



ПАТРИЛЯК

Любов Казимирівна — доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу каталітичного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

БІОПАЛИВО І НАФТОВЕ ПАЛИВО В КОНТЕКСТІ ПАЛИВНОЇ НЕЗАЛЕЖНОСТІ УКРАЇНИ

Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 11 грудня 2024 року

У доповіді наведено деякі найважливіші результати проведених в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України актуальних досліджень впливу хімічного складу природних олій на якість отримуваних переестерифікацією естерів жирних кислот. Ці роботи спрямовано на розроблення ефективних гомогенно-каталітичних методів одержання етилових та бутилових естерів жирних кислот як компонентів біодизельного палива.

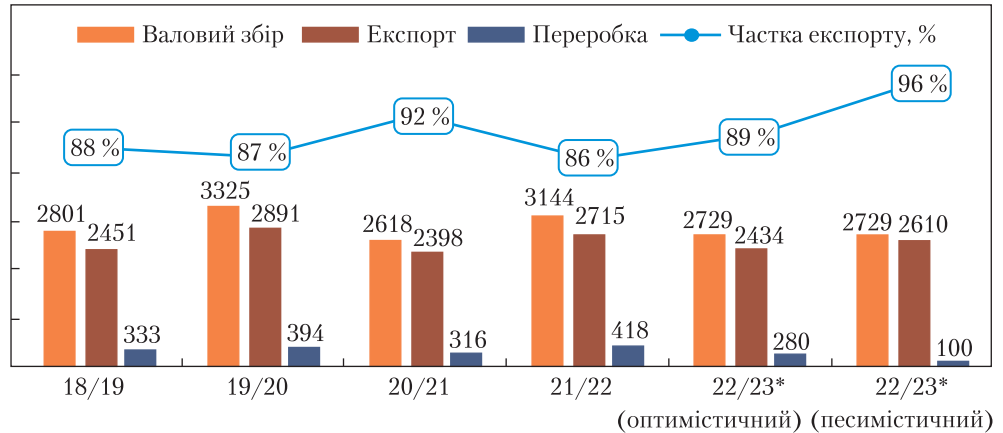
Шановні члени Президії! Шановні колеги!

Сьогодні у світі продовжує зростати популярність природно відновлюваних та екологічно безпечних енергоносіїв, особливо тих, які здатні замінити нафтопродукти для двигунів внутрішнього згорання. Насамперед ідеться про біоетанол і біодизель як замітники бензину й дизельного палива нафтового походження.

Біодизель позиціонують як «зелене» паливо, яке має низку переваг порівняно зі звичайним нафтовим дизельним паливом, а саме:

- нижчий рівень викидів з відпрацьованими газами шкідливих речовин, особливо твердих частинок;
- практично повна відсутність сірки;
- значно нижчий рівень викидів в атмосферу парникових газів;
- безпечність і нетоксичність біодизелю, отриманого з відновлюваної сировини;
- біологічна деградація у воді (98 % біодизелю деградує в природі всього за 1 тиждень);
 - змашувальний ефект, завдяки якому забезпечується менший знос двигуна, а отже, збільшується термін його служби;
 - вище цетанове число;
 - використання біодизелю стимулює розвиток сектору олійних і кормових культур, а також олеохімії та пов'язаних з нею галузей;

Рис. 1. Динаміка виробництва та використання ріпаку в Україні. Прогноз АПК-Інформ. <http://surl.li/bdbvwi>



• застосування біодизельного палива зменшить залежність держави від імпорту нафтопродуктів та світових цін на нафту.

Серед недоліків біодизелю порівняно з дизелем як нафтопродуктом можна назвати такі:

- нижча теплотворна здатність;
- вища температура застигання;
- більша в'язкість;
- вища собівартість.

Однак у дискусіях про доцільність використання біодизелю чи не найважливішим аргументом є те, що він забезпечує нульові викиди за вуглецем.

Одержують біодизель метанольною гомогенно-каталітичною переестерифікацією тригліцеридів природних олій чи жирів. Важливою перевагою цього способу є спонтанне розшарування реакційної суміші на біодизельну та гліцеринову фази, завдяки чому розділення цих продуктів є легким. Проте істотними недоліками цієї технології є токсичність та біологічна невідновлюваність метанолу, оскільки

сировиною для його виробництва слугує природний газ. Тому заміна метанолу на набагато менш токсичний етанол, який отримують із біовідновлюваних ресурсів та виробляють в Україні у великих обсягах, є досить привабливою ідеєю. Однак у разі такої заміни процес одержання біодизелю ускладнюється, по-перше, через погане розділення продуктів унаслідок утворення стабільних емульсій, а по-друге, через необхідність глибокого очищення «сирого» біодизелю для відповідності його жорстким вимогам до паливних компонентів.

Це питання особливо актуалізувалося після 24 лютого 2022 р., коли кардинально змінилися реалії, поставивши під загрозу існування й подальший розвиток паливно-енергетичного комплексу України, зокрема вітчизняної нафтопереробної галузі. На превеликий жаль, до війни у нас фактично нічого не було зроблено для забезпечення енергонезалежності держави. Так, станом на 2020 р. потреби в дизельному паливі задовольнялися власною продукцією лише на 16 %, а в бензині — на 51 %¹. З іншого боку, Україна була й залишається одним з найбільших світових експортерів агропродукції (табл. 1, рис. 1), зокрема найбільшим експортером рослинних олій.

Тим часом, незважаючи на, здавалося б, неприбутковість біодизелю через високу вартість

¹ Прокіп А. Державна нафтопереробка в контексті гарантування енергетичної безпеки. *Український інститут майбутнього*. 28.07.2021. <http://surl.li/yrbwfl>

Таблиця 1. Експорт Україною рослинних олій у 2019/2020 рр.

Вид олії	Обсяги експорту, млн т
Соняшникова	6,684
Ріпакова	0,184
Соева	0,335
Загалом	7,203

олії та спирту, в 2021 р. обсяги його світового виробництва фактично відновилися після певного падіння у 2020 р., спричиненого пандемією Covid-19². При цьому важливо підкреслити, що становлення світової біодизельної індустрії відбувалося завдяки державній політиці окремих країн, які, з одного боку, стимулювали розвиток галузі через надання певних фінансових преференцій виробникам та споживачам біодизелю, а з іншого — встановлювали вимоги до мінімального вмісту біопалив у товарному дизпаливі. На сьогодні в країнах ЄС уже відмовилися від податкових пільг і підтримують стабільний попит на відносно дорогий біодизель завдяки обов'язковому виконанню вимог щодо додавання його в мінеральне паливо — так званого блендування чи змішування.

В Україні, попри славне минуле нафтовидобувної галузі наприкінці XIX — на початку XX ст., нафти тепер видобувають мало, проте одержують приблизно 800 тис. т на рік газового конденсату як побічного продукту видобутку природного газу. Газовий конденсат складається переважно з лінійних молекул пентану та гексану, що мають погані антидетонаційні властивості, але з використанням біфункціональних каталізаторів їх можна перетворити на ізомерні структури — так званий ізомеризат з високим октановим числом.

У відділі каталітичного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України було синтезовано Ni-вмісний каталізатор на основі цеоліту HMF1, який за активністю наближається до Pd-вмісного цеоліту та містить однакову кількість нанесених металів (1 % мас.). Певні втрати у селективності та виходах ізомерів компенсуються зниженням температури процесу на 50—75 °C [1]. Найвищу активність демонструють зразки, які містять найбільш дисперговані частинки металу розміром 8—15 нм.

Синтезовано також біметалеві каталізатори ізомеризації *n*-алканів на основі цеоліту MFI, що містять нікель разом із паладієм [2]. Встановлено, що за сталого вмісту одного з мета-

² BP Statistical Review of World Energy 2022, 71st edition. June 2022. <http://surl.li/nerkvq>

лів кількість нікелю впливає на температуру максимального виходу ізомерів, тоді як кількість паладію — на величину виходу *i*-C₆. Каталізатор з оптимальним вмістом металів (по 0,5 % мас. кожного) дозволяє досягти високої селективності за *i*-C₆ (>90 %) та 45 % конверсії за температури 250 °C, що перевершує відповідні характеристики монометалевих зразків за такої самої температури.

На основі природного цеоліту із Закарпаття було отримано зразки з підвищеною пористістю. Визначено верхню межу вмісту нікелю в каталізаторах ізомеризації *n*-алканів на основі морденітової породи (2 % мас.), що забезпечує максимальний вихід розгалужених ізомерів моно- та диметилу. Вміст останніх в ізомерах становив 16 %, що зіставно з їх вмістом у Pd-вмісних зразках синтетичного морденіту, одержаних у проточних умовах під тиском. Наявність межі пояснюється обмеженням подальшого росту частинок металу в мікропорах цеоліту при збільшенні вмісту металевих компонентів. В результаті частинки металу агломеруються на зовнішній поверхні кристалітів цеоліту, що приводить до просторового розділення кислотних та гідрувально-дегідрувальних центрів, а також до зниження їхньої кількості.

Запропоновано пояснення підвищення активності Ni-вмісних каталізаторів порівняно з Pd-вмісними в ізомеризації лінійних алканів унаслідок взаємодії металевого нікелю з брестедовим кислотним центром з утворенням іонообмінного нікелю, який у поєднанні з льюїсовим кислотним центром дає активний центр підвищеної сили.

Повертаючись до біодизелю, слід нагадати, що в Україні до 24 лютого 2022 р. діяв стандарт на дизельне паливо ДСТУ 7688:2015 «Паливо дизельне Євро. Технічні умови», який передбачав можливий вміст біодизельної компоненти до 7 %. Гострий дефіцит палива у 2022 р. зумовив повернення до стандарту 1999 р. ДСТУ 3868-99 «Паливо дизельне. Технічні умови», тобто до так званих палив Євро-3 і Євро-4. Однак у рамках підготовки до вступу в ЄС Україна в 2024 р. імплементувала положення кількох

директив Європейського Союзу (№ 98/70/ЄС та № 1999/32/ЄС), а отже, ми знову повернулися до палива якості Євро-5. Крім того, у нас діє стандарт на альтернативне паливо, тобто суміш біодизельного палива та мінерального дизпалива, — ДСТУ 8695:2016 «Паливо альтернативне для дизельних двигунів. Технічні умови», який передбачає вміст біокомпоненти від 7 до 30 %. Таке паливо є найближчим до B5-B20 — палива з 5—20 % вмістом біокомпоненти, яке зараз переважно використовують у світі.

Відділ каталітичного синтезу має значний досвід переестерифікації олій різної природи спиртами, відмінними від метилового, зокрема етиловим спиртом [3, 4]. Так, ми виконали цикл робіт із синтезу сумішевих палив на основі етилових естерів ріпакової, соняшникової, гірчичної, кукурудзяної та лляної олій і провели їх випробування на тракторному двигуні Д21А в Інституті енергетичних машин і систем ім. А.М. Підгорного НАН України. Всі зразки мали досить високі енергетичні показники [3, 4], однак не всі продукти згоряння цих палив відповідали чинним стандартам, особливо нормативам, прийнятим останнім часом.

Ми також досліджували способи одержання перспективних бутилових естерів жирних кислот [5, 6]. Зокрема, було сформульовано тео-

ретичний підхід до розуміння підвищеної стабільності продуктів бутанольної переестерифікації з урахуванням утворюваних міцелярних структур у реакційній системі. Запропоновано схеми хімічних перетворень, які реалізуються під час бутанольної переестерифікації природних олій із використанням бутилату калію. Сформовано нові уявлення про стадії утворення алкоксид-іона при бутанолізі.

За розробленою нами лабораторною методикою здійснено лужну переестерифікацію ріпакової олії сумішшю етилового та бутилового спиртів із високими виходами естерів та спонтанним розшаруванням продуктів синтезу. Встановлено залежність виходу продукту від співвідношення реагентів.

Проведені в Інституті енергетичних машин і систем ім. А.М. Підгорного НАН України порівняльні моторні випробування (дизельний двигун VW 1,9 TDI AHL) етилових та бутилових естерів показали, що останні також можна використовувати як компонент біопалива [7].

Результати досліджень засвідчили, що оптимальним є використання сумішей із вмістом 20—30 % біокомпоненти, незважаючи на незначне погіршення енергетичних показників роботи двигуна та невелике збільшення витрати палива.

Таблиця 2. Якість сумішевого етанольного біодизелю BE-30

Показник	Вимоги ДСТУ	Біодизель BE-30
Цетанове число	≥51 (л); ≥49 (з)	51
Густина за $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, кг/м ³	820—860	847
Кінематична в'язкість за $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, мм ² /с	2,0—4,5	3,1
Температура спалаху в закритому тиглі, °C	≥55	72
Гранична температура фільтрованості, °C	≤-5 (л); ≤-20 (з)	-18
Зольність, % мас.	≤0,01	0
Корозія Cu пласт., клас	≤1	1
Кислотне число, мг КОН/г	≤0,2	0,11
Коксованість 10 % зал., % мас.	≤0,30	0,13
Частка ЕЖК, % об.	20—30	27,1
Фракційний склад:		
– за $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ випаровується % об.	≤65	31
– за $t = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ випаровується % об.	≥85	>85
– 95 % об. переганяється за температури, °C	≤360	346
Окиснювальна стабільність, г/м ³	≤25	22

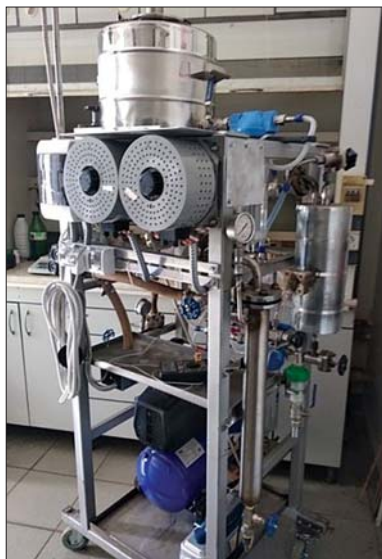


Рис. 2. Загальний вигляд лабораторно-дослідної установки для одержання етилових естерів жирних кислот

Останнім часом, з огляду на адаптацію нормативно-правової бази України до вимог Євросоюзу, особливу увагу ми приділяли одержанню продукту високої якості. У проведених нами дослідженнях було встановлено, що застосування етилатвмісного розчину лужного каталізатора дозволяє проводити етаноліз за незначного надлишку етанолу чи навіть за стехіометричного співвідношення, а також за невисоких температур (5—30 °С) і отримувати при цьому високі виходи основного продукту зі збереженням спонтанного розшарування продуктів [8]. Здійснено успішні випробування запропонованого способу одержання каталізатора на лабораторно-дослідній установці і з використанням синтезованого на ній каталізатора проведено промислове випробування способу одержання «сирого» етанольного біодизелю на потужностях ТОВ «Біотех ЛТД», яке підтвердило можливість масштабування технології.

Окремою проблемою є очищення «сирого» біодизелю, оскільки він, як правило, містить різні домішки та неконвертовані речовини, зокрема моно-, ди- і тригліцериди, залишки каталізатора, гліцерин тощо. Без застосування додаткового очищення практично неможливо отримати продукт необхідної якості, який відповідає чинним стандартам, а тради-

ційні для метанольного біодизелю методи не забезпечують належного очищення етанольного продукту.

Ми перевірили кілька наявних на ринку України сорбентів для так званого сухого очищення, але, на жаль, вони не забезпечують належного очищення. Проте виявилось, що поєднання вакуумної дистиляції з доочищенням «сухим» відмиванням дозволяє ефективно видаляти домішки і досягти необхідного вмісту естерів у зразках [9].

На основі отриманих результатів компаундуванням 30 % етилових естерів (з доданою антиокиснювальною присадкою) та 70 % дизельного палива Євро-5 було приготовано сумішове етанольне біодизельне паливо ВЕ-30. Його характеристики за всіма наведеними в табл. 2 параметрами відповідають стандарту на літне альтернативне паливо за ДСТУ 8695:2016.

Враховуючи оптимальну послідовність стадій очищення при отриманні продукту належної якості, ми створили лабораторно-дослідну установку для проведення повного циклу синтезу та очищення етилових естерів жирних кислот (рис. 2), на якій було напрацьовано дослідні партії палива. Розроблено також технологічний регламент і технологічну схему одержання альтернативного палива ВЕ-30 у кількості 1000 л на добу, в якій передбачено пропонувану послідовність очищення, що забезпечує належну якість продукту, — початкова відгонка залишкового етанолу, дистиляція «сирих» естерів та доочищення на сорбенті.

Отримані на лабораторно-пілотній установці дослідні партії сумішевого етанольного біодизельного палива було випробувано у сільськогосподарських підприємствах ТОВ «Біотех ЛТД», ФГ «Верітас Агро» та ПП «Радів-Агро» для заправки трактора ЮМЗ-6, автовантажувача Toyota і дизельного електрогенератора KJ Power. Відхилень від стандартної роботи двигунів не спостерігалось, що свідчить про належну якість палива.

Отже, проведені дослідження підтверджують можливість отримання з вітчизняної сировини високоякісного сумішевого етилового біодизелю. Енергетичні показники роботи дви-

гуна на сумішевому паливі несуттєво погіршуються зі зростанням вмісту естерів у суміші. Водночас за екологічними показниками сумішеве паливо однозначно перевершує нафтове дизельне паливо.

Слід зазначити, що естери жирних кислот є також чудовими «зеленими» розчинниками. На основі олеохімічних речовин можна одержувати біооливи та біомастильні матеріали, біорозкладні ПАР, які дедалі більше набувають популярності. Тому цей напрям має перспективи не лише в плані виробництва біодизельного палива.

На наше глибоке переконання, задеклароване Україною прагнення до євроінтеграції сприятиме підвищенню інтересу до біодизелю, зокрема до його етанольного варіанту як більш перспективного в нашій країні, а необхідність виконувати європейські директиви

після завершення війни приведе до стандартів, які обов'язково вимагатимуть вмісту певної частки біодизелю в усіх наявних на ринку видах дизельного палива, що стимулюватиме налагодження багатотоннажного виробництва біодизелю. Розроблена нами технологія має всі шанси бути затребуваною в мирному житті України, коли ми зможемо знову повернутися до реалізації екологічних програм сталого розвитку держави. Відновлення і модернізація наявних нафтопереробних заводів та широке застосування процесу ізомеризації на активних та високоселективних цеолітних каталізаторах може зробити свій внесок у зменшення залежності нашої держави від постачання імпортного палива.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G. Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils. *J. Porous Mater.* 2019. **26**: 861—868. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0685-1>
2. Patrylak L., Pertko O., Voloshyna Yu., Yakovenko A., Povazhnyi V., Melnychuk O., Zlochevskyi K. Linear hexane isomerization over bimetallic zeolite catalysts. *Chem. Chem. Technol.* 2021. **15**(3): 330. <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.330>
3. Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M., Zubenko S., Levterov A., Savytskyi V. Comparison of power-ecological characteristics of diesel engine work on mixed diesel fuels on the basis of ethyl esters of rapeseed and sunflower oils. *Chem. Chem. Technol.* 2015. **9**(3): 383—390. <https://doi.org/10.23939/chcht09.03.383>
4. Patrylak L.K., Okhrimenko M.V., Levterov A.M., Konovalov S.V., Yakovenko A.V., Zubenko S.O. Engine performance and emission of biodiesel fuel prepared from different Ukrainian natural oils. *Chem. Pap.* 2019. **73**: 1823—1832. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00755-4>
5. Patrylak L.K., Zubenko S.O., Konovalov S.V. Transesterification of rapeseed oil by butanol over alkaline catalysts. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2018. (5): 125—130. [Патриляк Л.К., Зубенко С.О., Коновалов С.В. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом на лужних каталізаторах. *Питання хімії та хімічної технології.* 2018. № 5. С. 125—130.]
6. Konovalov S.V., Zubenko S.O., Patrylak L.K., Yakovenko A.V. Fuel-grade sunflower oil butyl esters: synthesis, purification, oxidation stability. *Catalysis and Petrochemistry.* 2021. **32**: 40—52. <https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.040>
7. Konovalov S., Patrylak L., Zubenko S., Okhrimenko M., Yakovenko A., Levterov A., Avramenko A. Alkali synthesis of fatty acid butyl and ethyl esters and comparative bench motor testing of blended fuels on their basis. *Chemistry and Chemical Technology.* 2021. **15**(1): 105—117. <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.105>
8. Patent of Ukraine No. 155102. Zubenko S., Konovalov S., Patrylak L., Yakovenko A., Yevdokymenko V., Kamenskykh D. Method for the synthesis of ethyl esters of fatty acids. Publ. 17.01.2024, bul. No. 3. [Патент України на корисну модель № 155102. Зубенко С.О., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Яковенко А.В., Євдокименко В.О., Каменських Д.С. Спосіб синтезу етилових естерів жирних кислот. Заявл. 26.05.2023; опубл. 17.01.2024, бюл. № 3.]
9. Patrylak L., Konovalov S., Zubenko S., Yakovenko A., Davitadze D., Pertko O. Fatty acid ethyl esters as biodiesel fuel: products quality and efficiency of various purification techniques. *Chemistry Journal of Moldova.* 2024. **19**(2): 63—73. <https://doi.org/10.19261/cjm.2024.1236>

Lyubov K. Patrylak

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry

of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8049-9811>

BIOFUELS AND PETROLEUM FUELS IN THE CONTEXT OF UKRAINE'S FUEL INDEPENDENCE

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, December 11, 2024

The report presents some of the most important results of current research conducted at the V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine on the influence of the chemical composition of natural oils on the quality of fatty acid esters obtained by transesterification. These works are aimed at developing effective homogeneous catalytic methods for the production of ethyl and butyl fatty acid esters as components of biodiesel fuel.

Cite this article: Patrylak L.K. Biofuels and petroleum fuels in the context of Ukraine's fuel independence. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2025. (2): 54—60. <https://doi.org/10.15407/visn2025.02.54>