

Переробка сировини та ресурсозбереження

УДК 621.892.094:621.892.09.6
DOI: 10.33070/etars.2.2020.06

Кириченко В.І.¹, докт. пед. наук, канд. хім. наук, проф.,
Кириченко В.В.², канд. хім. наук, **Нездоровін В.П.¹**, канд. хім. наук
¹ **Хмельницький національний університет**
вул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна, e-mail: vikirich@ukr.net t
² **ТОВ «Пейселл», Київ**
вул. Солом'янська, 11А, 03110 Київ, Україна, e-mail: kyrychenko.vk@gmail.com

Альтернативні палива з технічних олій : Інноваційні методи, технології одержання та використання

Розглянуто хімічні аспекти проблеми підвищення ефективності технологічних процесів перероблення ріпакової та соєвої-гм олій (загалом олій) на біопаливо за двома методами: традиційним алкоголізом метанолом чи етанолом; новим — естеролізом, основаним на реакції переестерифікування естерних молекул олій неолійними естерами промислового виробництва. Порівняння хіміко-технологічних основ перероблення олій традиційним етанолізом та естеролізом етил-ацетатом довело, що незважаючи на певні переваги естероліза олій обидві технології виявляють незадовільні показники їх ефективності, зокрема температурного режиму, селективності відносно біопалива, його виходу та якості тощо. Встановлено, що усунути головні причини та наслідки низької у цілому ефективності технологій, основаних на цих двох методах, можна лише за інноваційного двостадійного способу реалізації технологій етаноліза та естероліза. Розроблено хіміко-технологічні основи кожної стадії двостадійних процесів, оптимізовано умови їх перебігу. На першій стадії запропоновано здійснювати алкоголіз олій гліцерином, так званий гліцероліз-2, з метою перетворення триацил-гліцеринних молекул олій на моноацил-гліцеринні як проміжний продукт. На другій стадії реалізується власне етаноліз чи естероліз моноацил-гліцеринних олій. Порівняльний аналіз наведених матеріальних балансів технологій одно- та двостадійних способів етаноліза та естероліза показав значне зростання їх ефективності, головним чином селективності відносно біопалива, його виходу та якості. Запропоновано новий спосіб оптимізування температурного режиму технологій перероблення олій на біопаливо. Показано, що біопаливо, одержане за технологією двостадійного етаноліза, є якіснішим. Підтверджено, що найбільш раціональним напрямком використання біопалива є формування композиційного дизельного палива на основі мінерального. *Бібл. 12, табл. 4.*

Ключові слова: ріпакова олія, соєва-гм олія, методи перероблення олій, етаноліз, естероліз, гліцероліз-2, біопаливо, композиційні палива.

Одним з напрямків вирішення актуальної та нагальної проблеми енергетичного та ресурсо-матеріального забезпечення економіки держави, а також екологічної безпеки довкілля є розроблення нових, ефективних методів та технологій перероблення такої поновлювальної сировини вітчизняного виробництва, як технічні (Т) олії, зокрема ріпакова, соєва генномодифікована та рицинова (скорочено відповідно ріпола, соєолу-зм, рицолу) на продукти нового типу — біосинтетичні, високого рівня біорозщеплюваності компоненти для виробництва композиційних паливно-мастильних (ПМ) матеріалів.

Практикою доведено, що з Т-олій можна виробляти базові біокомпоненти для певних типів ПМ-матеріалів, зокрема: а) біопаливо для композиційних дизельних чи реактивних палив; б) базові компоненти для виробництва відповідних композицій мастильної галузі: біооливи, біооливи-присадки, дисперсійні середовища мастил, технічні біорідини, мастильно-охолоджувальні засоби для процесів металообробки [1–3]. Відомо, що ріпол та соєол-зм як базові Т-олії не можуть бути паливними компонентами з причини значної різниці функціональних властивостей олій та традиційних моторних палив, тому що виявляють досить високі значення молекулярних мас ($M \sim 890$), густини, в'язкості, температур кристалізації, кипіння та спалаху тощо [1, 2, 4, 5]. Саме тому перероблення базових олій на паливні біокомпоненти розглядають як окрему, також актуальну та нагальну проблему пошуку ефективних методів перебудови молекул олій на продукти, споріднені певною мірою з мінеральними паливами за функціональними властивостями.

Постановка проблеми

Необхідність перебудови молекул базових олій (б.ол.) обумовлена естерною (складно-ефірною) їх будовою загальної формули $[R_{6.ол.}C(O)-]_3-O_3C_3H_5$, у якій виділяють такі фрагменти: а) три ацильні « $R_{6.ол.}C(O)-$ » з відповідними вуглеводневими групами, похідними від вищих жирних (ВЖ) кислот $R_{6.ол.}C(O)-OH$, де $R_{6.ол.}$: $C_{17:1}H_{33}$ — олеїнової, $C_{17:2}H_{31}$ — лінолевої, $C_{17:0}H_{35}$ — стеаринової тощо; б) гліцерольний — « $-O_3C_3H_5$ », похідний від гліцерина $C_3H_5(OH)_3$. Звідси назва молекул олій — триацил-гліцеринні (т-ац-гл-ні) естери.

В основі відомих на сьогодні методів перероблення ріпола чи соєола-зм на біопалива лежать хімічні реакції переестерифікування їх т-ац-гл-них молекул такими двома видами неолійної сировини, як спирти — алкоголіз, або

ацетатами таких же спиртів — естероліз. Метою таких реакцій є заміна гліцерольної їх компоненти $-O_3C_3H_5$ на найпростіші алкоксильні групи $-OAlk$, частіше $-OCH_3$ чи $-OC_2H_5$, з утворенням нових, простішої будови естерів загальної формули $R_{6.ол.}C(O)-OAlk$, частіше метилових (МЕ) чи етилових (ЕЕ) естерів суміші ВЖ кислот — $R_{6.ол.}C(O)-OCH_3(-OC_2H_5)$, які і є біопаливами [1, 3, 6, 7].

На сьогодні найбільш дослідженими, технологічно розробленими та впровадженими у виробництво в багатьох країнах (але, на жаль, не у вітчизняній практиці) є процеси, в основі яких лежить реакція переестерифікування олій спиртами — алкоголіз, зокрема метанолом — метаноліз, чи етанолом — етаноліз, які прийнято називати традиційними. Практика виробництва біопалива за традиційними методами виявила суттєві недосконалості їх технологій, які обумовлені в основному двома факторами: оборотності гетерогенних реакцій за умов обмеженого температурного режиму (нагрівання у межах $75-80$ °С); специфічної т-ац-гл-ної структури молекул з трьома естерними групами різної енергетичної стійкості [2, 3].

Фактор оборотності гетерогенних реакцій суттєво впливає на перебіг переробних процесів за досить несприятливого комплексу технологічних умов, які діють синергетично: а) умови гетерогенності реакційних мас процесів; б) потреби значного надлишку сировинних спиртів (до 8–10-кратної мольності); в) обмеженості температурного режиму. Крім того, слід враховувати леткість та отруйність метанола та тривалість процесів (до 10–12 год) [1–3].

Фактор 1,2,3-триестерної будови т-ац-гл-них молекул олій неоднозначно впливає на перебіг переестерифікування естерних груп, коли мають місце одночасно енергетично різні варіанти реакції: а) за всіма 1,2,3-естерними групами молекул з одержанням лише естерного біопалива $R_{6.ол.}C(O)-OC_2H_5$; б) лише за двома (1,3- або 1,2-), а також за однією з трьох груп з накопиченням супутніх моно-ацил- та діацил-гліцеринів. Такий перебіг реакцій переестерифікування (етаноліза чи естероліза) обумовлює низьку селективність традиційних процесів відносно біопалив (у межах 65–75 %) та накопичення у продуктових масах високомолекулярних (тобто оливної будови, $M \sim 360-620$) та гідрофільних (за рахунок ОН-груп) супутніх продуктів. Такі супутні продукти добре розчинні у біо- та у мінеральних паливах, а тому навіть за умов ретельного відділення біопалива з продуктових мас під глибоким вакуумом (5–10 мм Hg) певна частка цих продуктів, а також гліцерин вторин-

ний залишаються у біопаливі (до 2,0–4,0 %), погіршуючи його функціональні характеристики [2, 3, 7].

Все це спонукало до подальших досліджень процесів виробництва з олій біопалив з метою підвищення ефективності переробних технологій у порівнянні з традиційним методом за напрямками, які передбачали б усунення розглянутих несприятливих технологічних факторів, головним чином: а) забезпечення гомогенності реакційних мас, а отже й зниження рівня надлишку неолійної сировини (зокрема спиртів); б) суттєвого підвищення селективності реакцій переестерифікування, а отже й виходу біопалива та його якості; в) створення умов для оптимізації температурного режиму процесів (у межах 150–160 °С), а отже й для зростання швидкості реакцій.

Аналіз попередніх досліджень та публікацій

Результати досліджень багатьох аспектів даної проблеми за останні 10–15 років та характеристики певних досягнень на рівні пропозицій, розробок тощо з вирішенням конкретних питань відображені у нових монографіях з проблеми сучасних ПМ-матеріалів [1, 2]. Причому вітчизняні та зарубіжні дослідження проблеми перероблення базових олій на якісні біопалива та раціонального їх використання носили дещо безсистемний характер, направлений на удосконалення технології та обладнання низькоефективного за техніко-економічними показниками методу метаноліза — етаноліза. Про це свідчить певна фрагментарність багаточисельної, в основному зарубіжної, патентної інформації про розробки, направлені на підвищення інтенсивності та ефективності технології алкохоліза олій за рахунок комплексу хімічних (каталіз, кінетика, оптимізація параметрів) та фізико-технічних (кавітація, ультразвук тощо) факторів [4, 5, 8–10]. Проте техніко-економічний аналіз попередніх досліджень та розробок показує, що вони не усувають усього комплексу факторів недосконалості традиційного метаноліза олій, а отже не дають можливості радикально підвищити ефективність його технології та якість біопалива.

Крім того, практика експлуатації дизельних двигунів на біопаливі з ріпола типу МЕ суміші ВЖ кислот довела, що безпосереднє його використання як моторного палива пов'язане з негативним впливом на експлуатаційні показники двигунів та на надійність роботи окремих його вузлів [1, 4, 7]. Саме тому більш доціль-

ним визнано використовувати композиційне паливо із вмістом біопалив 10–20 % (об.) у традиційному мінеральному паливі [1, 4, 7, 12].

У контексті поставленого у дослідженні даної проблеми завдання з розроблення більш ефективного у порівнянні з традиційним метанолізом — етанолізом — методу виробництва з олій біопалива нами запропонований новий метод — так званий естероліз олій. В основі цього методу лежить реакція обміну між ацильними (кислотними) та алкоксильними (спиртовими) фрагментами естерів двох типів: а) олійними, так званими т-ац-гл-нами $[R_{6,ол.}C(O)-]_3-O_3C_3H_5$; б) неолійними промислового виробництва, частіше $CH_3-C(O)-OC_2H_5(-OCH_3)$ — етил- (чи метил-) ацетатами. У перебігу естероліза олій має місце перехресний обмін такими фрагментами естерних молекул: з одного боку, ацильними « $RC(O)-$ » та ацетильними « $CH_3-C(O)-$ », з іншого — гліцерольними « $-O_3C_3H_5$ » та алкоксильними « $-OC_2H_5$ » чи « $-OCH_3$ » з утворенням двох нових естерів: а) біопалива типу ЕЕ чи МЕ суміші ВЖ кислот; б) супутніх типу три-ацетил- та ацил-ацетил-гіцеринів [1, 2].

Основний зміст дослідження

Практика використання вперше запропонованого методу естероліза олій, зокрема ріпола, етил-ацетатом показала, що він дає можливість лише частково вирішувати поставлене завдання, а саме: усунення всього комплексу несприятливих факторів алкохоліза. При цьому досягаються: а) гомогенність реакційного середовища від початку до кінця процесу; б) зменшення надлишку етил-ацетата та доцільність залишати його у складі біопалива як функціонально корисної для палив присадки; в) відсутність серед супутніх продуктів гідрофільних ОН-вмісних супутніх продуктів (шкідливих для палив). Проте з точки зору впливу головних факторів на ефективність технології естероліза олій цей метод характеризується такими саме недоліками, що й традиційний алкохоліз олій, а саме: 1) такими ж показниками селективності реакцій відносно біопалива, а отже й виходу та якості його; 2) такою ж обмеженістю температурного режиму (~ 80 °С замість бажаних 130–160 °С) як важливого кінетичного фактора [1, 2].

Оригінальна ідея використання етил-ацетата $CH_3C(O)-OC_2H_5$ як неолійної сировини процесу естероліза олій опирається на об'єктивні, сприятливі з техніко-економічної точки зору фактори, зокрема: а) на доступність, яка обумовлена значним обсягом промислового його виробництва як важливого поліфункціонально-

го розчинника; б) на ефективні методи його одержання: 1) з оцтового (ацет-)альдегіда $\text{CH}_3\text{-C(O)H}$, промислове виробництво якого базується на гідратації ацетилену; 2) методом естерифікування оцтової (ацетатної) кислоти, одержуваної з ацетальдегіда; в) на доцільність залишати надлишковий у процесі естероліза олій етил-ацетат у складі одержуваного біопалива як корисної для палив присадки-промоутера з урахуванням його сприятливих функціональних властивостей (зокрема $t_{\text{кип}}$, $P_{\text{парів}}$).

Порівняння хіміко-технологічних основ двох базових одностадійних методів переестерифікування т-ац-гл-них молекул ріпола (традиційного етаноліза та нового — естероліза) його етил-ацетатом переконує в спорідненості за низькими значеннями таких провідних показників ефективності їх технологій: селективності відносно біопалива, його виходу та якості. Важливо враховувати вплив фізико-хімічних характеристик сировини та продуктів на перебіг етаноліза та естероліза:

а) ріпола $[\text{R}_{\text{ріп.}}\text{C(O)-}]_3\text{-O}_3\text{C}_3\text{H}_5$, $M \sim 886$, $d_4^{20} = 0,915$; $v_{40^\circ\text{C}} = 34\text{--}37 \text{ мм}^2/\text{с}$; не розчиняє спирт, добре розчиняє етил-ацетат, мінеральні та біопалива, бензол;

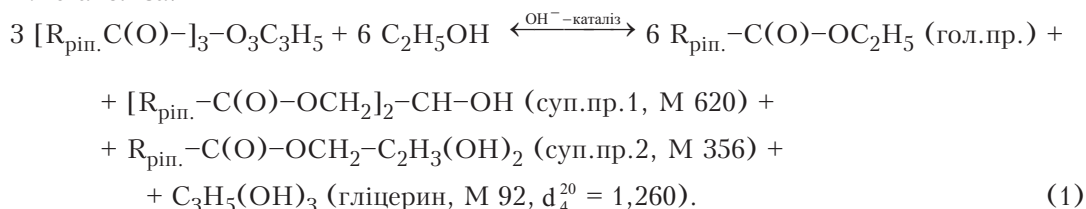
б) головного продукту — біопалива типу ЕЕ суміші ВЖ кислот: $\text{R}_{\text{ріп.}}\text{C(O)-OC}_2\text{H}_5$, $M \sim 310$, $d_4^{20} = 0,865$; $t_{\text{кип}} = 205^\circ\text{C}$, $t_{\text{кр}}$ від -15 до -25°C ;

в) супутніх продуктів, які є сумішшю оливних естерів, похідних від гліцерина, а також гліцерина: $M_{\text{сер}}$ у межах $480\text{--}550$.

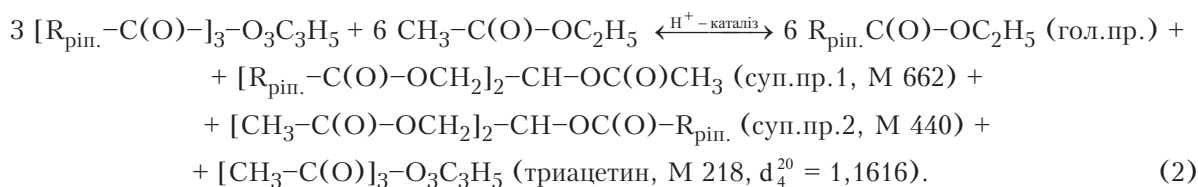
Алкохоліз ріпола етанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (ет., $M \sim 46$; $d_4^{20} = 0,789$; $t_{\text{кип}} \approx 78^\circ\text{C}$, $V_{1\text{M}} \sim 58 \text{ мл}$, $P_{\text{парів}} = 9,7 \text{ кПа}/25^\circ\text{C}$) описується рівнянням (1).

Естероліз ріпола етил-ацетатом $\text{CH}_3\text{C(O)-OC}_2\text{H}_5$, (ет-ац., $M \sim 88$; $d_4^{20} = 0,900$; $t_{\text{кип}} \approx 77^\circ\text{C}$, $V_{1\text{M}} \sim 98 \text{ мл}$; $P_{\text{парів}} = 13,3 \text{ кПа}/25^\circ\text{C}$) описується рівнянням (2).

Рівняння етаноліза:



Рівняння естероліза:



Матеріальні розрахунки виконані з урахуванням умов: а) витраченого 1 кг ріпола; б) 80% -ої конверсії сировини та 80% -го виходу сумарного продукту; в) нагрівання реакційної маси з перемішуванням (гетерогенної у випадку етаноліза; гомогенної у випадку естероліза) за температури $80\text{--}85^\circ\text{C}$ впродовж $8\text{--}10$ год.

Витрачено неолійної сировини: а) етанолу (ет) за умови 200% -го надлишку $V_{\text{ет}} = 393 \text{ мл}$ (310 г); б) етил-ацетата (ет-ац) за умови 100% -го надлишку $V_{\text{ет-ац}} = 412 \text{ мл}$ (397 г). Залишково-надлишкови об'єми ($V_{\text{н-з}}$) етанолу та етил-ацетата у продуктивній масі: $V_{\text{ет.н-з}} = 288 \text{ мл}$ (235 г); $V_{\text{ет-ац.н-з}} = 264 \text{ мл}$ (258 г). Залишкова маса (m) ріпола у продуктивній масі $m_{\text{ріп}} = 200 \text{ г}$.

Одержано продуктів (m): а) головного — біопалива (біо.п.): після етаноліза $m_{\text{біо.п.}} = 560 \text{ г}$, що складає $65,6\%$; після естероліза $m_{\text{біо.п.}} = 560 \text{ г}$, що складає 63% ; б) супутніх продуктів (суп.пр.1 та 2): $m_{\text{суп.пр.}} = 294 \text{ г}$, або $34,4\%$; гліцерина (гл): $V_{\text{гл}} = 22 \text{ мл}$ ($\sim 28 \text{ г}$); $m_{\text{суп.пр.}} = 332 \text{ г}$, або 37% ; триацетина (т-ац): $V_{\text{т-ац}} = 57 \text{ мл}$ ($\sim 66 \text{ г}$).

Функціональні властивості супутніх продуктів (суп.пр.), які утворюються у перебігу реакцій кожного з методів, досить різко відрізняються від властивостей біопалива (гол.пр.), оскільки вони є по суті оливними продуктами.

Технологічні фактори, що впливають на перебіг процесів за обома одностадійними методами.

1. Оборотної хімічних реакцій, а звідси й потреба зміщення хімічної рівноваги у бік біопалива, за рахунок: а) використання значного надлишку неолійних реагентів; б) зміни температурного режиму, який є досить несприятливим, обмеженим температурою $80\text{--}85^\circ\text{C}$.

2. Низька селективність процесів відносно біопалива (гол.пр.), низький вихід його ($63\text{--}68\%$) та незадовільна якість, що обумовлено

утворенням суміші супутніх продуктів (суп.пр.), добре розчинних у біопаливі.

3. Трудомісткість та вартісність операцій виділення технічно чистого біопалива, причому в ньому можуть залишатися небажані суп.пр. у межах 2,0–4,0 %, які погіршують якість палива.

4. Фактор фазових станів відповідних реакційних середовищ: гетерогенність та як наслідок турбулентне перемішування за умов значного надлишку етанолу (250–400 %); гомогенність, а отже ламінарне перемішування за умов помірної надлишку етил-ацетата (50–150 %).

Особливості технології розділення продуктових мас на компоненти з виділенням чистого біопалива.

1. Відганяють простою перегонкою (85–95 °С) надлишково-залишкові (н-з) реагенти: етанол $V_{\text{ет.н-з}} = 288$ мл; етил-ацетат $V_{\text{ет-ац.н-з}} = 155$ мл.

2. Під вакуумом відганяють одержані супутні продукти: після етаноліза – гліцерин (гл.) об'ємом $V_{\text{гл.}} \sim 22$ мл за умов 180 °С/20 мм Нг; після естероліза – триацетин (т-ац) об'ємом $V_{\text{т-ац}} \sim 57$ мл за умов 170 °С/40 мм Нг.

3. Під вакуумом за умов 190–200 °С/8–10 мм Нг відганяють біопаливо (біо.п., $d_4^{20} = 0,865$) масою $m_{\text{біо.п.}} = 560$ г, або $V_{\text{біо.п.}} \sim 640$ –647 мл.

4. Одержують залишкову масу – технічний оливний продукт (т.ол.) масою $m_{\text{т.ол.}} = m_{\text{суп.пр.}} + m_{\text{рп}};$ відповідно: після етаноліза $m_{\text{т.ол.}} = 294 + 200 = 494$ г; після естероліза $m_{\text{т.ол.}} = 332 + 200 = 532$ г.

Оскільки розглянуті одностадійні методи перероблення ріпола (чи соєола-гм) на біопаливо (традиційний етаноліз та новий – естероліз) схожі між собою за провідними показниками, а саме: низьким рівнем селективності відносно біопалива та обмеженим режимом нагрівання (80 °С), то техніко-економічне їх оцінювання достатньо здійснити на основі матеріального балансу технологічного процесу лише одного етаноліза (табл.1).

Порівняння хімічних рівнянь етаноліза та естероліза ріпола показує, що метод естероліза етил-ацетатом у порівнянні з традиційним етанолізмом має лише деякі переваги, а саме: гомогенність середовища; відсутність у продуктивній масі гідрофільних ОН-вмісних супутніх продуктів; використання етил- чи метил-ацетатів як промоторної присадки до композиційного біодизельного палива. Проте головні несприятливі для обох методів фактори: низький рівень селективності реакцій відносно біопалива, обмежений їх температурний режим – залишаються не усунутими. Щоб суттєво підвищити ефективність технологій етаноліза та естероліза, необхідно було розробити спосіб такого їх хімічного модифікування, який дає можливість позбавитися усього комплексу притаманних їм несприятливих факторів.

Інноваційний підхід до розроблення такого способу мав спиратися на виявлену головну причину низької селективності даних технологій, а саме: триацил-гліцеринну будову молекул олій, яка обумовлює полінапрямленість реакцій їх переестерифікування. При цьому мають місце одночасно три напрямки взаємодії 1,2,3-естерних фрагментів гліцеридів олій з неолійними реагентами (спиртами, естерами): взаємодії з трьома ацильними фрагментами молекул олій, які ведуть до утворення біопалива $R_{\text{рп}}\text{C}(\text{O})-\text{O}\text{C}_2\text{H}_5(-\text{O}\text{C}\text{H}_3);$ переестерифікування лише двох фрагментів (1,3- чи 1,2-) з утворенням $R_{\text{рп}}\text{C}(\text{O})-\text{O}\text{C}\text{H}_2-\text{C}_2\text{H}_3(\text{O}\text{H})_2,$ $M \sim 356$ – моно-ацил-гліцеринів; взаємодія лише одного фрагмента з утворенням діацил-гліцеринів –

Таблиця 1. Матеріальний баланс процесу одержання біооливи «біо.п.-ет.1» за традиційним методом етаноліза ріпола

Показник	Маса, г	Об'єм, мл	Моля	Показник	Маса, г	Моля	Вихід (В), вміст (Вм)
<i>Сировинні матеріали</i>				<i>Продукти</i>			
Ріпол	1000	1093	1,13	Біопаливо «біо.п.-т.1»:			
Етанол:				теоретично	(700)	(2,26)	В 100 %
за рівнянням реакції	(104)	(131)	(2,26)	фактично	560	1,81	В 80 %
з 200 %-м надлишком	312	393	6,78	<i>Супутні продукти:</i>			
Каталізатор $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa},$	~ 20	–	0,34	моно- та діацилгліцерини, $M_{\text{сер}} \sim 483$	294	0,60	Вм 65,6 %
1,5 % від реакційної маси				гліцерин ($V = 28$ мл)	28	0,30	Вм 34,4 %
				<i>Сировинні матеріали:</i>			
				етанол н-з	235	5,11	
				ріпол зал.	200	0,23	
				Каталізатор	~ 20	0,34	
Разом	1332	1486	8,25	Разом	1337	8,35	

$[R_{\text{рп.}}C(O)-OCH_2]-CH-OH$, $M \sim 620$. Така полінапрямленість взаємодій веде до накопичення до 30–35 % супутніх оливної структури та гідрофільних супутніх продуктів, шкідливих для моторних палив [2, 5, 10]. Очевидно, що для забезпечення однозначного перебігу переестерифікування олій за даними методами з одержанням в основному біопалива (ЕЕ суміші ВЖ кислот) доцільно спочатку трансформувати т-ац-гл-ні молекули олій ($M \sim 886$) на моно-ацил-гліцеринні (м-ац-гл-ні) молекули загальної формули $R_{\text{б.ол.}}C(O)-OCH_2-C_2H_3(OH)_2$, $M \sim 356$. Таке трансформування пропонуємо реалізувати за досить простим технологічно та ефективним методом гліцероліза-2 олій, тобто алкоголізом їх гліцерином у мольному співвідношенні 1 : 2 (~2,2). Причому гліцероліза-2 розглядають як узагальнену першу стадію двостадійних методів перероблення олій. Другою стадією є хімічні реакції власне етаноліза чи естероліза м-ац-гл-нів, які за такого підходу набувають характеру високоселективних та ефективних методів одержання біопалив.

Ще однією інновацією є запропонований спосіб налагодження несприятливого в одностадійних технологіях температурного режиму (не вище ~ 80 °С) здійсненням технологічних процесів обох стадій двостадійних етаноліза та естероліза у середовищі таких інертних розчинників-теплоносіїв, як дифеніл-оксид (ДФО) чи дифеніл-метан (ДФМ). Завдяки досить сприятливим функціональним властивостям ДФО та ДФМ: $t_{\text{кип}} > 200$ °С, $t_{\text{кр}} \sim 26-28$ °С, добрій розчинності в оліях, естерах, спиртах, біо- та мінеральних паливах, бензолі тощо – вдається оптимізувати температурні режими обох стадій у межах 130–160 °С. Причому використання ДФО чи ДФМ у двостадійних технологіях забезпечує не лише оптимальний температурний режим, а й гомогенність реакційних середовищ, зокрема на стадії гліцероліза-2, а також простоту операції регенерування використаних розчинників.

Розглянемо хіміко-технологічні основи інноваційних двостадійних методів перероблення рі-

пола (рідше соєола-гм) на паливні біокомпоненти, а саме: методів етаноліза чи естероліза.

Загальною для обох методів є стадія алкоголіза ріпола (рп., $M \sim 886$, $d_4^{20} = 0,91$) (також олій взагалі) гліцерином (гл., $M \sim 92$, $d_4^{20} = 1,260$, $V_{1M} = 73$ мл) – скорочено гліцероліза-2, у середовищі інертного розчинника-теплоносія ДФМ з метою трансформування т-ац-гл-них молекул олій на їх м-ац-гл-ні молекули ($M \sim 357$, $d_4^{20} = 0,945$, $t_{\text{пл}} \sim 14-19$ °С), розчинні у біо- та мінеральних паливах, що описується рівнянням (3).

Технологічні особливості стадії. У нагрітий до 50 °С розчинник-теплоносій ДФМ (або ДФО) масою 700 г вносять розраховані кількості усіх реагентів: 893 г (1,015 моля) ріпола; 183 мл (230 г, 2,5 моля) гліцерину; 17 г (1,5 % від маси) C_2H_5ONa як каталізатора. Нагрівають гомогенну реакційну масу з перемішуванням протягом 4 год за температури 160 °С. За таких умов досягається 90–95 %-й рівень конверсії сировини та 90–95 %-й вихід м-ац-гл-нів; тобто у продуктивній масі залишаються 50–58 г ріпола та 15–18 мл гліцерину.

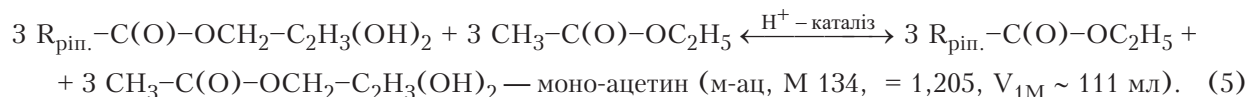
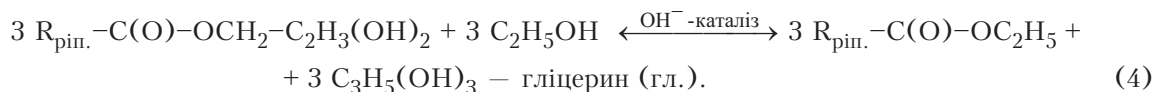
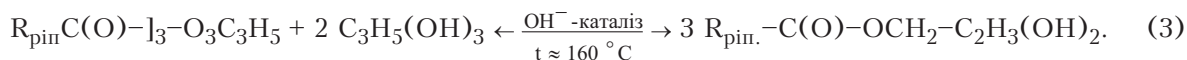
Другою стадією двостадійних методів є етаноліза чи естероліза м-ац-гл-нів у середовищі інертного розчинника-теплоносія з $t_{\text{кип}} > 200$ °С (ДФМ) з метою одержання біопалива (ЕЕ суміші ВЖ кислот) $R_{\text{рп.}}-C(O)-OC_2H_5$. Важливо порівнювати хіміко-технологічні основи другої стадії методів, а саме: етаноліза та естероліза м-ац-гл-нів.

Алкохоліза м-ац-гл-нів етанолом (ет., $M \sim 46$, $d_4^{20} = 0,7893$, $V_{1M} \sim 58$ мл, $t_{\text{кип}} = 78$ °С) описується рівнянням (4).

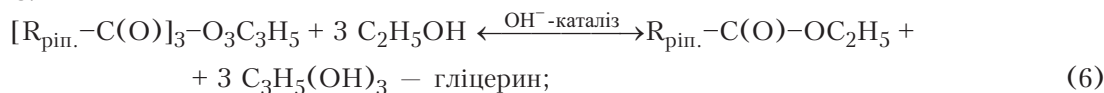
Естероліза м-ац-гл-нів етил-ацетатом (ет-ац., $M \sim 88$, $d_4^{20} = 1,206$, $V_{1M} = 73$ мл, $t_{\text{кип}} = 77$ °С) описується рівнянням (5).

Сумарні рівняння обох стадій як основа для матеріальних розрахунків описуються рівняннями: (6) – етаноліза; (7) – естероліза.

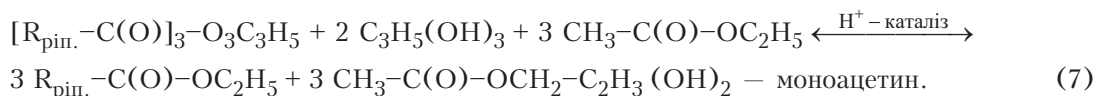
Виділимо технологічні особливості процесів другої стадії.



Етаноліз:



Естероліз:



1. Використання проміжної продуктової маси безпосередньо після гліцероліза-2, яка містить інертний розчинник-теплоносії (700 г ДФМ, $t_{\text{кип}} > 200 \text{ }^\circ\text{C}$), забезпечує високотемпературний режим не нижче $160 \text{ }^\circ\text{C}$ з перемішуванням маси впродовж 5 год.

2. Гомогенність реакційних мас у реакторі на всьому протязі процесу.

3. Матеріальні розрахунки базуються на витратах 893 г олії ріпола або 1000 г м-ац-гл-нів та 25 %-го надлишку неолійної сировини (етанола чи етил-ацетата) та 1,5 % (ваг.) від реакційних мас відповідних каталізаторів: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ у випадку ОН-каталіза; арил-сульфокислоти або кислотного катіоніта у випадку Н-каталіза.

4. Досягнення максимальної селективності обох методів відносно головного продукту — біопалива, а отже 90–95 %-го рівня конверсії сировини та 90–95 %-го виходу якісного біопалива.

5. У продуктових масах кожного з методів міститься лише по одній водорозчинній сполуці, відповідно гліцерин та моноацетин.

Матеріальні розрахунки з урахуванням технологічних особливостей кожного з методів базуються на витраті відповідної неолійної сировини за умов 92 %-ої її конверсії та 25 %-го її надлишку: етанолу $V_{\text{ет}} = 219$ мл; етил-ацетата $V_{\text{ет-ац}} = 278$ мл.

Отже у продуктових масах кожного з процесів будуть міститися відповідні сировинні матеріали (V , m): а) неолійна надлишково-залишкова (н-з); б) ріпол та м-ац-гл-ни залишкові:

1) етанолу (н-з) $V_{\text{ет.н-з}} = 58$ мл; ріпола + м-ац-гл-нів (з); $m = m_{\text{ріп.}} + m_{\text{м-ац-гл}} \approx 71 + 80 \approx 151$ г;

2) етилацетата (н-з) $V_{\text{ет-ац.н-з}} = 276$ мл; ріпола + м-ац-гл-нів (з); $m = m_{\text{ріп.}} + m_{\text{м-ац-гл}} \approx 71 + 80 \approx 151$ г.

Одержано продуктів: а) головного — біопалива (біо.п.) $\text{R}_{\text{ріп.}}-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$; $M 310$, $d_4^{20} = 0,865$, $t_{\text{кип}} \sim 205 \text{ }^\circ\text{C}/10$ мм Нг; $m_{\text{біо.п.}} = 862$ г; $V_{\text{біо.п.}} = 997$ мл; б) супутніх водорозчинних за умов 92 %-го виходу: гліцерина (гл): $m_{\text{гл}} = 85$ г; $V_{\text{гл}} = 68$ мл, що складає ~ 9 % (ваг.) від двох продуктів; моноацетина (м-ац): $m_{\text{м-ац}} = 373$ г; $V_{\text{м-ац}} = 309$ мл, що складає ~ 30 % (ваг.) від двох продуктів.

Особливості розділення продуктивних мас (після кожного з процесів: відповідно етаноліза чи естероліза) з виділенням чистого біопалива.

1. Відганяють простою перегонкою ($\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$, атм. тиск) надлишково-залишкову (н-з) кількість неолійної сировини: етанолу (ет.) $V_{\text{ет.н-з}} = 58$ мл; етил-ацетата (ет-ац) $V_{\text{ет-ац.н-з}} = 278$ мл.

2. Охолоджують кожну з продуктивних мас до $8\text{--}10 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5–6 год, відфільтровують закристалізований розчинник-теплоносії (ДФМ чм ДФО) та одержують його масою ~ 700 г.

3. Решту маси промивають певним об'ємом води за температури $30 \text{ }^\circ\text{C}$ з метою відмивання: а) гліцерина (гл.) $V_{\text{гл}} = 68$ мл водою об'ємом $V_{\text{H}_2\text{O}} = 150$ мл з відділенням нижньої фази — близько 40 %-го водного його розчину; б) моноацетина (м-ац) $V_{\text{м-ац}} = 309$ мл водою об'ємом 650 мл з відділенням нижньої фази — близько 40 %-го водного його розчину.

4. З решти висушеної маси відганяють біопаливо під вакуумом 5–8 мм Нг та одержують $V_{\text{біо.п.}} \sim 990$ мл, $m_{\text{біо.п.}} \sim 855$ г.

5. У залишку одержують близько 135 г оліїної сировини — суміші залишкових у продуктивній масі ріпола та м-ац-гл-нів.

Отже, як показують розглянуті хіміко-технологічні основи обох інноваційних (двостадійних) методів виробництва біопалива з ріпола, вони багато в чому подібні за головними сприятливими факторами, зокрема перебігу реакцій переестерифікування, гомогенності середовищ у розчиннику, високотемпературних режимів тощо. Саме тому техніко-економічне оцінювання доцільності та переваг процесів за обома методами можна зробити на основі матеріального балансу одного з них, наприклад, методу етаноліза ріпола (табл.2).

Аналіз даних матеріального балансу двостадійного етаноліза ріпола (див. табл.2) переконує у тому, що такі технології перероблення олій в середовищі відповідних розчинників-теплоносіїв дають можливість досягнути вищої ефективності у порівнянні з розглянутими одностадійними технологіями за рахунок створення у перебігу процесів низки сприятливих факторів, а саме: гомогенності середовищ за опти-

Таблиця 2. Матеріальний баланс технологічного процесу одержання біопалива «біо.п.-ет-2» за інноваційним двостадійним методом етаноліза ріпола у середовищі розчинника-теплоносія

Показник	Маса, г	Об'єм, мл	Молі	Показник	Маса, г	Молі	Вихід (В), вміст (Вм)
<i>1. Стадія гліцероліза-2 ріпола за умов ОН⁻-каталіза, в середовищі розчинника-теплоносія</i>							
Сировинні матеріали				Продукти			
Ріпол	893	976	1,01	<i>Основний продукт</i> (м-ац-гл-ни):			
Гліцерин:				теоретично	1071	3,00	В 100 %
за рівнянням реакції	184	146	1,01	фактично	1000	2,80	В 93 %
з 25 %-м надлишком	230	183	2,00	<i>Залишкова сировина:</i>			
Каталізатор C ₂ H ₅ ONa, 1,5 % від реакційної маси	~ 17	-	2,5	гліцерин	46	0,50	Вм 7 %
Розчинник-теплоносії (C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ -ДФМ	700	-	0,25	ріпол	63	0,07	Вм 7 %
Разом	1840	1129	3,76	Каталізатор	17	0,25	-
				Розчинник-теплоносії	700	-	-
				Разом	1830	3,05	
<i>2. Стадія етаноліза м-ац-гл-нів за умов ОН⁻-каталіза, в середовищі розчинника-теплоносія</i>							
М-ац-гл-ни	1000	1058		<i>Основний продукт:</i> «біо.п.-ет.2»	862	2,78	В 93 %
Етанол:			2,80	<i>Супутні продукти:</i> гліцерин	85	0,93	Вм 7,0 %
за рівнянням реакції	138	174		<i>Сировинні матеріали:</i>			
з 25 %-м надлишком	173	219	3,00	етанол н-з	46	1,00	
Каталізатор C ₂ H ₅ ONa, 0,5 % від реакційної маси	6,0	-	3,76	ріпол	63	0,07	
Розчинник-теплоносії	700	-	0,09	м-ац-гл-ни	70	0,23	
Разом	1179	1277	6,65	Розчинник-теплоносії	700	-	
				Разом	1179	1277	6,65

Таблиця 3. Систематизація методів переестерифікування олій з одержанням біопалив чи технічних біорідин

Алкохоліз – переестерифікування молекул олій одноатомними спиртами за умов лужного (ОН ⁻) каталізу:		Естероліз – переестерифікування олійних естерів не-олійними, зокрема ацетатами одноатомних спиртів за умов кислотного (Н ⁺) каталізу:	
метанолом чи етанолом, водорозчинними, з t _{кип} до 80 °С		ацетатами метилового чи етилового спиртів і метил- чи етил-ацетатами, з t _{кип} до 80 °С	
бутанолами (<i>n</i> - чи <i>ізо</i> -), аміловими спиртами (<i>n</i> - чи <i>ізо</i> -), 2-етил-гексанолом, важкорозчинними у воді з t _{кип} > 110 °С		<i>n</i> -бутил-, <i>ізо</i> -бутил-, <i>n</i> -аміл-, <i>ізо</i> -аміл-, 2-етил-гексил-ацетатами, з t _{кип} > 116 °С	
Способи реалізації технологічних процесів за відповідними методами*			
Одностадійний спосіб алкохоліза	Двостадійний спосіб у середовищі розчинника-теплоносія (ДФО або ДФМ), t ~ 160 °С: <i>гліцероліз-2 т-ац-гл-нів олій</i> → до м-ац-гл-нів	Одностадійний спосіб естероліза	Двостадійний спосіб у середовищі розчинника-теплоносія (ДФО або ДФМ), t ~ 160 °С : <i>гліцероліз-2 т-ац-гл-нів олій</i> → до м-ац-гл-нів
т-ац-гл-нів <i>олій</i> → до естерних б.п. чи біо.р.	<i>алкохоліз</i> м-ац-гл-нів відповідними спиртами → до естерних б.п.	т-ац-гл-нів олій → до естерних б.п. чи біо.р.	естероліз м-ац-гл-нів відповідними алкіл-ацетатами → до естерних б.п.
Назви та особливості процесів за видами одержуваних продуктів			
Метаноліз – етаноліз олій:	Гліцероліз-2 олій – етаноліз м-ац-гл-нів у середовищі ДФО чи ДФМ:	Естероліз олій етилацетатом:	Гліцероліз-2 олій – естероліз м-ац-гл-нів етил-ацетатом у середовищі ДФО чи ДФМ:
гетерогенність	гомогенність	гомогенність	гомогенність
значний надлишок спиртів	помірний надлишок спиртів	високий надлишок етил-ацетата	помірний надлишок етил-ацетата
Обмежене нагрівання (70–80 °С)	нагрівання до t ~ 160 °С	нагрівання обмежене t ~ 70–80 °С	нагрівання до t ~ 160 °С
низькі селективність відносно б.п., біо.р., їх вихід та якість	високі селективність відносно б.п., біо.р., їх вихід та якість	низькі селективність відносно б.п., біо.р., їх вихід та якість	високі селективність відносно б.п., біо.р., їх вихід та якість

Примітка. * т-ац-гл-ни; м-ац-гл-ни – відповідно триацил-моно-ацил-гліцеринні олії; ДФО, ДФМ – дифеніл-оксид, дифеніл-метан; б.п., біо.р. – біопалива, технічні біорідини.

мізованої температури (150–160 °С), високих рівнів селективності відносно біопалива, його виходу та якості.

Хіміко-технологічна сутність розроблених на інноваційних засадах двостадійних технологій виробництва біопалива з олій за методами алкоголіза та естероліза поряд з одностадійними технологіями традиційного алкоголіза (метаноліза, етаноліза) та нового методу, естероліза олій метил- чи етил-ацетатами, є базою для систематизації основних методів та технологій перероблення ріпакової чи соєвої-гм олій на біопаливо (табл.3).

Така систематизація дає можливість аналізувати стан галузі виробництва біопалива, оцінювати з техніко-економічної точки зору недоліки та переваги одно- та двостадійних технологій кожного з методів, а також передбачати перспективи їх розвитку.

Важливим етапом дослідження було встановлення ступеня впливу способу одержання з олій біопалив (одно- чи двостадійного) етанолізом чи естеролізом на якість його за провідними показниками фізико-хімічних функціональних властивостей.

У табл.4 наведені результати досліджених на цьому етапі саме таких властивостей та показників нових біопалив, одержаних за двома способами реалізації методу етаноліза ріпола: а) за традиційним етанолізом – палива «біо.п.-ет.1»; б) за інноваційним двостадійним етанолізом – палива «біо.п.-ет.2» [4, 5, 11, 12].

Порівняння властивостей двох типів біопалив (див. табл.4) переконує у тому, що паливо «біо.п.-ет.2» є функціонально більш якісним у порівнянні з паливом «біо.п.-ет.1» відповідно до вимог ДСТУ 7178-2009 за більшістю показників, особливо за такими важливими, як вміст гліцеридів (сумарно моно- та діацилгліцеринів та гліцерина вторинного), в'язкості, кислотного та іодного чисел, корозії та теплоти спалювання. Аналіз даних таблиці підтверджує очевидні переваги двостадійного методу етаноліза у середовищі розчинника-теплоносія. Такі переваги стосуються низки технологічно сприятливих факторів, а саме: гомогенності реакційного середовища, високої селективності хімічних реакцій обох стадій, високої температури процесу, стану хімічної рівноваги [4, 7, 11, 12].

Таблиця 4. Основні показники фізико-хімічних та функціональних властивостей біопалив

Показники властивостей (стандарти)	Мін-ДПЛ, ДСТУ 3868-2005	Тип біо-ДП		Комп-ДП, ДСТУ 8345-2014
		«біо.п.-ет.1»	«біо.п.-ет.2», ДСТУ 7178-2009, EN 14214	
Густина за 20 °С, кг/м ³ (ДСТУ ISO 12185)	840–860	880–890	870–876	860–865
В'язкість кінематична за 20 °С, мм ² /с (ДСТУ-ГОСТ 33-1988)	3,0–6,0	8,5–9,5	7,0–7,5	4,5–5,5
Цетанове число (ЦЧ) (ДСТУ ISO 5165)	≥ 50	≥ 48	≥ 51	≥ 51
Температура, °С:				
спалаху у закритому тиглі (ДСТУ ISO 2719)	≥ 65	125–135	110–115	75–80
застигання, не вище	–10	–9	–7	–9
фільтруемості, не вище	–5	–7	–10	–6
Фракційний склад, °С:				
50 % (об.)	≤ 280	–	–	≤ 260
90 % (об.)	340	–	–	320
Кислотне число (КЧ), мг КОН/г (ДСТУ 14104-2005)	≤ 0,03	≤ 0,65	≤ 0,50	≤ 0,12
Іодне число (ІЧ), мг I ₂ /100 г (ДСТУ EN 14111)	≤ 5,0	≤ 125	≤ 120	≤ 15–25
Коксуємість 10 %-го залишку перегонки, % (ГОСТ 1932-1990)	≤ 0,3	≤ 0,45	≤ 0,35	≤ 0,32
Вміст сірки, %	≤ 0,01	–	–	≤ 0,009
Корозія, випробування на Cu-пластині за 50 °С, 3 год (ГОСТ 6321-1989)	витримує, клас 1	не витримує	витримує	витримує, клас 1
Масова частка гліцеридів та гліцерина, % (ДСТУ EN 14105)	–	≤ 3,50	≤ 0,35	≤ 0,30
Склад палив за співвідношенням С/Н	6,9	6,7	6,4	6,7
Витрати повітря, кг повітря/кг палива	12,5–12,7	14,2–14,5	13,5–14,2	13,0–13,3
Теплота спалювання нижня, МДж/кг	43	33	35	41
Біорозщеплюваність за тестом СЕС-L-33А-94, %	25	85	85	45
Антифрикційні властивості, діаметр плям зношування, мм (машина тертя, ГОСТ 9490-75)	0,45	0,65	0,50	0,45

Примітка. Мін-ДПЛ – мінеральне дизельне паливо літне; біо-ДП – біодизельне паливо; біо.п.-ет.1, біо.п.-ет.2 – біопалива, одержані етанолізом за способами 1 та 2; комп-ДП – композиційне паливо з 10 %-м вмістом палива «біо.п.-ет.2».

Висновки

Встановлені причини та наслідки низької селективності відомої та недосконалої технології виробництва біопалива за методом алкоголізації олій. Розглянуті хіміко-технологічні основи нового методу виробництва біопалива естеролізом олій алкіл-ацетатами. Показано, що за основними характеристиками технологія естеролізації є такою ж низькоефективною, як і алкоголізація. Розроблений інноваційний спосіб радикального підвищення ефективності методів алкоголізації та естеролізації реалізацією їх технологій у дві стадії. Власне самі ці методи здійснюються після загальної для них стадії гліцеролізації-2, а також у середовищі інертних розчинників-теплоносіїв. Доведені сприятливі показники двостадійних процесів, а саме: селективності відносно біопалива, його виходу та якості, забезпеченості належного температурного режиму, переваги використання біопалива, особливо його «естеролізованого» типу у виробництві композиційного, зокрема дизельного палива.

Список літератури

1. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Бойченко С.В. Сучасні паливно-мастильні матеріали : Стан та поступ розвитку. Ч. І. Паливні матеріали. Івано-Франківськ : Приват. вид-во Супрун В.П., 2017. 268 с.
2. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Сулима І.В. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів. Івано-Франківськ : Приват. вид-во Супрун В.П., 2017. 507 с.
3. Кириченко В.В., Подумбрик О.М., Кириченко В.І. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних олій на нові екологічно безпечні продукти. *Вопросы химии и химической технологии*, 2008. № 1. С. 141–144.
4. Васильев И.П. Экологически чистые направления получения и использования топлив растительного происхождения в двигателях внутреннего сгорания. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2005. № 1. С. 19–25.
5. Wang P.S., Tat M.E., Van Gerpen J. The production of fatty acid isopropyl esters and their use as a diesel engine fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2005. № 11. P. 845–849.
6. Черваков О.В., Филинская И.И., Копитон В.О. Способы переэтерификации жиросодержащего сырья методом алкоголизы. *Вопросы химии и химической технологии*. 2009. № 4. С. 72–79.
7. Снежкин Ю.Ф., Дмитренко Н.В., Михайлик В.А., Немчик А.Ф. Пути развития производства композиционных топлив (Обзор). *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2007. № 1. С. 3–10.
8. Siatis N.G., Kimbaris A.C., Pappas C.S., Tarantilis H.A., Polission M.G. Improvement of biodiesel productin based on the application of ultrasound. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2006. № 1. P. 53–57.
9. Zhon Weiyand, Sanur K., David G.B. Ethyl esters from the singlephase base-catalyzed ethanolsis of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2003. № 4. P. 367–371.
10. Васильев И.П. Результаты испытаний в дизельном двигателе смесей топлив растительного происхождения. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2007. № 2. С. 3–11.
11. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Орешенков А.В. Качество автомобильных топлив. СПб : Научно-производственный издательский центр, 2006. 400 с.
12. Семенов В.Г. Оптимизация состава бинарного альтернативного дизельного топлива. *Химия и технология топлив и масел*. 2003. № 4. С. 29–32.

Надійшла до редакції 07.02.20

Кириченко В.И.¹, докт. пед. наук, канд. хим. наук, проф.,
Кириченко В.В.², канд. хим. наук, **Нездоровин В.П.¹**, канд. хим. наук
¹ Хмельницький національний університет
 ул. Институтская, 11, 29016 Хмельницький, Украина, e-mail: vikirich@ukr.net.
²ТОО «Пейселл», Киев
 ул. Соломенская, 11А, 03110 Киев, Украина, e-mail: kyrychenko.vk@gmail.com

Альтернативные топлива из технических масел : Инновационные методы, технологии получения и использования

Рассмотрены химические аспекты проблемы повышения эффективности технологических процессов переработки рапсового и соевого-гм масел (в общем масел) на биотопливо двумя методами: традиционным алкоголизом метанолом или этанолом и новым — эстеролизом, основанным на реакции переэтерификации эстерных молекул масел немасляными эстерами промышленного производства. Сравнение химико-технологиче-

ческих основ переработки растительных масел традиционным этанолизом и эстеролизом этил-ацетатом показало, что несмотря на некоторые преимущества эстеролиза масел обе технологии имеют неудовлетворительные показатели их эффективности, в частности, температурного режима, селективности относительно биотоплива, его выхода и др. Установлено, что устранение основных причин и последствий низкой в целом эффективности технологий, основанных на этих двух методах, возможно лишь при инновационном двухстадийном способе реализации процессов этанолиза и эстеролиза. Разработаны химико-технологические основы каждой стадии двухстадийных процессов, оптимизированы условия их реализации. На первой стадии предложено осуществлять алкоголиз масел глицерином, так называемый глицеролиз-2, с целью превращения триацил-глицеринных молекул масел в моноацил-глицеринные как промежуточный продукт. На второй стадии реализуется собственно этанолиз или эстеролиз моноацил-глицеринов масел. Сравнительный анализ представленных материальных балансов технологий одно- и двухстадийных способов этанолиза и эстеролиза показал существенное возрастание их эффективности, главным образом селективности относительно биотоплива, его выхода и качества. Предложен новый способ оптимизации температурного режима технологий переработки масел на биотопливо. Показано, что биотопливо, полученное по технологии двухстадийного процесса, более качественное. Подтверждено, что наиболее рациональным направлением использования биотоплива есть формирование композиционного дизельного топлива на основе минерально-го. *Библ. 13, табл. 4.*

Ключевые слова: рапсовое масло, соевое-гм масло, методы этанолиза, эстеролиза и глицеролиза-2, биотопливо, композиционное топливо.

Kirichenko V.I.¹, Doctor of Pedagogical Sciences, Candidate of Chemical Sciences, Professor, Kirichenko V.V.², Candidate of Chemical Sciences, Nezdorovin V.P.¹, Candidate of Chemical Sciences

¹ Khmelnytsky National University

11, Institutyska Str., 29016 Khmelnytsky, Ukraine, e-mail: vikirich@ukr.net

² «Peysell» Ltd, Kyiv

11A, Solomenskaya Str., 03110 Kyiv, Ukraine, e-mail: kyrychenko.vk@gmail.com

Alternative Fuels from Technical Oils : Innovative Methods and Technologies of Obtaining and Using

The chemical aspects of increasing the efficiency of processing rape or soy-gm oils (oils in general) into biofuel by two methods are considered. These methods involve: traditional alcoholysis by methanol or ethanol and a new method – esterolysis which is based on reesterification reaction of ester oils molecules by industrially produced non-oil esters. The comparison of chemical-technological foundations of oils processing by traditional ethanolysis and esterolysis by ethyl-acetate revealed that both technologies demonstrate unsatisfactory indicators of their efficiency, in particular temperature regime, selectiveness in relation to biofuels, output, quality and others, despite certain advantages of esterolysis. It is determined that overcoming the major reasons and consequences of low efficiency of these two methods is possible with the help of the innovative two-stage approach to the realization of technologies of ethanolysis and esterolysis. The chemical-technological principles of each stage of the two-stage processes have been developed, and the conditions of their procedure have been optimized. At the first stage, the alcoholysis of oils by glycerine, the so-called glycerolysis-2, is carried out, with the aim of changing triacyl-glycerine oils molecules into monoacyl-glycerine molecules. The second stage includes ethanolysis or esterolysis of monoacyl-glycerine molecules. The comparative analysis of the given material balances of technologies for one-stage and

two-stage types of ethanolysis and esterolysis demonstrated a considerable increase of efficiency, mainly selectiveness, output and quality of biofuel. A new technique of optimizing the temperature regime of technologies for processing oils into biofuels is suggested. It is shown that the biofuel obtained with the help of two-stage ethanolysis is of better quality. It is confirmed that the most rational direction of using biofuel is the formation of composite diesel fuel. *Ref. 12, Tab. 4.*

Keywords: rape and soy gm-oils, methods of processing oils, ethanolysis, esterolysis, glycerolysis-2, biofuel, composite fuels.

References

1. Kyrychenko V.I., Sirenko G.O., Boychenko S.V. Suchasni palyvno-mastyl'ni materialy: stan i postup rozvytku. [Modern fuel and lubricating materials: the state and the course of development. Part 1. Lubricating materials]. Ivano-Frankivsk : Private Publishers Suprun V.P., 2017. 268 p. (Ukr.).
2. Sirenko G.O., Kyrychenko V.I., Sulyma I.V. Fyzyko-khimiya palyvno-mastyl'nykh materialiv. [Physical chemistry of fuel and lubricating materials]. Ivano-Frankivsk : Private Publishers Suprun V.P., 2017. 507 p. (Ukr.).
3. Kyrychenko V.I., Polumbryk O.M., Kyrychenko V.I. Khimiko-tekhnologichni aspekty kompleksnoi pereobrobky tekhnichnykh oliy na novi ekologobezpechni produkty. [Chemical and technological aspects of comprehensive processing of technical oils into new ecologically-friendly products]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2009. No. 1. pp. 141–144. (Ukr.).
4. Vasilyev I.P. Ecologicheski chistye napravleniya polucheniya i ispol'zovaniya topliv rastitelnogo proiskhozhdeniya v dvigatelyakh vnutrennego sgora niya [Ecologically clean directions of obtaining and using fuels of vegetable origin in internal combustion engines]. *Ecotekhnologii i Resursoberezeniye. [Ecotechnologies and Resource Saving]*. 2007, No. 2, pp. 19–25. (Rus.).
5. Wang P.S., Tat M.E., Van Gerpen J. The production of fatty acide isopropyl esters and their use as a diesel engine fuel. *J. of the Amer. Oil Chem. Soc.*, 2005. No.11, pp. 845–849.
6. Chervakov O.V., Filinskaya I.I., Kopiton V.O. Sposoby pereeterificatsii zhirosoderzhashchego syrya metodom alcogoliza. [Techniques of reetherification of fat-containing raw materials by the method of alcoholysis]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2009. No. 4. pp. 72–79. (Rus.)
7. Snezhkin Yu.F., Dmitrenko N.V., Mikhailik V.A., Nemchik A.F. Puti razvitiya proizvodstva kompozitsionnykh topliv (Obzor). [Ways of development of composite fuels production (Review)]. *Ecotekhnologii i resursozberazhenie. [Ecotechnologies and Resource Saving]*, 2007. No. 1. pp. 3–10. (Rus.).
8. Siatis N.G., Kimbaris A.C., Pappas C.S., Tarantilis H.A., Polission M.G. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound. *J. of the Amer. Oil Chem. Soc.*, 2006. No. 1. pp. 53–57.
9. Zhon Weiyand, Sanur K., David G.B. Ethyl esters from the singlephase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J. of the Amer. Oil Chem. Soc.*, 2003. No.4. pp. 367–371.
10. Vasilyev I.P. Rezultaty ispytaniy v dizelnom dvigatele smesei topliv rastitelnogo proiskhozhdeniya. [The results of testing mixtures of fuels of vegetable origin in a diesel engine]. *Ecotekhnologii i Resursoberezeniye. [Ecotechnologies and Resource Saving]*. 2007. No. 2. pp. 3–11. (Rus.).
11. Safronov A.C., Ushakov A.I., Oreshenkov A.V. Kachestvo avtomobil'nykh topliv. [Quality of automobile fuels]. St. Petersburg : Naucno-proizvodstvennyi izdannelskiy centr, 2006. 400 p. (Rus.).
12. Semenov V.G. Optimizatsiya sostava binarnogo al'ternativnogo dizelnogo topliva. [Optimization of the composition of binary alternative diesel fuel]. *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, 2003, No. 4, pp. 29–32. (Rus.).

Received February 7,- 2020