

Borodulia, S.Yu. Saienko, K.V. Lobach, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriiev, M.A. Sydorenko, Ya.O. Ivachkin, O.V. Marasin, S.S. Kustovskiy, R.E. Chumak; Applicant and patent holder: The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine. № u202006806; applic. date: 22.10.2020; publ. date: 03.03.2021, Bull. 9. (Ukr.)

34. Pat. 83147 Ukraine, C 10 G 9/32 (2006.01). [Reactor for pyrolysis of gaseous hydrocarbons]. V.O. Bohomolov, B.I. Bondarenko, O.P. Kozhan, K.V. Simeiko; Applicant and patent holder: The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine. № u201303318; applic. date 18.03.2013; publ. date: 27.08.2013, Bull. 16. (Ukr.)

35. Simeiko K.V. [Research of some thermophysical

features of the process of protective pyrocarbon coating application on a coated particle fuel model]. *Vestnik Nacional'nogo jadernogo centra Respubliki Kazakhstan*. 2020. Iss. 1. pp. 23–29. (Rus.)

36. Pat. 133969 Ukraine, C 04 B 35/00 (2019.01), C 04 B 35/56 (2006.01), C 01 B 32/956 (2017.01). [The method of obtaining silicon carbide]. K.V. Simeiko, B.I. Bondarenko, V.O. Borodulia, L.M. Vynohradov, A.Zh. Hrebekov, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriiev, V.S. Riabchuk, M.A. Sydorenko, I.O. Pysarenko; Applicant and patent holder: The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine. № u201811907; applic. date 3.12.2018; publ. date: 25.04.2019, Bull. 8. (Ukr.)

Received June 24, 2021

УДК 621.892.094:621.892.09.6
DOI: 10.33070/etars.3.2021.04

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, Хмельницький**

вул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна, e-mail: vikirich@ukr.net; 0970879@ukr.net

² **ТОВ «Пейселл», Київ**

вул. Солом'янська, 11А, 03110 Київ, Україна, e-mail: kyrychenko.vk@gmail.com

Ацетоліз технічних олій як основа комплексного їх перероблення на альтернативні біопродукти паливно-мастильної галузі: Інноваційний метод та технологія

Наведено результати чергового етапу системного дослідження актуальної проблеми щодо пошуку ефективних методів перероблення технічних (Т) олій на альтернативні, функціонально якісні, високої біорозщеплюваності біопродукти галузі паливно-мастильних (ПМ) матеріалів. Головним об'єктом експериментального пошуку обрано метод ацетоліза олій як один із практично не досліджених у порівнянні з добре розробленими методами алкохоліза та естероліза Т-олій. Спираючись на розглянутий механізм каталітичної та оборотної реакцій ацетоліза олій як специфічне переацилювання триацетил-гліцеринних їх молекул, розроблено хіміко-технологічні засади процесів ацетоліза олій двох типів: базової — ріпакової (р) та композиції на її основі з додаванням 20 % рицинової олії, так званого ріприцола-20 (рр). Встановлено оптимальні технологічні параметри досягнення високої ефективності процесів ацетоліза з одержання якісних проміжних продуктів — сумішей відповідних вищих жирних кислот (ВЖК) загальних формул $R_p C(O)-OH$ чи $R_{pp} C(O)-OH$. Доведено необхідність комбінування процесу ацетоліза Т-олій (р) чи (рр) як основи першої стадії переробної технології з наступним етапом — перетворенням ВЖК на більш активні у реакціях другої стадії процесу їхні похідні — хлорангідриди (ХлАн), причому за відомим, простим та швидкісним методом, що забезпечує практично кількісний вихід проміжних продуктів — сумішей ХлАн-ВЖК(р) та ХлАн-ВЖК(рр). Концептуальна ідея комплексної технології перероблення Т-олій вказує напрямки раціонального перероблення сумішей ВЖК та їх хлорангідридів (ХлАн-ВЖК) на біокомпоненти широкого за призначенням асортименту. На другій стадії комплексного процесу запропоновано переробляти

суміші ХлАн-ВЖК на головні біопродукти — біопалива чи базові біооливи — за технологічно простим та досконалим методом Шоттена-Баумана, в основі якого лежить реакція ацилювання спиртів відповідної будови хлорангідридами певного типу, а саме: ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр). Наголошено на досить сприятливому перебігу реакції ацилювання спиртів за вибраним методом, зокрема на її необоротності, високій швидкості за стандартних умов. За таких умов забезпечується висока техніко-економічна ефективність технології другої стадії комплексного процесу за оптимізованими показниками тривалості, витрат, виходу та якості біопродуктів. Показано, що технологічні операції комплексного процесу можна модифікувати, спрямовуючи їх на виробництво найбільш актуальних біопродуктів, наприклад, біопалив чи біоолив, на засадах адаптованого добирання необхідних комбінацій сировинних речовин. Нові біопалива естерної будови запропоновано одержувати ацилюванням метанолу чи етанолу сумішами хлорангідридів ВЖК, похідними від ріпола, тоді як нові базові біооливи діестерної будови рекомендовано одержувати ацилюванням гліколів промислового виробництва (зокрема етиленгліколя) сумішшю ХлАн-ВЖК, похідних від композиційної Т-олії ріприцола-20. Таблиці розрахованих матеріальних балансів кожної із стадій комплексного процесу характеризують їх техніко-економічну ефективність та екобезпечність. Визначено головні функціональні властивості та деякі експлуатаційні показники одержаних у перебігу досліджень експериментальних зразків продуктів: власне самих біопалива та базової біооливи, а також композиційних на основі кращих мінеральних та біопродуктів, зокрема біодизельного палива та моторної мін-біооливи. Аналіз їх характеристик переконує у тому, що вони не поступаються за своїми функціональними показниками якості кращим традиційним продуктам галузі ПМ-матеріалів. *Бібл. 12, табл. 5.*

Ключові слова: ацетоліз олій, хлорангідриди вищих жирних кислот, ацилювання спиртів, біопаливо, біоолива, ефективність використання, функціональні показники.

Технічні олії (Т-олії), зокрема ріпакова, соєва генномодифікована, рицинова (скорочено відповідно ріпол, соєол-гм, рицол) та їх оптимізовані композиції, заслуговують на особливу увагу як відновлювальна сировина для виробництва альтернативних продуктів галузі паливно-мастильних (ПМ) матеріалів. Мова йде про продукти особливого за будовою та властивостями типу: біосинтетичні, високого рівня біорозщеплювальності двох галузевих призначень, а саме: а) біопалива, зокрема біодизельні; б) біопродукти мастильної підгалузі, зокрема біооливи, біооливи-присадки, технічні біорідини, пластичні мастила тощо. Проте безпосереднє використання таких біосинтетичних продуктів у відповідних підгалузях не практикується через відомі технічні причини. Встановлено, що найбільш раціонально їх використовувати як біокомпоненти для виробництва якісних композиційних ПМ-матеріалів на основі традиційних мінеральних чи синтетичних продуктів. Композиційні дизельне та реактивне палива одержують, додаючи 10–15 % (об.) біопалива до відповідних традиційних палив. Мастильні композиції різного призначення (моторні, трансмісійні, гідравлічні, індустріальні, пластичні мастила тощо) одержують, додаючи 25–50 % (об.) відповідних біопродуктів до функціонально якісних традиційних продуктів.

Стан дослідженості проблеми

Пошук інноваційних методів перероблення Т-олій на альтернативні ПМ-матеріали має спиратися на наукову основу — хімію олій. Особливості будови молекул олій як складних ефірів (естерів) гліцерина та вищих жирних кислот (ВЖК), так званих триацил-гліцеринів, їх фізико-хімічні властивості та здатність до хімічних реакцій певного типу докладно досліджені та детально висвітлені у науковій та навчальній літературі [1, 2].

Досліджене питання адаптованого добирання певних Т-олій як сировини окремих переробних технологій. З точки зору впливу будови та властивостей олій на функціональні властивості одержуваних з них біопродуктів їх поділяють на три групи: а) базові олії — ріпол та соєол-гм; б) допоміжна олія — рицол; в) олії, які є композиціями базових з додаванням рицола (скорочено «риц») у межах 5–25 % (об.) (скорочено «комполи») наприклад, ріприцол-*n*, соєрицол-*n* тощо, де *n* — вміст рицола в комполі. Доведено, що необхідність перероблення Т-олій на певні види товарних ПМ-матеріалів (паливних чи мастильних) обумовлена досить специфічною будовою та відповідно фізико-хімічними властивостями триацил-гліцеринних їх молекул. Показа-

но, що ця обставина обумовлює досить несприятливі функціональні властивості Т-олій, що не дають можливості їх використовувати безпосередньо у галузі ПМ-матеріалів (попри навіть гарні антифрикційні властивості). Зокрема Т-олії характеризуються: а) високими значеннями таких важливих характеристик, як молекулярні маси M ($M \sim 886-896$); в'язкості, особливо за температури нижче $10-15\text{ }^\circ\text{C}$; температури кипіння, б) термоокисною нестабільністю навіть за стандартних умов; в) обмеженою розчинністю базових олій у спиртах та, навпроти, доброю розчинністю рицола в них тощо [1, 3, 4].

Всебічно висвітлені особливості будови та властивостей Т-олій як основи хімічних методів їх перероблення [3-5]. У структурі триацил-гліцеринних молекул Т-олій (ол.) загальної формули $[\text{R}_{\text{ол.}}-\text{C}(\text{O})]_3-\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_5$ прийнято виділяти фрагменти двох типів: а) три ацильні $[\text{R}_{\text{ол.}}-\text{C}(\text{O})]-$, похідні від ВЖК загальної формули $\text{R}_{\text{ол.}}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$; б) гліцериольний $-\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_5$, похідний від гліцерина $(\text{HO})_3\text{C}_3\text{H}_5$. З точки зору хімічної сутності методів цілеспрямованої перебудови ацил-гліцеринних молекул олій, саме ацильні групи $\text{R}_{\text{ол.}}-\text{C}(\text{O})-$ є найважливішими характеристиками для кожної з груп олій фрагментами [4, 5].

У структурах базових олій загальної формули $[\text{R}_{6.\text{ол.}}-\text{C}(\text{O})]_3-\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_5$ характерними є ацил $\text{R}_{6.\text{ол.}}-\text{C}(\text{O})-$, похідні переважно від чотирьох ВЖК, які відрізняються між собою вуглеводневими групами $\text{R}_{6.\text{ол.}}$: олеїнової $\text{C}_{17:1}\text{H}_{33}-$; лінолевої $\text{C}_{17:2}\text{H}_{31}-$; ліноленої $\text{C}_{17:3}\text{H}_{29}-$; стеаринової $\text{C}_{17:0}\text{H}_{35}-$.

У структурі допоміжної олії — рицолі $[\text{R}_{\text{риц.}}-\text{C}(\text{O})]_3-\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_5$ (розчинна у спиртах, важкорозчинна у бензолі, ефірі) — характерними є ацили $\text{R}_{\text{риц.}}-\text{C}(\text{O})-$, похідні від таких кислот: а) на $80-85\%$ від OH -вмісної рицинолевої кислоти $\text{C}_{17:1}\text{H}_{22}(\text{OH})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, де $\text{R}_{\text{риц.}}-$ — це $\text{C}_{17:1}\text{H}_{29}(\text{OH})-$; в) решта — від таких же, як і у базових оліях.

У структурах композиційних олій (комполів) загальної формули $[(\text{R}_{6.\text{ол.}}-\text{C}(\text{O}))_n-(\text{R}_{\text{риц.}}-\text{CO})_m]-\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_5$, де n та m — вміст у комполі (у %-х) відповідно базових олій та рицола, характерними є ацильні групи, які входять до структури базових олій ($n.1$) та рицола ($n.2$).

Специфіка будови та властивостей Т-олій вказує на те, що їх перероблення на ПМ-матеріали обумовлена необхідністю цілеспрямованої перебудови молекул упереджено розробленими хімічними методами, в перебігу яких мали б місце два

хімічні процеси: а) виділення із гліцеридних молекул олій гліцеринового фрагмента з перетворенням його на супутні продукти: власне гліцерин або його естерні похідні; б) перетворення звільнених при цьому ацильних фрагментів молекул на певні товарні продукти, зокрема суміші нових естерів або суміші ВЖК. У хімії олій та жирів описані три методи хімічного модифікування їх структури як основи технологій перероблення на ПМ-матеріали: 1) алкоголіз; 2) естероліз; 3) ацетоліз (ацидоліз взагалі). Причому в основі кожного з цих методів лежать певні хімічні реакції (оборотні та каталітичні), а саме: в основі перших двох — реакції переестерифікування; в основі ацетоліза — реакції переацилювання [3, 6, 7].

Крім традиційного, найбільш дослідженого, технологічно розробленого та впровадженого у виробництво продуктів лише одного виду — біопалив, а саме: метода метаноліза-етаноліза (хоча й не позбавленого суттєвих недоліків), нами розроблені нові, більш досконалі різновиди алкоголіза, спрямовані на виробництво широкого асортименту продуктів галузі ПМ-матеріалів, а саме: а) двостадійний етаноліз (рідше метаноліз) олій, у тому числі в середовищі високотемпературного розчинника; б) алкоголіз олій важкорозчинними у воді спиртами з $t_{\text{кип}} > 110\text{ }^\circ\text{C}$; в) алкоголіз олій промисловими гліколями — гліколіз одно- та двостадійний [6-8]. Встановлено, що наукова інформація про перероблення олій естеролізом та ацидолізом (зокрема ацетолізом) є вкрай обмеженою, на рівні понять та визначень [1, 2]. Саме тому ці два методи як актуальні та перспективні з точки зору їх технологічної та техніко-економічної ефективності у порівнянні з наведеними методами алкоголіза стали об'єктами даного дослідження. Нами вперше розроблені хіміко-технологічні основи метода естероліза Т-олій, зокрема за аналогічними методами, які дають можливість одержувати біопалива та мас-тильні біопродукти [6, 7]. Проте метод ацетоліза олій досі залишається не дослідженим основоположно, в першу чергу на рівні розроблення хімічних основ, про що свідчить вкрай обмежена наукова інформація про цей метод [8, 9].

Постановка завдання

1. Розробити хімічні основи метода ацетоліза Т-олій як першої стадії їх перероблення лише на проміжний продукт — суміш ВЖК. Встановити

оптимальні технологічні параметри з досягненням максимального виходу продукту.

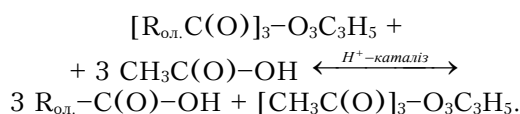
2. Визначити раціональні напрямки перероблення ВЖК на альтернативні ПМ-матеріали широкого асортименту в структурі запропонованого комплексного процесу, опираючись на відомі високоєфективні хімічні реакції перетворення ВЖК спочатку на їх хлорангідриди, а потім на інші товарні біопродукти галузі.

3. Розробити технологічні умови окремих стадій комплексного процесу одержання експериментальних зразків біопалива та біооливи. Розрахувати матеріальні баланси технологій їх одержання як основи техніко-економічного оцінювання запропонованого комплексного процесу перероблення Т-олій.

4. Визначити основні фізико-хімічні властивості та деякі експлуатаційні характеристики синтезованих у необхідній кількості провідних продуктів: біопалива та базової біооливи. Порівняти одержані дані з кращими зразками традиційних продуктів галузі ПМ-матеріалів. Довести ефективність їх використання як біокомпонентів виробництва відповідних композиційних ПМ-матеріалів.

Основний зміст дослідження

Ацетолізом технічних олій називають оборотну та каталітичну хімічну реакцію переацилування триацил-гліцеринних (естерних) молекул загальної формули $[R_{\text{ол.}}-C(O)]_3-O_3C_3H_5$ у перебігу їх взаємодії з ацетатною (оцтовою) кислотою $CH_3C(O)-OH$ концентрацією не нижче 95–96 %, коли має місце руйнування олійних естерів з обміном відповідними кислотними групами відносно гліцеринового фрагмента, а саме: ацильними $R_{\text{ол.}}-C(O)-$ олій та ацетильними $CH_3-C(O)-$ кислоти. Таке переацилування між сировинними реагентами призводить до утворення нових продуктів: головного — суміші ВЖК (трьох-чотирьох основних), та супутнього — естерного триацетил-гліцерина (так званого триацетина). Реакцію ацетоліза олій можна представити теоретичним рівнянням:



Причому залежно від технологій виробництва

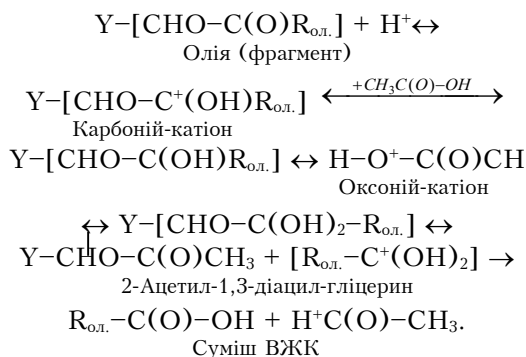
певних біопродуктів використовують два типи сировинних Т-олій: а) базові олії (б.ол.) — ріпол та соєол-зм; б) композиційні оливи (так звані комполи), одержувані додаванням допоміжної та функціонально більш якісної олії — рицолу — в межах 5–25 % до базових олій; частіш за все користуються комполом типу ріприцол-20 із вмістом рицолу 20 % [4, 6, 7].

За технологічною ознакою процес комплексного перероблення олій на ПМ-матеріали слід розглядати як двостадійний.

Першою стадією є власне ацетоліз ріпола чи ріприцолу-20 з одержанням проміжних продуктів — відповідних сумішей ВЖК, а саме: ВЖК(р) чи ВЖК(рр), з подальшим перетворенням ВЖК на їх похідні — хлорангідриди (ХлАн), а саме: ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр). Ця стадія базується на двох хімічних реакціях: а) на реакції ацетоліза олій, тобто їх переацилуванні; б) на реакції перетворення ВЖК на їх хлорангідриди. Важливо, що реакція ацетоліза олій практично не досліджена, а реакція перетворення кислот на хлорангідриди основоположно хімічно досліджена та технологічно розроблена [9–11].

Другою стадією є здійснення реакцій ацилування спиртів відповідної будови: етанолу (рідше метанола) чи етиленгліколя — відповідними хлорангідридами ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр) з одержанням певного виду біопродуктів: біопалива чи базової біооливи. Ця стадія базується на глибоко дослідженій та технологічно розробленій хімічній реакції ацилування спиртів (амінів) хлорангідридами кислот, які гідролітично стійкі до розчинів лугів (KOH, NaOH) за методом Шоттена-Баумана. Саме хлорангідриди ВЖК, які одержані на етапі ацетоліза олій, гідролітично є досить стійкими за таких ви-мог [9, 11].

Оскільки центральним об'єктом даного дослідження є оборотна (\leftrightarrow) та каталітична (H^+ -каталізатор) реакція ацетоліза Т-олій з одержанням суміші ВЖК та триацетил-гліцерина (інакше триацетина), то важливо представити її механізм. Розглянемо його на прикладі взаємодії з ацетатною кислотою (тобто переацилування) лише одного з трьох структурних фрагментів триацил-гліцеринних молекул олій загальної формули $[R_{\text{ол.}}C(O)-OCH_2]_2-CHO-C(O)-C(O)-R_{\text{ол.}}$, а саме: 2-ацил-гліцеринного загальної формули $Y-[CHO-C(O)R_{\text{ол.}}]$, де Y — 1,3-діацил-гліцеринний фрагмент $[R_{\text{ол.}}C(O)-OCH_2]_2-$:



Представлений механізм оборотної реакції ацетоліза олій узгоджується з практикою встановленого її перебігу в часі, коли переацилювання їх молекул здійснюється ступінчасто, подібно добре вивченим аналогічним реакціям гідроліза та алкоголіза олій. Такий ступінчастий перебіг ацетоліза олій можна умовно представити схемою поступового заміщення ацильних груп $\text{R}_{\text{ол.}}\text{C}(\text{O})-$ на ацетиленні $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-$ у гліцеридах олій: моноацетил- \rightarrow моно- та діацетил- \rightarrow діацетил- та триацетилгліцерини [10–12].

Такий перебіг реакції ацетоліза, коли, крім

основних продуктів: суміші ВЖК та триацетина, утворюються ще й небажані побічні сполуки неповного переацилювання молекул олій: суміші моно-ацетил-діацил- та діацетил-моно-ацил-гліцеринів, обумовлений в основному двома причинами: а) різницею енергії хімічних зв'язків трьох ацильних груп $\text{R}_{\text{ол.}}\text{C}(\text{O})-$ з С-атомами у положенні 1, 2 та 3 гліцеринного фрагмента молекул олій $-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{O}-$; б) оборотністю реакції. Але за створених спеціальних умов реакції: значного надлишку оцтової кислоти концентрованої ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, або $\text{HAc}_{\text{конц.}}$), наявності ефективного каталізатора та високої температури – вдалося звести до мінімального вмісту в кінцевій (продуктовій) масі лише однієї побічної сполуки — діацетил-моно-ацил-гліцеринів, представленої умовно однією формулою як 1,3-діацетил-2-ацил-гліцерина $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2]_2-\text{CHO}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{\text{ол.}}$ [1, 3, 10].

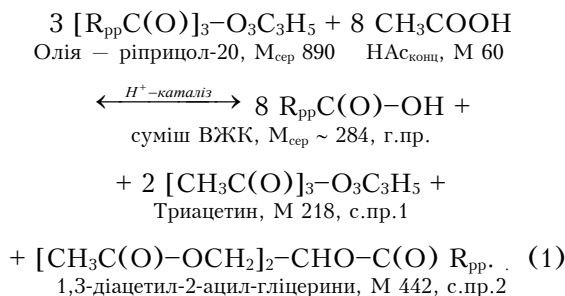
Основні фізико-хімічні характеристики сировинних речовин та одержаних у перебігу першої стадії комплексного перероблення технічних олій біокомпонентів галузі ПМ-матеріалів наведені у табл.1.

Таблиця 1. Характеристики сировини та одержаних на першій стадії комплексного перероблення олій біокомпонентів галузі ПМ-матеріалів [1, 2, 9]

Сировинні речовини, одержані продукти	М	d (t, °C), г/мл	t _{кр.} , °C	t _{кип.} , °C	Розчинність у розчинниках
Ріпол	~ 886	0,915 (20)	-10...-15	240 / 5 мм Hg	H ₂ O, сп(ет)-н.р.; HAc-об.р.; еф., хлф, бзл-р
Рицол	~ 990	0,975 (20)	-12...-18	250 / 5 мм Hg	H ₂ O, н.р., сп(ет)-р.; еф., хлф, бзл-р
Ріприцол-20	~ 894	0,925 (20)	-11...-16	260 / 5 мм Hg	сп(ет)-об.р.; еф., хлф, бзл-р
Ацетатна кислота 95–96 %-ї конц. (HAc _{конц.})	50	1,063 (15)	-9...-11	~ 110	H ₂ O, сп; еф., хлф, бзл-р
Тіоніл хлорид SOCl ₂ (ТХл)	119	1,655 (10)	-110	75	H ₂ O, сп(ет), луѓи-реагує; хлф, бзл-р
Диметил-формамід HC(O)N(CH ₃) ₂ (ДМФА)	73	0,945	-61	153	H ₂ O, сп; еф., хлф, бзл-р
Суміш ВЖК(р), %: HOI – 55–60; HLin – 20–23; HSt – 7–9	281*	~ 0,896 (1)	-5...+12	235 / 17 мм Hg	H ₂ O, н.р., сп(ет)-об.р.; еф., хлф, бзл-р
Суміш ВЖК(рр): ∑(HOI, HLin, HSt) ~ 82 %, HRic-ОН-вмісна C _{17:1} H ₂₉ (OH)COOH	~ 284*	~ 0,910 (10)	+3...+10	220 / 10 мм Hg	H ₂ O, н.р., сп(ет)-об.р.; еф., хлф, бзл-р
Триацетил-гліцерин (триацетин)	~ 218	те ж середня 1,160	-78	170 / 40 мм Hg	H ₂ O, н.р., еф., хлф, бзл-р

Примітки: М — молекулярна маса; M_{сер}* — середня молекулярна маса; d (t, °C), — густина за температури; t_{кр.} — температура кристалізації; t_{кип.} — температура кипіння. Окремі ВЖК: HOI — олеїнова C_{17:1}H₃₃COOH; HLin — лінолева C_{17:2}H₃₁COOH; HSt — стеаринова C_{17:0}H₃₅COOH. Розчинники H₂O; сп(ет), еф., хлф, бзл — відповідно вода, спирти (етанол), ефіри, хлороформ, бензол; р — розчинна, н.р. — нерозчинна, об.р. — обмежено розчинна.

Хімічну реакцію ацетоліза олій, зокрема композиційної типу ріприцол-20, як реального першого етапу комплексного процесу перероблення олій на біопродукти (головний — суміші ВЖК (г.пр.), супутні (с.пр.1 й 2)) можна представити рівнянням:



Саме це рівняння (1) є основою для матеріальних розрахунків та складання матеріального балансу виробництва сумішей ВЖК за технологією першого етапу комплексного процесу. Доведено, що у питанні подальшого практичного використання головного та у той же час проміжного продукту етапу ацетоліза олій — сумішей ВЖК — слід враховувати їх склад та властивості, які, очевидно, визначаються походженням цих сумішей від олій певного виду.

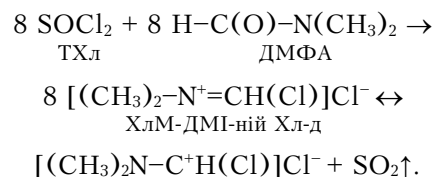
Суміші ВЖК(р), які одержують у перебігу ацетоліза базових олій, переважно ріпола, пропонуємо переробляти в основному на біопалива як компоненти композиційних палив. Суміші ВЖК(рр), які одержують ацетолізом комполів типу ріприцол-20 чи соєрицол-20, пропонуємо переробляти на біопродукти мастильної галузі широкого асортименту, зокрема базових біоолив, біопалив-присадок, компонентів пластичних масил тощо.

Крім того, рекомендованими напрямками практичного використання супутніх продуктів є такі: а) триацетин (с.пр.1), виділений із продуктової маси вакуумною відгонкою (близько 170 °С, 40 мм Hg), рекомендують додавати у кількості 5–6 % (об.) до дизельних палив мін-ДП чи комп-біоДП; б) суміш обох с.пр.(1 та 2) після виділення головного продукту — сумішей ВЖК — використовувати як паливний компонент котельних палив, зокрема мазута.

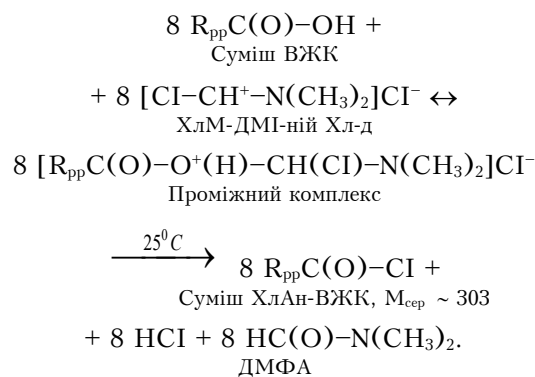
Наступним етапом першої стадії комплексного процесу перероблення Т-олій передбачається перероблення ВЖК на їх похідні досить високої реакційної здатності — хлорангідриди,

скорочено ХлАн-ВЖК. В основі цього етапу лежить реакція взаємодії ВЖК із спеціальним промисловим реагентом «тіоніл хлористий SOCl₂ (ТХл) — диметил-формамід HC(O)–N(CH₃)₂ (ДМФА)» у середовищі інертного розчинника (наприклад, у хлороформі CHCl₃). Визначальною особливістю даної реакції є її необоротність, високі швидкість та ефективність за стандартної температури, а отже практично повний кількісний вихід ХлАн-ВЖК. За своїм механізмом у такій реакції умовно виділяють дві стадії.

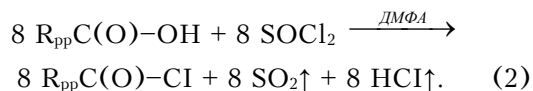
1. Стадія утворення проміжного продукту специфічної структури та високої реакційної здатності — хлор-метилен-диметил-іміній-хлорида (ХлМ-ДМІ-ій Хл-д) — реалізується відповідно до рівняння реакції [8, 9, 11]:



2. Стадія високоефективної взаємодії суміші ВЖК із реакційно здатним ХлМ-ДМІ-ній Хл-дом з перетворенням їх на ХлАн-ВЖК описується рівнянням реакції [9–11]:



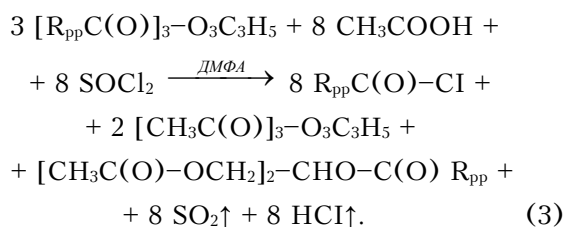
Узагальнене рівняння перероблення суміші ВЖК на суміш ХлАн-ВЖК за другим етапом першої стадії комплексного процесу з урахуванням даних рівняння (1), а саме: восьми молей ВЖК — є основою матеріальних розрахунків цього етапу (табл. 2):



Таблиця 2. Матеріальний баланс першої стадії перероблення технічної олії середньостатистичного складу ріпол-ріприцол-20 ($M_{\text{сер}} \sim 890$, $d_{\text{сер}} \sim 918$ кг/м³) на проміжні продукти

Сировинні сполуки	Молі (ν)	Маса, г	Об'єм, мл	Продукти реакцій	Молі (ν)	Маса, г (об'єм, мл)	Вихід (вміст), %
1. Ацидоліз олій з одержанням сумішей ВЖК(р), ВЖК(рр)							
Олія середньостатистичного складу ріпол (р) — ріприцол-20 (рр)	1,12	1000	1091	Суміш ВЖК (р чи рр), $M_{\text{сер}} 284$	2,70	766	90
Оцтова (ацетатна) кислота 96 %-ої конц. (HAc конц.):				Триацетин (с.пр.1)	0,67	147	(72,7)
стехіометрично	(3,0)	(180)	(169)	Діацетил-ацил-гліцерини (с.пр.2)	—	(127)	(13,7)
100 %-й надлишок	6,0	360	338	Залишкова сировина:	0,34	149	(14)
<i>n</i> -ТСК каталізатор, 1,5 %	—	20,0	—	олія	0,11	100	—
—	—	—	—	HAc конц.	3,3	128 (186)	—
—	—	—	—	каталізатор	—	20,0	—
Всього	7,12	1380	1430	Всього	7,13	1384 (913)	90 (100)
2. Перероблення ВЖК (р чи рр) на ХлАн-ВЖК (р чи рр)							
Суміш ВЖК (р чи рр)	2,70	766	—	ХлАн-ВЖК (р чи рр)	2,66	805	98
Тіоніл хлорид (ТХл)	2,84	339	205	SO ₂ (газувати сполуки)	2,70	173 (60 л)	98 (70)
ДМФА каталізатор	0,29	24	25	HCl (газувати сполуки)	2,70	98,0	98 (70)
CCl ₄ розчинник	8,28	1274	800	Залишкові реагенти:			
—	—	—	—	ТХл	0,24	28,6 (газ)	—
—	—	—	—	суміш ВЖК	0,054	15,3	—
—	—	—	—	ДМФА каталізатор	0,29	24,0 (25)	(2)
—	—	—	—	CCl ₄ розчинник	8,28	1274 (800)	(2)
Всього	14,12	2407	1030	Всього	16,84	2459	98 (100)

Аналіз першого та другого етапів, описаних рівняннями (1) та (2) комплексного переробленого процесу, показує, що вони є по-суті однією першою стадією процесу, а саме: одержання з олій, наприклад, компола ріприцола-20 суміші ХлАн-ВЖК, а отже можуть бути представлені одним рівнянням:



За результатами дослідження визначені оптимальні технологічні умови лабораторних варіантів обох етапів першої стадії комплексного процесу перероблення 1 кг будь-якої з двох олій відповідно до потреб виробництва окремих видів ПМ-матеріалів, а саме: ріпола, $M_{\text{сер}} 886$, чи ріприцол-20, $M_{\text{сер}} 893$ (для обох олій умовно прийнято $M_{\text{сер}} \sim 890$).

Оптимальним умовами етапу ацетоліза олій є (див. табл. 1 та табл. 2): а) 100 %-й надлишок

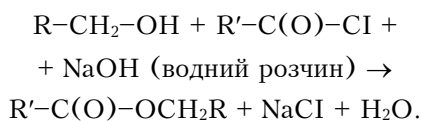
95 %-ої оцтової кислоти; б) — каталізатор (H⁺) — пара-толуолсульфокислота (*n*-ТСК) *n*-CH₃-C₆H₄-SO₃H·2H₂O або кислотний катіоніт середньої кислотності кількістю 1,5 % від реакційної маси; в) нагрівання реакційної маси в інтервалі 120–150 °С з перемішуванням; г) тривалість реакції 11–12 год з конверсією сировини ~ 90 %; д) досягнення 87–93 %-го виходу продуктів: суміші ВЖК (г.пр.) відповідного складу: ВЖК(р) чи ВЖК(рр) та триацетину (с.пр.1); для матеріальних розрахунків прийнято середнє значення виходу приблизно 90 %. Розділення одержаної на етапі ацетолізу олій продуктової маси виконують за відповідними етапами: а) відгонка надлишково-залишкової (н-з) кількості HAc_{конц.} при 125–140 °С; б) решту маси охолоджують до приблизно 5 °С протягом 2 год з наступним відділенням квазітвердої фази сумішей ВЖК на фільтрі; в) із залишкового розчину, який містить близько 10 % залишкових олій, с.пр.1 та с.пр.2, відганяють під вакуумом 30–40 мм Hg с.пр.1 (триацетин); г) одержують оливний залишок, який містить залишкову олію разом із с.пр.2.

Визначено також оптимальний технологічний регламент етапу перетворення суміші ВЖК на суміш ХлАн-ВЖК (див. табл. 1 та табл. 2). У

нагрітий до 75 °С розчин відповідних сумішей ВЖК 766 г (2,71 моль) у 800 мл CCl_4 вносять при перемішуванні попередньо приготовлений розчин 205 мл SOCl_2 (2,84 моль) та 25 мл ДМФА (0,29 моля). Продовжують нагрівати реакційну масу при 80–85 °С ще впродовж 1 год. При цьому досягається майже кількісний ступінь конверсії (близько 98 %). Далі отриману продуктову масу розділяють: а) продувають азотом 20 хв при 20 °С, видаляючи газуваті SO_2 та HCl ; б) відганяють рідини: спочатку весь розчинник CCl_4 , а потім розчинник-каталізатор ДМФА; в) одержують головний продукт — квазітверду суміш ХлАн-ВЖК технічної чистоти з виходом не нижче 98 %. Результати матеріальних розрахунків за двома послідовними етапами першої стадії перероблення ріпола чи ріприцола-20 на проміжні для подальшого перероблення продукти, а саме: суміші відповідних хлорангідридів ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр) — представлені матеріальним балансом (див. табл. 2).

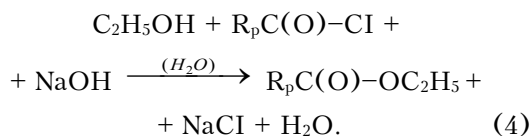
Визначальною особливістю першої стадії комплексного процесу є те, що її продукти: суміші ВЖК та їх хлорангідриди як проміжні — можна технологічно легко переробляти не лише на біопалива та біооливи, а й на біопродукти іншого призначення, наприклад, на компоненти композиційних пластичних мастил та мастильно-охолоджувальних засобів для обробки металів, зокрема: а) на солі ВЖК загальних формул $\text{R}_{\text{p(рр)}}\text{C}(\text{O})\text{—OMe}$, $[\text{R}_{\text{p(рр)}}\text{C}(\text{O})\text{—O}]_2\text{Me}$, де Me — Li, Na, Ca, Ba тощо; б) на амідні чи алкіламіди ВЖК загальних формул $\text{R}_{\text{p(рр)}}\text{C}(\text{O})\text{—NH}_2$, $\text{R}_{\text{p(рр)}}\text{C}(\text{O})\text{—NH—Alk}$, де Alk — CH_3 , C_2H_5 тощо.

На ругій стадії комплексного переробного процесу передбачається переробляти проміжний продукт першої стадії — суміші хлорангідридів ВЖК (ХлАн-ВЖК) на головні альтернативні продукти галузі ПМ-матеріалів, а саме: біопалива чи базові біооливи. В основу цієї стадії нами запропоновано покласти необоротну, високої швидкості та ефективності реакцію ацилування спиртів певної будови саме такими хлорангідридами. Тобто мова йде про реакцію заміщення Н-атомів групи ОН спиртів загальної формули $\text{R—CH}_2\text{—OH}$ на ацильні групи $\text{R'—C}(\text{O})\text{—}$, похідні від хлорангідридів загальної формули $\text{R'—C}(\text{O})\text{—Cl}$, відповідно до рівняння [3, 9, 11]:

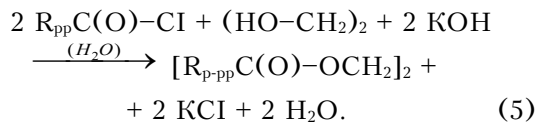


Таке ацилування спиртів, яке відоме під назвою метод Шоттена-Баумана, дає можливість залежно від будови та властивостей сировинних спиртів та сумішей ХлАн-ВЖК виробляти відповідні, естерної будови біопродукти [2, 9, 11].

Для виробництва естерних біопалив загальної будови $\text{R}_\text{p}\text{C}(\text{O})\text{—OAlk}$, де Alk — алкільні групи —CH_3 , $\text{—C}_2\text{H}_5$, $\text{—C}_3\text{H}_7$ тощо, рекомендовано використовувати: а) одноатомні спирти промислового виробництва: метанол CH_3OH , етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, ізобутанол *ізо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; б) суміші ХлАн-ВЖК, одержані з базових олій, частіше з ріпола (ХлАн-ВЖК(р)), які задовольняють головній вимозі метода Шоттена-Баумана — високій їх гідролітичній стійкості у лужних розчинах. Наприклад, рівняння ацилування етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ сумішню ХлАн-ВЖК(р) за методом Шоттена-Баумана з одержанням біопалива типу етилових естерів суміші ХлАн-ВЖК — $\text{R}_\text{p}\text{C}(\text{O})\text{—OC}_2\text{H}_5$:



Для виробництва естерних за будовою та властивостями біокомпонентів галузі мастильних матеріалів широкого асортименту, зокрема базових біоолив, біоолив-присадок, технічних біорідин, компонентів пластичних мастил тощо загальних формул $[\text{R}_{\text{рр}}\text{C}(\text{O})\text{—OCH}_2]_2$ та $[\text{R}_{\text{рр}}\text{C}(\text{O})\text{—OCH}_2\text{—}]_2\text{X}$, де X — групи $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, $\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—}$, використовують: а) двоатомні спирти (гліколі) промислового виробництва, частіше такі: етилен-гліколь $(\text{CH}_2\text{—OH})_2$; діетилен-гліколь $(\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})_2\text{O}$; неопентил-гліколь $(\text{HO—CH}_2)_2\text{—C}(\text{CH}_3)_2$; тетраметилен-гліколь $(\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})_2$ тощо; б) суміші хлорангідридів ВЖК, похідних від комполів, частіше від ріприцола-20 — ХлАн-ВЖК(рр). Наприклад, рівняння ацилування найпростішого гліколя, етилен-гліколя $(\text{CH}_2\text{—OH})_2$, сумішню ХлАн-ВЖК(рр) $\text{R}_{\text{рр}}\text{—C}(\text{O})\text{—Cl}$ з одержанням біооливи діестерної будови $[\text{R}_{\text{рр}}\text{C}(\text{O})\text{—OCH}_2]_2$ за методом Шоттена-Баумана має такий вигляд:



Результати матеріальних розрахунків, виконаних за хімічними рівняннями (4) та (5) та відповідно до технологічних операцій виробництва біопалива та біоолив, виходячи з одержаних на першій стадії 805 г проміжної сировини — ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр) — представлені матеріальним балансом, наведеним в табл. 3.

жаних на першій стадії 805 г проміжної сировини — ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр) — представлені матеріальним балансом, наведеним в табл. 3.

Таблиця 3. Матеріальний баланс другої стадії комплексного процесу з виробництва альтернативних ПМ-матеріалів з проміжної сировини ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр) та відповідних спиртів (їх ацилуванням)

Сировинні сполуки	Моля (v)	Маса, г	Об'єм, мл	Продукти реакцій	Моля (v)	Маса, г (об'єм, мл)	Вихід (вміст), %
1. Виробництво альтернативного палива (біопалива) БіОП – етилових естерів ВЖК							
ХлАн-ВЖК(р)	2,67	805	–	Біопаливо (ЕЕ-ВЖК)	2,62	813 (958)	98 (77)
Етанол, 96 %, стехіометрично	(2,67)	(123)	(156)	З водною фазою виділяються:			
Етанол, 10 % надл.(ваг.)	2,94	135	172	КСІ	2,62	195	98
КОН стехіометрично	(2,67)	(150)	–	H ₂ O	2,62	(47)	98
КОН, 10 % надл.(ваг.)		165	–	–			
КОН, 20 % водн. розчин (ρ ²⁰ 1,186	2,94	810	685	–			
Разом	8,55	1750	857	Разом	7,86	1055	98 (100)
2. Виробництво альтернативної базової біооливи БіОл – діестерної							
ХлАн-ВЖК(рр)	2,76	805	–	Біоолива (діац-естер ет-гл.)	1,30	775	98
Етиленгліколь, 98 %, стехіометрично	(1,33)	(82)	(74)	З водною фазою виділяються:			
Етиленгліколь, 10 % надл.(ваг.)		90,5	131	КСІ	2,62	195	98
КОН стехіометрично	1,46	(150)	–	H ₂ O	2,62	(47)	98
КОН, 10 % надл.(ваг.)	(2,67)	165	–	–			
КОН, 20 % водн. розчин (ρ ²⁰ 1,186	2,94	825	696	–			
Разом	7,07	1720,5	827	Разом	6,54	1017	98 (100)

Особливості ацилування спиртів двох типів ХлАн-ВЖК за методом Шоттена-Баумана [2, 9, 12]: а) необоротність реакцій, які вже за стандартної температури реалізуються з високою швидкістю на міжфазній поверхні «спирт — квазітверді частинки ХлАн-ВЖК» та завершуються протягом 30–40 хв; б) досить висока гідролітична стійкість хлорангідридів саме ВЖК (на противагу нестійким хлорангідридам низькомолекулярних кислот) у лужному середовищі (водних розчинів NaOH чи КОН) за температур 20–25 °С; в) гідролітична стійкість у водному розчині NaOH (чи КОН) відповідних біокомпонентів естерної будови, одержаних у перебігу ацилування, а отже й технологічна простота їх виділення з двофазних продуктових мас (водна та естерна фази); г) можливість адаптованого добування спиртів (відповідної будови й властивостей) відповідно до будови й властивостей, передбачуваних у перебігу реакції біопродуктів.

Технологіями одержання окремих біокомпонентів за стадією ацилування спиртів хлорангідридами (ХлАн-ВЖК) відповідно до рівнянь (4)

та (5) передбачені певні операції: 1) готують початковий 20 %-ий водний розчин КОН (NaOH), виходячи з розрахункової кількості КОН (NaOH) (див. табл. 3); 2) з третини об'єму 20 %-го розчину лугу готують ще один розбавлений 1 : 1 розчин; 3) розчиняють розраховану кількість спиртів (наприклад, етанолу чи етиленгліколя) у 2/3 об'єму 20 %-го розчину; 4) до попередньо приготованої суспензії з 805 г ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр) та розбавленого розчину лугу (близько 450 мл) за умови 8–10 °С та інтенсивного перемішування додають порціями по 20–30 мл розчин відповідного спирту у 20 %-му розчині лугу; 5) після внесення усього об'єму розчинів спиртів процес продовжують ще 30–40 хв за тих самих умов.

2. На ділільному апараті відділяють верхній естерний шар одержаних біопродуктів, двічі промивають їх водою (30 °С) об'ємом 1 : 1, потім продукти висушують. Результати матеріальних розрахунків, виконаних за хімічними рівняннями (4) й (5) та відповідно до технологічних операцій виробництва біопалива та біоолив, вихо-

дючи з одержаних на першій стадії 805 г проміжної сировини — ХлАн-ВЖК(р) чи ХлАн-ВЖК(рр) — представлені матеріальним балансом (див. табл. 3).

Розроблені технологічні засади комплексного перероблення (КП) відповідних Т-олій, які опираються на провідну стадію процесу — ацетоліз олій, дали можливість одержати експериментальні зразки головних продуктів галузі ПМ-матеріалів, а саме: а) зразок нового біопалива БіоП як етилових естерів (Е) суміші ВЖК, похідних від ріпола, позначений БіоПЕ-КПр; б) зразок нової базової біооливи (БОл) як діестера етиленгліколя та суміші ВЖК, похідних від ріприцола-20, позначений БОлЕ-КПрр. Практикою доведено, що використання нових біопродуктів, одержаних із Т-олій, безпосередньо як біопалива, зокрема дизельного, та як біоолив, наприклад, моторних чи трансмісійних неможливе че-

рез об'єктивні причини. Саме тому рекомендовано їх використовувати як функціонально якісні та екобезпечні (високої біорозщеплюваності) біокомпоненти виробництва сучасних композиційних товарних продуктів галузі, а саме: а) композиційних палив (КП) на основі мінеральних дизельних (наприклад, ДПл-мін) з додаванням до них 10–15 % біопалива БіоПЕ-КПр; причому нами одержаний зразок КП-мінД-БіоПр; б) маслильних композицій (КМ) на основі кращих за показниками якості традиційних олив (наприклад, МС-20авіа без присадок) із додаванням до них 25–50 % нових біоолив, зокрема БОлЕ-КПрр; причому нами одержаний зразок КМ-МС-20-БОлЕ-рр складу 1 : 1.

Наступним етапом дослідження були роботи, пов'язані з необхідністю всебічного визначення головних характеристик якості зразків нових біопродуктів, зокрема: а) визначені показники

Таблиця 4. Функціональні та експлуатаційні властивості олив базових та композиційних на їх основі без присадок [8, 10, 12]

Показник	Базові оливи		Нові КОЛ* мін-біо, % (об.)		Товарні КОЛ з присадками	
	МС 20* мін.ол.	БОлЕ-КП(рр) біо.ол.	КОЛ-1 — мін 75-біо 25	КОЛ-2 — мін 50-біо 50	SAE 15W40 мін.ол.	Mobil DTE-24 мін-синт.ол.
Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більш	880	890	885	887	885	880
В'язкість кінематична (ν):						
ν 40 °С, мм ² /с	160–170	150–155	160–165	155–160	100–105	40–45
ν 100 °С, мм ² /с	18–20	14–16	17–18	15–17	12–13	5,5–6,5
ν -40 °С, мм ² /с	6500	5000	6000	5500	5500	8500
Температура, °С:						
t _{сп.} *, не менш	260	245	255	245	215	210
t _{заст.} , не більш	-18	-25	-20	-25	-30	-25
Кислотне число (КЧ), мг КОН/г, не більш	0,07	0,15	0,06	0,03	0,5	0,85
Індекс в'язкості, не менш	85	130	105	115	125	115
Прокачуваність за -25 °С, мПа·с	4500	5000	4800	5200	6000	5500
Корозія на пластинах свинцевих, мідних М-1, г/м ²	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня
Термоокисна стабільність 200 °С, 50 год, зміна:						
ν 100 °С, мм ² /с	2,5	1,3	2,1	1,8	2,3	2,8
КЧ, мг КОН/г	0,04	0,03	0,04	0,03	0,25	0,32
Вміст осаду, %, не більш	0,2	0,15	0,25	0,2	0,2	0,2
Біорозщеплюваність БіоР*, %	30–35	80–85	50–55	65–70	30–37	35–40
Експлуатаційні показники на трибометрі ЧКМ* за t (20 ± 5) °С						
Навантаження Р, Н:						
критичне Р _{кр} , не менш	500	670	780	830	860	840
зварювання Р _{зв} , не менш	790	980	1970	2000	1920	2000
Індекс задиру, не менш	38	44	44	48	50	49
D _{зн} *, мм, не більш	0,85	0,62	0,65	0,53	0,50	0,47

Примітки. КОЛ — Композиційні оливи; МС-20 — авіаційна, кращий товарний зразок; t_{сп.} — температура спалаху у відкритому тиглі; БіоР — біорозщеплюваність за стандартом SECL 33Т84; ЧКМ — чотирикульова машина тертя; D_{зн} — діаметр плям зношування за вівосим навантаженням 200 Н, 4 год.

провідних їх функціональних властивостей; б) проведені випробування даного оливного зразка та одержаного на його основі композиційного зразка на предмет встановлення їх головних експлуатаційних показників; в) одержані характерні показники нових продуктів порівняні з аналогічними показниками традиційних матеріалів [8, 10, 12]. Отримані експериментальні дані представлені у табл. 4 та у табл. 5.

Доведено (див. табл. 4), що нова базова біоолива БОЛЕ-КПРр за визначеними головними характеристиками є якісною, тобто: а) відповідає сучасним вимогам до базових олив галузі ПМ-матеріалів; б) може бути біокомпонентом для формування якісних мастильних композицій різного призначення, зокрема композиційних олив без присадок КОл-1 та КОл-2 типу мін-біо. Дані табл. 4 дають можливість оцінити якість та практичне значення не лише власне нової біооливи, а й композиційних олив КОл-1 та КОл-2 на основі МС 20-мін та БОЛЕ-КПРр у порівнянні з кращими зразками товарних олив галузі, зокрема авіаційної оливи МС 20 та автомобільних олив SAE15W40 та Mobil DTE-24 [8, 10, 12].

Визначені головні функціональні властивості одержаних у перебігу даного дослідження нових експериментальних зразків палив: а) естерного

біопалива БіоПЕ-КП(р); б) композиційного палива типу мінДП-10%біоДП. Ці їх властивості порівняні з властивостями товарних дизельних палив, зокрема мінерального, біопалива та композиційного типу мінДП-біоДП (табл. 5) [9, 11].

Аналіз даних табл. 5 показує, що одержане за технологією комплексного перероблення (КП) ріпола біопаливо БіоПЕ-КПр (як етилові естери Е суміші ВЖК) відповідає вимогам стандарту ДСТУ 7178-2009 для біопалива БіоПЕр, яке виробляють за технологією традиційного переестерифікування ріпола етанолом (так званим етанолізом), що характеризується суттєвими недоліками. Отже нове біопаливо не поступається паливу БіоПЕр за визначеними функціональними характеристиками. Крім того, наголошено на таких особливостях біопалив: а) деякі несприятливі для безпосереднього їх використання як дизельного палива функціональні показники у порівнянні з товарним ДПл-мін; б) сприятливість їх функціональної ролі як біокомпонентів виробництва сучасних, якісних композиційних палив (КП-ДП-) [8, 10, 12]. Важливо, що одержувані за технологією запропонованого комплексного перероблення Т-олій біопродукти (див. табл. 4 та 5), зокрема біопаливо: етилові естери ВЖК, похідні від ріпола, наприклад, біопаливо БіоПЕ-КПр

Таблиця 5. Порівняння функціональних властивостей дизельних палив різного походження [8, 11]

Властивості (стандарт)	Дизельні палива товарні			Нові дизельні палива	
	ДПл-мін., ДСТУ 3868-2005	БіоПЕр, ДСТУ 7178-2009	КП-ДП-БіоПЕ (10%), ДСТУ 8345-2014	БіоПЕ-КПр	КП-ДП-мін- БіоПЕр
Густина за 20 °С, кг/м ³ (ДСТУ 12185-2003), не більш	845	870	865	870	855
В'язкість кінематична за 20 °С, мм ² /с (ДСТУ-ГОСТ 33-1988)	3,5–6,0	7,0–7,5	4,5–5,5	6,5–7,5	5,0–6,5
Цетанове число (ДСТУ 5165-2008), не менш	47	50	48	49	48
Температура, °С (ДСТУ ISO 2719):					
t _{спалаху} , не менш	65	110	80	105	80
t _{застигання} , не більш	-10	-8	-9	-8	-9
t _{фільтруємості}	-5	-6	-5	-6	-5
Випробування на Си-пластині (100 °С, 3 год)	витримує	витримує	витримує	витримує	витримує
Кислотність, мг КОН/г (ДСТУ 14104-2005), не більш	3,0	1,5	2,0	2,0	1,2
Коксуємість 10 %-го залишку, не більш	0,3	0,15	0,27	0,15	0,2
Вміст сірки, %, не більш	0,25	–	0,2	–	0,10
Теплота спалювання нижня, МДж/кг	43	35	41	36	40
Масова частка гліцеридів та гліцерину, % (ДСТУ EN 14105)	–	≤ 0,35	0,2	–	–
Біорозщеплюваність (БіоР), %, не менш	30	85	46	85	48

Примітки. ДПл-мін — дизельне паливо літне, мінеральне; БіоПЕр — біопаливо, етилові естери ВЖК з ріпола; КП-ДП-БіоПЕр (10 %) — композиційне паливо на основі ДПл-мін та 10 % біопалива естерного (ДСТУ); БіоПЕ-КПр — біопаливо, етилові естери ВЖК з ріпола; t_{спалаху} — температура спалаху у закритому тиглі; БіоР — за стандартом СЕС L33T84.

слід порівнювати в аспекті техніко-економічних показників з аналогічними біопродуктами, які можна виробляти за ще однією, вже традиційною, але досить недосконалою технологією одностадійного переестерифікування олій спиртами, наприклад, етанолом, тобто етанолізом ріпола з одержанням біопалива БіоПЕР (за ДСТУ 7178-2009).

У контексті порівняння двох технологій практикою доведено, що комплексне перетворення олій практично позбавлене деяких несприятливих факторів традиційного етаноліза-метаноліза, зокрема: а) потреби зміщувати хімічну рівновагу оборотної та каталітичної реакцій алкохоліза використанням значного надлишку спирту (не нижче трикратного); б) обмеженості температурного режиму, лімітованого $t_{\text{кип}}$ спирту (66–78 °С), а отже й швидкості реакції та тривалості процесу (10–12 год); в) трудомісткості виділення з продуктової маси біопалива під досить глибоким вакуумом, вмістом у біопаливі гліцеридів, що понижують його якість, тощо [5, 10, 11].

Висновки

Розроблені хіміко-технологічні засади метода ацетоліза технічних олій з ефективним одержанням на суміші ВЖК як проміжних продуктів першої стадії комплексного перероблення їх на біопродукти галузі ПМ-матеріалів. Доведена доцільність завершувати цю стадію переробленням ВЖК на хлорангідриди, які є більш активними у відношенні до реакцій наступної стадії, а також гідролітично стійкими на другій стадії процесу.

Наступну стадію комплексного процесу запропоновано здійснювати на основі реакції ацидування спиртів певної будови хлорангідридами ВЖК за відомим своєю розробленістю та техніко-економічною досконалістю методом Шоттена-Баумана з одержанням нових біопалива та біооливи.

Показано, що технологію нового комплексного процесу можна легко модифікувати спрямуванням його на виробництво певних біопродуктів, зокрема біопалива чи базових біоолив галузі ПМ-матеріалів, на засадах адаптованого використання відповідних сировинних комбінацій, наприклад, хлорангідридів ВЖК, похідних від

ріпола чи ріприцола-20, одно- чи двоатомних спиртів промислового виробництва.

Аналіз визначених головних фізико-хімічних та функціональних властивостей, а також деяких експлуатаційних показників одержаних експериментальних зразків біопалива та базової біооливи показує, що вони не поступаються за своїми якісними характеристиками кращим традиційним матеріалам галузі ПМ-матеріалів.

Список літератури

1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. М. : Колос, 1992. 448 с.
2. Химическая энциклопедия. М. : Сов. энциклопедия, 1988–1992. Т. 1–5.
3. Kyrychenko V.I., Kyrychenko V.V., Ribun V.S., Skladaniuk M.B. Alternative Fuels from Vegetable Oils: Innovative Methods and Technologies of Production and Usage. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, № 3. pp. 552–559.
4. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко В.В. Сучасні паливно-мастильні матеріали : Стан та поступ розвитку. Ч. II. Мастильні матеріали. Івано-Франківськ : Приват. вид-во В.П.Супрун, 2017. 268 с.
5. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Сулима І.В. Фізикохімія паливно-мастильних матеріалів. Івано-Франківськ : Приват. вид-во В.П.Супрун, 2017. 507 с.
6. Кириченко В.І., Кириченко В.В., Нездоровін В.П. Перероблення технічних олій на альтернативні біопродукти галузі мастильних матеріалів : Методи та їх ефективність. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2019. № 4. С. 33–43.
7. Кириченко В.І., Кириченко В.В., Нездоровін В.П. Альтернативні палива із технічних олій : Інноваційні методи, технології одержання та використання. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2020. № 2. С. 43–53.
8. Rudnik L.R. *Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids*. New York: Ed. Marcel Dekker, 2005. 680 p.
9. Erhan S.Z., Perez J.M. *Bio-Based Industrial Fluids and Lubricants*. Eds. J. Am. Oil Chem. Soc. Press, IL. 2002. 385 p.
10. Манг Т., Дрезель У. Смазки : Производство, применение, свойства : Справочник. — СПб. : ЦОП «Профессия», 2010. 944 с.
11. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости : Ассортимент и применение / Под ред. В.М.Школьников. М. : Химия, 1989. 432 с.
12. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Ч. 2. М. : Мир, 1973.

Надійшла до редакції 16.06.2020

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, Хмельницький**
ул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна, e-mail: vikirich@ukr.net;
0970879@ukr.net

² **ООО «Пейселл», Киев**
ул. Соломенская, 11А, 03110 Киев, Украина, e-mail: kyrychenko.vk@gmail.com

Ацетоліз технічних рослинних масел як основа комплексної їх переробки на альтернативні біопродукти горюче-смазочної промисловості: Інноваційний метод і технологія

Приведены результаты очередного этапа системного исследования актуальной проблемы по поиску эффективных методов переработки технических растительных (ТР) масел на альтернативные функционально качественные, высокой биорозлагаемости биопродукты отрасли горюче-смазочных (ГС) материалов. Главным объектом экспериментального поиска выбран метод ацетолита масел как один из практически не исследованных по сравнению с хорошо разработанными методами алкоголиза и эстеролиза ТР-масел. Опираясь на рассматриваемый механизм каталитической и оборотной реакций ацетолита масел как специфического переацилирования триацетил-глицеринных их молекул, разработаны химико-технологические основы процессов ацетолита масел двух типов: базового — рапсового (р), и композиции на его основе с добавлением 20 % рицинового (касторового) масла, так называемого риприцола-20 (рр). Установлены оптимальные технологические параметры достижения высокой эффективности процессов ацетолита с получением качественных промежуточных продуктов — смесей соответствующих высших жирных кислот (ВЖК) общих формул $R_pC(O)-OH$ или $R_{pp}C(O)-OH$. Доказана необходимость комбинирования процесса ацетолита ТР-масел (р) или (рр) как основы первой стадии перерабатывающей технологии с последующим этапом — переработкой ВЖК на более активные в реакциях второй стадии процесса их производные — хлорангидриды (ХлАн), причем известным, простым и скоростным методом, который обеспечивает практически количественный выход промежуточных продуктов — смесей ХлАн-ВЖК(р) или ВЖК(рр). Концептуальная идея комплексной технологии переработки ТР-масел показывает направление рациональной переработки смесей ВЖК и их хлорангидридов (ВЖК-ХлАн) на биокомпоненты широкого по назначению ассортимента. На второй стадии комплексного процесса предложено перерабатывать смеси ХлАн-ВЖК на главные биопродукты — биотоплива или базовые биомасла — технологически простым и совершенным методом Шоттена-Баумана, в основе которого лежит реакция ацилирования спиртов соответствующего строения хлорангидридами необходимого типа: ХлАн-ВЖК(р) или ХлАн-ВЖК(рр). Указано на весьма благоприятное течение реакции ацилирования спиртов избранным методом, в частности, ее необратимость, высокая скорость в стандартных условиях. Такие условия обеспечивают высокую технико-экономическую эффективность технологии второй стадии комплексного процесса с учетом оптимизированных показателей длительности, расходов, выхода и качества биопродуктов. Показано, что технологические операции комплексного процесса можно модифицировать, ориентируя их на производство наиболее актуальных биопродуктов, например, биотоплив или биомасел, в результате адаптированного подбора необходимых комбинаций сырьевых веществ. Новые биотоплива эстерного строения предложено получать ацилированием метанола или этанола смесью ХлАн-ВЖК, производных

от рапсола, тогда как новые базовые биомасла диэстерного строения рекомендовано получать ацилированием гликолей промышленного производства (в частности, этиленгликоля) смесью ХлАн-ВЖК, производными от композиционного ТР-масла риприцола-20. Таблицы рассчитанных материальных балансов каждой из стадий комплексного процесса характеризуют их технико-экономическую эффективность и экобезопасность. Определены главные функциональные свойства и некоторые эксплуатационные показатели полученных экспериментальных образцов продуктов: самих биотоплива и базового биомасла, а также композиционных на основе лучших минеральных и биопродуктов, в частности, биодизельного топлива и моторного мин-биомасла. Анализ их характеристик убеждает в том, что они не уступают по своим функциональным показателям качества лучшим традиционным продуктам отрасли ГС-материалов. *Библ. 12, табл. 5.*

Ключевые слова: ацетоллиз растительных масел, хлорангидриды высших жирных кислот, ацилирование спиртов, биотопливо, биомасло, эффективность использования, функциональные показатели.

Kyrychenko V.I.¹, *Doctor of Pedagogical Sciences, Candidate of Chemical Sciences, Professor, Kyrychenko V.V.², *Candidate of Chemical Sciences, Nezdorovin V.P.¹, *Candidate of Chemicals Sciences***

¹ *Khmelnysky National University, Khmelnytsky*

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

² *Pyisell LLC, Kyiv*

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

Acetolysis of Technical Oils as a Basis for their Complex Processing into Alternative Onesbioproducts of the Fuel and Lubricants Industry: an Innovative Method and Technology

The material of the article reflects the results of the next stage of the systematic study of a very important problem in finding effective methods for processing chemical (T) oils into alternative functionally high quality and high biodegradability bioproducts of the fuel and lubricants (PM) materials. The main object of experimental research is the method of acetolysis of oils as one of the practically unexplored methods in comparison with well-developed methods of alcoholysis and esterolysis of T-oils. Based on the considered mechanism of catalytic and reversible reaction of acetolysis of oils as specific preacylation of their triacetyl glycerol molecules, chemical-technological bases of processes of acetolysis of oils of two types are developed, namely: basic – rapeseed (g) and composition on its basis with 20 %, castor oil the so-called «ripriitol-20» (years). The optimal technological parameters for achieving high efficiency of acetolysis processes to obtain high-quality intermediates - mixtures of the corresponding FFAs of the general formulas $R_pC(O)-OH$ or $R_{pp}C(O)-OH$ have been established. The necessity of combining the process of acetolysis of oils (p) or (pp) as the basis of the first stage of processing technology with the next stage, namely the conversion of VJ acids into more active in the reactions of the next stage derivatives - acid chlorides, and by a known, simple and fast method almost quantitative yield of intermediate products - mixtures of HlAn-VZhK (r) or (rr). The conceptual idea of the complex technology indicates the directions of rational processing of mixtures of VZ acids and their anhydrides (mixtures of HlAn-VZhK)

into biocomponents of a wide range of purposes. In the second stage of the complex process, it is proposed to process Hlan-IJK mixtures into main bioproducts - biofuels or basic bio-oils by the well-known technologically and perfect Schotten-Bauman method, which is based on the acylation reaction of alcohols of the appropriate structure with chlorides of a certain type. or HlAn-VZhK (pp). Emphasis is placed on the rather favorable course of the acylation reaction of alcohols by the chosen method, in particular on its irreversibility, high speed under standard conditions, under such conditions high technical and economic efficiency of the second stage technology of the complex process is provided. It is shown that the technological operations of the complex process can be modified, directing them to the production of certain bioproducts, such as biofuels or biooils on the basis of adapted selection of the necessary combinations of raw materials. Thus, new biofuels of ester structure are proposed to be obtained by acylation of methanol or ethanol with mixtures of VOR acid chlorides derived from ripol. While new basic biooils of diester structure are recommended to be obtained by acylation of glycolysis of industrial production (in particular ethylene glycol) with a mixture of HlAn-VZhK, derived from the composite oil ripritsol-20. The presented tables of the calculated material balances of each of the stages of the complex process characterize their technical and economic efficiency and environmental safety. The main functional properties and some operational indicators of the experimental samples of products obtained during the research are determined: both biofuels and basic biooils, and composite ones based on the best mineral and bioproducts, in particular biodiesel and motor min-biooils. The analysis of their characteristics convinces that they do not concede on the functional indicators of quality to the best traditional materials of branch of PM-materials. *Bibl. 12, Tab. 5.*

Key words: acetolysis of oils, acid chlorides of VZ acids, acylation of alcohols, biofuels, biooils, efficiency, functional indicators.

References

1. Tiutiunnikov B.N. Khimiya zhirov. [Chemistry of fats]. Moscow : Kolos, 1992. 448 p. (Rus.)
2. Khimicheskaya entsiklopediya. [Chemical encyclopedia]. Moscow : Sovetskaya encyclopedia, 1988–1992. Vol. 1–5. (Rus.)
3. Kyrychenko V.I., Kyrychenko V.V., Ribun V.S., Skladaniuk M.B. Alternative Fuels from Vegetable Oils: Innovative Methods and Technologies of Production and Usage. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. 21 (3). pp. 552–559.
4. Kirichenko V.I., Sirenko G.O., Kirichenko V.V. Suchasni palyvno-mastylni materialy: Stan ta postup rozvytku. Ch. 2. Mastylni materialy. [Modern fuel and lubricating materials: The state and the course of development. Part II. Lubricating materials]. Ivano-Frankivsk : Privatne Vydavnytvo V.P.Suprun, 2017. 268 p. (Ukr.)
5. Sirenko G.O., Kirichenko V.I., Sulima I.V. Phisico-chimiya palyvno-mastylnykh materialiv. [Physical chemistry of fuel and lubricating materials]. Ivano-Frankivsk : Privatne Vydavnytvo V.P.Suprun, 2017. 507 p. (Ukr.)
6. Kirichenko V.I., Kirichenko V.V., Nezdorovin V.P. Pereroblennya tekhnichnykh oliy na alternatyvni bioprodukty haluzi mastylnykh materialiv: metody ta yikh efektyvnist. [The Processing of Industrial Oils for alternative Bioproducts Lubricants: Methods and Effectiveness]. *Energotekhnologii i resursoberezhennya*. [Energotechnologies and Resource Saving]. 2019. No. 4. pp. 33–43. (Ukr.)
7. Kirichenko V.I., Kirichenko V.V., Nezdorovin V.P. Alternatyvni palyva iz tekhnichnykh oliy: Innovatsiyni metody, tekhnolohiyi oderzhannya ta vykorystannya. [Alternative fuels from technical oils: Innovative methods, technologies of production and use]. *Energotekhnologii i resursoberezhennya*. [Energotechnologies and Resource Saving]. 2020. No. 2. pp. 43–53. (Ukr.)
8. Rudnik L.R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids. New York: Ed. Marcel Dekker, 2005. 680 p.
9. Erhan S.Z., Perez J.M. Bio-Based Industrial Fluids and Lubricants. Eds. J. Am. Oil Chem. Soc. Press, IL. 2002. 385 p.
10. Mang N., Drezel U. Smazky: Proizvodstvo, primeniye, svoystva. [Lubricants: Production, Application, Properties]. SPb. : COP «Professiya», 2010. 944 p. (Rus.)
11. Topliva, smazochnye materialy, tekhnicheskiye zhidkosti: Assortiment i primeniye. [Fuels, lubricants, technical fluids: Range and application]. Ed. V.M.Shkolnikov. Moscow : Himiya, 1989. 432 p. (Rus.)
12. Biuler R., Pearson D. Organicheskiye sintezy. [Organic syntheses]. Part 2. Moscow : Mir, 1973. (Rus.)