

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 621.892.094:621.892.09.6
DOI: 10.33070/etars.4.2019.05

**Кириченко В.І.¹, канд. хім. наук, докт. пед. 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

2 ТОВ «Тримоб», Київ

вул. Предславінська, 34А, 01135 Київ, Україна, e-mail: kyrychenko.vk@gmail.com

Перероблення технічних олій на альтернативні біопродукти галузі мастильних матеріалів: методи та їх ефективність

Розглянуто інноваційний спосіб підвищення ефективності традиційних методів перероблення оптимізованих композицій ріпакової та соєвої-гм олій з додаванням рицинової (так званих компол'їв) методами гліколіза та естероліза на альтернативні біо-компоненти галузі мастильних матеріалів, зокрема на біооливи. Показано, що раніше розроблені методи гліколіза та естероліза компол'їв характеризуються низькими показниками селективності відносно біоолив, їх вихода та якості. Запропоновано реалізувати ці методи як двостадійні із загальною першою їх стадією — алкоголіза компол'їв гліцерином (гліцероліз-2), з наступним переробленням проміжного продукта глітероліза методами гліколіза чи естероліза. За умов такого способу досягається радикальне підвищення селективності методів. Показано, що нові біооливи не поступаються кращим традиційним базовим оливам, зокрема значно вартіснішим та економічнішим синтетичним оливам естерного типу за своїми функціональними властивостями та триботехнічними показниками. *Бібл. 15, табл. 3.*

Ключові слова: рослинні базові олії, компол'ї, гліколіз, естероліз, біооливи, селективність.

Серед найбільш актуальних та нагальних проблем розвитку сучасної економіки на засадах науково-технічного прогресу особливе місце займає проблема розроблення методів та технологій одержання альтернативних паливно-мастильних (ПМ) матеріалів із поновлювальної сировини. Такою вітчизняною сировиною з досить потужним ресурсом є технічні (Т) олії, зокрема ріпакова, соєва генномодифікована та рицинова (скороочено відповідно ріпоп, соєол-гм

та рицол). Перероблення цих Т-олій відкриває широкі можливості одержання з них альтернативних продуктів нового типу — екологічно безпечних біокомпонентів, зокрема паливних та оливних (біоолив тощо) для виробництва сучасних композиційних ПМ-матеріалів. Запорукою успішного вирішення даної проблеми є організація та проведення всебічних, комплексних науково-технічних досліджень з розроблення ефективних методів та технологій цілеспрямом-

ваного перероблення олій. Хоча Т-олії взагалі та особливо рицол та композиції олій певного складу виявляють досить гарні в'язкісні та антифрикційні властивості, що їх споріднює з традиційними оливами галузі мастильних матеріалів (ММ), проте їх безпосереднє використання як таких неможливе з причини виявленої низки функціональних недоліків [1, 2].

Постановка проблеми

Відомо, що переробляти Т-олії на функціонально якісні продукти типу біоолив, біоолив-присадок, технічних біорідин як базових для галузі ММ можна лише за ефективними методами та технологіями, які сприятимуть її прогресивному розвитку. Оскільки такі біо-продукти мають естерну будову, то їх слід розглядати як своєрідні аналоги найякісніших, але досить дорогих та еконебезпечних синтетичних олив естерного типу [2–5]. У структурі провідної проблеми під назвою ПМ-матеріали з Т-олії чітко виділяють дві нерівнозначні частини, а саме: меншу за обсягом та більш розроблену у практичному аспекті проблему «палявні біокомпоненти з ріполя» (див. композиційні палива) [1, 4, 6]; значно більшу за обсягом розроблюваних питань, менш дослідженню та більш актуальну проблему «оливні біокомпоненти з композиційних олій» [2, 7–9].

Отже, у перебігу розроблення ефективних методів перероблення Т-олії на якісні біо-компоненти галузі ММ орієнтувалися на такі перевірені практикою фактори [1, 2, 6, 7]:

- біооливи з олій мають бути схожими за своєю будовою на синтетичні оливи діестерного типу, причому не поступатися високим їх функціональним властивостям та триботехнічним показникам;

- кращими хімічними методами одержання таких біоолив мають бути алкоголь олій гліколями та естероліз їх діацетатами таких же гліколів, які призводять до утворення діестерних олив належних молекулярних мас (більше 450), в'язкісних характеристик та антифрикційних властивостей;

- причини низької селективності методів гліколіза та естероліза олій слід усунути, розробивши спосіб їх удосконалення;

- використання нового, функціонально якіснішого типу олійної сировини — композиції олій, перероблення яких сприяє появи ще однієї властивості біоолив — трибохімічної їх активності у вузлах тертя.

Мета статті — висвітлення хіміко-технологічних, техніко-економічних та трибологіч-

них аспектів оцінювання ефективності процесів перероблення Т-олій на функціонально якісні біооливи діестерної будови, зокрема:

- питань вибору специфічної, адаптованої до переробних методів сировини, а саме: композиції олій, так званих компол'їв та неолійної гліколів та їх діацетатних естерів;
- встановлення причин низької ефективності раніше запропонованих нами методів гліколіза та естероліза компол'їв;
- розроблення інноваційного способу радикального підвищення ефективності методів;
- оцінювання функціональних властивостей та триботехнічних показників нових біоолив та порівняння їх з кращими зразками традиційних базових олив.

Аналіз попередніх досліджень та публікацій з даної проблеми

Вітчизняних системних планових науково-технічних (НТ-) досліджень на рівні розроблення методів та технологій одержання з Т-олій біокомпонентів для мастильних матеріалів немає. НТ-інформація стосується фрагментарних розробок з окремих вузько технічних питань. Перелік публікацій про такі розробки подається у нових НТ-монографіях [1, 2].

У результаті наших системних та цілеспрямованих досліджень у спеціалізованій науково-дослідній лабораторії вперше запропоновані такі інноваційні розробки:

- технологія виробництва та використання мастильно-охолоджувальних засобів для процесів обробки металів [4, 5, 10];
- метод одержання сировинних для біоолив композицій олій (компол'їв) естеролізом оптимізованих їх сумішей [1, 11–13];
- метод гліколіза компол'їв з метою одержання базових біоолив, біоолив-присадок, технічних рідин тощо [2, 7, 11];
- способи одержання базових біоолив та мастильних композицій [7, 11];
- метод гліцероліза олій чи компол'їв [3, 12, 13];
- механізми хімічних реакцій низки переробних методів та оптимізування технологічних процесів відповідних методів [1, 4, 5, 7].

Техніко-економічний аналіз процесів за окремими методами дасть можливість оцінити їх ефективність за показниками вихода продуктів, їх якості, селективності, матеріальних балансів тощо [1, 2, 14]. Особливо обширною є НТ-інформація (в основному монографічного та патентного типу) про дослідження та розробки з даної проблеми науковців таких відомих галу-

зевих корпорацій, як Lubrizol, Shell, Chevron, Mobil Corp. та ін., як свідчення про її актуальність та значний техніко-економічний інтерес [1, 8, 9, 14].

Невирішенні питання даної проблеми:

- розроблення хіміко-технологічних основ естероліза Т-олій як одностадійного метода одержання біокомпонентів двох типів: а) паливних; б) оливних (мастильних); а також оцінка ефективності метода;

- пошук способів удосконалення базових методів перероблення олій, а саме: як раніше нами розробленого метода алкоголяза олій гліколями (гліколіза), так і запропонованого нового — естероліза олій діацетатами таких же гліколів у контексті підвищення їх селективності, а отже й ефективності;

- техніко-економічний аналіз ефективності одно- та двостадійних методів гліколіза та естероліза компол'їв на основі матеріальних балансів, рівня селективності та якості біоолив.

Викладення результатів дослідження проблеми

Нами всебічно досліджені та розроблені хіміко-технологічні основи нових методів перероблення компол'їв (Т-олій взагалі) на базові біосинтетичні продукти галузі мастильних матеріалів, а саме: а) гліколіз; б) естероліз.

Гліколіз як окремий випадок алкоголязу Т-олій найпростішими гліколями (двоатомніми спиртами), в основі якого лежить реакція неповного переестерифікування триацил-гліцеринних (т-ац-гл-них) естерів олій спиртами, причому за умов лужного каталізу: C_2H_5ONa , KOH , (умовне позначення OH^- -каталіз).

Естероліз Т-олій як варіант повного (перехрестного) переестерифікування т-ац-гл-них естерів олій неолійними естерами, частіше за все діацетатами найпростіших гліколів, причому за умов кислотного каталізу: пара-толуол-сульфокислота (п-TCK), кислотні катіоніти (умовне позначення H^+ -каталіз).

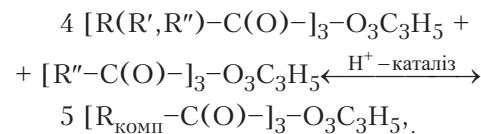
В основу цих методів покладені оборотні (\leftrightarrow), каталітичні реакції переестерифікування олійної сировини (відповідних Т-олій) неолійною сировиною промислового виробництва: гліколями чи їх діацетатами [1, 2, 7, 11].

Олійну сировину для виробництва базових біопродуктів для мастильної галузі умовно поділяють на такі групи: а) базові олії — ріпол та соєол-гм; б) допоміжна олія — рицол; в) композиції базових олій як основи з додаванням рицолу (так звані компол'ї). Триацил-гліцеринні (т-ац-гл-ні) молекули ріпола та соєола-гм можна

представити такою загальною формулою $[R(R',R'')-C(O)-]_3-O_3C_3H_5$, де символами R позначені вуглеводневі фрагменти ацильних груп $R(R',R'')-C(O)-$, похідних від трьох (в основному) ВЖ-кислот, а саме: R — від олеїнової $C_{17:1}H_{33}-$; R' — від лінолевої $C_{17:2}H_{31}-$; R'' — від стеаринової $C_{17:0}H_{35}-$ та пальметинової $C_{15:0}H_{31}-$; а група $-O_3C_3H_5$ — гліцериновий фрагмент молекул.

Т-ац-гл-ні молекули рицола як найбільш функціонально якісної Т-олії (вже давно використовується у галузі як важливий компонент спеціальних композицій) умовно відображають формулою $[R'''-C(O)-]_3-O_3C_3H_5$, ацильний фрагмент якої $R'''-C(O)-$ на 80–85 % походить від $C_{17:1}(OH)H_{32}-C(O)-OH$ — OH-вмісної рацінолевої кислоти, що й обумовлює визначальні властивості рицола, зокрема надвисоку в'язкість, розчинність у спиртах, крашу, ніж у інших олій, антифрикційну властивість, тощо.

Для виробництва якісних біосинтетичних продуктів за методами гліколіза та естероліза нами запропоновано використовувати новий тип олійної сировини — компол'ї. Їх одержують за реакцією міжмолекулярного естероліза оптимізованих суміші ріпола чи соєола-гм з додаванням рицола ($M \sim 932$) у межах 10–25 %-го складу компол'їв відповідно до рівняння реакції [1, 11–13]:



де 1-ї компонент — ріпол ($M 886$, вміст 80 % (мас.)); 2-ї — рицол ($M 932$, вміст 20 % (мас.)); 3-ї — ріприцол-20 ($M 895$).

За таких умов одержують нові олії — компол'ї типів ріприцол- n чи соєрицол- n (де n — вміст рицолу). Наприклад, для одержання 1000 г ріприцола-20 необхідно витратити 793 г ріпола та 207 г рицола. У таких оліях різні ацильні групи $R(R',R'',R''')-C(O)-$ статистично рівномірно розподілені між 1-, 2-, 3- положеннями гліцеринового фрагмента молекул.

Як неолійну сировину промислового виробництва пропонуємо використовувати певний клас речовин, адаптований до кожного з методів [1, 2, 7, 11]:

- у випадку гліколіза компол'їв використовують найпростіші гліколі: етилен-гліколь ($HO-CH_2)_2$, діетилен-гліколь ($HO-CH_2CH_2O$), неопентил-гліколь ($HO-CH_2)_2-C(CH_3)_2$, тетраметилен-гліколь ($HO-CH_2CH_2)_2$;

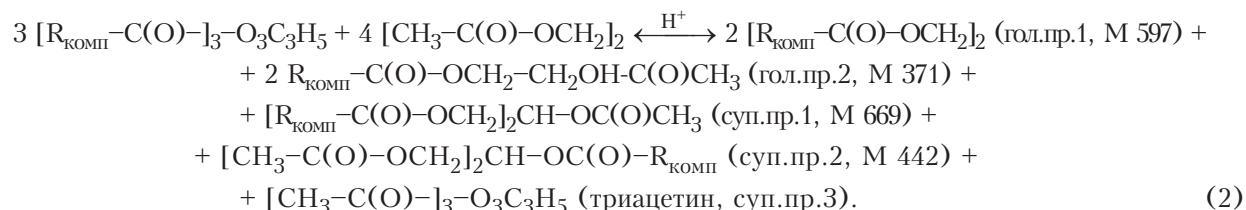
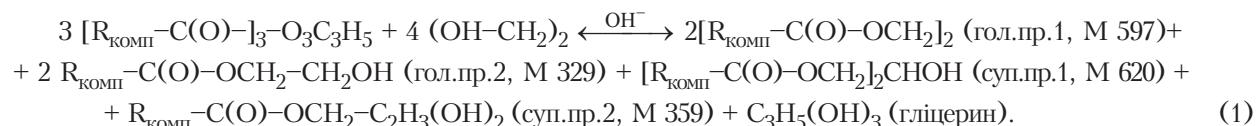
— у випадку естероліза компол'їв використовують діестери гліколів та ацетатної (оцтової) кислоти, тобто діацетати найпростіших гліколів: $[\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2]_2$ — етилен-ацетат; $(\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_2\text{O}$ — діацетат діетилен-гліколя; $[\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2]_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ — діацетат неопентил-гліколя тощо.

Матеріальні розрахунки та аналіз ефективності процесів розглянемо на прикладах конкретних хімічних реакцій, які лежать в основі кожного з методів, причому за умов взятого 1 кг компол'я, наприклад, ріпприцола-20, представленого спрощеною формулою $[\text{R}_{\text{комп}}\text{C}(\text{O})-\text{I}_3-\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_5]$, М 894, $d_{4^{\circ}\text{C}}^{15} \sim 0,925$, де $\text{R}_{\text{комп}}$ — об'єднана вуглеводнева група ($\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$) в ацильних фрагментах т-ац-гл-них молекул. Інші скорочення: гол.пр.1,2, суп.пр.1,2,3 — відповідно головні та супутні продукти; М — молекулярна маса; $V_{1\text{M}}$ — об'єм 1 моля сполуки-рідини.

Гліколіз *ріпприцола-20* *етилен-гліколем* (CH_2OH) [ет-гл, М 62; $d_4^{20} = 1,1155$; $t_{\text{кр}} = (-17)$ °C, $t_{\text{кип}} = 199$ °C, нерозчинний в оліях, оливах, водорозчинний, $V_{1\text{M}} = 55,6$ мл], який описується рівнянням (1) оборотної (зміщення хімічної рівноваги), каталітичної (OH^- -кatalіз, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) та гетерогенної (турбулентне перемішування) реакції за умов 50 %-го надлишку ет-гл та нагрівання до 165 °C впродовж 6 год.

Естероліз ріпприцола-20 *етилен-ацетатом* $[\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2]_2$ [ен-ац, М 146, $d_4^0 \sim 1,128$, $t_{\text{кип}} = 186$ °C, $t_{\text{кр}} = (-31)$ °C, нерозчинний у воді; розчинний в оліях, оливах, бензолі; $V_{1\text{M}} = 129,4$ мл], який описується рівнянням (2) оборотної (зміщення хімічної рівноваги), каталітичної (H^+ -кatalіз, п-ТСК або кислотний катіоніт) та гомогенної (помірне перемішування) реакції за умов 50 %-го надлишку ен-гл чи ен-ац та нагрівання до 165 °C впродовж 5 год.

Як видно з рівнянь хімічних реакцій, за обома методами одержують низької якості полікомпонентні продукти певного складу за умови 80 %-ї конверсії сировини та 80 %-го виходу продуктів.



1. *Двокомпонентний головний продукт* (гол.пр.1,2), причому кожний з естерних компонентів походить від гліколя. У складі головних продуктів обох процесів знаходяться: однакова за будовою та високим рівнем якості діацилгліколева (діестерна) біоолива (гол.пр.1, М 597); моно-ацил-гліколева (OH^- -вмісна) оліва (гол.пр.2, М 329); ацил-ацетил-гліколева (діестерна) оліва (гол.пр.2, М 371).

2. *Супутні продукти* (суп.пр.), похідні від гліцеринової компоненти олій: OH^- -вмісні продукти: діацил-гліцерини (суп.пр.1, М 620), моно-ацил-гліцерини (суп.пр.2, М 359), а також гліцерин (М 92, $d_4^{20} = 1,260$, нерозчинний у гол.пр. та суп.пр., $V_{1\text{M}} = 78$ мл, $t_{\text{кр}} = 17$ °C, $t_{\text{кип}} = 260$ °C. Крім того, одержують такі продукти: діацил-ацетил-гліцерини (суп.пр.1, М 669); діацетил-ацил-гліцерини (суп.пр.2, М 443); триацетил-гліцерин (триацетин) (суп.пр.3, М 218, $d_4^{20} = 1,611$, $V_{1\text{M}} = 188$ мл, $t_{\text{кр}} = (-78)$ °C, $t_{\text{кип}} = 260$ °C).

Важливим фактором є різниця міжфазних характеристик технологічних середовищ процесів гліколіза та естероліза олій: гетерогенне від початку процесу гліколіза до одержання продуктової маси; гомогенне від початку процесу естероліза до одержання продуктової маси.

Матеріальні розрахунки за кожним із процесів перероблення 1 кг ріпприцола-20 за методами гліколіза та естероліза одностадійним способом їх реалізації та за умови 80 %-го виходу полікомпонентних біопродуктів показують несприятливість кількісних співвідношень між головними та супутніми продуктами, а отже характеризують низький рівень селективності обох методів відносно біооливи (гол.пр.1,2). При цьому одержують: а) головних продуктів (гол.пр.1,2) — біоолив: за методом гліколіза $m_{\text{гол.пр.1,2}} = 552$ г, що складає 65 %; за методом естероліза $m_{\text{гол.пр.1,2}} = 578$ г, що складає 63,5 %; б) супутніх продуктів (суп.пр.1,2) за умови, коли попередньо відділяють з продуктових мас: гліцерин вторинний разом із гліколем (сировин-

Таблиця 1. Матеріальний баланс одержання біооливи «Bio-Oil-ест-1» за одностадійним методом

Показник	Маса, г	Моль	Об'єм, мл
Сировинні матеріали			
Ріприцол-20, М 895, $d_{20}^4 = 0,925$	1000	1,12	1081 мл
Етилен-ацетат (ен-ац):			
витрачені в реакції	174	1,19	154 мл
надлишково-залишковий (50 %-20 %)	153	1,05	136 мл
Кatalізатор (1,5 % від реакційної маси) n-TCK-H ₂ O, М 190	20	0,1	—
Всього	1347	3,46	1371 мл
Продукти			
Біоолива 4-компонентна, M_{cep} 520	910	1,79	вихід 80 %
Біоолива, гол.пр.1,2, M_{cep} 484	578	1,19	63,5 % вміст
Біоолива, суп.пр.1,2, M_{cep} 556	332	0,60	36,5 % вміст
Триацетин, М 218	65	0,3	—
Сировина залишкова:			
ріприцол-20	200	0,22	20 % сиров.
ен-ац, н-з	153	1,05	50 % сиров.
Виділяють з продуктової маси:			
триацетин+ен-ац.н-з, під вакуумом	192 мл	—	—
ріприцол, охолоджений до 5 °C	170–180	—	—
Одержання біооливи	~ 930		
Всього	1328	3,42	—

ним) надлишково-залишковим — так звану спиртову фракцію; її відмивають обмеженим об'ємом води: $m_{суп.пр.1,2} = 294$ г, що складає 35 %; триацетин (суп.пр.3) разом з етилен-ацетатом (сировинним) надлишково-залишковим — так звану естерну фракцію відганяють під вакуумом; $m_{суп.пр.1,2} = 332$ г, що складає 35 %.

Отже, одержують чотирикомпонентні продукти за методом гліколіза: $m_{пр} = m_{гол.пр} + m_{суп.пр} = 552 + 294 = 846$ г; за методом естероліза $m_{пр} = 578 + 332 = 910$ г.

Матеріальні розрахунки, пов'язані з процесом одностадійного естероліза ріприцола як інноваційного, відображені у структурі матеріального балансу технологічного процесу одержання біооливи «Bio-Oil-ест-1» за одностадійним методом естероліза ріприцола-20 етилен-ацетатом (табл.1). Важливо аналізувати одержані результати розрахунків з констатацією суттєвих переваг негативних факторів даного метода над позитивними та з орієнтацією на порівняння даних розрахунків з розрахунками за двостадійним естеролізом як більш ефективним (табл.2).

Аналіз результатів, одержаних за одностадійними методами гліколіза та естероліза

олій, показує їх недосконалість та вказує на основні недоліки:

- низька селективність технологій за обома методами відносно одержання біоолив — гол.пр.1,2, а звідси, як наслідок, низький їх вихід (у межах 63–65 %);

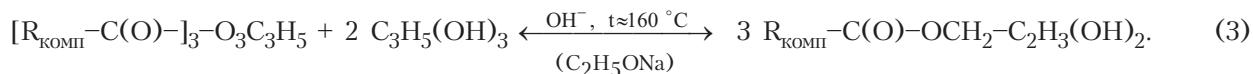
- практична неможливість розділення головних та супутніх продуктів (навіть під глибоким вакуумом) та, крім того, багатокоштовним є виділення з продуктової маси триацетина та етилен-ацетата;

- низька функціональна якість одержаних біооливних сумішей (гол.пр.1,2), яка обумовлена присутністю в них відповідних естерів гліцеринового ряду як термоокисно нестабільних.

Усі ці та інші недоліки методів, у тому числі гетерогенність реакційної маси гліколіза, високий вміст OH-ацил-гліцеринів, значний надлишок неолійної сировини (не менше 50 %), спричинили необхідність дослідження шляхів удосконалення цих методів. Як результат наукового

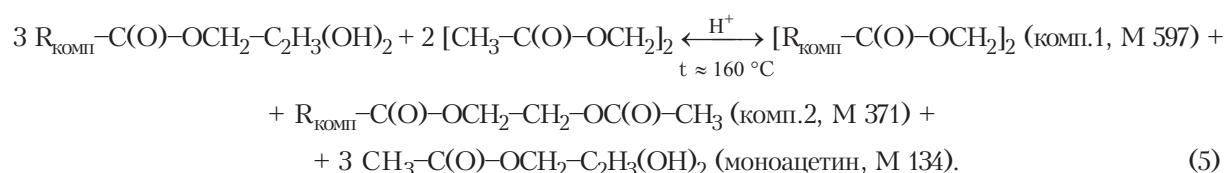
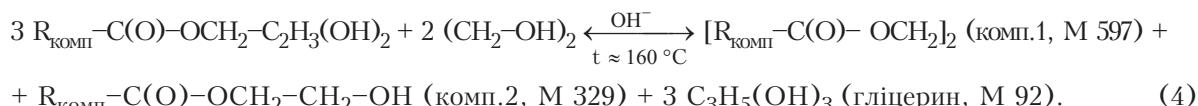
пошуку нами запропонований інноваційний напрямок удосконалення методів гліколіза та естероліза олій, а саме: реалізувати їх як двостадійні процеси під умовою назвою «гліцероліз-2 олій — гліколіз чи естероліз проміжного продукту гліцероліза-2». При цьому спочатку пропонується реалізувати загальну для обох методів стадію — алкоголя компол'їв (олій взагалі) гліцерином у молекулярному співвідношенні $v_{ол} : v_{гліц} = 1 : 2$ (звідси назва стадії «гліцероліз-2») з метою перетворення триацил-гліцеринних (т-ац-гл-них) молекул олій на моно-ацил-гліцеринні (м-ац-гл-ні) як проміжний продукт. На другій стадії здійснюють гліколіз чи естероліз м-ац-гл-нів.

Перша стадія, а саме «гліцероліз-2» як загальна стадія для обох методів, описується рівнянням реакції (3) між ріприцолом-20 загальної формули $[R_{комп}-C(O)-]_3-O_3C_3H_5$ (М 895) та гліцерином $C_3H_5(OH)_3$, (М 92; $d_{20}^4 = 1,260$; $V_{1M} = 73$ мл, $t_{кр} = 17$ °C, $t_{кип} = 290$ °C) для одержання проміжного продукту — суміші м-ац-гл-нів: $R_{комп}-C(O)-OCH_2-C_2H_3(OH)_2$ (М 359), розчинної у спиртах, естерах, ПМ-матеріалах, але водонерозчинної ($d_{20}^4 = 0,965$; $t_{кр} = 10$ –12 °C).



Таблиця 2. Матеріальний баланс одержання біооливи «Біо-Ол-ест-2» за двостадійним методом естероліза ріприцола-20

Показник	Маса, г	Моль	Об'єм, мл
1. Стадія гліцероліза ріприцола-20			
Сировинні матеріали			
Ріприцол-20, М 894, d_{20}^{25} = 0,925	922	1,03	997 мл
Гліцерин, М92; d_{20}^{25} = 1,260:			
за рівнянням	(184)	2,0	(146) мл
з 25 %-м надлишком	230	2,50	183 мл
Кatalізатор C_2H_5ONa (1,5 % від реакційної маси)	17	0,25	—
Всього	1347	3,46	1371 мл
Продукти			
Основний продукт — моно-ацил-гліцерини:			
теоретично	(1078)	3,0	100 %
фактично	1000	2,79	90 %
ріприцол-20 залишковий	92	0,1	8,9 %
Відділені від продуктової маси:			
гліцерин надлишково-залишковий	64	—	
кatalізатор	17	0,7	35 %
Всього	1173	3,84	—
2. Стадія естероліза моно-ацил-гліцеринів (м-ац-гл-нів)			
Сировинні матеріали			
М-ац-гл-ни, М350, d_{20}^{25} 0,965	1000	2,79	1036 мл
Етилен-ацетат(ен-ац), М 146, d_{20}^{25} = 1,206:			
за рівнянням	(292)	(2,0)	(239) мл
з 25%-м надлишком	365	2,5	303 мл
Кatalізатор (1,5 % від реакційної маси) n-TCK-H ₂ O, М 190	20	0,1	—
Всього	1385	5,39	1339 мл
Продукти			
Біоолива «Біо-Ол-ест-2», виділена з продуктової маси:			
теоретично за рівнянням	(898)	(1,86)	100 %
фактично	808	1,67	90 %
комп.1, М 597	498	0,83	62 % вміст
комп.2, М 371	310	0,84	~ 38 %
м-ац-гл-ни залишкові	100	0,28	~ 9 %
Відділені з продуктової маси:			
ен-ац надлишково-залишковий	101,3	0,7	—
моно-ацетин	336	2,5	—
кatalізатор n-TCK	20	~ 0,1	—
Всього	1365	5,25	—



Для одержання 1000 г м-ац-гл-нів необхідно витратити 929 г ріприцола-20. Виділення м-ац-гл-нів з продуктової маси здійснюють за послідовними операціями: відмивають гліцерин надлишковий водою, охолоджують решту маси до 5–6 °C та виділяють закристалізовану масу.

Друга стадія — взаємодія 1000 г суміші м-ац-гл-нів (перша стадія «гліцероліз-2 ріприцола-20») з відповідними неолійними реагентами — реалізується відповідно до кожного з двох методів, а саме: а) гліколіза м-ац-гл-нів гліколем (ет-гл); б) естероліза м-ац-гл-нів етилен-ацетатом (ен-ац). Характеристики ет-гл та ен-ац представлені вище на етапі розгляду одностадійних методів, зокрема у частині матеріальних розрахунків.

Загальні умови хімічних реакцій, що лежать в основі кожного з двох методів: оборотні; гомогенні реакційні маси з помірним переміщуванням та нагріванням у межах 140–160 °C впродовж 4–5 год; каталітичні (OH^- - чи H^+ -кatalіз); досягнення 90 %-го рівня конверсії сировини та 90 %-го фактичного виходу продуктових біоолив.

Матеріальні розрахунки виконані з урахуванням 1000 г м-ац-гл-нів (проміжного продукту) та 25%-го надлишку неолійної сировини (реагентів).

Гліколіз м-ац-гл-нів гліколем (ет-гл) $(\text{CH}_2-\text{OH})_2$ за умов лужного кatalізу (C_2H_5ONa), описується рівнянням реакції (4).

Естероліз м-ац-гл-нів етилен-ацетатом (ен-ац) $[\text{CH}_3-\text{C(O)-OCH}_2]_2$ за умов кислотного кatalізу (n-TCK або кислотні катіоніти), описується рівнянням реакції (5).

Таблиця 3. Основні функціональні властивості та триботехнічні показники базових олив різного походження

Показник	I-20A мін	TC-14,5 мін, в'язка	LZ-240 синт-ест (вітч)	Orites-210-DS синт-ест (імп)	Mobil-DTE-24 мін-синт (імп)	Біол.ест-2, біоолива з ріприцола-20	I-20A + Біол.ест, мін-біо (1:1)
В'язкість кінематична, $\text{мм}^2/\text{с}$:							
$\nu_{40} \text{ } ^\circ\text{C}$	29–35	120–150	26–28	60–65	30–35	66–68	48–50
$\nu_{100} \text{ } ^\circ\text{C}$	6–7	14–15	4,5–5,0	12–13	5,5–6,0	18–22	13–15
Температура, $^\circ\text{C}$:							
спалаху у відкритому тиглі, не нижче застигання, не вище	200 –15	200 –15	235 –50	240 –50	210 –24	250 –35	220 –13
Кислотне число (КЧ), мг КОН/г, не більше	0,03	2,0	0,5	1,5	1,1	2,0	0,8
Індекс в'язкості (ІВ), не менше	80	85	120	140	110	150	100
Стійкість до окиснення:							
приріст КЧ, мг КОН/г, не більше	0,3	0,35	$\leq 1,5$	0,6	0,7	0,55	0,4
приріст смол, мг КОН/г, не більше							
Густина, $\text{кг}/\text{м}^3$, не більше	890	930	930–1000	950	885	930	900
Біорозщеплюваність*, %	35	30	45	46	37	85	66
Триботехнічні показники							
Навантаження P :							
критичне P_{kp} , не менше	800	900	900	950	890	930	880
зварювання P_{zw} , не менше	2000	2650	3020	3170	2730	3170	2720
Індекс задиру (ІЗ), не менше	38	45	50	55	50	53	45
Діаметр плями зношування d_{zn} , мм, не більше.	0,85	0,75	0,55	0,46	0,50	0,45	0,58

Примітка. Традиційні оливи: мінеральна (мін), синтетична (сint), естерна (ест), мінерально-синтетичні (мін-сint). Біооливи з олії: Біол.-ест-2 (ріприцол-20). Композиційна олина: мін.I-20A без присадок+ Біол.-ест-2 (1:2); імп – імпортні оливи, вітч – вітчизняна. * – Біорозщеплюваність за стандартом СЕС L33T84.

Слід наголосити на конкретному сприятливому технологічному факторі саме даного двостадійного способу реалізації обох методів. З одного боку, два взаєморозчинні компоненти (комп.1,2), які утворюються за кожним з методів, є **новими базовими біооливами** (умовного призначення «Біол.-ест.-2») – естераами гліколя та відповідних кислот, що мають середньостатистичний склад та властивості, схожі з високоякісними, але значно коштовнішими та еконебезпечними синтетичними оливами естерного типу. Двокомпонентні біооливи є гомогенно стабільними за будь-яких умов та добре розчинними з традиційними ПМ-матеріалами (мінеральними та синтетичними). З іншого боку, утворюються супутні фракції: а) спиртова – гліцерин разом з гліколем надлишково-залишковим; б) моно-ацетин разом з етилен-ацетатом надлишково-залишковим; вони є добре водорозчинними: легко відділяються від біоолив промиванням водою.

Біоолива, одержана гліколізом «Біол-гл-2», складається з естераів з молекулярними масами (M): діацил-гліколь, M 597 (комп.1) масою 498 г; моно-ацил-гліколь, M 329 (комп.2) масою 275 г. Середнє значення M_{сер} 463 біо-

оливи масою 773 г. Одержано біоолив M_{біол} = m_{комп.1} + m_{комп.2} = 498 + 275 = 773 г; M_{сер} 463.

Біоолива, одержана естеролізом «Біол-ест-2», складається з естераів з молекулярними масами (M): діацил-гліколь, M 597 (комп.1) масою 498 г; ацил-ацетил-гліколь, M 371 (комп.2) масою 310 г. Середнє значення M_{сер} 484 біооливи масою 800 г. Одержано біоолив M_{біол} = m_{комп.1} + m_{комп.2} = 498 + 310 = 808 г; M_{сер} 484.

Хімічні рівняння, що відображають сутність кожного з двостадійних методів, та практика їх експериментальної реалізації переконують у головній їх перевагі у порівнянні з одностадійними методами гліколіза чи естероліза, а саме: у високій їх селективності відносно основного продукту – біоолив. Селективність, у свою чергу, обумовлює інші досягнення: зокрема високий вихід біоолив (не нижче 90 % від теоретичного) та високу їх якість за провідними функціональними показниками.

Важливо наголосити на значній схожості розглянутих двостадійних методів за техніко-економічними аспектами, зокрема:

– технологічний аспект: гомогенність реакційних мас, можливість їх нагрівання до

140–160 °C; 90 %-а конверсія сировини та по-
мірність її надлишку (в межах 15–25 %);

— аспект ефективності методів та якості
продукції: високі рівні селективності методів
відносно головного продукту, виходів біоолив
та функціональної їх якості: в'язкості, індекса
в'язкості, антифрикційних властивостей тощо,
співставних із синтетичними оливами вищої
якості (табл.3) [1, 8, 9, 14];

— аспект будови біоолив та їх сумісності з
традиційними матеріалами, оскільки вони є
композиціями двох типів естерів гліколіза та
відповідних ВЖ-кислот, схожих за будовою та
функціональними властивостями на синтетичні
оливи естерного типу [2, 14, 15];

— екологічний аспект, який базується на
високій біорозщеплюваності біопродуктів
(табл.3).

Враховуючи фактор схожості обох дво-
стадійних методів, матеріальні розрахунки тех-
нологічних процесів представлениі лише для ме-
тода естероліза у вигляді матеріального балансу
(див. табл.2). Крім того, важливою складовою
даного дослідження було всебічне вивчення
провідних якісних характеристик нових біо-
олив, наприклад, біооливи «Біол-ест-2» та її
композицій з кращими зразками традиційних
базових олив, зокрема: а) функціональних вла-
стивостей; б) триботехнічних (експлуатацій-
них) показників, які представлені у табл.3 [1,
2, 6, 8, 9]. Функціональні властивості та три-
ботехнічні показники олив визначалися у пере-
бігу лабораторних досліджень та випробувань
на машині тертя за відповідними стандартами
[1, 6, 8, 15].

Висновки

На основі запропонованих нових вимог до
олійної сировини розроблений ефективний ме-
тод одержання спеціального її типу — компо-
зиції Т-олій (компол'їв), оптимізованих за
складом та функціональними властивостями,
адаптованих до процесів перероблення олій на
біооливи мастильної галузі.

Обґрунтований з точки зору доступності та
економічної доцільності необхідний та до-
статній асортимент неолійної сировини промис-
лового виробництва, адаптованої до реалізації
методів гліколіза та естероліза.

Розроблені хіміко-технологічні основи пе-
рероблення компол'їв за новими методами
гліколіза та естероліза з метою одержання базо-
вих олив нового типу та властивостей —
біоолив естерного типу як своєрідних аналогів
високоякісних, але досить коштовних та еконе-

безпечних синтетичних олив естерного типу;
розраховані матеріальні баланси процесів.

Констатована низька ефективність перероб-
них процесів за одностадійними методами
гліколіза та естероліза за такими показниками,
як селективність відносно біоолив, вихода та
якості їх; мотивовано пояснені їх причини та
запропоновані напрями пошуку способів під-
вищення ефективності цих методів.

Розроблені хіміко-технологічні основи ін-
новаційного способу підвищення ефективності
методів гліколіза та естероліза реалізацією їх
за принципом двох стадій, першою з яких є
гліцероліз-2; розрахований матеріальний баланс
двоствадійного естероліза та на його основі
оцінені їх високі показники: селективність,
вихід біоолив та їх якість.

Порівняння функціональних властивостей
нових біоолив з кращими зразками традиційних
олив показало, що вони не поступаються за
перевіреними показниками, у тому числі
біорозщеплюваністю, кращим типам олив, зок-
рема синтетичним естерного типу.

Список літератури

- Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Сулима І.В. Фізи-
кохімія паливно-мастильних матеріалів. Івано-
Франківськ : Приват. вид-во, 2017. 507 с.
- Кириченко В.І., Сіренко Т.О., Кириченко В.В. Су-
часні паливно-мастильні матеріали: стан та поступ
розвитку. Ч. II. Мастильні матеріали. Івано-
Франківськ : Приват. вид-во, 2017. 286 с.
- Пат. на винахід 65753 Укр., МПК⁷ C 10 M 177/00,
111/06; C 07 C 67/00, 319/24. Спосіб одержання
базової оліви для мастильних композицій. В.І.Ки-
риченко, Л.М.Кириченко. Заявл. 24.04.2003;
Опубл. 15.08.2005, Бюл. № 8.
- Кириченко В.І., Бойченко С.В., Кириченко В.В.,
Нездоровин В.П. Комплексная переработка тех-
нических растительных масел : методы и техноло-
гии. Энерготехнологии и ресурсосбережение.
2014. № 4. С. 31–40.
- Кириченко В.І., Бойченко С.В. Комплексная пе-
реработка технических растительных масел: осо-
бенности технологий. Politechnika Rzeszowska,
2014. № 3. С. 357–370.
- Кириченко В.І., Бойченко С.В. Химмотологиче-
ские основы получения экологически безопасных
компонентов топлив и смазок из возобновляемого
сырья. Технологии нефти и газа. 2014. № 5. С.
25–36.
- Кириченко В.І., Полумбрік О.М., Кириченко В.І.
Переестерифікація технічних олій олігомерними
гліколіями як напрямок їх переробки. Вопросы хи-
мии и хим. технологии. 2007. № 6. С. 102–107.
- Манг Т., Дрезель У. Смазки : Производство, при-
менение, свойства : Справ. СПб. : ЦОП «Профес-
сия», 2010. 944 с.

9. Lubricants and lubrication. Ed. by Th. Manq and W. Dresel. — Weley. — VCH Verlag GmbH. Weinheim, 2006. 586 p.
10. Пат. на винахід 71073 Укр., МПК (2004) C 10 M 129/56, С 10 M 133/08, 135/00. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів. В.І.Кириченко, Л.М. Кириченко. Заявл. 10.07.2003. Опубл. 15.11.2004. Бюл. № 11.
11. Пат. на винахід 65014 Укр., МПК (2006) C 10 M 115/00, 101/04 (2006.01), 129/08 (2006.04), 137/00. Мастильна композиція «Глірапсол-№9-NSPN». В.І.Кириченко, Л.М.Кириченко. Заявл. 24.04.2003. Опубл. 15.09.2006. Бюл. № 9.
12. Пат. на винахід 84484 Укр., МПК (2006) C 10 M 177/00, 105/00, С 07 C 67/00, С 11 C 3/00. Способ одержання базових для галузі мастиль-них матеріалів біосинтетичних олив. В.В.Кириченко, В.І.Кириченко, О.М.Полумбрік. Заявл. 15.02.2007. Опубл. 27.10.2008. Бюл. № 20.
13. Пат. на винахід 91623 Укр., МПК (2009) C 10 M 177/00, 111/00, 141/00, С 07 C 67/00, 319/00. Способ одержання базових для галузі мастильних матеріалів біосинтетичних олив-присадок полі-функціональної дії. В.В.Кириченко, В.І.Кириченко, О.М.Полумбрік. Заявл. 24.12.2008. Опубл. 10.08.2010. Бюл. № 15.
14. Rudnik L.R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids. New York, 2005. 680 р.
15. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Под ред. В.М.Школьникова. М. : Химия, 1989. 432 с.

Надійшла до редакції 25.03.19

Кириченко В.И.¹, канд. хим. наук, докт. пед. наук, проф.,

Кириченко В.В.², канд. хим. наук, Нездоровин В.П.¹, канд. хим. наук

¹Хмельницкий национальный университет

ул. Институтская, 11, 29016, Хмельницкий, Украина, e-mail: : vikirich@ukr.net

²ТОО «Тримоб», Киев

ул. Предславинская, 34А, 01135 Киев, Украина, e-mail: kyrychenko.vk.@gmail.com

Переработка технических масел на альтернативные биопродукты отрасли смазывающих материалов: методы и их эффективность

Рассмотрен инновационный способ повышения эффективности традиционных методов переработки оптимизированных композиций рапсового и соевого-гм масел с добавлением рацинового (так называемых компол'ов) методами гликолиза и эстеролиза на альтернативные биокомпоненты отрасли смазывающих материалов, в частности, на биомасла. Показано, что ранее разработанные методы гликолиза та эстеролиза компол'ов характеризуются низкими показателями селективности относительно биомасел, их выхода и качества. Предложено реализовать эти методы как двухстадийные с общей первой их стадией — алкоголяза компол'ов глицерином (глицеролиз-2), с последующей переработкой промежуточного продукта глицеролиза методами гликолиза или эстеролиза. При таком способе достигается радикальное повышение селективности методов. Показано, что новые биомасла не уступают лучшим традиционным базовым маслам, в частности, очень дорогим и экоопасным синтетическим маслам эстерного типа по своим функциональным свойствам и триботехническим показателям. Библ. 15, табл. 3.

Ключевые слова: растительные базовые масла, компол'ы, гликолиз, эстеролиз, биомасла, селективность.

Kirichenko V.I.¹, Candidate of Chemical Sciences,

Doctor of Pedagogical Sciences, Professor,

Kirichenko V.V.², Candidate of Chemical Sciences,

Nezdonorovin V.P.¹, Candidate of Chemical Sciences

¹ Khmelnytsky National University

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

² «Trimob» Ltd., Kyiv

34 A, Predslavinska Str., 01135 Kyiv, Ukraine, e-mail: kyrychenko.vk@gmail.com

The Processing of Industrial Oils for Alternative Bioproducts Lubricants : Methods and their Effectiveness

The innovative way of increasing the efficiency of traditional methods for processing the optimized compositions of rape or soy-gm oils with the addition of ratsin oil (the so-called compols) by the methods of glycolysis and esterolysis is considered. These compositions are processed into alternative biocomponents of the branch of lubricating materials, in particular into biooils. It has been shown that the earlier developed methods of glycolysis – esterolysis of compols is characterized by low indicators, in particular selectiveness in relation to biooils, their output and quality. It is suggested to realize these methods as consisting of two stages with their first common stage – alcoholysis of compols by glycerine (glycerolysis-2) and the following stage which involves glycolysis or esterolysis of the intermediate product of glycerolysis. Due to the application of such technique, a drastic increase of selectiveness methods is achieved. It is demonstrated that in their functional properties and tribological characteristics new biooils are on a par with the best traditional base oils, in particular such very expensive and ecologically dangerous ester-type synthetic oils. *Bibl. 15, Tab. 3.*

Key words : vegetable base oils, compols, glycolysis, esterolysis, biooils, method selectiveness.

References

1. Kirichenko V.I., Sirenko G.O., Sulyma I.V. Phisico-chimiya palyvno-mastylnych materialiv. Ivano-Frankivsk : Privatne Vydavnytsvo, 2017. 507 p. (Ukr.)
2. Kirichenko V.I., Sirenko G.O., Kirichenko V.V. Suchasni palyvno-mastylni materialy: stan ta postup rozvytku. Ch. 2. Mastylni materialy. Ivano-Frankivsk : Privatne Vydavnytsvo, 2017. 286 p. (Ukr.)
3. Pat. na vynahid 65753 Ukr., MPK C 10 M 177/00, 111/06, C 07 C 67/00, 319/24. Sposib oderzhannya bazovoyi olyvy dlya mastylnyh kompozytsyi. V.I.Kirichenko, L.M.Kirichenko. Zayavl. 24.04.2003. Publ. 15.08.2005. Bull. 8. (Ukr.)
4. Kirichenko V.I., Boychenko S.V., Kirichenko V.V., Nezdonorovin V.P. Kompleksnaya pererabotka tehnicheskikh rastitelnyh masel: metody i tehnologii. *Energotehnologii i resursozberezeniye [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2014. No. 4. pp. 31–40. (Rus.).
5. Kirichenko V.I., Boychenko S.V. Kompleksnaya pererabotka tehnicheskikh rastitelnyh masel: osobennosti tehnologiy. *Politechnika Pzeszowska*. 2014. No. 3. pp. 357–370. (Rus.).
6. Kirichenko V.I., Boychenko S.V. Khimmotologicheskie osnovy polucheniya ecologichski bezopasnyh komponentov topliv i smazok iz vosobnovlyayemogo syrya. *Tehnologii nefti i gaza*. 2014. No. 5. pp.25–36. (Rus.)
7. Kirichenko V.V., Polumbryk O.M., Kirichenko V.I. Pereesterificatsiya tehnichnyh oliv oligomernymi qlyolyamy yak napryamok yih pererobky. *Voprosy himii i himtehnologii*. 2007. No. 6. pp. 102–107. (Ukr.)
8. Mang N., Drezel U. Smazky : Proizvodstvo, primeneniye, svoystva. Sankt-Peterburg : COP «Professiya», 2010. 944 p. (Rus.)
9. Lubricants and lubrication. Ed. by Th.Manq and W.Dresel. — Weley. — VCH Verlaq GmbH. Weinheim, 2006. 586 p.
10. Pat. na vynahid 71073 Ukr., MPK⁷ C 10 M 129/56, C 10 M 135/00. Plastichna pasta podvynohno pryznachenna dlya protsesiv mehanichnoyi obrobky metaliv. V.I.Kirichenko, L.M. Kirichenko. Zayavleno 10.07.2003. Publ. 15.11.2004. Bull. 11. (Ukr.)
11. Pat. na vynahid 65014 Ukr., MPK (2006), C 10 M 115/00, 101/04 (2006.01), 129.08 (2006.04), 137/00. Mastylna kompozytsiya «Glirapsol – NS-NSPN». V.I.Kirichenko, L.M.Kirichenko. Za-

- yavleno. 24.04.2003. Publ. 15.09.2006. Bull. 9. (Ukr.)
12. Pat. na vynahid 84484 Ukr., MPK (2006), C 10 M 177/00, 105/00, C 07 C 67/00, C 11C 3/00. Sposib oderzhannya bazovyh dlya qaluzi mastylnyh materialiv biosyntetychnyh olyv. V.V.Kirichenko, V.I.Kirichenko, O.M.Polumbryk. Zayavleno 15.02.2007. Publ. 27.10.2008. Bull. 20. (Ukr.)
13. Pat. na vynahid 96123 Ukr., MPK (2009), C 10 M 177/00, 111/00, 141/00, C 07 C 67/00, 319/00. Sposib oderzhannya bazovyh dlya qaluzi mastylnyh materialiv biosyntetychnyh olyv-prysadok polifunktionalnoyi diyi. V.V.Kirichenko, V.I.Kirichenko, O.M.Polumbryk. Zayavleno 24.12.2008. Publ. 10.08.2010. Bull. 5. (Ukr.)
14. Rudnik L.R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids. New York, 2005. 680 p.
15. Topliva, smazochnye materialy, tehnicheskiye zhidkosti. Assortiment i primeneniye. Ed. V.M.Shkolnikov. Moscow : Himiya, 1989. 432 p. (Rus.).

Received March 25, 2019

УДК 541.128; 621.78
DOI: 10.33070/etars.4.2019.06**Небесный А.А., Котов В.Г., канд. техн. наук,****Святенко А.М., канд. техн. наук,****Филоненко Д.С., Ховавко А.И., канд. техн. наук****Институт газа НАН Украины, Киев**
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com

Оценка возможности повышения качества восстановительного газа двухстадийной конверсией природного газа

Выполнен анализ получения восстановительного газа способом воздушной конверсии природного газа с охлаждением и осушкой полученных продуктов на первой стадии процесса, с их нагревом, обработкой в слое катализатора, закалкой и осушкой на второй стадии. Определено, что температура тепловой обработки газа на второй стадии процесса должна составлять не менее 850–950 °C, что позволяет на порядок повысить соотношение $(CO + H_2)/CO_2$ в получаемом восстановительном газе. Рассчитаны значения минимальной температуры обработки газа на второй стадии процесса в зависимости от давления в системе. Определен суммарный тепловой эффект протекающих химических реакций в зависимости от температуры термообработки газа при разных его давлениях. Показана возможность компенсации затрат тепла, требующихся для осуществления химических реакций в области температур выше 850 °C, за счет перегрева газа сверх необходимого уровня перед его поступлением в слой катализатора на второй стадии процесса. Библ. 20, рис. 3, табл. 1.

Ключевые слова: конверсия природного газа, восстановительный газ, термодинамическое равновесие, водяные пары, диоксид углерода, очистка.

Производимый в процессе конверсии природного газа технологический газ находит широкое применение во многих отраслях промышленности, в частности, химической [1], металлургической [2]. Как правило, использующийся в качестве восстановителя конвертированный природный газ должен содержать минимальное количество окислителей: диоксида углерода и водяного пара. Очистка газа от влаги не представляет особых затруднений. Частичное ее удаление

происходит уже на стадии охлаждения газа после проведения процесса конверсии, глубокую же очистку от влаги можно осуществить посредством адсорбции, пропуская конвертированный газ через какой-либо твердый поглотитель, например, силикагель. Такой способ удаления влаги находит широкое применение при осушке добываемого на газовых промыслах природного газа перед его дальнейшей транспортировкой по газопроводу [3].