

УДК 621.87

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ БІОДИЗЕЛЯ ВОДНИМ РОЗЧИНОМ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ

В. М. Поліщук¹, Д. А. Дерев'янка², С. Є. Тарасенко¹, Є. О. Антипов¹

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України, Україна.

²Житомирський національний агроекологічний університет, Україна.

Стаття з спеціальності: 162 – біотехнології та біоінженерія.

Кореспонденція авторів: polischuk.v.m@gmail.com; derevyanko.dmutro@gmail.com; setarasenko@ukr.net.

Історія статті: отримано – січень 2021, акцептовано – червень 2021, опубліковано – 30 липня 2021 року.

Бібл. 18, рис. 15, табл. 0.

Анотація. Виробництво метилових ефірів жирних кислот (МЕЖК), які ще називають біодизелем, за традиційною технологією відбувається за наявності лужного гомогенного каталізатора, який не вступає в реакцію, а тільки її прискорює, залишаючись в виготовленому МЕЖК і викликаючи корозію двигуна. Очищенню МЕЖК від гомогенного каталізатора повинна передувати його нейтралізація. Для цього використовується водний розчин неорганічних (соляна, сірчана, фосфорна тощо) і органічних (оцтова, лимонна) кислот. Метою дослідження є визначення встановлення оптимальних і раціональних параметрів нейтралізації МЕЖК. Дослідження ефективності нейтралізації МЕЖК проводились шляхом його перемішування з водним розчином лимонної кислоти (об'ємний спосіб) та шляхом розпилення водного розчину лимонної кислоти над шаром МЕЖК (аерозольний спосіб). Дослідження впливу параметрів мішалки на лужність МЕЖК, що піддається нейтралізації, проводились при температурах 20°C, 40°C, 60°C і 80°C і частотах обертання валу мішалки 200, 350, 500 і 650 об./хв. Час перемішування становив 5 хв. Дослідження впливу параметрів розпилювача на лужність МЕЖК проводилось шляхом розпилювання 6 мл водного розчину 1% лимонної кислоти на 100 мл МЕЖК через відцентровий повноконусний розпилювач "Disc and Core". Час розпилення становив 1,5-3 с при тиску 0,15-0,25 ат. Експериментально встановлено, що нейтралізацію біодизеля доцільно здійснювати об'ємним способом при температурі 40°C і раціональній частоті обертання валу мішалки 240-410 об./хв., при цьому оптимальна частота обертання валу мішалки становить 323 об./хв.

Ключові слова: біодизель, метиловий ефір жирних кислот, МЕЖК, очищення, нейтралізація, об'ємний спосіб, аерозольний спосіб, кислота, солі кислот

Постановка проблеми

При виробництві метилового ефіру жирних

кислот (МЕЖК), або як його ще називають – біодизеля, за традиційною технологією для прискорення реакції метанолізу обов'язково застосовується каталізатор (головним чином, лужний гомогенний), який, однак, сам не вступає в реакцію метанолізу, а тільки її прискорює. Тому у виготовленому біодизелі він залишається повністю, викликаючи корозію двигуна. Продукти корозії, потрапляючи в зазор між циліндром та поршнем, призводять до їх абразивного зношення. В разі потрапляння продуктів корозії в паливну систему вони можуть забивати паливні фільтри, або зовсім блокувати роботу паливної апаратури внаслідок неможливості розпилення палива через форсунки.

Одним із способів видалення каталізатора із дизельного біопалива при традиційній технології його виробництва є його нейтралізація органічними або неорганічними кислотами з наступним видаленням утворених солей.

Аналіз літературних джерел

Для очищення біодизеля від залишків каталізатора розроблені різні способи, основними серед яких є так звані, "мокре" і "сухе" очищення біодизеля.

"Сухі" методи очищення досить ефективні, однак вартість магнезолу і іонообмінних смол досить висока, що значно підвищує собівартість виробленого біодизеля. Крім того, виробники іонообмінних смол рекомендують не перевищувати концентрацію 500 г/т мила в неочищеному біодизелі, інакше якість очищення знижується. Тому для зменшення затрат рекомендується проводити попереднє очищення біодизеля іншими методами. Крім того, якщо біодизель сильно забруднений, іонообмінні смоли швидко втрачають свої властивості і погано піддаються регенерації.

Мокре водяне очищення біодизеля забезпечує ефективне його очищення від гомогенного каталізатора, однак при цьому використовується значна кількість води, яка в процесі очищення

забруднюється і створює екологічні проблеми при скиданні її в каналізацію [1].

Результати експериментальних досліджень нейтралізації біодизеля описані в роботах [2-12]. Встановлено, що для нейтралізації біодизеля застосовуються як неорганічні (соляна, сірчана, ортофосфорна), так і органічні (лимонна, оцтова) кислоти, діоксид вуглецю. Найбільш ефективними є ортофосфорна і лимонна кислоти. Дослідження проводились в широкому спектрі температур (від 20°C до 70°C) при обов'язковому перемішуванні. Для перешкодження утворенню емульсії при нейтралізації біодизеля застосовується дистильована вода.

Разом із тим, технологія і технічні засоби проведення нейтралізації в літературних джерелах висвітлені слабо, зустрічається лише згадка про те, що проводились дослідження нейтралізації біодизеля при температурі 20°C, 55°C, 65°C, 70°C і 80°C, а також, що в одному із дослідів нейтралізація здійснювалась шляхом перемішування біодизеля механічною мішалкою з підкисленою водою при швидкості перемішування 1000 об./хв.

Мета досліджень

Мета дослідження – встановлення оптимальних і раціональних параметрів нейтралізації МЕЖК.

Результати досліджень

Проводились дослідження ефективності нейтралізації біодизеля шляхом його перемішування з водним розчином лимонної кислоти та шляхом розпилення водного розчину лимонної кислоти над шаром біодизеля.

Оскільки при дослідженні внаслідок відсутності спеціального спектрометра ми не мали можливості визначати вміст лужних металів в біодизелі, було вирішено визначати лужність біодизеля, яка не повинна перевищувати 5 мг/кг. Методика визначення лужності палива наведена в [15-18].

Методика експериментального дослідження нейтралізації МЕЖК шляхом його перемішування з водним розчином лимонної кислоти. Метилловий ефір для дослідження виробляється із рижійової олії (83%), до якого додається метилат калію (17%). Метилат калію готується при співвідношенні метанолу до КОН як 10 до 0,6. Компоненти перемішуються на магнітній мішалці (рис. 1, а) при температурі 40°C протягом 15 хв., після чого продукти реакції переливаються в ділильну лійку (рис. 1, б), де вони протягом двох годин розділяються на метиловий ефір і сирий гліцерин.

В результаті отримується 82% МЕЖК і 18% сирого гліцерину. Сирий гліцерин зливається, а з метиловий ефір шляхом дистиляції при температурі 65°C при постійній аерації повітрям видаляється надлишок метанолу (0,9% від об'єму МЕЖК).



Рис. 1. Виготовлення МЕЖК: а – перемішування реагентів на магнітній мішалці; б – розділення продуктів реакції на метиловий ефір і сирий гліцерин.

Fig. 1. Production of methyl esters of fatty acids: a – mixing of reagents on a magnetic stirrer; b – separation of reaction products to methyl ether and crude glycerin.

Визначення впливу параметрів мішалки на лужність МЕЖК при його очищенні проводиться на лабораторній установці, яка складається із рідинного термостата ТЖ-ТС-01/16 і верхньоприводної мішалки EUROSTAR digital.

Досліджуваний зразок очищеного від метанолу МЕЖК об'ємом 300 мл наливається в лабораторний стакан місткістю 0,5 л, який закріплюється на штативі, і поміщається в воду, наліту в рідинний термостат (рис. 2).

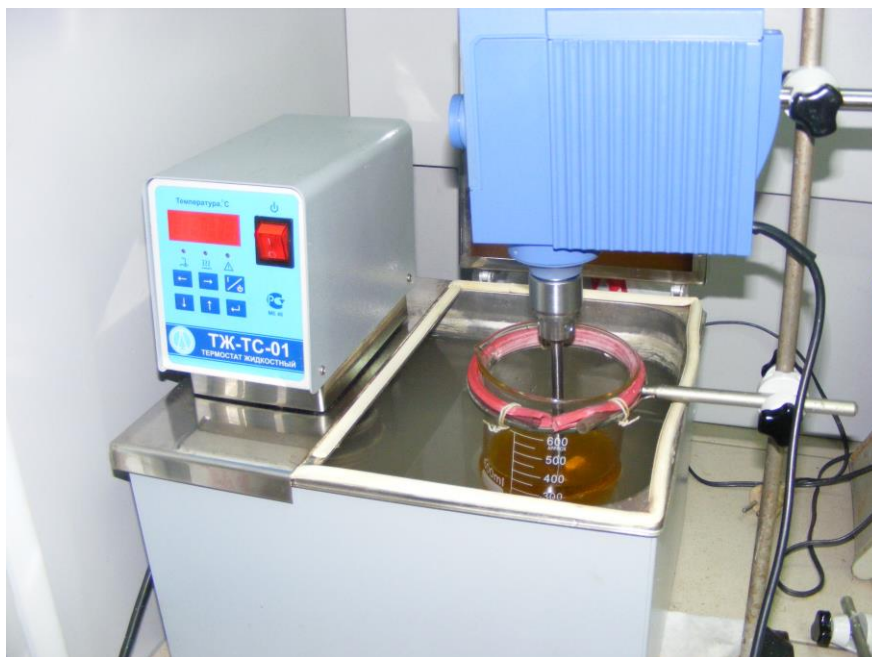


Рис. 2. Лабораторна установка для визначення впливу параметрів мішалки на лужність МЕЖК.

Fig. 2. Laboratory installation to determine the effect of the stirrer parameters on the alkalinity of methyl esters of fatty acids.

На тому ж штативі закріплюється верхньоприводна мішалка із чотирилопатевою мішалкою із похилими лопатями. За допомогою

регулятора виставляється необхідна частота обертання валу мішалки (рис. 3).



а)



б)

Рис. 3. Верхньоприводна мішалка EUROSTAR digital із заданою частотою обертання валу: а – 201 об./хв.; б – 647 об./хв.

Fig. 3. Upper drive mixer EUROSTAR digital with a given shaft speed: а – 201 rpm; б – 647 rpm.

До МЕЖК доливається 1% водний розчин лимонної кислоти у співвідношенні 5,5 мл на 100 мл МЕЖК. Тобто до 300 мл МЕЖК доливається 16,5 мл 1% водний розчин лимонної кислоти.

Дослідження впливу параметрів мішалки на лужність МЕЖК, що піддається нейтралізації, проводиться при температурах МЕЖК 20°C, 40°C, 60°C і 80°C (рис. 4), і частотах обертання валу

мішалки 200; 350; 500 і 650 об./хв. (рис. 5). Час перемішування становить 5 хв.

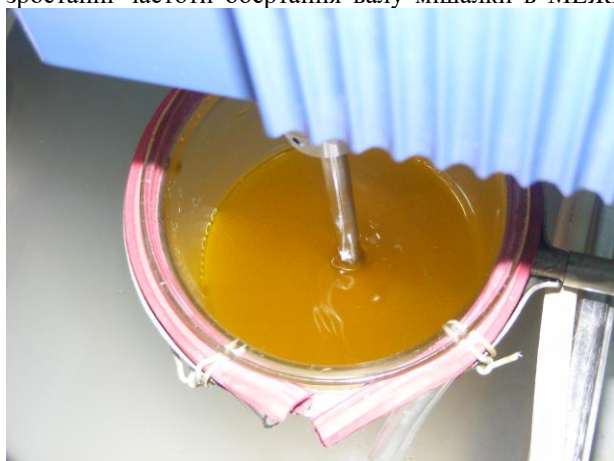


Рис. 4. Виставлення температури 40°C на рідинному термостаті ТЖ-ТС-01/16.

Fig. 4. Setting the temperature to 40°C on the liquid thermostat TZh-TS-01/16.

Як видно із рис. 5, частота обертання валу мішалки 200 об./хв. не викликає збурень МЕЖК, а його рух в стакані близький до ламінарного. При зростанні частоти обертання валу мішалки в МЕЖК

з'являється воронка, глибина якої збільшується при зростанні частоти обертання валу мішалки, і при 650 об./хв. дно воронки майже сягає лопатей мішалки.



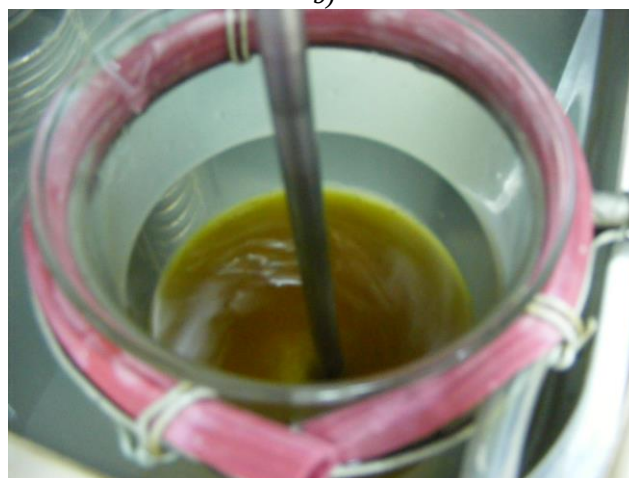
a)



b)



c)



d)

Рис. 5. Нейтралізація МЕЖК при перемішуванні з частотою обертання валу мішалки: а – 200 об./хв.; б – 350 об./хв.; с – 500 об./хв.; д – 650 об./хв.

Fig. 5. Neutralization of methyl esters of fatty acids with stirring with the frequency of rotation of the stirrer shaft: a – 200 rpm; b – 350 rpm; c – 500 rpm; d – 650 rpm.

Метилловий ефір після нейтралізації переливається в ділильні лійки (рис 6, а) або поліетиленові пляшки (рис. 6, б) і відстоюється протягом 2-3 діб (при збільшенні температури довкілля час відстоювання зменшується).



а)



б)

Рис. 6. Відстоювання нейтралізованого біодизеля: а – в ділильних лійках; б – при переливанні в поліетиленові пляшки

Fig. 6. Defending of neutralized biodiesel: a – in separating funnels; b – in transfused into plastic bottles.

Під час відстоювання на дні пляшки чи лійки осідає соапсток – сіль (цитрат) калію, мило, утворене в результаті нейтралізації гідроксиду калію лимонною

кислотою (рис. 7), а метилловий із мутного стає прозорим.



Рис. 7. Осідання цитрату калію на дно поліетиленової пляшки.

Fig. 7. Deposition of potassium citrate on the bottom of a plastic bottle.

Освітлений метилловий ефір зливається. Зливання МЕЖК із ділильної лійки здійснюється наступним чином. Під ділильну лійку підставляється посудина, відкривається кран на ділильній лійці і з неї зливається цитрат калію. Повнота зливання цитрату калію контролюється візуально. При відсутності цитрату калію в ділильній лійці кран на ній закривається. Посудина з цитратом калію з-під ділильної лійки забирається і під неї підставляється чиста посудина. Кран на ділильній лійці відкривається і з неї зливається в посудину весь метилловий ефір.

Зливання відстояного МЕЖК із поліетиленової пляшки здійснюється через її горловину шляхом перекидання пляшки, не допускаючи при цьому

потрапляння в метилловий ефір цитрату калію, який накопився на дні пляшки.

В отриманих зразках нейтралізованого МЕЖК визначається його лужність.

Методика експериментального дослідження нейтралізації МЕЖК шляхом розпилення на нього водного розчину лимонної кислоти. Визначення впливу параметрів розпилювача на лужність біодизеля визначається на експериментальній установці, яка складається із гідравлічного насоса, сконструйованого із бака садового обприскувача, компресора "Атлант" від холодильника для підтримання заданого тиску і розпилювача "Disc and Core", встановленого в корпусі з відсікачем (рис. 8). Тиск рідини контролюється манометром (рис. 9).



Рис. 8. Експериментальна установка для визначення впливу параметрів розпилювача на лужність МЕЖК.

Fig. 8. Experimental setup to determine the effect of nebulizer parameters on the alkalinity of fatty acid methyl esters.



Рис. 9. Індикація тиску 1% водного розчину лимонної кислоти при її розпилюванні в досліджуваний зразок МЕЖК.

Fig. 9. Indication of the pressure of 1% aqueous solution of citric acid when it is sprayed into the test sample of methyl esters of fatty acids.

Вплив параметрів розпилювача на лужність МЕЖК визначається шляхом розпилювання 6 мл водного розчину 1% лимонної кислоти на 100 мл МЕЖК через відцентровий повноконусний розпилювач "Disc and Core" фірми TeeJet в складі

корпуса з одною насадкою QJ17560A-NJB, байонетного ковпачка CP 26277-1-NY, сердечника-турбулізатора DC-CER, керамічного диска з отвором DCER-2 та гумового ущільнювача CP-18999 (рис. 10).



Рис. 10. Відцентровий повноконусний розпилювач "Disc and Core" [66]: 1 – корпус з одною насадкою QJ17560A-NJB; 2 – байонетний ковпачок CP 26277-1-NY; 3 – сердечник-турбулізатор DC-CER; 4 – диск з отвором керамічний DCER-2; 5 – гумовий ущільнювач CP-18999.

Fig. 10. Centrifugal full-cone sprayer "Dis and Core" [66]: 1 – housing with one nozzle QJ17560A-NJB; 2 – bayonet cap SR 26277-1-NY; 3 – core turbulizer DC-SER; 4 – disk with a hole ceramic DCER-2; 5 – rubber seal SR-18999.

Досліджуваний зразок очищеного від метанолу МЕЖК об'ємом 300 мл наливається в лабораторний стакан місткістю 500 мл, який закріплюється на штативі, і помішається в воду, наліту в рідинний

термостат ТЖ-ТС-01/16. В досліджуваний зразок МЕЖК розпилюється 18 мл водного розчину 1% лимонної кислоти за допомогою розпилювача, закріпленого на тому ж штативі (рис. 11).



Рис. 11. Розпилення водного розчину 1% лимонної кислоти в досліджуваний зразок МЕЖК.

Fig. 11. Spraying an aqueous solution of 1% citric acid in the test sample of methyl esters of fatty acids.

Час розпилювання визначається експериментально шляхом вимірювання об'єму розпиленої рідини, яка збирається в лабораторному

стакані (рис. 12, а) протягом певного проміжку часу, що фіксується за допомогою секундоміра "Агат" (рис. 12, б).



а)



б)

Рис. 12. Експериментальне визначення часу розпилювання водного розчину 1% лимонної кислоти: а – розпилення розчину в лабораторний стакан; б – фіксація часу розпилювання.

Fig. 12. Experimental determination of the time of spraying an aqueous solution of 1% citric acid: а – spraying the solution into a laboratory beaker; б – fixing the sawing time.

Час розпилення становить 1,5 с при тиску 0,25 ат, 2 с при тиску 0,2 ат, 2,5 с при тиску 0,15 ат і 3 с при тиску 0,1 ат.

При заданому тиску протягом фіксованого часу проводиться розпилення 1% лимонної кислоти в досліджуваний зразок МЕЖК (рис. 13).

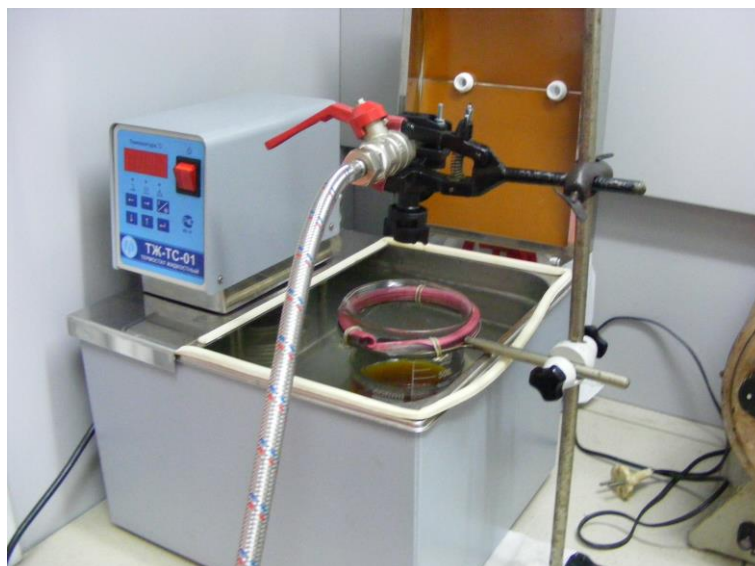


Рис. 13. Розпилення 1% лимонної кислоти в досліджуваний зразок МЕЖК для визначення впливу параметрів розпилювача на лужність МЕЖК.

Fig. 13. Spraying 1% citric acid in the test sample of methyl esters of fatty acids to determine the effect of spray parameters on the alkalinity of methyl esters of fatty acids.

Результати визначення впливу параметрів мішалки на ефективність нейтралізації МЕЖК при його перемішуванні з розчином лимонної кислоти відображені на рис. 14.

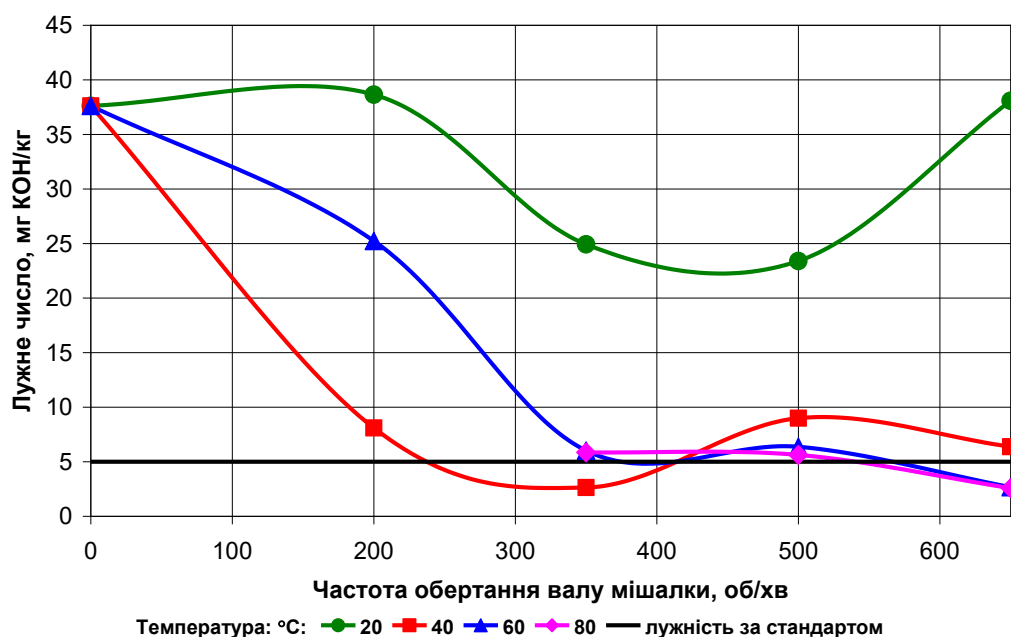


Рис. 14. Залежність лужності МЕЖК від частоти обертання мішалки при його нейтралізації.

Fig. 14. The dependence of the alkalinity of the setyl esters of fatty acids on the speed of the stirrer during its neutralization.

Початкова лужність МЕЖК становила 37,9 мг/кг. Як видно із рис. 14, зниження лужності МЕЖК спостерігається при підвищенні температури, за якої проходить процес нейтралізації. При температурі нейтралізації 20°C не вдається досягти лужності МЕЖК

нижче 5 мг/кг (згідно стандарту DIN 51606 [14]) при будь-яких значеннях частоти обертання валу мішалки.

Залежність лужності МЕЖК від частоти обертання мішалки при його нейтралізації за температури 40°C апроксимується виразом:

$$ЛЧ = -1,41 \cdot 10^{-9} \cdot n^4 + 1,37 \cdot 10^{-6} \cdot n^3 - 1,08 \cdot 10^{-4} \cdot n^2 - 0,169 \cdot n + 37,6 \quad \text{при } R^2=0,9998, \quad (1)$$

де ЛЧ – лужне число, мг КОН/кг; n – частота обертання, c^{-1} .

Коефіцієнт детермінації рівняння регресії (1),

визначений за [15, с. 13, (25)], вказує на те, що отримане рівняння регресії досить точно відображає експериментальні дані. При перевірці за критерієм

Фішера [16, с. 201, (8.52)] встановлена значимість коефіцієнту детермінації. Перевірка за критерієм Стюдента [16, с. 201, (8.55)] показала, що всі коефіцієнти рівняння регресії (1), крім коефіцієнту $1,41 \cdot 10^{-9}$, значимі. Коефіцієнт $1,41 \cdot 10^{-9}$ ненадійний, однак використання полінома 3-го порядку веде до зменшення точності апроксимації ($R^2=0,9926$).

Функція $ЛЧ=f(n)$ була досліджена на екстремум $ЛЧ \rightarrow \min$ методом дихотомії на ПК в програмі MATHCAD. Алгоритм дослідження $ЛЧ=f(n)$ на екстремум $ЛЧ \rightarrow \min$ в програмі MATHCAD наведена в додатку Т. Встановлено, що оптимальна частота обертання валу механічної мішалки при температурі нейтралізації 40°C, при якій лужне число біодизеля мінімальне (3,7 мг/кг), становить $n=323$ об./хв. Допустима раціональна частота обертання валу мішалки, при якій лужність МЕЖК стає нижче 5 мг/кг, знаходиться в межах 240-410 об./хв.

При збільшенні температури нейтралізації точка оптимізації зміщується до більших частот обертання валу мішалки. Так, при температурах 60°C і 80°C лужність біодизеля нижче 5 мг/кг спостерігається вже при частоті обертання валу мішалки 550 об./хв. При збільшенні частоти обертання валу мішалки лужність нейтралізованого біодизеля знижується. Встановити

крайню праву точку раціонального діапазону нейтралізації не є можливим, оскільки досліди з частотою обертання валу мішалки понад 650 об./хв. не проводились.

В дослідах також спостерігалось певне збільшення лужності біодизеля при частоті обертання валу мішалки 500 об./хв., що характерно для температури нейтралізації 40°C. Однак при температурі нейтралізації 60°C і 80°C лужність нейтралізованого біодизеля при частоті обертання валу мішалки 500 об./хв. близька до значення, вказаного в стандарті.

Результати експериментального дослідження нейтралізації МЕЖК шляхом розпилення на нього водного розчину лимонної кислоти наведені на рис. 15. Початкова лужність МЕЖК при досліді становила 37,9 мг/кг. Як видно із рис. 15, при збільшенні тиску в розпилювачі і зростанні температури досліджуваного зразка лужність МЕЖК знижується, однак на всьому діапазоні досліджуваних тисків і температур не опускається нижче 5 мг/кг згідно стандарту DIN 51606. Тому застосування розпилення рідини для нейтралізації МЕЖК не є ефективним.

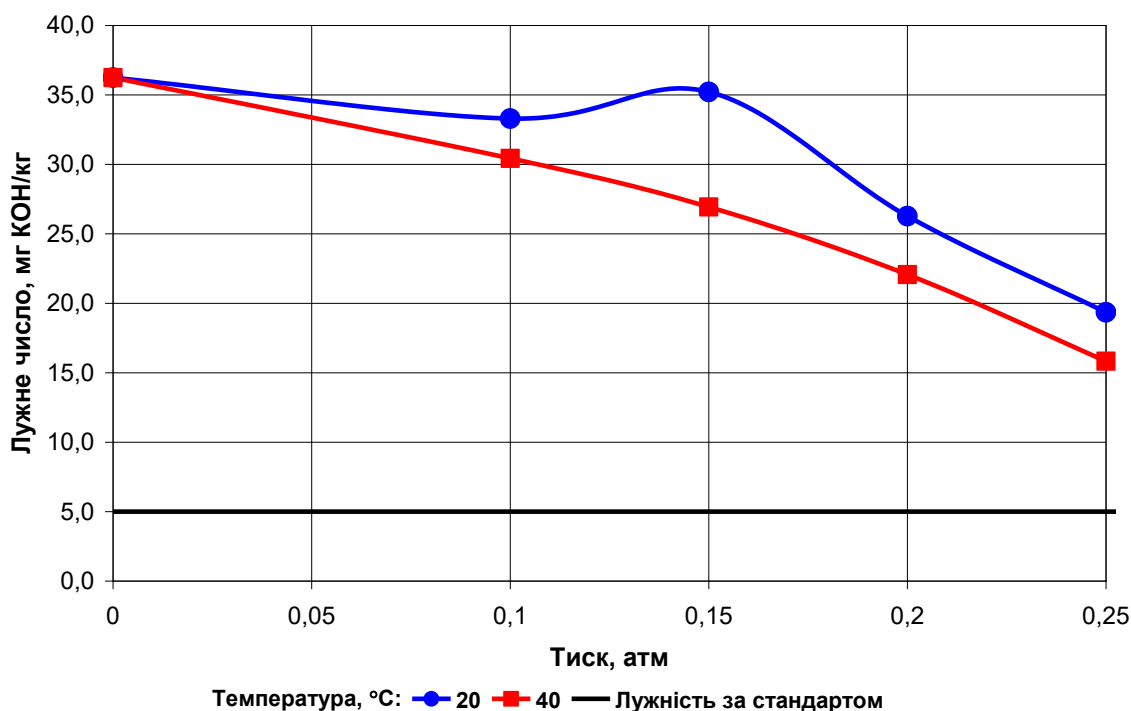


Рис. 15. Залежність лужності МЕЖК від тиску розпилювача при його нейтралізації.

Fig. 15. The dependence of the alkalinity of methyl esters of fatty acids on the pressure of the spray during its neutralization.

Висновки

1. Експериментально встановлено, що нейтралізацію біодизеля доцільно здійснювати об'ємним способом при температурі 40°C і раціональній частоті обертання валу мішалки 240-410 об./хв., при цьому оптимальна частота обертання валу мішалки становить 323 об./хв.

Список літератури

1. Atadashi I. M., Aroua M. K., AbdulAziz A. R., Sulaiman N. M. N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*. 2011. Vol. 88. Iss. 12. P. 4239–4251. doi: 10.1016/j.apenergy.2011.05.029.
2. Akgun N., Iscan E. Effects of process variables for biodiesel production by transesterification. *European*

Journal of Lipid Science and Technology. 2007. Vol. 109. Iss. 5. P. 486–492. doi: 10.1002/ejlt.200600210.

3. Casas A., Perez A., Ramos M. J. Catalyst removal after the chemical Interesterification of sunflower oil with methyl acetate. Organic process research & development. 2017. Vol. 21. Iss. 9. P. 1253–1258. doi: 10.1021/acs.oprd.7600108.

4. Esipovich A. L., Rogozhin A. E., Belousov A. S., Kanakov E. A., Danov S. M. A comparative study of the separation stage of rapeseed oil transesterification products obtained using various catalysts. Fuel Processing Technology. 2018. Vol. 173. P. 153–164. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.01.023.

5. Glisic S. B., Skala D. U. Design and optimisation of purification procedure for biodiesel washing. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. 2009. Vol. 13, Iss. 3. P. 159–168. doi: 10.2298/CICEQ0903159G.

6. Gomes M. G., Santos D. Q., de Moraes L. C., Pasquini D. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. Fuel. 2015. Vol. 155. Iss. 1–6. doi: 10.1016/j.fuel.2015.04.012.

7. Hajek M., Skopal F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. Iss. 9. P. 3242–3245. doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.094.

8. Hajek M., Skopal F., Vavra A., Kocik J. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. Journal of cleaner production. 2017. Vol. 155. Iss. 1. P. 28–33. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.07.007.

9. Karaosmanoglu F., Cigizoglu K. B., Tuter M., Ertekin S. Investigation of the refining step of biodiesel production. Energy & Fuels. 1996. Vol. 10. Iss. 4. P. 890–895. doi: 10.1021/ef9502214.

10. Sadhukhan S., Sarkar U. Production of purified glycerol using sequential desalination and extraction of crude glycerol obtained during trans-esterification of Crotalaria juncea oil. Energy Conversion and Management. 2016. Vol. 108. P. 450–458. doi: 10.1016/j.enconman.2016.03.088.

11. Sandhya K. V., Abinandan S., Vedaraman N., Velappan K. C. Extraction of fleshing oil from waste limed fleshings and biodiesel production. Waste Management. 2016. Vol. 48. P. 638–643. doi: 10.1016/j.wasman.2015.09.033.

12. Vavra A., Hajek M., Skopal F. The removal of free fatty acids from methyl ester. Renewable energy. 2017. Vol. 103. P. 695–700. doi: 10.1016/j.renene.2016.10.084.

13. ГОСТ 11362-96. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования. Действителен от 01.07.1997. М.: Стандартинформ, 1996. 18.

14. DIN V 51606-1994. Liquid fuels; diesel fuel of vegetable oil methylester (PME); requirements. Publication Date 01.06.1994. Berlin, Germany: German Institute for Standardization, 1994. 3 p.

15. Карп Д. Б. Эконометрика: основные формулы с комментариями: учебно-методическое пособие. Владивосток: Изд-во ДВГАЭУ. 2004. 50 с.

16. Ферстер Э., Ренц Б. Методы

корреляционного и регрессионного анализа: рук. для экономистов. Пер. с нем. В. М. Ивановой. М.: Финансы и статистика, 1983. 302 с.

17. Romaniuk W., Polishchuk V., Marczuk A., Titova L., Rogovskii I., Borek K. Impact of sediment formed in biogas production on productivity of crops and ecologic character of production of onion for chives. Agricultural Engineering (wir.ptir.org). Krakow. Poland. 2018. Vol. 22. №1. P. 105–125. <https://doi.org/10.1515/agriceng-2018-0010>.

18. Rogovskii I. L., Polishchuk V. M., Titova L. L., Sivak I. M., Vyhovskyi A. Yu., Drahnev S. V., Voinash S. A. Study of biogas during fermentation of cattle manure using a stimulating additive in form of vegetable oil sediment. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2020. Vol. 15. Issue 22 (20th November). P. 2652–2663.

References

1. Atadashi I. M., Aroua M. K., Abdul Aziz A. R., Sulaiman N. M. N. (2011). Refining technologies for the purification of crude biodiesel. Applied Energy. 88(12). 4239–4251. doi: 10.1016/j.apenergy.2011.05.029.

2. Akgun, N., Iscan, E. (2007). Effects of process variables for biodiesel production by transesterification. European Journal of Lipid Science and Technology. 109(5). 486–492. doi: 10.1002/ejlt.200600210.

3. Casas A., Perez A., Ramos M. J. (2017). Catalyst removal after the chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. Organic process research & development. 21(9). 1253–1258. doi: 10.1021/acs.oprd.7600108.

4. Esipovich A. L., Rogozhin A. E., Belousov A. S., Kanakov E. A., Danov S. M. (2018). A comparative study of the separation stage of rapeseed oil transesterification products obtained using various catalysts. International Conference on Coal Science and Technology (ICCS and T) / Australia-China Symposium on Energy (ACSE), Sep. 25–29, 2017, Beijing, China. Fuel Processing Technology. 173. 153–164. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.01.023.

5. Glisic S. B., Skala D. U. (2009). Design and optimization of purification procedure for biodiesel washing. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. 13(3). 159–168. doi: 10.2298/CICEQ0903159G.

6. Gomes M. G., Santos D. Q., de Moraes L. C., Pasquini D. (2015). Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. Fuel. 155. 1–6. doi: 10.1016/j.fuel.2015.04.012.

7. Hajek M., Skopal F. (2010). Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. Bioresource Technology. 101(9). 3242–3245. doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.094.

8. Hajek M., Skopal F., Vavra A., Kocik J. (2017). Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. Journal of cleaner production. 155(1). 28–33. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.07.007.

9. Karaosmanoglu F., Cigizoglu K. B., Tuter M., Ertekin S. (1996). Investigation of the refining step of biodiesel production. Energy & Fuels. 10(4). 890–895.

doi: 10.1021/ef9502214.

10. *Sadhukhan S., Sarkar U.* (2016). Production of purified glycerol using sequential desalination and extraction of crude glycerol obtained during transesterification of *Crotalaria juncea* oil. *Energy Conversion and Management*. 118. 450-458. 10.1016/j.enconman.2016.03.088.

11. *Sandhya K. V., Abinandan S., Vedaraman N., Velappan K. C.* (2016). Extraction of fleshing oil from waste limed fleshings and biodiesel production. *Waste Management*. 48. 638-643. doi: 10.1016/j.wasman.2015.09.033.

12. *Vavra A., Hajek M., Skopal F.* (2017). The removal of free fatty acids from methyl ester. *Renewable energy*. 103. 695-700. 10.1016/j.renene.2016.10.084.

13. Petroleum products and lubricants. The neutralization number. Method of potentiometric titration. (1996). GOST 11362-96 from 1d July 1997. Moscow: Standartinform.

14. Liquid fuels; diesel fuel of vegetable oil methylester (PME). (1994). DIN V 51606-1994. from 1d July 1994. Berlin, Germany: German Institute for Standardization. 3.

15. *Karp D. B.* (2004). *Econometrics*. Vladivostok: DVGAV. 50.

16. *Förster E., Rönz B.* (1979). *Methoden der Korrelations und Regressionsanalyse*. Berlin: Verlag die Wirtschaft. 302.

17. *Romaniuk W., Polishchuk V., Marczuk A., Titova L., Rogovskii I., Borek K.* (2018). Impact of sediment formed in biogas production on productivity of crops and ecologic character of production of onion for chives. *Agricultural Engineering (wir.ptir.org)*. Krakow. Poland. 22(1). 105-125. <https://doi.org/10.1515/agriceng-2018-0010>.

18. *Rogovskii I. L., Polishchuk V. M., Titova L. L., Sivak I. M., Vyhovskiy A. Yu., Drahnev S. V., Voinash S. A.* (2020). Study of biogas during fermentation of cattle manure using a stimulating additive in form of vegetable oil sediment. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 15(22). 2652-2663.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ БИОДИЗЕЛЯ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

В. Н. Полищук, Д. А. Деревянко, С. Е. Тарасенко, Е. А. Антипов

Аннотация. Производство метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), которые еще называют биодизелем, по традиционной технологии происходит при наличии щелочного гомогенного катализатора, который не вступает в реакцию, а только ее ускоряет, оставаясь в изготовленном МЭЖК и вызывая коррозию двигателя. Очистке МЭЖК от гомогенного катализатора должна предшествовать его нейтрализация. Для этого используется водный раствор неорганических (соляная, серная, фосфорная и др.) и органических (уксусная, лимонная) кислот. Целью исследования является определение оптимальных и рациональных параметров нейтрализации МЭЖК. Исследование эффективности нейтрализации МЭЖК проводилось путем его

перемешивания с водным раствором лимонной кислоты (объемный способ) и путем распыления водного раствора лимонной кислоты над слоем МЭЖК (аэрозольный способ). Исследование влияния параметров мешалки на щелочность МЭЖК, что подвергается нейтрализации, проводилось при температурах 20°C, 40°C, 60°C и 80°C и частотах вращения вала мешалки 200, 350, 500 и 650 об./мин. Время перемешивания составляло 5 мин. Исследование влияния параметров распылителя на щелочность МЭЖК проводилось путем распыления 6 мл 1% водного раствора лимонной кислоты на 100 мл МЭЖК через центробежный полноконусный распылитель "Disc and Core". Время распыления составляло 1,5-3 с при давлении 0,15-0,25 ат. Экспериментально установлено, что нейтрализацию биодизеля целесообразно осуществлять объемным способом при температуре 40°C и рациональной частоте вращения вала мешалки 240-410 об./мин., при этом оптимальная частота вращения вала мешалки составляет 323 об./мин.

Ключевые слова: биодизель, метиловый эфир жирных кислот, МЭЖК, очистка, нейтрализация, объемный способ, аэрозольный способ, кислота, соли кислот.

STUDY OF METHODS FOR NEUTRALIZING BIODIESEL WITH AQUEOUS SOLUTION OF CITRIC ACID

V. M. Polishchuk, D. A. Derevianko, S. Ye. Tarasenko, Ye. O. Antypov

Abstract. The production of methyl esters of fatty acids, also called biodiesel, by traditional technology occurs in the presence of an alkaline homogeneous catalyst, which does not react, but only accelerates it, remaining in the manufactured methyl ester of fatty acids and causing engine corrosion. Purification of methyl esters of fatty acids from a homogeneous catalyst must be preceded by its neutralization. An aqueous solution of inorganic (hydrochloric, sulfuric, phosphoric, etc.) and organic (acetic, citric) acids is used for this purpose. The aim of the study is to determine the establishment of optimal and rational parameters for the neutralization of methyl esters of fatty acids. Studies of the effectiveness of neutralization of methyl esters of fatty acids were performed by mixing it with an aqueous solution of citric acid (volumetric method) and by spraying an aqueous solution of citric acid over a layer of methyl ester of fatty acids (aerosol method). Investigations of the influence of the stirrer parameters on the alkalinity of the neutralized methyl ester of fatty acids were performed at temperatures of 20°C, 40°C, 60°C and 80°C and stirrer shaft speeds of 200, 350, 500 and 650 rpm. The stirring time was 5 minutes. The study of the effect of nebulizer parameters on the alkalinity of fatty acid methyl ester was performed by spraying 6 ml of an aqueous solution of 1% citric acid per 100 ml of fatty acid methyl ester through a centrifugal full-cone spray "Dis and Core". The spraying time was 1.5-3 s at a pressure of 0.15-0.25 at. It is experimentally established that the neutralization of biodiesel should be carried out in a three-dimensional way at a temperature of 40°C and a rational speed of the stirrer

shaft 240-410 rpm/min., While the optimal speed of the stirrer shaft is 323 rpm/min.

Key words: biodiesel, fatty acid methyl ester, FAME, purification, neutralization, volumetric method, aerosol method, acid, acid salts.

В. М. Поліщук ORCID 0000-0002-9654-9051.

Д. А. Дерев'янка ORCID 0000-0001-8487-2153.

С. Є. Тарасенко ORCID 0000-0002-4829-0559.

Є. О. Антипов ORCID 0000-0003-0509-4109.