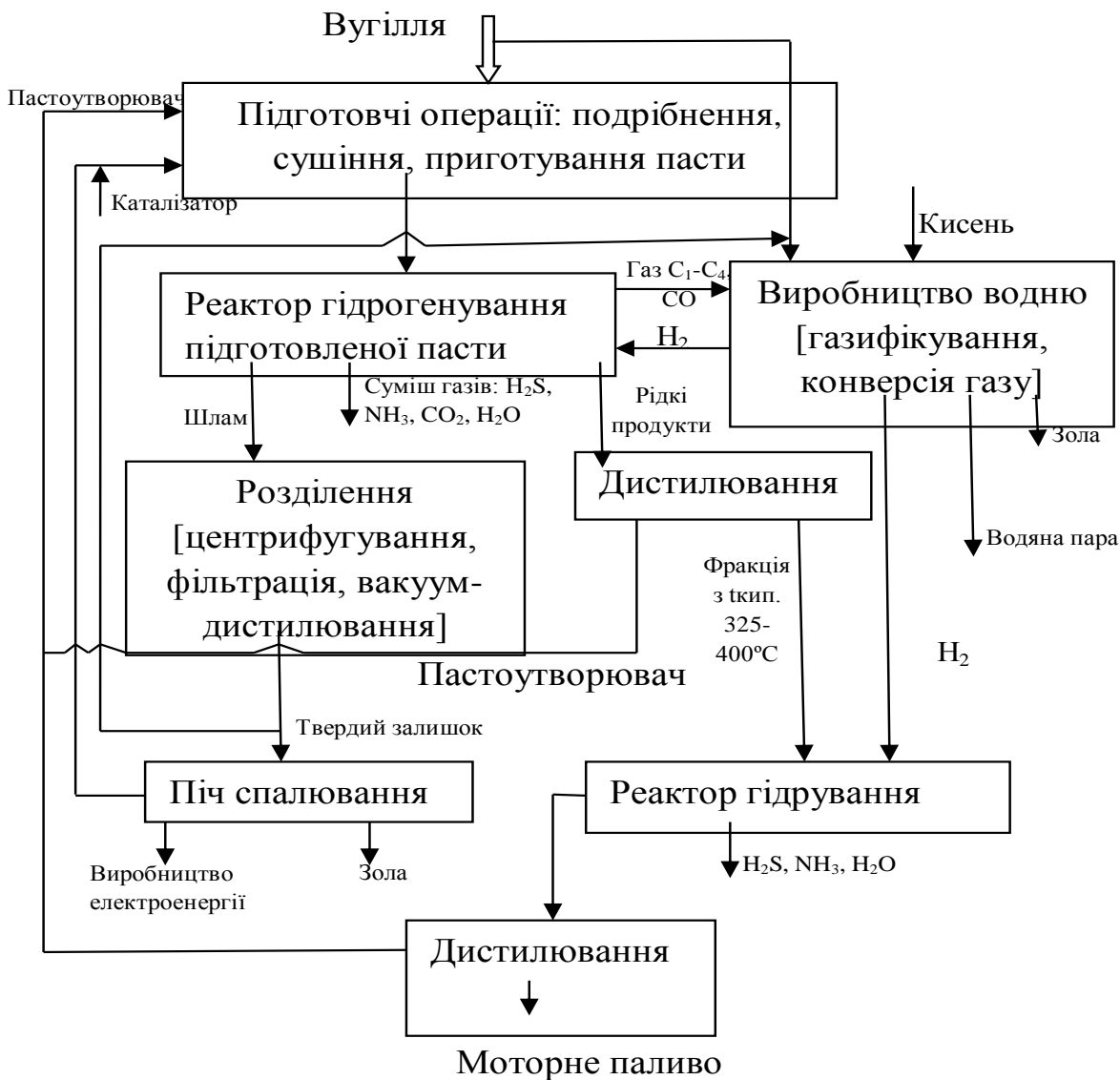


Рис. 2.6. Принципіальна технологічна схема процесу гідрогенування вугілля з метою виробництва моторних палив і проміжної сировини для органічного синтезу.

Таблиця 2.5

Порівняльна характеристика рідких продуктів різних процесів гідрогенування вугілля з характеристиками легкої нафти

Показник	Продукт рідинно-фазного гідрогенування за даними процесів				Легка аравійська нафта
	SRC-II	ERDS	H-Coal	ИГИ*	
Густина, кг/м ³	942,7	881,6	899,6	896,2	856,0
Компонентний склад, % мас.					
С	84,6	86,5	86,2	86,48	85,50
Н	10,50	11,20	11,20	11,43	12,60
N	0,80	0,30	0,50	0,22	0,20
S	0,30	0,10	0,30	0,62	1,70
O	3,80	1,90	1,80	1,25	-

*За даними процесу, розробленого «Институтом горючих ископаемых», Росія

5. Первинні рідкофазні продукти гідрогенувальної технології переробки вугілля (з виходом $\approx 10\%$) дещо відрізняються від первинного підготовленої нафти, як за показниками густини, так і за первневим складом, зокрема меншим вмістом гідрогену та сульфур, високим вмістом нітроген- і оксигенвмісних сполук. Порівняльна характеристика первинних («нафтовидних») продуктів, одержаних за технологіями подібних процесів різних зарубіжних виробників представлена в табл. 2.5.

6. Наступним етапом цих технологій є процес гідрогенового очищення, первинних продуктів типу синтетичної нафти на спеціальних катализаторах, [за умови нагрівання і помірного тиску (процес так званого гідроочищення)]. Основні хімічні реакції гідроочищення: гідрогенування олефінів, гідрогеноліз S-, N- і O-вмісних сполук з перетворенням їх у газоваті продукти H₂S, NH₃ і H₂O (відділяють як газову фазу) за оптимізованих параметрів процесу: 300-320 °С, 4-5 МПа, об'ємній швидкості сировини - 2-3 год.⁻¹, за співвідношення H₂-газу : сировина в межах 300 : 1, вмісті H₂ в газі 75-90 % на нерухомому шарі катализатора будови Al-Ni-Mo-

му або Al-Co-Mo-му. При цьому одержують очищений узагальнений продукт «синтетичне паливо СП», який рекомендований до використання в якості синтетичного реактивного палива, яке за основними фізико-хімічними (за винятком показника густини) відповідає традиційному паливу РТ (ГОСТ 10227-86), допущеному до використання в авіації країнах, які відновили свою незалежність після краху СРСР. Менша густина синтетичного РТ обумовлена більшим вмістом у ньому «легких» парафінових і ізопарафінових вуглеводнів у порівнянні з традиційним РТ.

Таблиця 2.6

Порівняльна характеристика функціональних показників трьох типів синтетичних продуктів процесу переробки вугілля гідрогенуванням: а) первинного продукту (без очищення); б) реактивного палива типу «синтетичного РТ» як гідроочищеного; в) три фракції виділені із гідроочищеного палива

Показник	Первинний продукт	Продукти після гідроочищення				
		Узагальнений продукт СП	Фракційний продукт за $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$			
			до 180	180-300	> 300	
Густина d_{20}^4 , г/см ³	0,8962	0,8572	0,7615	0,8640	0,8660	
Вміст сполук C_xH_y , % об. парафінів+нафтенів ароматичних	55	54,7	76,0	58,0	44,0	
	45	45,3	24	42	56	
Температура, до якої переганяються:						
	10 % продукту	183	141	100	198	310
%90 продукту	385	366	176	296	375	
Елементний склад, %						
	С	86,48	86,47	86,01	87,27	87,00
	Н	11,43	12,79	13,98	12,65	12,52
S	0,62	0,05	0,01	0,03	0,06	
Вихід, %	50-80 від маси ОМ вугілля	96,6	13,0	45,4	41,6	

7. Ще одним фінальним етапом технології є дистилювання узагальненого продукту СП з розділенням його на три фракції (за значеннями температури кипіння: до 180 °С, 180-300 °С, > 300 °С), які рекомендовано використовувати як окремі компоненти різних палив, наприклад, бензинового, дизельного, котельного (табл. 2.6).

2.7. Біопалива

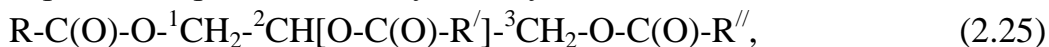
1. Біопалива – особливий вид енергоносіїв (естери, спирти), одержуваних із поновлювальної біосировини різного походження (зернових культур, картоплі, цукрових буряків, олій, жирів тощо). Серед різних за походженням біоолив особливе місце займають біопалива, які одержують хіміко-технологічними модифікуванням технічних олій, до яких умовно відносять дві базові для України – ріпакову (скорочено «ріпол») і соєву генномодифіковану (соєол-*лм*), а також допоміжну – рицинову (рицол). Крім того добре відомими і поширеними в олійно-жировій галузі є імпортуємі олії – пальмова (палол), бавовняна (бавол) та тунгова (тунгол).

2. Для розуміння мотиваційних аспектів використання саме технічних олій для одержання альтернативного виду енергоносіїв слід розглянути їх загальну характеристику в контексті критерію «будова – властивості – галузі використання». За своєю структурою олії – естери – продукти каталітичної взаємодії спиртів, в т. ч. і дво- чи три-атомних із карбоновими кислотами, в т. ч. і так званими вищими карбоновими кислотами загальної будови R-C(O)-OH жирними кислотами, скорочено ВЖК, зокрема триатомного спирту – гліцерину HO-¹CH₂-²CH(OH)-³CH₂-OH з найбільш типовими вуглеводневими ланцюгами довжиною R, що містять: частіше 17-16 (C₁₆, C₁₇), рідше 15-16 (C₁₅, C₁₆) вуглецевих атомів.

Розрізняють ланцюги R: а) ненасичені, які містять подвійні зв'язки -HC=CH-, позначають (:) відповідно: один -:1, два :2 і т.ин., наприклад C_{17:1}, C_{17:2}; б) насичені, які не містять подвійних зв'язків :O, наприклад C_{17:0}, C_{15:0}; в) один ненасичений зв'язок і

гідроксильну групу –ОН, як у випадку рицинової олії –R_{17:1}, ОН, має будову: CH₃-(CH₂)₅-CH(OH)-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-.

Отже, загальну формулу таких естерів, які називають триацил-гліцеридами, представляють у такому вигляді:



де фрагменти формули R-C(O)-, R'-C(O)-, R''-C(O)- називають ацильними залишками відповідних ВЖК.

Як видно з формули (2.25) їх три (звідси і назва «три-ацил»), причому вони дещо відрізняються між собою за енергетичною стабільністю (тобто стійкістю до впливу високих динамічних навантажень і температур): а) два досить стабільні ацили R-C(O)-, R''-C(O)-, зв'язані з первинними ОН-групами при первинних С-атомах (1 і 3) гліцеринової компоненти олійних естерів -O-¹CH₂- та ³CH₂-O-; б) один нестабільний ацил R'-C(O)- при вторинному С-атомі (2) -CH₂-²CH(-O-)-CH₂-. Саме відчутною різницею реакційної здатності естерних груп при первинних С1- і С3- та при вторинних С2-атомах триацилгліцеринів олій, а саме нестабільною, тобто з високою реакційною здатністю вторинною естерною групою ..-²CH[O-C(O)-R']-. Цим пояснюється практична неможливість безпосереднього використання власне олій як компонентів сучасних композиційних палив і мастильних матеріалів.

За жорстких умов експлуатації паливних систем двигунів чи систем вузлів тертя машин і механізмів з участю олій естерні їх групи при вторинному С-атомі і особливо зв'язок С-Н цих атомів є причиною появи у середовищі таких палив і олій осмолів, нагорянь, підвищення кислотного числа, а отже і посилення корозії металевих поверхонь тощо, що призводить до виходу із ладу відповідних систем.

3. Крім того, значний вміст у структурі триацил-гліцеринів ненасичених ацильних залишків (-CH=CH-), особливо з двома подвійними зв'язками (...-CH=CH-CH₂-CH=CH-...), породжує високу чутливість олій до реакції окиснення з перетворенням їх на низку окисненісних продуктів різної будови і специфічних фізико-

хімічних властивостей; зокрема смоловидних з підвищеною кислотністю, а отже і корозійною активністю по відношенню до металічних поверхонь відповідних експлуатаційних систем. Окиснювальна активність ненасичених арилів (як негативний чинник) різко посилюється за жорстких умов експлуатації систем у контакті із середовищем (палива, оливи), що містять олії (температура, вміст олій, турбулентність потоку середовища, а отже і вміст кисню тощо).

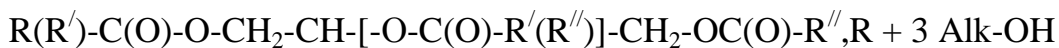
4. Таким чином, аналізуючи навіть поверхнево взаємозв'язок проблеми використання олій (в першу чергу як компонентів композиційних матеріалів) з точки зору критеріального чинника «будова – властивості – використання», можна зробити висновок, що фізико-хімічні властивості, функціональні характеристики олій та харчова чи технічна галузі їх використання залежать: а) з одного боку, від складу і властивостей ацильних залишків (похідних від відповідних ВЖК, зокрема стеаринової $C_{17}H_{35}COOH$, HSt, олеїнової $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, HOl, лінолевої $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, HLin, рицинолевої $CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, HRic, пальмової $C_{15}H_{31}COOH$, HPal, тощо), в першу чергу, від співвідношення насичених, ненасичених і поліненасичених ацилів; б) з іншого боку від наявності реакційно здатної естерної групи при вторинному C_2 -атомі гліцеринової компоненти естерів, а також зв'язку $\dots-^2C(-H)-\dots$ при цьому ж C-атомі.

Як показала практика, використання обох типів нових біосинтетичних продуктів, похідних від олій, в галузі ПМ матеріалів переконує в тому, що на сьогодні є лише один напрямок їх використання, а саме створення оптимізованих композиційних матеріалів відповідних типів: а) дизельних та реактивних палив з додаванням ефективних присадок; б) мастильних композицій різного призначення (моторних, трансмісійних, гідравлічних, індустріальних, технічних рідин, в т.ч. і гальмівних тощо) з додаванням певних функціональних присадок, часто так званого пакету присадок.

5. Епіцентром розв'язання проблеми переробки технічних олій є розробка раціональних і ефективних методів і технологій модифікування їх структури, спираючись на розуміння співвідношення позитивних і негативних аспектів функціональних властивостей олій, обумовлених специфікою їх триацил-гліцеринової (естерної) будови. Результативні дослідження даного завдання дозволяють окреслити найбільш актуальні, інноваційні методи за узагальненим напрямком під умовною назвою «процеси переестерифікування олій», тобто перебудови естерної їх структури з метою досягнення заданих або бажаних функціональних властивостей та експлуатаційних показників біосинтетичних матеріалів, одержаних у перебігу цих процесів.

Успіхи хіміко-технологічних досліджень цього напрямку дозволяють визначити найбільш актуальні і перспективні методи переестерифікації олій.

6. Метод алкоголізу-1 (буквально «розкладання алкоголями – спиртами») олій (частіше всього ріпакової) низькомолекулярними, водорозчинними, відомими в промисловій практиці спиртами загальної формули Alk-OH (де Alk – алкільні залишки CH_3 -, C_2H_5 - C_3H_7 -): метиловим CH_3OH – метаноліз; етиловим $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ – етаноліз, пропіловим $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, чи ізо-пропіловим $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-OH}$ – пропаноліз за умов лужного каталізу (кращими каталізаторами є KOH та алкоголяти типу $\text{CH}_3\text{-ONa}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-ONa}$ тощо). Узагальнену сутність цього методу можна представити схемою рівняння оборотної реакції (\leftrightarrow):



Загальна формула олій, $M \approx 900$ як триацил-гліцеринів Спирти
одноатомні, $M \approx 50$



Загальна формула біопалив-1 Гліцерин вторинний, ($M = 92$)

як естерів відповідних спиртів і

ВЖК, похідних від олій ($M \approx 300$),

де M – молекулярні маси сировинних речовин (олій і спиртів) та продуктів реакції (біопалив і вторинного гліцерину); $R(R', R'')-C(O)-$ – ацильні залишки (похідні від відповідних ВЖК).

Слід відмітити деякі позитивні і негативні особливості цього методу. Хоча цей метод і дозволяє одержувати специфічний вид біопалив (умовно названих «біопалива -1» або «біо-ДП-1») як компонентів *якісних композиційних дизельних палив*, все ж таки досить несприятливими, хоча і оптимізованими, є умови реалізації (технології) методу, головні з них розглянемо детальніше.

7. Швидкість оборотної реакції (2.26) і практичний вихід продукту ($\eta_{\text{пр}}$) значною мірою залежать: як від молекулярної маси спиртів (Alk-OH), [найкращі результати одержують з метанолом CH_3OH , дещо гірші – з етанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ тощо], так і від температури (з підвищенням її вихід зростає).

8. Аналіз рівняння реакції (2.26) вказує на три фізико-хімічні чинники зміщення її рівноваги в бік продукту – біопалива: а) використання значного надлишку спирту, як правило в 3-6 разів порівняно зі стехіометрією реакції; б) підвищення температури реакції, бажано вище $100\text{ }^\circ\text{C}$ (оптимально $120\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$); в) необхідність високої інтенсивності перемішування реакційної маси впродовж гетерогенного процесу (турбулентність потоку його рідин) з причини практичної нерозчинності таких спиртів в оліях (тобто необхідність штучної гомогенізації середовища).

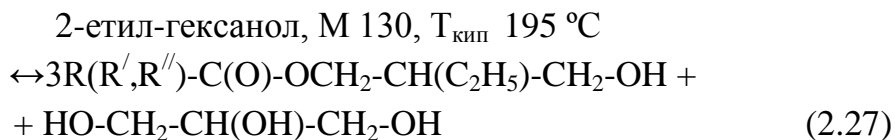
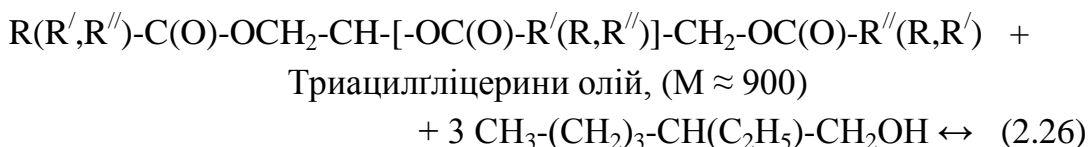
9. Ефективність використання одночасно всіх трьох чинників зміщення рівноваги низька, оскільки ці чинники є дещо відносно суперечливі за своїм впливом на хімічну реакцію (2.26) особливо у випадку використання еконезбезпечного для людини метанолу (сильна отрута); обмеженість температурного режиму процесу температурою кипіння відповідно спирту ($64,5\text{ }^\circ\text{C}$ у випадку метанолу, $78\text{ }^\circ\text{C}$ у випадку етанолу тощо); значні витрати на техніку безпеки та процедуру очищення продукту від отруйного метанолу.

10. Функціональні властивості одержуваного за даним методом біопалива (зокрема із ріпола) є відносно сприятливими для

біопалива використання як потенційного компонента марки «біо-ДП-1» для виробництва композиційних дизельних палив (наприклад, марки «мін-біо (15 %)-ДП-1», тобто оптимізованих сумішей (композицій) традиційних дизельних палив, наприклад літнього (мін-ДПЛ) з певним вмістом біопалива (біо-ДП-1), встановленим експериментальним методом та виробничими випробуваннями на даному етапі в межах 5-25 % об. Результати випробувань цих трьох марок ДП, а саме: а) базового мінерального літнього – мін-ДПЛ; б) нового біопалива із ріпакової олії – біо-ДП-1; в) композиційного за складом – мін-ДПЛ + 15 % мас. біо-ДП-1, представлені в табл. 2.7.

11. Метод алкоголізу-2 олій (переважно ріпакової) одноатомними спиртами специфічної будови і властивостей, зокрема: а) з молекулярними масами (М) від М=74 і вище, тобто від C₄H₉ОН; б) спиртами переважно *ізо*-структури, наприклад, *ізо*-бутанолом (CH₃)₂-CH-CH₂ОН, (М=74); 2-етил-гексанолом CH₃-(CH₂)₃-CH(C₂H₅)-CH₂ОН (М=130); *ізо*-аміловим (CH₃)₂-CH-CH₂-CH₂-ОН, (М=88); в) важко розчинними у воді і обмежено розчинними в оліях; г) з певними температурними (Т) характеристиками, а саме: Т_{кип.} > 100 °С (*ізо*-бутанол – 108 °С, 2-етил-гексанол – 195 °С, *ізо*-аміловий – 131 °С), Т_{пл (кр.)} в межах (-20) °С ... (-117) °С; д) низькими значеннями критичної межі спалаху (приблизно 2-10 %).

Рівняння реакції такого типу розглянемо на прикладі алкоголізу ріполу 2-етил-гексанолом:



2-Етилгексиловий естер ВЖК як технічний Гліцерин вторинний біокомпонент палив, (М ≈ 394).

Таблиця 2.7

Порівняння основних функціональних характеристик різних типів
дизельних палив

Показник	Тип палива		
	Базове мін-ДПЛ ДСТУ 3868:2004	Нове із олії біо-ДП-1 ДСТУ 6081:2009	Композиційне мін- ДПЛ+15 % об. біо-ДП-1
Густина d , кг/м ³ , за 20 °С, не вище	830-860	860-900	845-870
В'язкість ν , мм ² /с, за 40 °С	3,5-6,5	5,0-8,0	4,7-6,2
Температура, °С: - початку кристалізації, не вище - каламутнення, не вище - спалаху в закритому тиглі, не нижче	-12 -5 42	-16 -8 80	-14 -7 48
Тепло $Q_{\text{спалювання}}$, МДж/кг, не менше	42,5	37,4	40,8
Термоокисна стабільність за 110 °С, 1 год, кількість осаду мг/100 см ³ палива, не більше	6,0	7,2	6,3
Корозійна стійкість на Cu- пластині за 50 °С, $\tau = 3$ год.	Витримує, клас 1	Витримує, клас 1	Витримує, клас 1
Кислотне число, мг КОН/100 г палива, не більше	0,6	0,7	0,65p
Йодне число, г J ₂ /100 г палива, не більше	4,0	105	7,5
Масова частка сірки, мг/кг, не більше	30	10	27
Коксованість 10 % залишку перегонки, %, не більше	0,35	0,30	0,33
Цетанове число, не менше	45	52	48
Колір, од. ЦНТ, не більше	2,0	2,5	2,2
Біороскладаємість, % не нижче	25	85	55

12. Біосинтетичні палива, які дозволяють одержувати естери ВЖК цим методом алкоголізу (умовно названі «біопалива-2» або

«біо-К-2»), а саме: *ізо*-бутилові, 2-етил-гексилові чи *ізо*-амілові естери ВЖК, похідні від олій (частіше ріполу), *дещо відрізняються за функціональними властивостями* від біопалив-1 (біо-ДП-1), що обумовлено більш високими значеннями їх молекулярних мас (M), а отже і в'язкості та $T_{\text{кип}}$. тощо. Тобто комплекс специфічних властивостей біопалив-2 обумовлює, в свою чергу, і галузеве їх використання, а саме: а) як технічні біорідини для галузі мастильних матеріалів, зокрема: для приготування мастильних композицій (коректування в'язкості, індексу в'язкості тощо); як розчинник для приготування розчинів присадок (окремого типу чи «пакету» їх); б) як компонент для приготування композиційних реактивних палив (авіаційних) на основі традиційних мінеральних палив (авіагасів) з додаванням біопалив-2 в межах 10-20 % об.

13.Методичні і технологічні основи такого алкоголізу-2 відрізняються від вище розглянутого алкоголізу-1 за такими провідними чинниками:

1) *каталізу*: кращі результати реакції досягаються за умов кислотного каталізу двох видів: а) гомогенного каталізу з використанням органічних сульфокислот, зокрема *n*-толуол-сульфокислоти (*n*-ТСК) в кількості 0,1-0,25 % мас.; б) гетерогенного, що реалізується на поверхні кислотних катіонітів типу сульфо-, фосфато- чи сульфо-фосфато-кислотних;

2) *температурним*, коли алкоголіз-2 олій спиртами з $T_{\text{кип}} > 110^\circ\text{C}$ дозволяє підвищувати швидкість і зміщувати рівновагу реакції за рахунок поетапного підвищення температури ($80^\circ \rightarrow 100^\circ \rightarrow 120^\circ \rightarrow 130^\circ \rightarrow 150^\circ\text{C}$);

3) *надлишковості спирту*: висока температура реакції сприяє зміщенню її рівноваги праворуч і за рахунок цього дозволяє значно знизити рівень надлишкового спирту приблизно до рівня 20-25 % мас.;

4) *екологічної безпеки*, яка, у випадку алкоголіза-2 олій, відповідає більш високому рівню безпеки порівняно з процесом

метанолізу у випадку алкоголіза-1 (значний надлишок досить отруйного метанолу з $T_{\text{кип.}} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$).

14.Методи цілеспрямованого модифікування структури олій реакціями подвійного обміну між естерними молекулами олій і промислово доступними естерами (реакціями естеролізу), що спрямовані на отримання біопалив зі спеціальними властивостями. Метод, в основі якого лежить каталітична реакція подвійного обміну (або повного переестерифікування) між триацилгліцеринними естерами олій $R,R',R''\text{-C(O)-OCH}_2\text{-CH-[-O-C(O)-R',R'',R,)]-CH}_2\text{-O-C(O)-R,R'',R}$ і промислово доступними естерами загальних формул $R\text{-C(O)-O-Alk}$ (моно-естерами) або $\text{Alk-O-(O)C-R-C(O)-O-Alk}$ (діестерами), похідними від найпростіших одно-основних чи дво-основних кислот, наприклад, ацетатної $\text{CH}_3\text{-C(O)-O-Alk}$, маленової $\text{CH}_2\text{-(C(O)-OC}_2\text{H}_5)_2$, адипінової $\text{H}_3\text{CO-C(O)-(CH}_2)_4\text{-C(O)-OCH}_3$, фталевої $\text{C}_6\text{H}_4\text{-[C(O)-OC}_4\text{H}_9]_2$ тощо і найпростіших одноатомних спиртів загальної формули Alk-OH , де $\text{Alk: CH}_3\text{-, C}_2\text{H}_5\text{-, C}_3\text{H}_7\text{-, C}_4\text{H}_9\text{-}$.

Рівняння даної реакції можна представити узагальненою схемою: $R\text{-C(O)-O-R}' + R''\text{-C(O)-OAlk} \rightarrow R\text{-C(O)-O-Alk} + R''\text{-C(O)-O-R}'$, (2.28) а сам процес умовно назвати «процесом каталітичного естеролізу», тобто перебудови естерів олій оптимально підібраними естерами визначених будови і властивостей. Причому, хоча така реакція переестерифікування може здійснюватись за умов двох типів каталізу (як за лужного, так і кислотного), практика показала, що більш ефективним є кислотний у двох його варіантах: а) гомогенний – в присутності ароматичних сульфо кислот, наприклад, пара-толуол-сульфо кислоти (*n*-ТСК); б) гетерогенний – в присутності кислотних катіонітів з кислотними групами: сульфо-, фосфато- чи сульфо-фосфатними.

Серед декількох практично важливих методів цілеспрямованого хімічного модифікування недосконалих за певними критеріальними вимогами трибології і хімотології ПМ матеріалів триацилгліцеринно-естерних структур олій реакції подвійного обміну займають провідне місце, оскільки найбільш повно і всебічно

задовільняють умовам, поставленими перед методами модифікування молекул олій, сприяючи одержанню функціонально більш досконалих і оптимізованих, композиційних за складом і властивостями біосинтетичних продуктів.

15. Техніко-економічний аналіз методу естеролізу технічних олій слід розглядати в контексті низки чинників, які в його перебігу реалізуються:

1) *Ресурсо-заощаджувачий*, оскільки раціонально використовуються екологічно безпечні і порівняно доступні та дешеві сировинні ресурси: з одного боку, поновнювальна сировина – технічні олії, а з іншого боку, промислово відомі алкіл-ацетати, похідні від оцтової, малонної, адипінової, фталевої кислот і відповідних спиртів, які характеризуються виключно сприятливими значеннями однієї з найважливіших їх характеристик – температури кристалізації, а саме в межах (-60 °C)...(-80 °C).

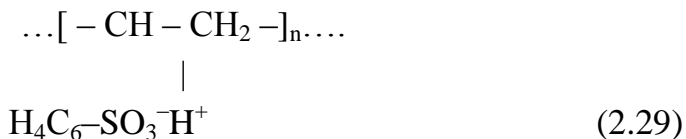
2) *Екологічний*, оскільки одержують і використовують екологічно безпечні продукти – базові біокомпоненти з високою біорозкладаємістю – складові екологічно більш безпечних композиційних палив і мастил.

3) *Енергетичний*, оскільки новий біокомпонент є, в тому числі, і енергоносієм, який сприяє енергозаощадливості всієї галузі ПМ матеріалів.

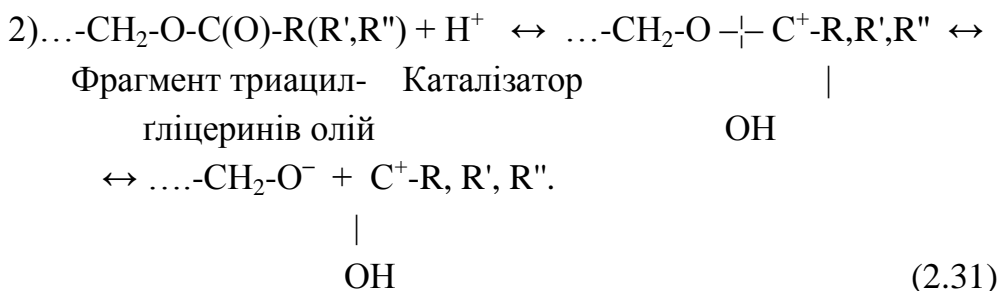
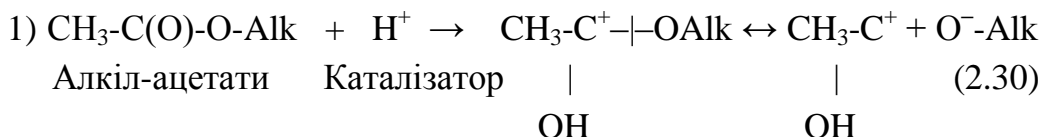
4) *Термодинамічний*, оскільки такі реакції є оборотними і отже, треба передбачати заходи, які сприятимуть зміщенню рівноваги процесу у бік продукту реакції, а саме: а) понижувати енергію активації за рахунок експериментально підібраного найбільш сприятливого каталізатора; б) збільшувати концентрацію (зверх розрахованої за рівнянням) одного із сировинних продуктів, наприклад, відповідних промислових естерів чи дієстерів, оскільки саме вони в оптимально підібраній кількості у складі біокомпонента сприятливо впливають на його функціональні властивості.

16. Механізм кислотного каталізу реакції подвійного обміну подібний до механізму прямого естерифікування, де каталізатором

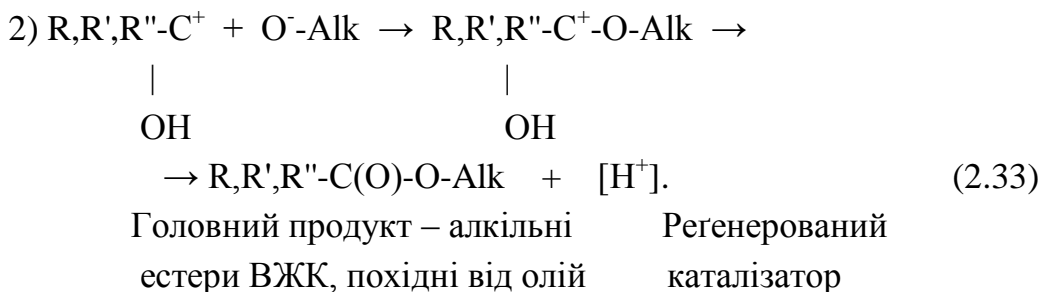
служать йони H^+ , похідні від *n*-ТСК чи кислотних катіоннообмінних смол, наприклад, сульфідованого полістиролу:



а) Початковим є етап, коли обидва типи естерів взаємодіють з каталізатором із формуванням енергоактивних заряджених частинок:



б) Далі протилежно заряджені частинки взаємодіють за принципом обміну йонів:



17. Метод естеролізу олій характеризується певними визначальними особливостями:

1) *По-перше*, є можливість прогнозувати ціленаправлений вибір естерних реагентів (неолійних) з метою одержання біокомпонентних продуктів певного призначення, а саме: а) біопалив як компонентів композиційних дизельних і реактивних палив; б) технічних біорідин та біоприсадок до композиційних ПМ-матеріалів.

Саме з цієї точки зору метод естеролізу пропонується використовувати за двома практично важливими варіантами:

а) естероліз олій ацетатами $\text{CH}_3\text{-C(O)-O-Alk}$ з найпростішими алкільними залишками Alk: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, рідше $-\text{C}_3\text{H}_7$ та $-\text{C}_4\text{H}_9$; наприклад, метил-ацетатом, етил-ацетатом тощо, з метою одержання біопалив загальної формули R-C(O)-OAlk + триацетил-гліцерин (триацетин);

б) естероліз олій промисловими діестерами типу малонового ефіру (діетил-малонату) $\text{CH}_2\text{-[C(O)OC}_2\text{H}_5\text{]}_2$; дибутил-фталату $\text{C}_6\text{H}_4\text{-[C(O)OC}_4\text{H}_9\text{]}_2$; диметил- (чи діетил-адипінату) $\text{CH}_3\text{-O-C(O)-(CH}_2\text{)}_4\text{-C(O)-OCH}_3$ тощо з метою одержання технічних біорідин як компонентів для нових присадок до композиційних палив та мастильних композицій;

2) *По-друге*, не має необхідности у такій трудовмісткій технологічній заключній операції (як розділення реакційної маси після реакції), оскільки одержаний продукт є композицією споріднених речовин – естерів добре взаємно розчинних і функціонально синергетично впливаючих на якісні показники паливних і мастильних матеріалів. При цьому проста заключна операція зводиться до відфільтрування твердофазного катіонітного каталізатору та промивання реакційної маси водою і висушування композиційного продукту.

3) *По-третє*, естероліз олій промисловими метиловими естерами (наприклад, метил-ацетатом, диметил-адіпінатом тощо) дозволяє одержувати функціонально найбільш якісне біопаливо –

характеристиками буде корисним компонентом у складі композиційного біосинтетичного продукту. Прийнято як оптимальний 20 % мас. надлишок алкілацетатів. Тоді витрата етилацетату (а) складе:

$$m' = 298 \cdot 1,2 \approx 358 \text{ г або } V' = 358/0,900 = 398 \text{ мл.} \quad (2.35)$$

де $V' = m'/d$, d – густина етилацетату, $d^{20} = 0,900 \text{ г/см}^3$.

У такому процесі одержують композиційний продукт певної кількості ($m_{\text{пр.}}$):

а) теоретично (за 100 % виходу) за рівнянням реакції (2.34): $m'_{\text{пр.}} = 1290 \text{ г}$;

б) практичний вихід за експериментальними даними досягає приблизно 85 % від теоретичного, тобто реально одержують: $m_{\text{пр.}} = 1290 \cdot 0,85 \approx 1096 \text{ г}$ головного продукту.

Рівняння реакції (2.34) та умови її реалізації (як оборотного процесу), який не завершується повним перетворенням сировинних продуктів на бікомпонентний головний продукт), показує, що реальний продукт процесу буде чотирикомпонентним такого складу:

1) головний двокомпонентний продукт: етил-естери ВЖК, похідних від олій та триацетин: $m = 1096 \text{ г}$;

2) залишкові компоненти:

а) олії масою 150 г, оскільки за умов 85 % виходу із 1000 г взятих для реакції олій вступило в реакцію лише 850 г;

б) етилацетат масою 105 г, який складається із двох частин: тієї маси його, яка не вступила в реакцію $m_{\text{ет-ац надл.}} = 298 \text{ г} - 253 \text{ г} = 45 \text{ г}$, де 298 г – маса за 100 % виходу, а 253 г – маса за 85 % виходу ($298 \cdot 0,85 = 253 \text{ г}$); а також маси 20 % надлишку етилацетату, взятого зверх розрахованого (298 г), отже $m_{\text{ет-ац надл.}} = 45 + 60 = 105 \text{ г}$.

3) Таким чином, одержаний в процесі подвійного переестерифікування чотирикомпонентний продукт має склад: $m_{\text{прод.}} = 1096 \text{ г} + 150 \text{ г} + 105 \text{ г} = 1351 \text{ г}$. Важливо, що кожний з компонентів продукту в суміші виконує необхідну позитивну функцію, зокрема:

а) всі біосинтетичні естерні компоненти добре сумішуються між собою, утворюючи стабільне гомогенне середовище естерного біопалива;

б) продукт містить два компоненти з досить низькими температурами топлення (кристалізації, $t_{пл.}$, °C), а саме: триацетин – (-78 °C) із вмістом 15,3 % мас.; тиск насиченої пари – 100 мм рт ст. (27 °C), надлишковий етилацетат – (-82 °C), $t_{кип.}=77$ °C, із вмістом 7,5 % мас.

Саме ці два компоненти забезпечують реалізацію провідних вимог до матеріалів галузі ПМ-матеріалів, а саме: максимально низькі значення $t_{пл.}$ ($t_{пл.продукту} \approx -45$ °C); високі значення тиску насиченої пари за стандартних умов та низькі температури спалаху, що важливо саме для палив.

Матеріальний баланс процесу естеролізу подано в табл. 2.8

Таблиця 2.8

Матеріальний баланс процесу подвійного обміну між естерами олій і етилацетатом

Поступило	Моль	Маса, г	Об'єм, мл	Одержано	Моль	Маса, г	% мас.
Олій	1,13	1000	1060	Етилові естери ВЖК від олій	2,8	887,0	66
Етил-ацетат	4,10	358	398	Триацетин	0,96	209	15,3
Каталізатор	0,01	2-3	-	Олія залишкова	0,17	150	11,2
				Етил-ацетат залишковий	1,19	105	7,5
				Каталізатор	0,01	-	-
Сировина	5,24	1360	1458	Композиційний продукт «біо- К1»	5,13	1351	100

19. Техніко-економічною перевагою технологічного процесу одержання такого чотирикомпонентного біопродукту із олій є відсутність потреби у використанні складних процесів і апаратів і, відповідно, вартісних операцій розділення суміші на окремі фракції і

компоненти. Тобто, не має необхідности розділяти чотирикомпонентний біосинтетичний продукт хоча б на дві фракції: а) малу за масою і об'ємом ($\approx 10-12\%$) фракцію з двох залишкових сировинних продуктів, що не вступили у реакцію: олію і етилацетат (чи метилацетат), в т.ч. і надлишково взятий; б) фракцію основного двокомпонентного продукту реакції, а саме: етилових (чи метилових) естерів ВЖК і триацетину).

Цей важливий техніко-економічний чинник обумовлений синергетичним поєднанням сприятливих значень провідних функціональних властивостей: а) доброї суміщуваності їх в композиції; б) низькими температурами кристалізації кожного з компонентів; в) високими значеннями тиску насиченої пари тощо.

20. Рекомендації стосовно перспектив використання нових біосинтетичних продуктів процесів естеролізу спираються на результати експериментальних досліджень, а саме, як екологічно безпечний і ресурсозберігаючий, добре суміщуваний з базовими мінеральними і синтетичними матеріалами *компонент для виробництва композиційних палив і мастил* шляхом додавання до базових матеріалів нового продукту, починаючи, зокрема з 10 до 12 % об. для палив (дизельних чи реактивних авіаційних) та від 20 % до 50 % об. для оливо (моторних, гідравлічних чи трансмісійних для автотранспорту).

Новий біокомпонент з умовною назвою «біо-К-1», одержаний із ріполу і етил-ацетату використано для приготування експериментального зразка композиційного дизельного палива на основі базового мін-ДПЛ і 15 % об. біокомпонента «біо-К-1».

Випробування такого зразка показало, що за експлуатаційними характеристиками нове композиційне паливо «мін-ДПЛ+біо-К-1-15 %» не поступається базовому паливу і, крім того, досягається вища біорозкладаємість його (до 60-65 %).

21. Відповідно до внесених до базового палива мін-ДПЛ 15 % об. нового продукту «біо-К-1» та з урахуванням вмісту у ньому

окремих компонентів (див. табл. 2.8) склад композиційного палива «мін-ДПЛ+біо-К1» буде таким:

а) етилових естерів ВЖК, похідних від сировинних олій, наприклад, ріполу: $0,15 \cdot 0,66 = 0,099 (\approx 0,1)$ або ≈ 10 % об.;

б) триацетину: $0,15 \cdot 0,152 \approx 0,023$ або 2,3 % об.;

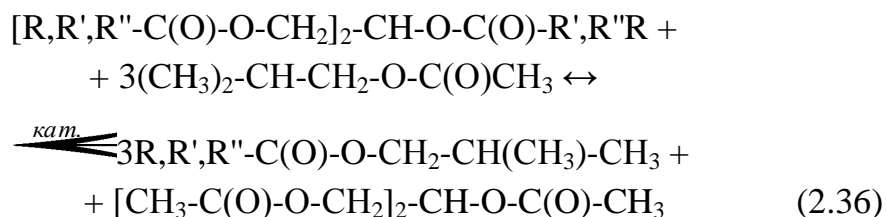
в) етилацетату: $0,15 \cdot 0,075 \approx 0,011$ або 1,1 % об.;

г) олія (ріпол): $0,15 \cdot 0,112 \approx 0,017$ або 1,7 % об.;

ґ) в суміші це складає 0,15 або 15 % об.;

д) решта – «мін-ДПЛ» – 0,85 або 85 % об.

22. Реакції подвійного обміну технічних олій (ТО) ізо-бутил-(чи втор-бутил-) ацетатами за умов відповідного каталізу (кислотного H^+ , *n*-ТСК, катіонні смоли чи лужного OH^- , CH_3O^-) описуються такою узагальненою схемою рівняння:



Вихідні продукти: триацилгліцерини ТО: ріполу, соєолу-*гм* та їх комполів з рицолом, наприклад, ріприцолу-20, ($M_{сер} \approx 886$) та ізо-Бутилацетат (або втор-бутил-ацетат, $C_2H_5-CH(CH_3)-O-C(O)CH_3$) ($M=116$); кінцеві продукти: головний продукт (пр.1) – ізо- (чи втор-) бутилові естери ВЖК від олій, ($M_{сер} \approx 336$) та побічний продукт (пр. 2) – триацетин $C_9H_{14}O_6$, $M \approx 218$; $t_{пл.} = -73^\circ C$; $d^{20} = 1,16$ г/см³.

Витрати ізо-бутил-(чи втор-бутил)- ацетату в розрахунку на 1 кг олій складає 393 г, а з урахуванням 20 % їх надлишку – 472 г (або 550 мл).

23. Одержують композиційний продукт, який, відповідно до рівняння реакції (2.36) складається з двох основних і двох побічних компонентів. Основні компоненти: а) ізо-бутилові естери ВЖК (ізо-БутВЖК в кількості 967 г за умови 85 %-го виходу продукту у розрахунку на 1 кг взятого ріполу; б) триацетин в кількості 209 г за тих же умов.

Загалом двокомпонентного продукту власне реакції ($m_{\text{пр.}}$) одержують:

$$m_{\text{пр.}} = m_{\text{пр.1}} + m_{\text{пр.2}} = 967 + 209 = 1176 \text{ г.} \quad (2.37)$$

Побічні компоненти композиційного продукту, а саме олія і *ізо*-бутил-ацетат, присутність яких обумовлена тим, що вони залишаються як реагенти, що не прореагують у перебігу реакції, оскільки вона є оборотною (тобто до кінця йти не може), але створюють сприятливі умови для її перебігу.

24. Одержують чотирьохкомпонентний композиційний продукт даного процесу ($m_{\text{ком.пр.}}$), що складається із:

а) двокомпонентного продукту власне реакції $m_{\text{пр.}} = 1176 \text{ г.}$;

б) двокомпонентного залишку сировини (олій і *ізо*-Бут-Ац): $m_{\text{зал.}} = 288 \text{ г.}$; звідки маса композиційного продукту становить:

$$m_{\text{ком.пр.}} = 1176 + 288 = 1464 \text{ г.} \quad (2.38)$$

Особливості чотирьохкомпонентного композиційного продукту даного процесу:

а) всі біосинтетичні естерні компоненти добре суміщуються між собою і не розділяються під час тривалого зберігання;

б) продукт добре суміщується з мінеральними і синтетичними олівами;

в) продукт містить два компоненти з досить низькими температурами топлення (кристалізації, $t_{\text{пл.}}$, °C), а саме: – триацетин з $t_{\text{пл.}} = -78 \text{ °C}$ і вмістом 14,3 % мас.; тиск насиченої пари – 100 мм рт. ст. (27 °C);

г) надлишковий *ізо*-Бут-Ац з $t_{\text{пл.}} = -98,9 \text{ °C}$ і вмістом 9,4 % мас., тиск насиченої пари – 1,7 кПа (20 °C), леткість за відношенням до етеру – 7,7; в'язкість $\nu_{20} = 0,83 \text{ мм}^2/\text{с.}$; $\nu_{100} = 0,34 \text{ мм}^2/\text{с.}$

Саме ці два компоненти забезпечують реалізацію провідних вимог до ПМ-матеріалів, а саме: максимально низькі значення $t_{\text{пл.}}$ ($t_{\text{пл.продукту}} \approx -42 \text{ °C}$), високі значення тиску насиченої пари за стандартних умов та низьку температуру спалаху (для палив).

Матеріальний баланс процесу естеролізу олій Бут-ацетатом подано в табл. 2.9.

Таблиця 2.9

Матеріальний баланс процесу подвійного обміну
(переестерифікування) між естерами олій і *ізо*-бутил-ацетатом

Поступило	Моль	Маса, г	Об'єм, мл	Одержано	Моль	Маса, г	% мас.
Ріпол	1,14	1000	1056	<i>ізо</i> -бутилові естери ВЖК від олій	2,90	967	66,1
<i>ізо</i> -Бутил-ацетат	4,07	472	550	Триацетин	0,96	209	14,3
Каталізатор	0,01	2-3	-	Ріпол залишковий	0,17	150	10,2
				<i>ізо</i> -бутилацетат залишковий	1,19	138	9,4
				Каталізатор (відмито)	0,01	-	-
Сировина	5,22	1475	1606	Композиційний продукт «біо-К-2»	5,23	1464	100

Технологічний процес одержання даного біопродукту «біо-К-2» характеризується тими ж техніко-економічними перевагами, що й процес одержання продукту «біо-К-1», а саме:

- а) немає потреби у розділенні отриманої після промивання і висушування суміші на окремі фракції і біосполуки;
- б) кожна із сполук суміші вносить свій сприятливий вплив на формування оптимальних функціональних властивостей біопродукту, як якісного, екологічно безпечного компонента палив і мастил.

Експериментально доведено, що найбільш раціональними і ефективними напрямками використання нового продукту «біо-К-2» як ресурсо- і енерго-заощаджуючого та екологічно безпечного (високої біорозкладаємости) для галузі ПМ-матеріалів зокрема, як й біокомпонент для одержання відповідних матеріалів:

- а) композиційних мастильних матеріалів (олив), зокрема моторних, трансмісійних, гідравлічних тощо, як низьков'язкісна технічна біорідина;

б) композиційних мінерально-біосинтетичних палив, зокрема дизельних, для реактивних двигунів тощо.

Новий продукт «біо-К-2» використано в обсязі 15 % об. для приготування експериментального зразка композиційного палива для реактивних авіадвигунів на основі традиційного авіагасу марки ТС-1 з умовною назвою «ТС-1–біо-К2-15».

Аналіза визначених за стандартними методиками основних функціональних характеристик нового біопалива (табл. 2.10) переконує в доцільності такого використання продукту «біо-К-2».

25. Ріпакова олія (ріпол) стає все більш привабливою як поновлювальна сировина для переробки її на біо-компоненти композиційних паливних та мастильних матеріалів, а також проміжні продукти для хімічної і нафтохімічної промисловостей.

26. Найбільш перспективним з точки зору сучасної комплексної проблеми ресурсо- і енергозбереження та екобезпеки напрямком переробки ріпола є виробництво біопалива або компонентів для композиційних мінерально-біосинтетичних палив (мін-біопалив). Використання 1 л дизельного палива (ДП) супроводжується виділенням 3 кг CO₂, тоді як біо-дизельного палива (біо-ДП) – 0,5 кг. В оцінці техніко-економічної доцільності переробки ріполу на біопаливо виходять із співвідношення переваг і недоліків процесів його виробництва і раціонального використання, які вже чітко встановлені.

27. Перевагами біопалива є:

а) поновлюваність сировини з урахуванням використання малопродатних земель;

б) екологічна безпека як на етапі виробництва, так і на етапі використання;

в) найнижчі техніко-економічні витрати серед низки альтернативних видів палив.

Таблиця 2.10

Порівняння основних функціональних характеристик нового біокомпонента «біо-К-2» та авіапалив для реактивних двигунів: авіагасу ТС-1 і композиційного авіагасу «ТС-1–біо-К2-15»

Показник	Матеріали		
	Базовий авіагас ТС-1	Біокомпонент «біо-К-2»	Композиційне паливо «ТС-1–біо-К2-15%»
Густина за 20 °С, кг/м ³ , не менше	775	860-870	780-782
В'язкість ν_{20} , мм ² /с, не менше	1,25	7,8	1,75-1,78
В'язкість ν_{40} , мм ² /с, не більше	16	36	18,3-18,7
Тепло спалювання $Q_{\text{спал.}}$, кДж/кг, не менше	43120	37500	43100-43110
Кислотне число, мг КОН/100 см ³ , не більше	0,7	0,5	0,685-0,680
Йодне число, г J ₂ /100 г, не більше	3,5	105	10,6-11,0
Температура спалаху в закритому тиглі, °С не менше	28	80	28,7-29,0
Температура початку кристалізації, °С не більше:	-55	-35	-53,8 ÷ -53,5
Термоокисна стабільність за 110 °С, $\tau = 1$ год., осад мг/100 см ³ , не більше	18,0	6,0	17,3-17,5
Температура, °С не вище:			
– застигання	-10	-12	-13
– каламутнення	-5	-6	-6,5
Корозія на Сu-пластинці за 100 °С, $\tau = 3$ год	Витримує, клас 1	Витримує, клас 1	Витримує, клас 1
Біороскладаємість за вимогами СЕС, %	10-15	85-90	50-55
Авіагас ТС-1 відповідає вимогам ДСТУ 320.001 499 43.011-99 (К.: 1999 р.). Біокомпонент «біо-К-2» (так само як «біо-К-1») відповідає вимогам до біопалив як естерів ВЖК олій і жирів ДСТУ 6081-2009 (Держспож. ст-т, К.: 2009 р. Композиційний авіагас «ТС-1–біо-К2-15 %» має склад: 850 мл палива ТС-1 + «біо-К-2» – 150 мл і відповідає усередненим вимогам обох ДСТУ.			

Серед недоліків відмічають: а) за певними функціональними показниками біопаливо поступається якості мінерального палива (табл. 2.11); б) виробничі витрати на одиницю біопалива на 10 % вищі; в) виникає необхідність переналаштовувати роботу двигуна (зокрема форсунок); г) прискорюються процеси корозії металів деталей двигуна та старіння гумових деталей; г) виникає необхідність частішої заміни моторної оливи.

28. Виходячи із аналізу інформації про переваги і недоліки використання «чистого» біопалива як дизельного, накопичених на основі експлуатаційної практики, можна стверджувати про техніко-економічну його недоцільність. В той же час світовою практикою переконливо доведена доцільність більш раціонального і ефективного використання біопалива як компонента оптимізованих композиційних мін-біо-ДП. Порівняння основних функціональних показників трьох типів дизельних палив, а саме: традиційного Мін-ДП, Біо-ДП (метилових ефірів ВЖК, похідних від ріпола) та однієї із оптимізованих композицій дизельних палив – Мін-біо (25 % об.)-ДП представлено в табл. 2.11.

Аналіз результатів, представлених у табл. 2.11, переконує у тому, що переробка ріполу на біокомпоненти для композиційних палив (як дизельних, так і реактивних) є найбільш перспективним напрямком розв'язання екологічних і енергетичних проблем.

29. Визначальною особливістю даного напрямку технічного прогресу в галузевому та функціональному матеріалознавстві є його сприятливість до перманентного інноваційного розвитку з досягненням необхідного рівня екобезпеки та ефективності раціональних шляхів використання нових матеріалів. Підтвердженням саме цієї особливості є широкий фронт сучасних інноваційних розробок зарубіжних, всесвітньо відомих корпорацій галузей паливо-мастильних матеріалів, хімічної і нафтохімічної промисловостей, зокрема: Mobil, Shell, Esso, British Petr., Lubrizol, U.S. Lubricants Inc., Techni-Lube Comp., Chevron, Texaco, Liqui-Moly, Innospec Speciality Chem., DL Engineering Ukr. тощо.

Таблиця 2.11

Порівняння основних функціональних показників трьох типів
дизельних палив (ДП)

Показники	Значення показників для палив		
	Мін-ДПЛ	Біо-ДП-К1	Мін-біо (25 % об.)-ДП
Густина, кг/м ³ за 20 °С	825-835	870-880	840-847
В'язкість, мм ² /с за 20 °С	3,80-4,20	7,80-8,30	4,35-4,70
Поверхневий натяг, Н/м за 20 °С	(26,5÷27,5)·10 ³	(30,0÷31,5)·10 ³	(27,7÷30,5)·10 ³
Цетанове число, не менше	44-45	48-49	46-47
Температура спалаху, °С, не більше	58-62	54-57	57,5-58,2
Температура застигання, °С, не більше	-9,0...-10,5	-8,0...-9,5	-8,5...-9,0
Коксуємість залишку, % не більше	0,50...0,55	0,25...0,30	0,40...0,45
Кислотне число, мг КОН/г	0,05...0,06	0,45...0,55	0,08...0,09
Вміст сірки, % не більше	0,2...0,3	0,015...0,02	0,12...0,17
Корозія, мідна пластина	Витримує	Витримує	Витримує
Вміст води, %	Відсутній	Відсутній	Відсутній
Вміст гліцерину, % не більше	-	0,25...0,35	0,05...0,07
Теплота спалювання, МДж/кг (нижня межа)	42,0...44,0	37,0...39,0	40,0...42,0

30. Провідними темами інноваційних розробок дослідників у контексті методів і технологій переробки технічних олій є одержання:

1) *біокомпонентів для композиційних палив:* а) для дизельних (мін-біо-ДП); б) для реактивних (мін-біо-РП); в) для котельних і пічних;

2) *базових біоолив та біоолив-присадок* (типів S-, SP-, SPN-, SPB- тощо) для виробництва якісних мастильних композицій з використанням традиційних базових олив (мінеральних, синтетичних) та присадок;

3) *присадок до базових матеріалів галузі, моно- і поліфункціональних призначень, які суттєво покращують експлуатаційні показники композиційних матеріалів: а) дизельних і реактивних палив; б) мастильних композицій.*

31. Результатами прикладних досліджень доведено поліаспектне значення нових біосинтетичних матеріалів із технічних олій для декількох галузей економіки, але, в першу чергу, для галузі паливно-мастильних (ПМ) матеріалів, **зокрема вони дозволяють:**

1) *розробити і впровадити у виробництво новітні технологічні процеси їх одержання і сприяти внутрішньому споживанню таких олій як ріпол, сосол-гм та рицол як поновлювальної сировини;*

2) *інноваційно оновлювати асортимент вже набутих консервативності традиційних паливно-мастильних матеріалів, зокрема за рахунок доброї суміщуваності нових матеріалів із мінеральними;*

3) *позитивно впливати на рівень провідних функціональних показників палив, а саме: октанове число бензинів і метанове число дизелів;*

4) *забезпечити тривалу і надійну роботу відповідних двигунів (і особливо паливних їх систем) за рахунок зниження зносу пар тертя та підвищення якості палив;*

5) *збільшення терміну служби (експлуатації) вузлів тертя машин і механізмів за рахунок більш якісних мастильних композицій з використанням «біосинтетики»;*

б) *покращувати низькотемпературні властивості нових композиційних палив (а, отже, і прокачуваності в системі спалювання) за рахунок низьких значень температури застигання біосинтетичних компонентів (наближуються до $t_{заст.}$ якісних гідрокрекінгових палив);*

7) *підвищувати антикорозійні властивості оптимізованих за складом і властивостями композиційних палив і мастил;*

8) *знижувати кількість викидів шкідливих речовин з продуктами спалювання палив та за рахунок підвищення біорозкладаємості мастильних матеріалів;*

9) *розв'язувати регіональні проблеми енергозабезпечення за рахунок формування твердих чи рідких композиційних палив на основі комбінування дешевих агро- і лісовідходів і технічних біокомпонентів (пічних, котельних).*

32. Серед низки визначальних функціональних характеристик мастильних матеріалів особливе місце займає така характеристика, як діапазон температур, за яких можливе їх використання в галузі (табл. 2.12).

Температура деструкції ($t_{\text{дестр.}}$) характеризує термічну стабільність (збережуваність будови і властивостей) олів і олій, а також їх випаровуваність за температур вище 100 °С, зменшення втрат і збереження задовільних змащувальних властивостей за умови допустимо високих температур.

33. Визначальними характеристиками мастильних матеріалів (ММ) є також їх в'язкість та похідний від неї – індекс в'язкості (ІВ), від значень яких залежить функціональна (трибологічна) якість олів, зокрема здатність утворювати змащувальні плівки хоча б задовільної товщини і стійкості до навантажень і температури між контактуючими поверхнями вузлів тертя. Практично встановлені робочі діапазони значень кінематичної в'язкості ММ за умови 40 °С (ν_{40} , cSt або $\text{мм}^2/\text{с}$), для яких пропонуються оптимальні умови їх експлуатації, зокрема:

$\nu_{40} < 100$ cSt	досить низькі температури, висока швидкість, низькі навантаження на вузол тертя
ν_{40} в межах 100-200 cSt	середні значення температури, швидкості і навантажень, «ММ для авт»
ν_{40} в межах 200-500 cSt	середня швидкість, але навантаження – від середнього до високого, «промислові ММ»
ν_{40} в межах 500-1000 cSt	низька швидкість, важкі навантаження,

$\nu_{40} > 1000 \text{ cSt}$

«важкі промислові ММ»

дуже низька швидкість, дуже важкі навантаження

Таблиця 2.12

Діапазон робочих температур ($t, ^\circ\text{C}$), за яких можливе використання базових оливо і деяких олій та їх відносна вартість

Базові оливи та олії	Номинальний робочий діапазон температур ($t, ^\circ\text{C}$) між кристалізацією ($t_{\text{кр.}} < 0$) і деструкцією ($t_{\text{дестр.}} > 0$)	Вартість відносна (V_B) у порівнянні з парафіновою оливою, ($V_B=1$)
<i>Мінеральні оливи:</i>		
парафінова	Від -12° до $+140^\circ\text{C}$	$V_B = 1$
нафтенова	Від -35° до $+120^\circ\text{C}$	$V_B \approx 2$
<i>Синтетичні оливи:</i>		
Естерні	Від -30° до $+180^\circ\text{C}$	Вища у 4-6 разів
Діестерні	Від -73° до $+205^\circ\text{C}$	Вища у 5-7 разів
Поліестерні	Від -45° до $+205^\circ\text{C}$	Вища у 4-5 разів
Поліальфаолефіни (ПАО)	Від -65° до $+180^\circ\text{C}$	Вища у 3-6 разів
Поліалкілен-гліколі (ПАГ)	Від -40° до $+185^\circ\text{C}$	Вища у 6-8 разів
Силіконова	Від -70° до $+230^\circ\text{C}$	Вища у 4-6 разів
<i>Олії:</i>		
Ріпакова (ріпол)	Від -20° до $+90^\circ\text{C}$	$V_B \approx 2$
Соєва-ГМ (соєол-ГМ)	Від -25° до $+100^\circ\text{C}$	$V_B \approx 2,0-2,5$
Соняшникова (сонол)	Від -18° до $+110^\circ\text{C}$	$V_B \approx 3$

Крім того виключно важливою є характеристика екологічної безпеки мастильних матеріалів (ММ) взагалі і базових оливо для їх виробництва зокрема – їх біорозкладаємість (або біодеградуємість, %), яку визначають за міжнародним стандартом (тестом) СТС-L-33 А-94.

Встановлено, що за цією характеристикою всі ММ можна розмістити в алгоритмічну послідовність від ММ найнижчої деградуємісти ($\approx 20-30\%$) – до ММ найвищої деградуємісти ($\approx 80-$

85 %): мінеральні ММ→гідрокрекінгові (ГК)
 ММ→ПАО→естери→ПАГ→біосинтетичні ММ із олій (див.
 табл. 2.13 і табл. 2.14).

Таблиця 2.13

Порівняння екологічних характеристик різних типів базових
 мастильних матеріалів: олій та олив: мінеральної, синтетичних,
 гідрокрекінгової (напівсинтетичної)

Показники	Олія- ра- фінат	Міне- ральна SN150	Синтетичні*			ГК Liqui- Moly НС-7
			ПАО	Естери (моно-,ді-)	ПАГ M>600	
Розчинність у воді, %	< 0,1	< 0,01	< 0,05	< 0,06	< 0,3	< 0,03
Біорозкладаємість, % через 10 діб	98	25	30	30	65	30
через 30 діб	100	45	40	50	80	45
Хімічне споживання O ₂ (ХСК), мг/л ·10 ⁶	2,65	2,35	2,40	2,50	2,30	2,25
Біологічне споживання O ₂ (БСК), мг/л ·10 ⁶	1,5	0,45	0,55	0,65	0,90	0,50
Відношення ХСК/БСК	1,77	5,2	4,36	3,85	2,56	4,5
ПАО – полі-альфа-олефінова; ПАГ – полі-алкілен-гліколева; М – молекулярна маса; ГК – гідрокрекінгова.						

Таблиця 2.14

Порівняння головних якісних оцінок функціональних властивостей і
 експлуатаційних показників основних типів традиційних і нових
 біосинтетичних базових олив

Властивості, показники	Базові мінерал. (мін.) оливи	Синтетичні оливи*			ГК- оливи *	Біо- синт. оливи*
		ПАО	Естери	ПАГ		
Прокачуваність (текучість)	помір-на	відмін- на	відмінна	добра	добра	добра
В'язкісно- темперні характеристики	задовільна	відмін- на	відмінна	добра	відмін- на	відмін- на

Продовження табл. 2.14

Значення температур кристалізації (застигання)	незадовільні	відмінні	добрі	добрі	відмін	добрі
Стійкість до окиснення (з інгібіторами)	помірна	дуже добра	дуже добра	незадовільна	дуже добра	добра
Суміщуваність з мінеральними оливами	-	добра	добра	незадов.	добра	добра
Гідролітична стабільність (розчинність у воді)	відмінна	добра	поміркована	добра	добра	помірна
Протикорозійні властивості	добрі	добрі	помірковані	добрі	добрі	добрі
Розчинність присадок	відмінна	незадов.	дуже добра	помірна	дуже добра	добра
Набрякання еластомерів-полімерів (матеріалів ущільнень)	часткове	часткове	помірне	часткове	помірне	часткове
Антифрикційні властивості (вплив на коефіцієнт тертя)	задовільні	добрі	дуже добрі	добрі	добрі	відмін.
Термостабільність	помірна	дуже добра	добра	добра	дуже добра	добра
Вогнестійкість	незадовільні	помірна	поміркована	добра	помірна	добра
Біорозкладаємість (екобезпе́чність)	низька 20-25%	низька 30-35%	поміркована 35-40%	добра 50-60%	низька 20-25%	відмін. 80-85%
Вартість (В) у порівнянні з мінеральними оливами (В=1)	В = 1	висока в 4-6 разів	висока в 4-6 разів	висока в 4-6 разів	низька в 2-2,5 рази	низька в 1,5-2,0 рази
ПАО – полі-альфа-олефінові; ПАГ – полі-алкілен-гліколи; ГК-оливи – гідрокрекінгові оливи (напівсинтетичні); Біо-синтетичні – біосинтетичні оливи із тезнічних олій						

2.8. Методи раціонального використання продуктів переробки біосировини в якості компонентів композиційних палив

1. З точки зору вимог до якості автомобільних палив (бензинових, дизельних) продукти перероблення біосировини (меляси, цукру, крохмалю, олій тощо) розглядають як перспективні компоненти для створення альтернативних палив та мастил, які прийнято називати композиційними. Типовими представниками таких біокомпонентів є біоспирти, зокрема біоетанол та біобутаноли. Серед позитивних характеристик біоспиртів відмічають високі значення антидетонаційної стійкості (октанового числа) та теплотворної здатності, а також належний рівень екологічної безпеки. Проте, дослідження експлуатаційних властивостей композиційних моторних палив із вмістом одного із біоспиртів – біоетанолу із вітчизняної сировини в межах 10-85 % виявило певні суттєві недоліки, обумовлені його використанням, зокрема:

а) збільшення корозійної агресивності таких біоетанольних палив;

б) низький тиск насиченої пари палив ($P_{\text{нас.}}$), що створює труднощі при запуску двигуна в прохолодну пору року;

в) незадовільні трибологічні характеристики палив (високі показники зношування, низькі значення навантажень на вузли тертя, а саме: критичного ($P_{\text{кр.}}$) і зварювання ($P_{\text{зв.}}$) навантажень.

2. Саме тому, постає актуальне і нагальне питання пошуку ефективних присадок і додатків, які покращували б функціональні властивості та експлуатаційні (зокрема триботехнічні) характеристики нових композиційних палив на основі традиційних мінеральних (бензинових) з додаванням біоетанолу.

Отже, слід визнати важливим завданням пошуку *методів підвищення тиску насиченої ($P_{\text{насиченої}}$) пари біопалива за умов експлуатації*. Низькі значення $P_{\text{насиченої}}$ пари та високе тепло випаровування етанолу приводить до практично неможливого запуску двигунів на композиційному паливі з біоетанолом вже за

умов температури нижче 10-15 °С. Напрямок пошуку підказаний вже давно самою практикою експлуатації авт, коли для покращення пускових якостей таких палив, до їх складу додають легкі вуглеводні (пентан, гексан тощо), а також найпростіші етери типу діетилового $(C_2H_5)_2O$ або диметилового $(CH_3)_2O$. Додаткові компоненти такого типу палив забезпечують нормальний запуск двигуна за умов температур до мінус 25 °С. Але такі компоненти мають суттєві недоліки, зокрема вони характеризуються досить низькими значеннями температури кипіння ($t_{\text{кип.}}$), відповідно – (-25 °С) та 34 °С, так і теплот спалювання $\Delta H_{\text{спал}}$ – в межах 20-25 МДж/кг, що погіршує експлуатаційні властивості базового біопалива за умов додавання вже 5,0-10 % об. цих компонентів.

3. З метою подолання цього недоліку запропоновано використовувати етери ВЖК (загальної структури R-C(O)-O-Alk з найпростішими алкіл (Alk)-радикалами: метил CH_3- , етил C_2H_5- , *ізо*пропіл $(CH_3)_2-CH-$, *ізо*бутил $(CH_3)_2-CH-CH_2-$ і де $R=C_{17}$, C_{15} , одержувані в процесах повного переестерифікування (так званого подвійного обміну естерами – естеролізу) технічних олій, частіше ріпакової такими промисловими естерами як ацетатами: метил-, етил-, *ізо*пропіл- чи *ізо*бутил-. Вони мають кращі характеристики: помірні значення леткості та температури кипіння $t_{\text{кип.}}$, значно більші значення ентальпії спалаху $\Delta H_{\text{спал}}$ – в межах 35-39 МДж/кг, добру розчинність у композиційних біоетанольних паливах, і в той час здатні підвищувати тиск насиченої пари палив.

Оскільки такі етери ВЖК від ріпакової олії здатні виконувати подвійну роль (підвищувати як тиск насиченої пари палив, так і тепло спалювання), то такі етери можна додавати до композиційних палив (біоетанол + бензина чи авіагас) як компоненти палива в кількості до 50 % об.

4. Для точного визначення впливу нових біоестерів ВЖК, похідних від олій, на значення тиску насичених парів біопалива за базове паливо брали паливо Е-85 на основі біоетанолу та товарної бензини АІ-95.

Встановлено, що додавання біоестерних компонентів із олій призводить до збільшення значення тиску насиченої ($P_{\text{насиченої}}$) пари палива у часі. Підтвердженням цього є також результати газохроматографічної аналізи газової фази палива. Спостерігається суттєве зниження концентрації етанолу в газовій фазі та збільшення концентрації естерних компонентів, як таких, що не утворюють водневих зв'язків з компонентами палива.

5. Дослідження впливу нових біоестерних компонентів похідних від ВЖК олій на протизадирні властивості моторних палив, як найважливіших із триботехнічних характеристик довговічності і надійності машин і механізмів, проводили за методикою ASTM D 2783 на чотирикульковій машині тертя (ЧКМТ-трибометр) за показниками критичного навантаження ($P_{\text{кр}}$). Показник $P_{\text{кр}}$ характеризує максимальне значення осьового навантаження до досягнення якого не виникає ефекту такого металічного контакту, що породжує задир контактуючих металевих поверхонь у перебігу тертя ковзання стандартизованих металевих кульок із сталі ШХ 15 діаметром 12,7 мм з мікротвердістю 64-66 HRC і параметром шорсткості $Ra \leq 0,25$ мкм.

Умови випробувань: частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерухомих кульок трибометра дорівнює 1500 хв^{-1} , час випробувань за кожного навантаження – 60с. Результати випробувань протизадирних властивостей нових естерних компонентів (і присадок) наведені в табл. 2.15.

6. Дослідження протизношувальних властивостей різних палив проводили шляхом визначення ступеня зношування пар тертя зануреного у паливо паливного смоку в трьох типах палива: I – бензина традиційна автомобільна AI-95; II – біо-паливо E-85 (як базовий зразок); III – біопаливо E-85П з додаванням 10 % об. нового біоестера із ріпакової олії «ет-біо-ест-ВЖК».

7. Оцінку ступеня зношуваності деталей вузла тертя паливного смоку для різних типів палива проводили методом визначення динаміки зміни робочого тиску на виході смоку залежно

від терміну випробувань – 80 год. Після 80-ти- годинної експлуатації смоку його розбирали і оцінювали ступінь зношування валу смоку. Дані випробувань насоса марки WEBER FP 464-038 показали, що за ступенем зношування смоку залежно від палив можна розмістити в такій послідовності: найбільший знос – у паливі II, помірний – в середовищі палива I і найменший – в паливі III.

Таблиця 2.15

Вплив етилового біо-естера ВЖК R-C(O)-OC₂H₅ (ет-біоест-ВЖК) з ацилами [R(17)-C(O)-] олеїнової, лінолевої, стеаринової тощо кислот, похідних від ріпакової олії як функціональних додатків до різних дисперсійних середовищ (в т.ч. і до палив) на їх навантажувальну здатність ($P_{кр.}$).

Дисперсійне середовище	$P_{кр.}$ середовища без ет-біоестеру ВЖК, Н	$P_{кр.}$ середовища з додаванням 10 % об. ет-біоестер ВЖК, Н	Коефіцієнт зростання $P_{кр.}$
1. Біо-етанол	60	120	2,0
2. Біо-паливо Е-85	75	110	1,47
3. Бензиловий спирт	300	300	1,0
4. Хлорбензол	620	760	1,23

8. Визначення характеру зношування поверхні спигової втулки вальниці ковзання паливного смоку (того ж типу) проводили на растровому електронному мікроскопі *РЕМ-106 И*. Найбільшого зношування зазнала поверхня втулки, що працювала в середовищі біопалива Е-85 (II). Тоді як поверхні втулок вальниць, що працювали в середовищах бензини АІ-95 та біопалива Е-85 II (з біоестерним компонентом) зазнавали м'якого, рівномірного за всією поверхнею деталей зношування, без глибоких пошкоджень.

9. Таким чином, додавання до біоетанольних палив нових біоестерних продуктів переробки технічних олій (в першу чергу ріпакової), які одночасно виконують подвійну роль: як компонентів композиційних палив, так і спеціальних присадок. Саме така подвійна