

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
«_____» _____ 2021р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

**Тема: «СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ІЗОБУТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ
РОСЛИННИХ ОЛІЙ»**

Виконавець: Бурлаченко Катерина Олександрівна студентка групи АП 203 М

Керівник: _____ Матвеева О.Л. к.т.н., проф., _____

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Леонов В.І.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища» _____ Тихенко О.М.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____

А.Д. Кустовська

«_____» _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ
на виконання кваліфікаційної роботи
Бурлаченко Катерини Олександрівни

1. Тема роботи: “Синтез та визначення фізико-хімічних властивостей ізобутилових естерів жирних кислот, одержаних на основі рослинних олій» затверджена наказом ректора від 08 жовтня 2021 р. № 2189/ст

2. Термін виконання роботи: з 11.10.2021 року по 31.12.2021 року.

3. Вихідні дані до роботи: дані про якість вихідної сировини та матеріалів і способи їх підготовки.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ПРОБЛЕМИ. Розділ 2. МЕТОДИ І МЕТОДИКИ. Розділ 3. СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІЗОБУТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ. Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ Розділ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу _____.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	11.10-14.10.2021	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	15.10-18.11.2021	
3.	Підготовка сировини. Проведення осушення ізобутилового спирту.	19.10-25.10.2021	

4.	Перегонка ізобутилового спирту/ процес переестерифікації жирних кислот.	26.10-30.10.2021	
5.	Відмивка жирних кислот, відділення ефірного шару, відділення гліцеринового шару.	01.11-07.11.2021	
6.	Визначення складу жирних кислот отриманих з різних рослинних олій.	08.11-15.11.2021	
7.	Визначення в'язкості ізобутилового спирту	16.11-.20.11.2021	
8.	Визначення температури замерзання ізобутилових естерів жирних кислот отриманих з рослинних олій.	21.11-29.11.2021	
9.	Аналіз охорони навколишнього середовища та охорони праці.	01.12-14.12.2021	
10.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	15.12-20.12.2021	
11.	Захист дипломної роботи	23.12.2021	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Тихенко О.М.		
Охорона праці	асистент Леонов В.І.		

Дата видачі завдання: 11 жовтня 2021 р.

Керівник дипломної роботи _____ Матвєєва О.Л. к.т.н., проф. _____

Завдання прийняла до виконання Бурлаченко Катерина Олександрівна

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: « СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІЗОБУТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ»: містить 81 с., 34 рис., 13 табл., 62 літературних джерел.

Об'єкт дослідження – зміна фізико-хімічних властивостей ізобутилових естерів жирних кислот.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості ізобутилових естерів жирних кислот.

Мета – визначення змін фізико-хімічних властивостей естерів жирних кислот природних олій при заміні спиртового замісника естеру на ізобутиловий.

Методи дослідження – аналіз існуючих методів дослідження фізико-хімічних властивостей на прикладі етанолу.

БІОПАЛИВО, ІЗОБУТИЛОВІ ЕСТЕРИ, ЖИРНІ КИСЛОТИ, СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, РОСЛИННІ ОЛІЇ, БІОМАСА

Перелік умовних позначень

ЖК – жирні кислоти

ЖК-РМ – жирні кислоти рапсового масла

ОЧ – октанове число

ЦЧ – читанове число

Зміст

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ТЕМИ	9
1.1. Використання аліфатичних спиртів як компонента в якості екологічно чистої добавки до бензину.....	9
1.2. Фізико-хімічні властивості ізобутанолу.....	15
1.3. Виробництво ізобутанолу.....	20
1.4. Синтез ізобутанолу.....	22
1.5. Порівняльна характеристика метанолу, етанолу, ізопропанолу та ізобутанолу.....	26
1.6. Міжнародний досвід використання ізобутанолу.....	30
Висновки до розділу.....	32
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ І МЕТОДИКИ.....	33
2.1. Схема проведення експерименту.....	33
2.2. Планування факторного експерименту.....	34
2.3. Процес переестерифікації.....	37
2.4. Методика підготовки та проведення експерименту.....	38
Висновки до розділу.....	51
РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІЗОБУТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ	52
3.1. Жирнокислотний склад олій.....	52
3.2. Визначення фізико-хімічних характеристик естерів жирних кислот.....	52
Висновки до розділу.....	58
РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ОХОРОНА ДОРОЗДІЛУ.....	59
РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	67
ВИСНОВКИ.....	76
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ.....	77

Вступ

Навколишнє середовище та джерела енергії – дві основні проблеми які доводиться вирішувати людству. Оскільки відбуваються зміни клімату і зростає попит на відновлювані види палива для транспортних засобів великий інтерес викликало виробництво екологічно чистого біопалива. В порівнянні з невідновлюваним традиційним нафтовим паливом, біопаливо є більш стійким і високо відновлюваним, що викликає багато уваги [1-7]. Останнім часом досліджують можливість використання їстівних культур для вироблення біопалива, але це не є довгостроковим рішенням. З точки зору економічності і стабільності кінцевою метою є перетворення дешевої не харчової сировини біомаси в паливо та інші хімічні продукти високої якості [9-13]. Саме тому, було запропоновано використання біотрансформацію лігноцелюлозної біомаси, більшу частину яких складають сільськогосподарські відходи. З розвитком біоочисних технологій стала можливим потенційна технологія індустріалізації обробки лігноцелюлозної біомаси для відділення моносахаридів, які можна ферментувати і перетворювати в цінні хімічні речовини (сполуки). Целюлозний ізобутанол вже зайняв своє місце як паливний сектор [14]. Етанол у порівнянні з вичерпним паливом має ряд недоліків, але не дивлячись на це, більшість досліджень в області переробки на даний момент засновані на етанолі. Для вирішення цього питання необхідно збільшити кількість вироблених хімікатів щоб сприяти розвитку біоперероблюючих заводів в майбутньому.

Ізобутанол (2-метилпропанол-1) застосовується, як розчинник для поверхневих покриттів, ефірних масел, воску, алкалоїдів і синтетичних смол. Його використовують в ролі екстрагента для жирів, в складі деяких видів косметики, гідравлічної рідини і миючих засобів, а також у хімічній промисловості для синтезу органічних сполук. Крім того ізобутанол добре себе зарекомендував як октанпідвищуюча добавка до автомобільних бензинів.

Об'єкт дослідження – зміна фізико-хімічних властивостей ізобутилових естерів жирних кислот.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості ізобутилових естерів жирних кислот.

Мета – визначення змін у фізико-хімічних властивостях естерів жирних кислот природних олій при заміні спиртового замісника естеру на ізобутиловий.

Методи дослідження – аналіз існуючих методів дослідження фізико-хімічних властивостей на прикладі етанолу.

Апробація отриманих результатів – результати були представлені на XXXVI Науковій конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії.

1. РОЗДІЛ

АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ПРОБЛЕМИ

1.1 Використання аліфатичних спиртів як компонента в якості екологічно чистої добавки до бензину

Для покращення екологічних характеристик автомобіля під час експлуатації та збереження під час усього періоду експлуатації варто використовувати лише високоякісне моторне паливо. Саме тому виробники авто мають безпосередню участь у створенні сумісних програм в напрямку вирішення екологічних проблем [15].

Як стандартний бензин – використовують базовий бензин (компонент), якій складається з бензинів і рівній кількості які отримують в результаті прямої перегонки і каталітичного риформінгу або крекінгу, до якого додають високооктанові компоненти (добавки, присадки, та ін.), які забезпечують різні антидетонаційні ефекти в залежності від різноманітних факторів. Здатність підвищувати детонаційну стійкість в класичному бензині (або його вуглеводневої групи) називається – прийомністю, яка діє при додаванні антидетонаційної добавки.

Введення оксигенатів в автомобільні бензини як відомо підвищує їх детонаційну стійкість, це відбувається завдяки тому що збільшення концентрації кисню в паливі забезпечує протікання процесу горіння вуглеводнів в більш повному обсязі, понижує теплоту згорання паливоповітряної суміші, забезпечує більш швидку віддачу тепла за камери згорання, і в результаті понижується максимальні температура горіння. До оксигенатів відносяться диалкілові ефіри та аліфатичні спирти C₁-C₄ які мають антидетонаційні властивості.

До переваг використання оксигенатів в якості добавки до бензину можна віднести:

- підвищення октанового числа без збільшення в ньому вмісту аренів;

- екологічність - зниження токсичності відпрацьованих газів.

До недоліків можна віднести підвищення вмісту токсичних альдегідів при додаванні оксигенатів в концентрації більше 2.6-2.7% мас.(по кисню) під час згорання.

За Європейськими стандартами EN 228-2000 допустимий вміст оксигенатів в бензині (%):

- Метанол – 3%;
- Етанол - 5%;
- Ізопропанола – 10%;
- Ізобутанола – 10%
- Третбутанолу – 7%;
- Ефірів C5-Cn - 15%;
- Моноспиртів і ефірів з температурою кінця кипіння не вище 210С – 10%.

Основним недоліком бензино-спиртових палив є їх фазова нестабільність, яка виникає внаслідок наявності невеликої кількості залишкової води яка в наслідку спричиняє обмежену взаємо розчинність компонентів. Цю проблему можна вирішити додаючи в спиртовмісні палива відповідні модифікатори і стабілізатори. Найбільшого вплив на спиртовмісні палива чинить наявність в ньому води, саме через це, необхідно запобігати потраплянню води на усіх стадіях підготовки палива починаючи з його виробництва, зберігання транспортування та безпосереднього використання. Як допоміжні речовини використовують сорозчинники які створюють штучну гомогенну систему бензин-вода-спирт. Ще одним способом запобігання потраплянню води в паливо є його введення в момент заправки автомобіля, тобто змішування бензину зі спиртом перед потраплянням в автомобіль.

Класифікація бензино-спиртових стабілізаторів:

- аліфатичні спирти C3-C12 нормальної та ізо- будови;
- прості та складні ефіри (їх металорганічні вихідні);

- кетони;
- аміни;
- ПАР;
- гліколі та їх ефіри;
- альдегіди;
- кетали;
- ацетали;
- алкілкарбонати, карбонільні кислоти та суміші вказаних з'єднань.

Додавання стабілізатору до спиртово-бензинової суміші перешкоджає розшаруванню спиртовмісного палива до температури від +40 до -23. Бюджетним та ефективним стабілізатором є сивушні масла які забезпечують гомогенність спиртовмісного палива до температури вище – 25С.

Характеристика біодизельного палива.

Біодизельне паливо, являє собою метиловий, етиловий або ізобутиловий ефір, який синтезують, та отримують в результаті хімічних процесів з будь-яких рослинних олій та тваринних жирів. Біодизель відносно новий вид екологічно чистого виду палива який вважається альтернативним видом палива з відновлюваної сировини [16].

Біодизель може використовуватися в двигунах внутрішнього згорання без видозміни самого двигуна (його конструкції), так наприклад, використовують біоетанол який отримують з картоплі, цибулі, кукурудзи, целюлози. Біометанол в свою чергу отримують з фітопланктону. Також крім використання біодизелю як окремого виду палива, його також застосовують як добавку до дизельного палива (5-35% біодизеля). Фахівці стверджують, що використання біодизелю впливає на потужність двигуна а саме знижує його ефективність та збільшує витрату палива на 5-8%.

Процес виробництва біодизелю із олій нескладний. В очищене від механічних забруднень масло додають будь-який одноатомний спирт, наприклад етиловий або ізобутиловий спирт, найбільший вихід біодизелю дає реакція з етанолом (набагато безпечніше використовувати етанол в порівнянні наприклад з метанолом). Оскільки реакція відбувається дуже повільно, для її прискорення додають лужний або кислотний каталізатор, який виступає в ролі промотера реакції. Також для проходження реакції необхідно збільшити температуру - суміш нагрівають до 60 градусів. Ознакою реакції є розшарування суміші на ефірний та гліцериновий шар. Після відстоювання та охолодження суміш відшаровується на дві фракції: легку і важку. Легка фракція являє собою ізобутиловий ефір або біодизель (верхній шар), важка – гліцерин (нижній шар). По своєму молекулярному складу біодизель дуже близький до дизельного палива. В загальному технологію виробництва біодизельного (рис. 1.1) палива можна зобразити у вигляді такої схеми: Жир + Спирт $\rightarrow^{t,k}$ Біодизель + Гліцерин + Мило (після проведення процесу омилення).

Рослинні олії для біопалива

Використання олії яку отримують з насіння олійних культур в якості моторних палив започатковано доволі давно. В основному використовували: соняшникову олію; арахісову олію; соєву олію; кукурудзяну олію; расову олію та ін.

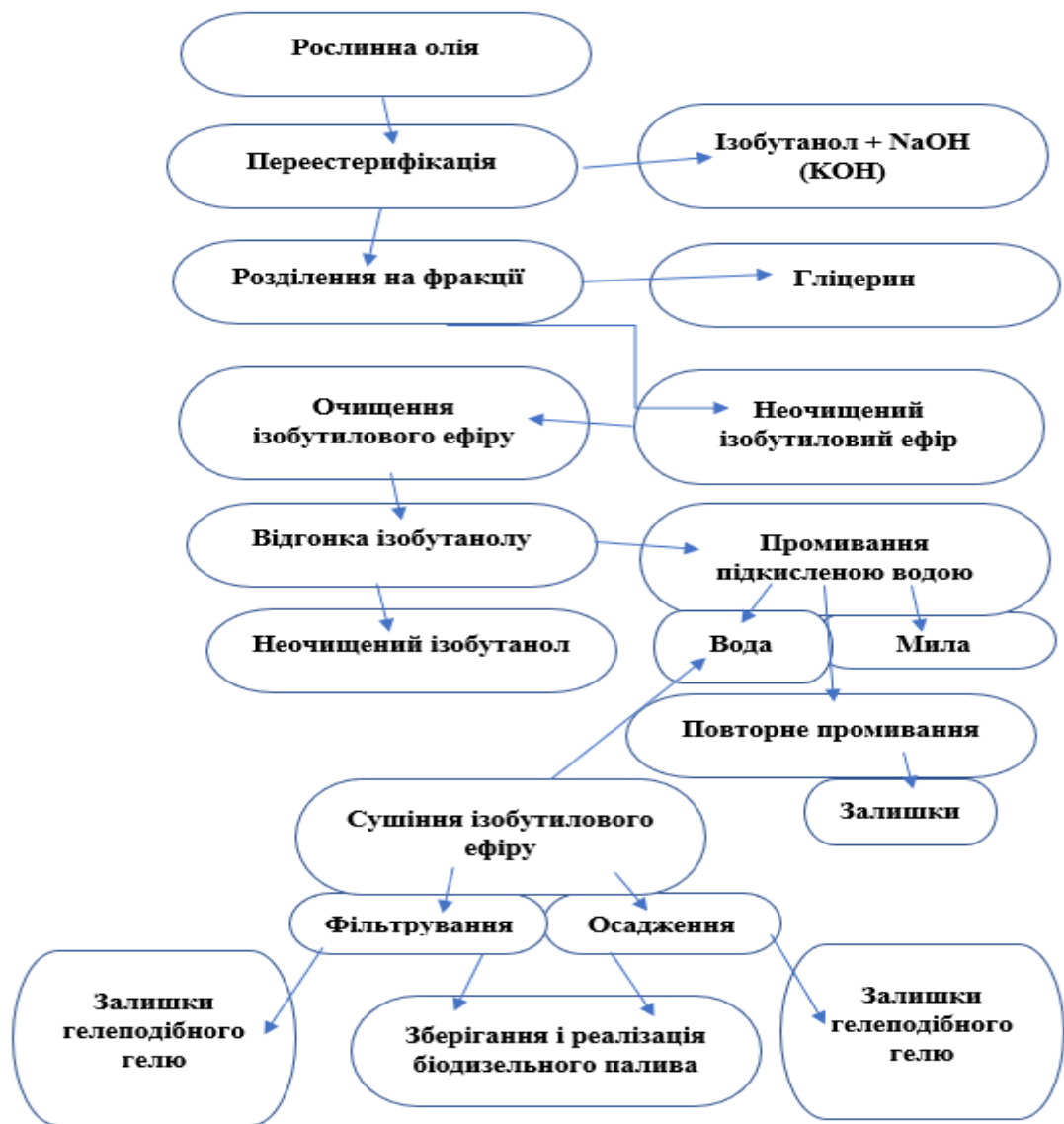


Рис. 1.1. Технологія виробництва біодизельного палива

Найбільший попит був на рапсову олію завдяки її високій енергетичній цінності а тому і більшій продуктивності в порівнянні з іншими олійними культурами, на другому місці по енергетичній цінності є соняшникова олія а на третьому – соєва олія. Оскільки попит на них великий, а технологія складна, ціна також зростає, саме через це ведеться пошук більш дешевих та технологічно легших у використанні олійних культур.

Як паливо, рослинні олії характеризуються більш високою енергетичною щільністю, ніж спирти, але експлуатаційні властивості в них гірші ніж у спиртів, а саме:

- більш висока в'язкість;
- схильність до нагароутворення.

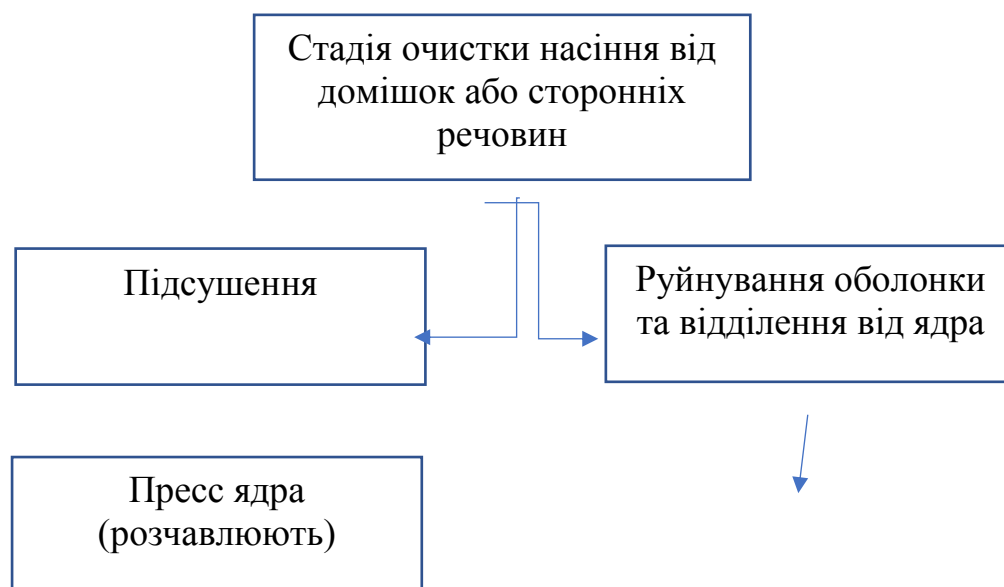
Саме тому, рекомендовано використовувати рослинні олії в суміші з дизельним паливом (суміш рапсового масла з дизельним паливом називають біодизельною сумішшю).

У світі рослинні олії в якості моторного палива активно використовують. Так, наприклад, Германия є світовим лідером у використанні моторного палива на основі рослинної олії – об'єм використання 1,9 млн.т/рік. В США в якості біопалива використовують соєву олію (в більшій кількості) – об'єм використання близько 0,7 млн. т./рік. В деяких країнах, використання рослинних олій навіть дешевше ніж дизельне пальне [17].

Для відокремлення олії з насіння використовують процеси пресування або екстракції, або ці процеси разом.

Різниця цих процесів полягає в ефективності виділення олії, так під час процесу пресування з 45-50% олії яка міститься в сировині ми отримуємо вихід в 28-29%, тоді як в процесі екстракції ми майже не несемо втрат, з 45-50% сировини ми отримуємо 40-42% вихід олії.

Для того щоб виділити олію з насіння, необхідно пройти стадію підготовки насіння (рис.1.3).



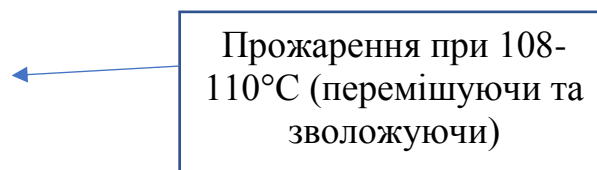


Рис.1.3. Підготовка насіння для виготовлення біопалива [16]

Оброблені таким чином насіння відправляють на фор прес, де в результаті даного технологічного процесу з них виділяють основну частину олії, після цього насіння знову прожарюють и проводять кінцевий віджим. Блок-схема рис.1.2.

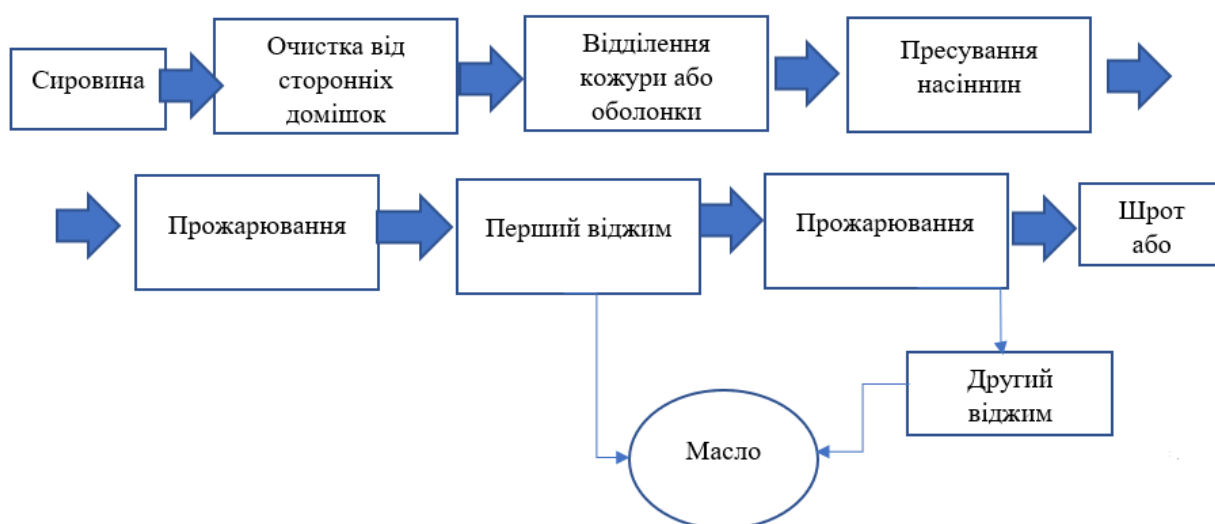


Рис.1.2. Блок-схема відділення олії з насіння шляхом віджиму [16]

1.2 Фізико-хімічні властивості ізобутанолу

Ізобутанол (2-метилпропанол-1) застосовується, як розчинник для поверхневих покриттів, ефірних олій, воску, алкалоїдів і синтетичних смол. Його використовують в ролі екстрагента для жирів, в складі деяких видів косметики, гідравлічної рідини і миючих засобів, а також у хімічній промисловості для

синтезу органічних сполук. Крім того ізобутанол добре себе зарекомендував як октанпідвищуюча добавка до автомобільних бензинів.

На сьогодні ізобутиловий спирт одержують з невідновлюваної викопної сировини шляхом карбонілювання пропену (оксосинтез), каталітичного гідрування оксиду Карбону (II) та реакції гомологізації.

Однак суттєвого розвитку здобули пошуки способів виробництва ізобутанолу за допомогою мікроорганізмів на основі відновлюваної сировини з одержанням біоізобутанолу [18]. Це дає змогу вважати, що ізобутиловий спирт може бути біовідновлюваним вже найближчим часом та зайняти почесне місце серед інших біоспиртів.

Вже протягом тривалого терміну естери жирних кислот є основними альтернативними компонентами дизельного палива – так званім біодизелем. Традиційним агентом переестерифікації тригліцеридів олій для одержання естерів виступає метиловий спирт. Однак останнім часом здобуло популярності виробництво естерів жирних кислот на основі етилового спирту [18]. Це зумовлено відносно низькою вартістю цих спиртів у порівнянні зі спиртами з більшою молекулярною масою. Переестерифікація спиртами, що мають ізомерну будову ускладнюється стеричним фактором. Тому більшість дослідників зосереджують свою увагу на більш простих з технологічної точки зору процесах, що використовують спирти нормальної будови. Через особливості процесу переестерифікації синтез естерів жирних кислот на основі розгалужених спиртів проводять на кислотних каталізаторах переважно естерифікацією жирних кислот ізобутиловим спиртом. Жирні кислоти, в свою чергу, одержують попереднім гідролізом олій чи жирів.

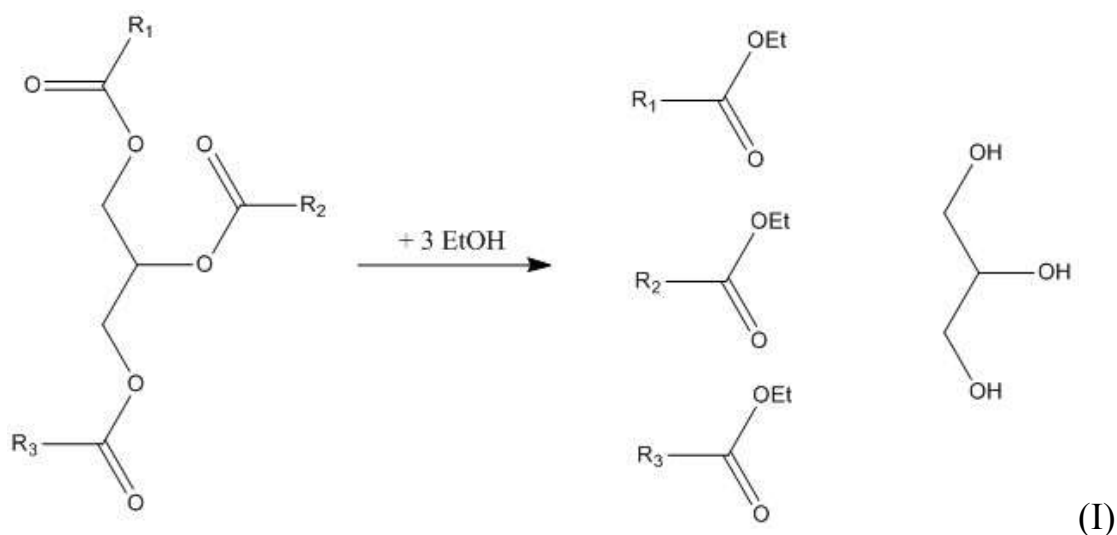
Заміна спиртового замісника естеру жирної кислоти через відмінність загальної конфігурації молекул призводить до зміни фізико-хімічних показників одержаних продуктів.

Мета роботи є визначення змін у фізико-хімічних властивостях естерів жирних кислот природних олій при заміні спиртового замісника естеру з етилового на ізобутиловий.

У роботі для синтезу естерів було використано наступні реактиви: спирт етиловий (технічний), спирт ізобутиловий (ч.д.а.), олія рижієва рафінована, олія ріпакова рафінована, олія пальмоядрова рафінована, КОН (ч.д.а.), *n*-толуол сульфокислота (х.ч.).

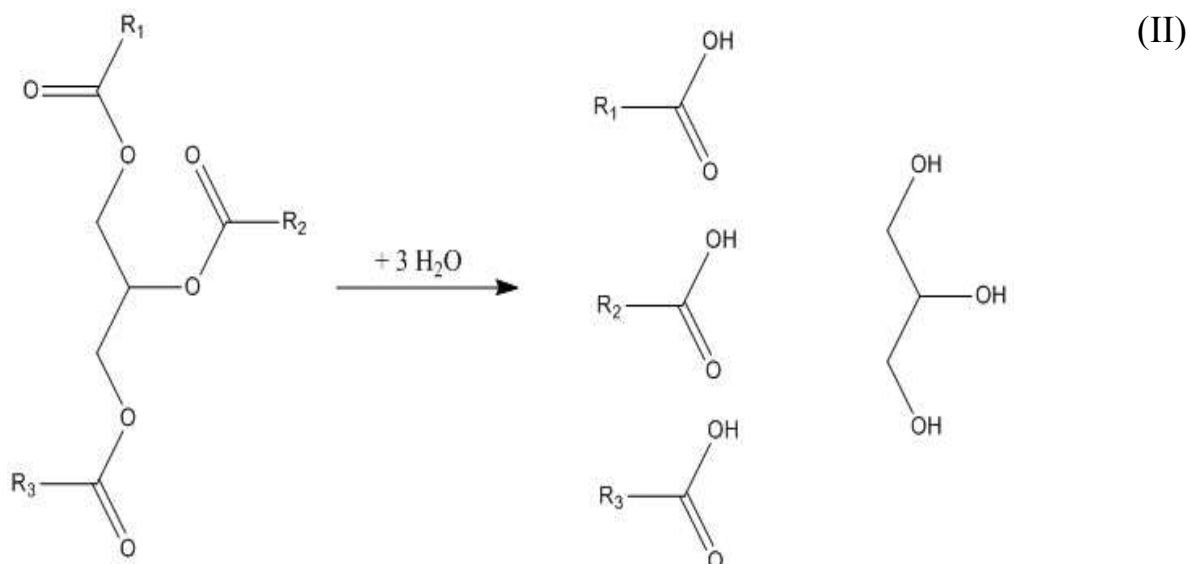
Одержання етанольного розчину етилату калію. Етанольний розчин етилату калію одержували за раніше розробленою методикою. Гідроксид калію розчиняли у попередньо абсолютизованому дегідратованим цеолітом КА етиловому спирті. З одержаного розчину відганяли водно-етанольний азеотроп, який пропускали через екстрактор Сокслета, заповнений дегідратованим цеолітом КА. Після селективного вилучення води при контакті з цеолітом, осушений спирт спрямовували у розчин лугу в етиловому спирті та операція повторювалась знов. Для одержання розчину етилату калію необхідної якості зазвичай потрібно 13-15 таких циклів.

Одержання етилових естерів жирних кислот. Естери жирних кислот синтезували за кімнатної температури із застосуванням етанольного розчину етилату калію (одержання описано вище) прямою переестерифікацією тригліцеридів олій етиловим спиртом (реакція I) з наступними параметрами синтезу: молярне співвідношення спирт : олія 5,2 : 1, кількість каталізатора (еквівалентно до КОН) 1,1 % по відношенню до олії (0,18 моль лугу на моль олії), час реакції 30 хв. Після проведення синтезу продукти реакції відстоювали протягом доби за кімнатної температури та зливали нижній гліцериновий шар. Верхній естеровий шар відмивали гарячою водою 5-7 разів до одержання чистого водного шару. Промиті естери осушували безводним сульфатом натрію. Осушені естери переганяли під вакуумом. На аналіз фізико-хімічних властивостей спрямовувались зразки після вакуумної перегонки.

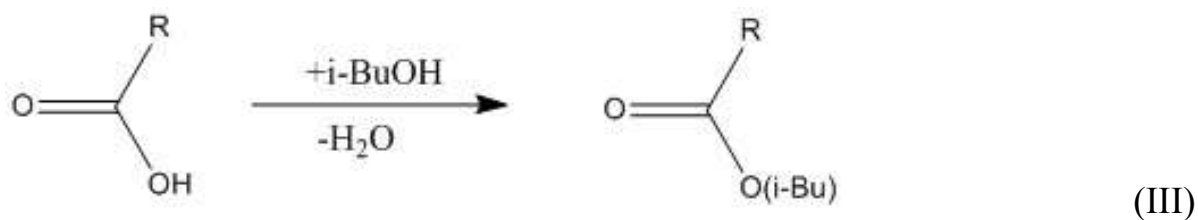


Одержання ізобутилових естерів жирних кислот.

Ізобутилові естери жирних кислот синтезували естерифікацією жирних кислот відповідних олій. Для цього проводили омилення відповідної олії розчином КОН у етиловому спирті (92-94% мас.) з 2-х кратним надлишком КОН відносно стехіометричного співвідношення протягом 3-х годин за умов кипіння суміші. До одержаного мильного розчину додавали дистильовану воду та нейтралізували надлишком 85 % ортофосфорної кислоти та залишали на 15-20 годин за кімнатної температури. Омилення та нейтралізація є лабораторним способом проведення реакції гідролізу тригліцеридів (реакція II). Після розділення суміші на окремі фази за допомогою ділильної воронки відділяли верхній шар жирних кислот від нижнього водного шару. Верхній шар відмивали гарячою водою 5-7 разів до одержання чистого водного шару. Промиті жирні кислоти осушували безводним сульфатом натрію. Осушені жирні кислоти переганяли під вакуумом.



З перегнаних жирних кислот синтезували ізобутилові естери жирних кислот відповідних олій естерифікацією (реакція III) жирних кислот ізобутиловим спиртом. Синтез проводили при кипінні суміші зі збором утвореної реакційної води у насадці Діна-Старка, застосовуючи *n*-толуол сульфокислоту в ролі каталізатора. Умови проведення синтезу були наступними: молярне співвідношення спирт : жирні кислоти 10 : 1, 1 % каталізатора по відношенню до жирних кислот, час реакції 10-15 год. Синтез проводили з періодичним контролем конверсії жирних кислот шляхом титрування реакційної суміші бутанольним розчином бутилату натрію із застосуванням бромтимолового синього в ролі каталізатора. З одержаної суміші відганяли ізобутиловий спирт, а залишок піддавали вакуумній перегонці. При необхідності проводили нейтралізацію вільних жирних кислот та проводили повторну вакуумну перегонку до досягнення вмісту вільних жирних кислот на рівні не більше 0,25% (кислотне число 0,5 мг KOH/г).



1.3. Виробництво ізобутанолу

Виробництво ізобутанолу з лігноцелюлози.

Оскільки, зараз йде хвиля палива нового покоління, ізобутанол рахується багато очікуваною альтернативою бензину, а целюлозний ізобутанол стає все більш важливим. Широкомасштабне дослідження целюлозного етанолу [19,20] і целюлозного бутанолу [21,22] сформували теоретичну основу, достатню для синтезу целюлозного ізобутанолу. Деякі вчені провели дослідження техніко-економічного обґрунтування промислового виробництва ізобутанолу целюлози [23,24], підтвердивши великий потенціал синтезу ізобутанолу з целюлози. Проте, на даний момент проведено замало досліджень, присвячених синтезу ізобутанолу з біомаси лігноцелюлози

Дослідження виробництва ізобутанолу

В основному для синтезу ізобутанолу широко використовуються такі мікроорганізми: *Escherichia coli*; *Corynebacterium glutamicum*; *Bacillus subtilis*; *Saccharomyces cerevisiae*.

Проте, більшість мікроорганізмів не синтезують ізобутанол або синтезують тільки залишкові кількості ізобутанолу, наприклад, зверхекспресія основних ферментів шляху синтезу ізобутанолу, інгібування продуктів побічних продуктів, інженерія кофакторів за рахунок якої підвищується стійкість мікробів.

Сучасні стратегії мікробного синтезу ізобутанолу.

У 2008 році Група Ляо [25] (Китай) дослідила та підтвердила можливість мікробів синтезувати вищі спирти з використанням кишкової палички, завдяки впровадженню KIVD з *Lactococcus lactis* та ADH з *S.cerevisiae* сконструйований штам JCL260 вдало синтезував ізобутанол з використанням глюкози в якості субстрату. Після цього, почали збільшувати концентрацію пірувата, і 2-кетокислоти, JCL260 синтезував 22 г/л ізобутанолу, що при 86% від теоретичних розрахунків максимуму продемонструвало потенціал цієї стратегії. Це був

перший випадок коли вчені застосували стратегії метаболічної інженерії для виробництва ізобутанолу за допомогою мікроорганізмів.

Цитотоксичність ізобутанолу призводить до того що при наявності високої концентрації її пригнічують ріст клітин, тим самим обмежуючи максимальний титр. Група Ляо [26] додатково об'єднала стратегію видилення продуктів на місці (відгонка газу) з виробленням ізобутанолу для покращення кінцевого титру ізобутанолу. Як результат, кінцеве виробництво ізобутанолу досягло 50 г/л після 72 годин періодичної ферментації з живленням в біореакторі.

Також було проведено дослідження, з використанням мутогену N⁷-нітро-N-нітрозугуанідин (NTG) для індукціонування послідовного мутогену в *E.coli* та провели скринінг-аналіз для виявлення високопродуктивного штаму ізобутанолу. Виправлення інгібуючої мутації привело зміни значення кінцевого титру ізобутанолу, а саме 21,2 г/л ізобутанолу через 99 годин. Ще одним важливим фактором який впливає на синтез ізобутанолу та на його титр є дисбаланс кофакторів. Група Арнольда [27] усунула залежність шляху синтезу ізобутанолу від NADPH в *E.coli* і досягла 100% теоретичного дослідженого максимуму продукції ізобутанолу під час зросту в анаеробних умовах. *S. glutamicum* використовують для виробництва різних амінокислот, саме тому науковці досліджували його для синтезу ізобутанолу *S. Glutamicum*. В 2010 році група Ляо [28] вперше провела дослідження для синтезу ізобутанолу *S. Glutamicum*. Вони зверхкомпенсували структурований шлях ізобутанолу і через це змогли видалити ген PUC (кодуючий піруваткарбоксилазу) і ген LDH (кодуючий лактатдегідрогеназу). Отриманий їми структурований штам синтезував 4,9 г/л ізобутанолу при ферментації на протязі 96 годин.

Група Бломбаха [29] під час спостережень, виявила що основними побічними продуктами *S. Glutamicum* під час виробництва є молочна кислота і сукцинат. Шляхом відновлення окисно-відновлювального балансу і відключення генів синтезу побічних продуктів з гетероциклічною експресією трансгідрогенати (pntAB з *E.coli*) і зверхекспресії *adhA* кінцевий титр ізобутанола досягає 13 г/л через 48 годин. Нещодавно група Інуї [28]

використовувала різноманітні комбінації промоторів, щоб підтвердити важливість більш високої активності АНАС і КДС для синтезу ізобутанолу у *C. Glutamicum*. Використовуючи комбінації зі стратегією кофакторів (зміна кофакторної специфічності АНАРІ і АДН) і стратегією посиленого гліколітичного потоку (зверхекспресія ендогенних гліколітичних генів і фосфоенолпіруват: вуглеводнева фосфаттрансферзна система (PTS), плюс введення шляху Ентнера-Дудорова з *Zymomonas mobilis*), 20,8 г/л ізобутанолу було синтезовано через 24 години, що склало 84% від теоретично дослідженого значення.

1.4 Синтез ізобутанолу

Ще одним кроком для впровадження біобутанолу було створення гено модифікованого штаму бактерій *Clostridium cellulolyticum*, завдяки якому стало можливим синтезувати ізобутанол безпосередньо з целюлози (штам створений в науковому центрі біоенергетики Міністерства енергетики США спільно з Каліфорнійським Університетом в Лос-Анжелісі).

Якщо порівнювати виробництво біобутанолу з виробництвом біоетанолу, то біобутанол знаходиться лише на початковій стадії розробки та впровадження технології (табл.1.1).

Таблиця 1.1

Порівняльна характеристика біобутанолу та біоетанолу

Характеристика	Біоетанол	Біобутанол
Розвиток	Налагоджене виробництво	Виробництво на стадії розвитку
Економічна доцільність	Менш затратно	Більш затратно

Доцільність	Налагоджене обладнання	Енергозатратно
Насиченість	Висока концентрація	Низька концентрація*
Робота за технологією Ацетоно-бутилового бродіння	Взаємодіє з дріжджами	Не взаємодіє з дріжджами

*Мікроорганізми-продуценти відрізняються високою чутливістю до бутанолу і отримані розчини не можуть мати високу концентрацію.

Технологічно, ацетоно-бутилового бродіння більш складний ніж спиртовий. Відділення бутанолу від інших розчинників також економічно затратніше. Запропоновані генномодифіковані штами також дуже дорогі.

Використання ферментативного бродіння.

Завдяки наявності великої кількості сировини виробництво ферментативного біопалива має безліч переваг основними з яких є саме м'які умови ферментації, захист навколишнього середовища, екологічність та економічність. З розвитком науки в напрямках генетичної інженерії і метаболічної інженерії вихід цільових продуктів в масі біологічної ферментації був набагато покращений що призвело до покращення перспектив використання біологічної ферментації [30,31]. Завдяки технології синтетичної ферментації вдалося створити бактерію YM-27 з підвищеною чутливістю (толерантністю) до етанолу [32]. Порівнюючи інші бактерії які використовували для створення біологічного етанолу ця бактерія підвищила значення продукту до 1,97 рази при 12% етанольному стресі. Використання цього штаму у виробництві етанолу з біологічної сировини може вирішити проблему недостатньої ферментативної активності, викликаній високою концентрацією етанолу на середніх та пізніх

стадіях ферментації густого розчину. Якщо використовувати УМ-27 с покращеною чутливістю до етанолу та до осматичного тиску для ферментації густого розчину, сировину можна було б швидко оцукрити, і після ферментації не було б залишкового цукру. Кінцева концентрація етанолу була близька до 20% (об.). Було б зручно, якби дріжджі могли продовжувати виробляти ізобутанол як біоетанол, але ізобутанол токсичний для дріжджів, а це означає що накопичення ізобутанолу в ферментативному середовищі обмежить активність дріжджів[44]. Процес біологічної ферментації також має деякі проблеми, включаючи низьку чистоту сировини біомаси, складний склад ферментативного середовища і високий вміст води, що призводить до подальшого розділення суміші, таким як ректифікація, мембранне розділення або адсорбція з великими затратами енергії, високою вартістю, сильне забруднення навколишнього середовища і низька ефективність розділення, яка стала причиною до обмеження промислового виробництва біологічної ферментації.

Значний інтерес являє собою біобутанол в якості компоненту моторних палив порівнюючи з біоетанолом через більш високу енергетичну щільність – 29,2 МДж/л проти 19,6 МДж/л у біоетанолу, меншої летючості та відсутності наркотичних властивостей і ще через ряд інших експлуатаційних властивостей [17].

Біобутанол отримують по тому же принципу як і біоетанол, тобто за допомогою анаеробної біоконверсії моносахаридів, але за участі не дріжджів, а бактерій, які відносяться до роду Клострідій. Даний процес використовується у виробництві ще з 20 віку і відомий як ацетоно-бутилове бродіння, хоча на початку основним продуктом був саме ацетон хоча вихід ацетону по відношенню до сировини був вдвічі менший ніж бутанолу.

Пізніше, коли властивості бутанолу як розчинника були досліджені, і виявили що його здатність розчиняти краща ніж в ацетону він став головним продуктом виробництва.

Порівняно нещодавно з'явилась думка про використання бутанолу замість етанолу в якості компоненту моторних палив. Перешкодою для цього була його

висока вартість, за стандартної технології виробництва за ацетоно-бутиловою бродінні цукровмісного середовища бактеріальним штамом *Clostridium acetobuticicum*, вихід бутанолу за цієї технології складав 1,3 галони на 1 бушень зерна тоді як вихід етанолу 2,85 (1 галон – 3,8 л., 1 бушень – 35 фунтів або 14 кг.).

Після зважування всіх переваг та недоліків біобутанолу і етанолу в якості компоненту моторних палив стало зрозуміло- переваги бутанолу настільки значущі що виробництвом його саме як моторного палива варто зайнятися як найшвидше.

На теперішній час в цьому напрямку досягнуті певні успіхи. По-перше, створений (селекціонований) новий штам *Cl.beijerinckii*, використання якого замість традиційного дозволило збільшити вихід бутанолу з 15 до 42% по відношенню до основного вуглеводневого субстрату – глюкозі. По-друге, вихід бутанолу з традиційним штамом вдалося підвищити за рахунок іммобілізації його на специфічному носію, а також використання іммобілізованого штаму *Cl.tyrobutilicum* [17].

З урахуванням нових технологій та розробок вдалося збільшити вихід навіть за традиційною ацетоно-бутиловою технологією при бродінні – 2,5 галони на 1 бушель зерна, і він став конкуренто спроможним в порівнянні з етанолом і якості компонента моторних палив.

Біобутанол безсумнівно є перспективним, і в найближчі часи можна запровадити багатотоннажне виробництво біобутанолу оскільки воно утворюється з тієї ж сировини що і біоетанол, і все обладнання яке на заводах використовували для біоетанолу можна використовувати для біобутанолу. Нещодавно з'явилась інформація про новий штам *Clostridium Soccharobutilicum*, при використанні якого вихід біобутанолу досягає 80% за рахунок бродіння вуглеводневих середовищ, такий відсоток виходу від сумарного виходу трьох розчинників – ацетону, бутанолу та етанолу. З цього виходить що власникам спиртових заводів вигідно видозмінити свої виробництва на випуск біобутанолу.

З урахуванням постійного розвитку технологій, деякі спеціалісти прогнозують повну заміну етанольного моторного палива на біобутанол на протязі 10-15 наступних років. В деяких країнах ЄС вже використовують виробництво біобутанолу дерев'яної сировини.

1.5 Порівняльна характеристика метанолу, етанолу, ізопропанолу та ізобутанолу

В порівнянні з етанолом, більшість вищих спиртів володіють меншою гігроскопічністю, більш високим октановим числом та щільністю енергії і властивостями близькими до бензину, саме тому їх використання з існуючим обладнанням можливе, також вони мають більш високі експлуатаційні фактори безпеки [33-35]. Ізобутанол - має широке промислове використання. Він використовується в: змашувальних матеріалах, покриттях, клеях, автомобільних аерозольних красках, а також в якості проміжного продукту для синтезу багатьох ліків. Крім того, сполуки з ізобутанолом та його похідні широко використовуються в хімічній промисловості [33]. В якості біопалива нового покоління ізобутанол має багато переваг (табл. 1.2-1.3) і застосувань [36-38]. Саме тому, розвиток біоперероблюючих заводів для виробництва ізобутанолу з біомаси відповідає потребам ринку і стабільному розвитку.

Таблиця 1.2

Порівняння основних характеристик декількох поширених видів біопалива з бензином [39]

Характеристика	Етанол	1-Бутанол	Ізобутанол	Бензин
Нижня теплотворна здатність (МДж/кг)	27,0	33,1	33,3	43,5
Точка плавлення (°C)	13	37	28	-43

Розчинність (20°C у воді, мас. %)	Змішується	7,7	8,7	Незначна
Точка кипіння (°C)	78,4	117,7	108	25-215
Токсичність парів	Токсичний	Помірний	Помірний	Помірний

Біопереробка включає в себе велику кількість етапів обробки біомаси, перетворення біомаси, ферментації, очистки продукту, процесів ферментації.

Для виробництва і синтезу ізобутанолу використовують мікроорганізми, стратегії метаболістичної інженерії виробництва ізобутанолу.

Таблиця 1.3

Вимоги нормативних документів до якості бензинів [4, 29]

Об'ємна частка оксигенатів, %	Стандарт по ТР 013/2011	Стандарт по ГОСТ 32513-2013
Метанол	Відсутність	Відсутність
Етанол	Не більше 5	Не більше 5
Ізопропанол	Не більше 10	Не більше 10
Третбутанол	Не більше 7	Не більше 7
Ізобутанол	Не більше 10	Не більше 10
Ефіри (C ₅ і вище)	Не більше 15	Не більше 15
Інших оксигенатів з кінцем кипіння менше 210°C	Не більше 10	Не більше 10

Порівняння фізико-хімічних властивостей спиртів, дозволяє теоретично дослідити та передбачити можливі варіанти змін властивостей в ході проведення експерименту. Це дає змогу максимально ефективно проводити експеримент (табл 1.4)

Таблиця 1.4

Фізико-хімічні характеристики та основні експлуатаційні характеристики
спиртів

Показник	Метанол	Етанол	Ізопропанол	Третбутанол	Вторбутанол
Теплота згорання, кДж/кг	22315	26945	33300	35590	35690
Щільність, кг/м ³	795	790	780	780	802

продовження таблиці 1.4

Октанове число:					
Стендовий метод	122	121	117	106	108
Моторний метод	93	97	95	94	91
Тиск насичених парів, Па	35	17	13	14	9,7

Впродовж тривалого часу проводять дослідження змін октанового числа з додаванням оксигенатів в бензин (табл. 1.5)

Таблиця 1.5

Концентрація спирту для підвищення октанового числа бензину (на од.,% мас)

Назва	Паливо з ОЧ 70 од.	Паливо з ОЧ 92 од.	Паливо з ОЧ 66,7 од.
Метанол, % мас.	1,09	2,0	2,46
Етанол, % мас.	1,07	1,44	1,64
Пропанол-1(2), % мас.	1,25-1,24	2,0-1,88	2,14
Бутанол, % мас.	2,00	5,29	4,11
Ізобутанол, % мас.	1,72	4,11	0
Пентанол, % мас.	6,77	-1	0
Ізопентанол, % мас.	4,40	5,87	0

Щоб підвищити октанове число та отримати з 92 – 95 бензин потрібно взяти 100 кг десяти відсоткового ізобутанолу на одну тонну палива. Ізобутанол ідеальний варіант для підвищення якості палива та зменшення економічних витрат.

Відповідно до ГОСТ 9536-79 існує перший та вищий сорт ізобутилового спирту з кількісними та якісними показниками які суворо контролюються (табл.1.6.)

Таблиця 1.6

Якісні і кількісні показники ізобутилового спирту

Показники	Стандарт	
	Перший сорт	Вищий сорт
Щільність при н.у. г/см ³	0,801-0,803	0,801-0,803
Кольоровість по платино-кобальтовій шкалі, не більше	15	7

Масова доля ізобутилового спирту, % не менше	98,5	99,3
Масова доля кислоти в перерахунку на оцтову кислоту, %, не більше	0,005	0,003
Бромне число, г бромну на 100 г спирту, не більше	0,10	0,02
Масова доля карбонільних з'єднань в перерахунку на масляний альдегід, % не більше	0,10	0,03
Масова доля нелетючого залишку, %, не більше	0,0030	0,0025
Масова доля води, %, не більше	0,2	0,1

1.6 Міжнародний досвід використання ізобутанолу

В останні роки стрімко виріс інтерес до бутанолу як компоненту до бензинів. На відміну від етанолу – ізобутанол и н-бутанол мають високу теплотворну здатність і гарно змішуються з бензинами, але їх ОЧ особливо за дослідницьким методом нижче. На сьогоднішній день більшість проектів по дослідженню виробництва біобутанолу знаходиться на стадії теоретичного (наукового) дослідження, пілотних або демонстративних установках. Єдиною країною нині налагоджено виробництво біобутанолу в промислових масштабах є Китай (сумарне виробництво 320 тис. т/рік).

Усе більше уваги звертає на себе ізобутанол на біологічній основі завдяки своєму широкому застосуванню та екологічним паливним характеристикам.

Якщо порівнювати з етанолом, ізобутанол має більшу щільність енергії, меншу гігроскопічність та вміст кисню, що робить його привабливою присадкою або навіть заміною традиційного бензину. Ізобутанол на біологічній основі виробляється з альтернативної сировини, тобто з відновлюваної сировини, такої як: рапс, кукурудза, пшениця, сорго, ячмінь, цукрова тростина.

Для виготовлення ізобутанола з даної сировини, використовують дріжджові біокаталізатори. Для видалення залишків і очистки ізобутанолу використовують процес дистиляції як і у випадку з очищенням етанолу.

До недоліків виробництва ізобутанолу з біокаталізатору відносяться: низька концентрація продукту, неочікувані домішки, висока вартість розділення.

Біоетанол в США. В останні роки в результаті встановлення субсидії на біоетанол відбулось підняття рівня, і більше ніж 40% річного врожаю кукурудзи в США було перероблено на етанол і “спалено” в транспортних засобах, в результаті чого, США стала передовою країною як виробник, імпортер та експортер біоетанолу. На даний момент в США активно розвивається ізобутанол на біологічній основі з крохмалю або цукру в зернах виробляється в Люверне, штат Мінісота починаючи з 2014р [40,41]. Процес бродіння аналогічний процесу виготовлення етанолу Ізобутанол вважається одним з видів біопалива наступного покоління. В порівнянні з етанолом він має більше переваг, а саме меншу гігроскопічність, меншу летучість і більш високу щільність енергії [42]. Крім того ізобутанол за паливними характеристиками схожий на бензин традиційний, тому більш зручний для зберігання і транспортування. Крім того, ізобутанол легше перетворити у відновлюване паливо для реактивних двигунів на біологічній основі через зниження вартості конверсії на 34% в процесі каталітичного удосконалення [43,44].

Висновки до розділу

Після зваження всіх переваг та недоліків ізобутанолу (біобутанолу) в якості компоненту моторних палив стало зрозуміло - переваги ізобутанолу настільки значущі що виробництвом його саме як компонента моторного палива

– оксигенату, або чистого компоненту палива, варто зайнятися як найшвидше. Біобутанол безсумнівно є перспективним, і в найближчі часи можна запровадити багатотоннажне виробництво біобутанолу оскільки воно утворюється з тієї ж сировини що і біоетанол, і все обладнання яке на заводах використовували для біоетанолу можна використовувати для біобутанолу.

1. РОЗДІЛ

МЕТОДИ І МЕТОДИКИ

2.1 Схема проведення експерименту

Експериментальне дослідження можна поділити на чотири етапи, на кожному з яких проводиться певна дослідницька робота з конкретними завданнями (рис.2.1).



Рис.2.1. Етапи наукового дослідження

Перший, підготовчий етап експерименту передбачає детальний теоретичний аналіз раніше опублікованих робіт з теми дослідження: синтез та визначення фізико-хімічних властивостей ізобутилових естерів жирних кислот, одержаних на основі рослинних олій; постановку мети та завдання дослідження; вивчення реальної практики дослідженої проблеми. На другому, попередньому етапі проведення експерименту здійснюється вибір потрібної кількості експериментальних об'єктів. Третій етап передбачає проведення експерименту з перевірки ефективності певної системи заходів. Четвертий етап - це підведення підсумків експерименту.

2.2. Планування факторного експерименту

Чорний ящик. Чорний ящик являє собою важливий елемент у плануванні експерименту та в науці загалом. Використовуючи дане поняття тисячі вчених світу отримують змогу використовувати той рівень поглиблення при дослідженні об'єкту який необхідний для досягнення оптимального результату роботи. Стан виходів звичайно функціонально залежить від стану входів і т.д. Якщо механізм роботи не важливий, то залежність результатів від вхідних даних, як правило, відома; концепція чорного ящика при цьому використовується, щоб не відволікатися на внутрішню будову (рис.2.2.).



Рис.2.2. Чорна скринька

Характеристика змінних факторів

При дослідженні технологічних процесів дуже важливо виявити всі впливові фактори, а також оцінити ступінь їх впливу на процес. Якщо який-небудь із значущих чинників не включений в розгляд, але змінюються і деякому інтервалі значень, то похибки результатів експерименту різко зростають.

При виявленні будь-якого технологічного процесу доводиться розглядати велику кількість факторів, які ймовірно можуть впливати на параметри оптимізації (табл.2.1).

З одного боку, включають в план дослідження всіх істотно впливаючих факторів дуже важливо, так як експерименти, спрямовані на відшукування оптимальних умов, можуть втрати всякий сенс, якщо один чи кілька таких факторів не враховувані.

З іншого боку, включення в програму дослідження всіх факторів, що впливають на об'єкт, ускладнює завдання, тобто збільшує її розмірність. Ступінь впливу різних чинників на процес неоднаковий. Звичайно, тільки декілька

факторів із усієї сукупності впливають на вихідну речовину, а решта впливають менш суттєво. Важливо що обрані фактори були взаємозалежні.

Таблиця 2.1

Характеристика змінних факторів

Кодування факторів

Інтервал варіювання і рівень факторів	Позначення	Концентрація, жирних кислот X_1	Густина олії X_2
Нульовий рівень	0	9,2	1,71
Інтервал варіювання	i	1,2	0,3
Нижній рівень	-1	2,4	0,92
Верхній рівень	+1	16	2,5

Матриця варійованих чинників

Номер досліда	X_0	X_1	X_2	$X_{1,2}$	$X_{2,2}$
1	+	+	-	+	+
2	+	-	+	+	+
3	+	+	-	+	+
4	+	-	+	+	+
5	+	0	+	+	+
6	+	+	0	+	+
7	+	-	+	+	+

Метод обраний для проведення синтезу ізобутилових естерів жирних кислот на основі рослинних олій полягає в процесі переестерифікації на початковому етапі.

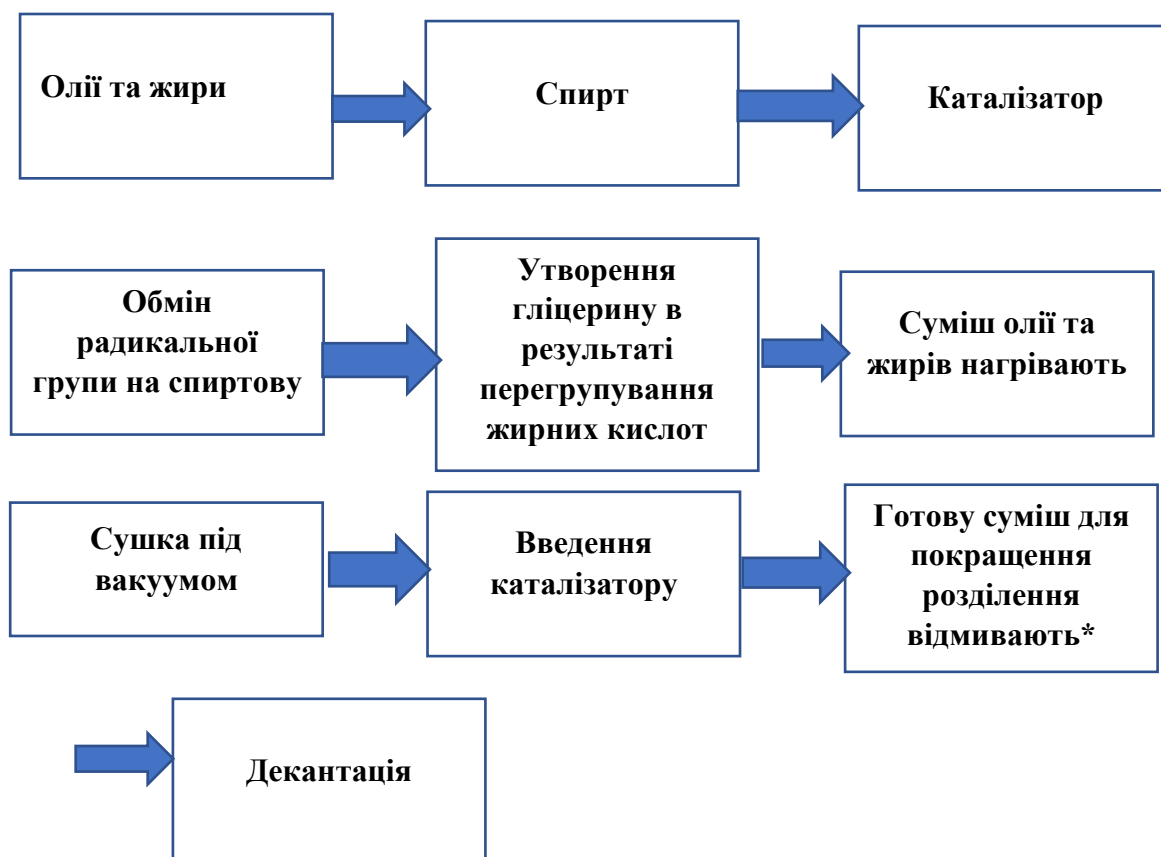
2.3. Процес переестерифікації

Процес перестерифікації складається з трьох послідовних оборотних реакцій в яких диґліцериди і моноґліцериди є проміжними продуктами. За стехіометричною реакцією на 1 моль триґліцериду припадає 3 моль спирту (в нашому випадку ізобутанолу). Більша кількість молів спирту необхідна для повноти проходження реакції перестерифікації і для збільшення вихіду ефірів і створення умов для покращення їх відділення від ґліцерину.

Фактори які впливають на процес переестерифікації:

- природа та якість сировини з жирнокислотним складом;
- молекулярна маса спирту який вступає у реакцію;
- тип каталізатору (лужний, кислотний);
- молярне співвідношення спирт/рослинні олії;
- температура проведення реакції;
- чистота реагентів (головним чином вміст води).

В результаті процесу переестерифікації жирів змінюється не тільки їх склад але і в'язкість, температура плавлення (кипіння), твердість та інші фізико-хімічні властивості.



*процес очистки ефірів від залишків каталізатору.

Рис.2.3. Принципова схема процесу переестерифікації.

2.4 Методика підготовки та проведення експерименту

Для синтезу естерів жирних кислот було підготовлено та використано наступні реактиви: спирт етиловий (технічний), спирт ізобутиловий (ч.д.а.) (рис.2.1.), олія рижієва (рафінована), олія ріпакова (рафінована), олія пальмоядра (рафінована), КОН (ч.д.а.), *n*-толуол сульфокислота (х.ч.).



Рис.2.1. Ізобутиловий спирт (ч.д.а.)

Етапи проведення експерименту:

1. Одержання етанольного розчину етилату калію.

Етанольний розчин етилату калію одержували за раніше розробленою методикою [18]. Гідроксид калію розчиняли у попередньо абсолютизованому дегідратованим цеолітом КА етиловому спирті (рис.2.2.). З одержаного розчину відганяли водно-етанольний азеотроп, який пропускали через екстрактор Сокслета, заповнений дегідратованим цеолітом КА (рис.2.3.). Після

селективного вилучення води при контакті з цеолітом, осушений спирт спрямовували у розчин лугу в етиловому спирті та операція повторювалась знов. Для одержання розчину етилату калію необхідної якості зазвичай потрібно 13-15 таких циклів.



Рис.2.2. Дослідження впливу каталізатору:



Рис.2.3. Відгонка спирту.

2. Одержання етилових естерів жирних кислот.

Естери жирних кислот синтезували за кімнатної температури із застосуванням етанольного розчину етилату калію (одержання описано вище) прямою переестерифікацією тригліцеридів олій етиловим спиртом (рис.2.4.) з наступними параметрами синтезу: молярне співвідношення спирт : олія 5,2 : 1, кількість каталізатора (еквівалентно до КОН) 1,1 % по відношенню до олії (0,18 моль луку на моль олії), час реакції 30 хв.



Рис.2.4.Проведення процесу переестерифікації

3. Після проведення синтезу продукти реакції відстоювали протягом доби за кімнатної температури та зливали нижній гліцеринний шар (рис.2.5)

4. Верхній естеровий шар відмивали гарячою водою 5-7 разів до одержання чистого водного шару (рис.2.6-2.7).

5. Промиті естери осушували безводним сульфатом натрію. Осушені естери переганяли під вакуумом (рис.2.8).

6. На аналіз фізико-хімічних властивостей спрямовувались зразки після вакуумної перегонки (рис.2.8-2.12).



Рис.2.5. Відстоювання для відділення ефірного та гліцеринового слоїв

Процес зливання нижнього шару називається – декантація. Цей метод дозволяє кількісно перенести максимальну кількість видимого зору шару рідини. Часто процес декантації використовують для відділення рідини від домішок. Цей метод використовують в аналітиці для визначення гранулометричного складу.



Рис.2.6. Перша відмивка жирних кислот

Зліва на малюнку знаходиться чиста олія, для порівняння вигляду чистої олії з переестерифікованою. Ефіри знаходяться зверху. Під час відмивки, я заливала суміш ефірів з гліцерином, та повільно змішувала скляною паличкою для рівномурного розподілу рідини. Після цього я залишала її розділятися на декілька хвилин.



Рис.2.7. Відмиті жирні кислоти

Відсутність білого нальоту говорить про те що в суміші ефірів з гліцерином немає мил, та ефіри можна використовувати для подальших процесів, а саме перегонки під вакуумом.



Рис.2.8. Вакуумна перегонка ефірів



Рис.2.9. Зразки підготовлені на аналіз.



Рис.2.10 Зразки підготовлені на аналіз.

Підготовлені для аналізу зразки пройшли всі етапи очистки та були досліджені на газовому хроматографі (рис.2.11), для проведення аналізу на хроматографі перш за все необхідно приготувати робочий розчин з нашим зразком для подальшого розпилення його для аналізу в хроматографі.



Рис.2.11. Газовий хроматограф.



Рис.2.12 Підготовка зразків для дослідження на хроматографі

7. Одержання ізобутилових естерів жирних кислот.

Ізобутилові естери жирних кислот синтезували естерифікацією жирних кислот відповідних олій. Для цього проводили омилення відповідної олії розчином КОН у етиловому спирті (92-94% мас.) з 2-х кратним надлишком КОН відносно стехіометричного співвідношення протягом 3-х годин за умов кипіння суміші.

До одержаного мильного розчину додавали дистильовану воду та нейтралізували надлишком 85 % ортофосфорної кислоти та залишали на 15-20 годин за кімнатної температури.

Омилення та нейтралізація є лабораторним способом проведення реакції гідролізу тригліцеридів .

Після розділення суміші на окремі фази за допомогою ділильної воронки відділяли верхній шар жирних кислот від нижнього водного шару. Верхній шар відмивали гарячою водою 5-7 разів до одержання чистого водного шару (рис.2.13).



Рис.2.13. Ділильна воронка – відділення жирних кислот, за рахунок відмивки гарячою водою

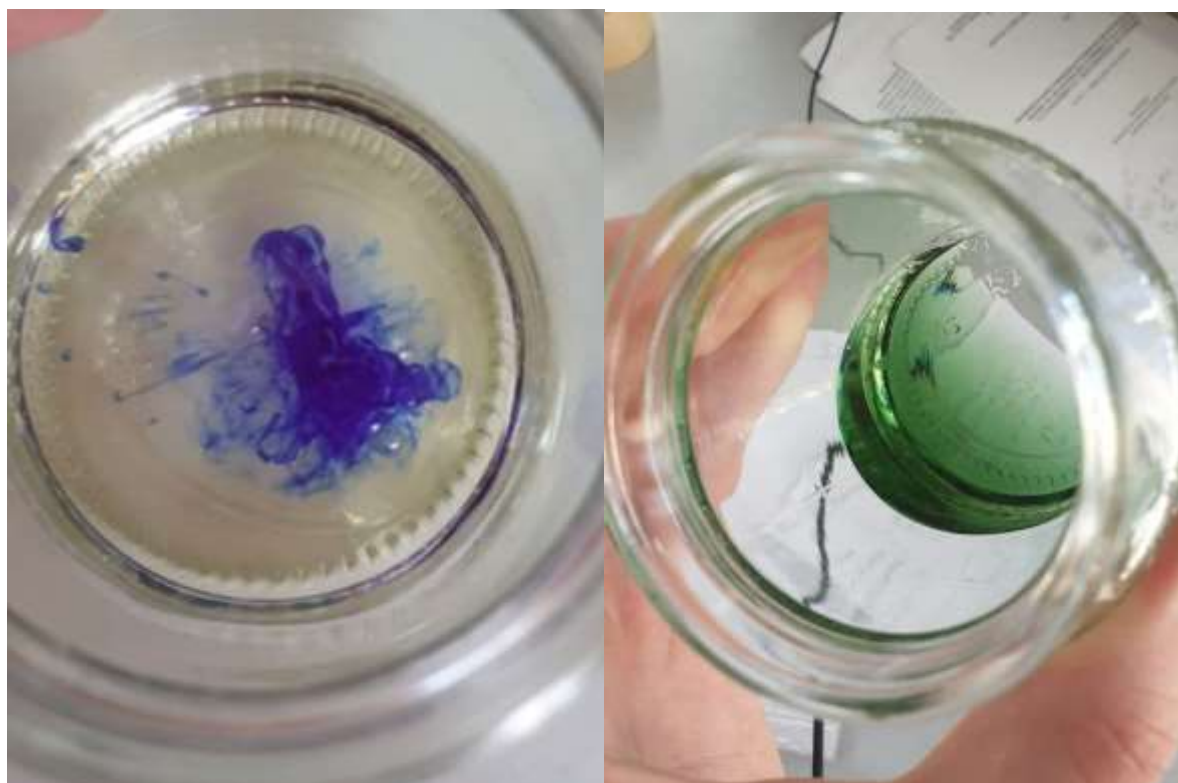


Рис.2.14. Бромтимоловий синій. Застосування каталізатору для визначення рН середовища

Промиті жирні кислоти осушували безводним сульфатом натрію. Осушені жирні кислоти переганяли під вакуумом (рис 2.15-2.16).

З перегнаних жирних кислот синтезували ізобутилові естери жирних кислот відповідних олій (рис. 2.17) естерифікацією жирних кислот ізобутиловим спиртом. Синтез проводили при кипінні суміші зі збором утвореної реакційної води у насадці Діна-Старка, застосовуючи *n*-толуол сульфокислоту в ролі каталізатора. Умови проведення синтезу були наступними: молярне співвідношення спирт : жирні кислоти 10 : 1, 1 % каталізатора по відношенню до жирних кислот, час реакції 10-15 год. Синтез проводили з періодичним контролем конверсії жирних кислот шляхом титрування реакційної суміші бутанольним розчином бутилату натрію із застосуванням бромтимолового синього (рис. 2.14) в ролі каталізатора. З одержаної суміші відганяли ізобутиловий спирт, а залишок піддавали вакуумній перегонці. При необхідності проводили нейтралізацію вільних жирних кислот та проводили повторну вакуумну перегонку до досягнення вмісту вільних жирних кислот на рівні не більше 0,25% (кислотне число 0,5 мг КОН/г).



Рис. 2.15. Осушення жирних кислот перед вакуумною перегонкою



Рис. 2.16. Осушені жирні кислоти готові для вакуумної перегонки



2.17. Приклад перегнаних жирних кислот пальмоядрової олії

Висновки до розділу

За описаною методикою лабораторного синтезу ізобутилових естерів жирних кислот одержаних на основі рослинних олій були проведені лабораторні дослідження - зміни фізико-хімічних властивостей, зведені результати яких досліджені та представлені в наступному розділі.

3. РОЗДІЛ

СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІЗОБУТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

3.1 Жирнокислотний склад олій

Жирнокислотний склад олій (табл. 3.1), які використовувались у дослідженні, визначали шляхом газохроматографічного аналізу одержаних етилових естерів на газовому хроматографі Agilent 7890A із застосуванням капілярної колонки J&W HP-88.

Таблиця 3.1

Основні компоненти жирнокислотного складу олій

Жирна кислота	% кислоти у жирнокислотному складі відповідної олії		
	ріпакова	рижієва	пальмоядрова
C8:0	-	-	3
C10:0	-	-	3
C12:0	-	-	48
C14:0	-	-	16
C16:0	6	7	9
C18:0	3	3	3
C18:1	49	20	15
C18:2	31	30	2
C18:3	9	25	-
C20:0	0,5	1	-
C20:1	1	10	-
C22:1	0,5	1	-

3.2 Визначення фізико-хімічних характеристик естерів жирних кислот.

Визначення густини одержаних продуктів проводили за 15 °С згідно ДСТУ ГОСТ 31072. Температуру застигання одержаних зразків вимірювали згідно ГОСТ 20287 із застосуванням рідкого азоту в ролі охолоджуючого агента.

Заміна спиртового замісника естеру жирної кислоти через відмінність загальної конфігурації молекул з етилового на ізобутиловий спричиняє зменшення сили міжмолекулярної взаємодії, що відображається на зниженні густини ізобутилових естерів (рис. 3.1). Це має спричинити зміни фізико-хімічних показників одержаних продуктів [18].

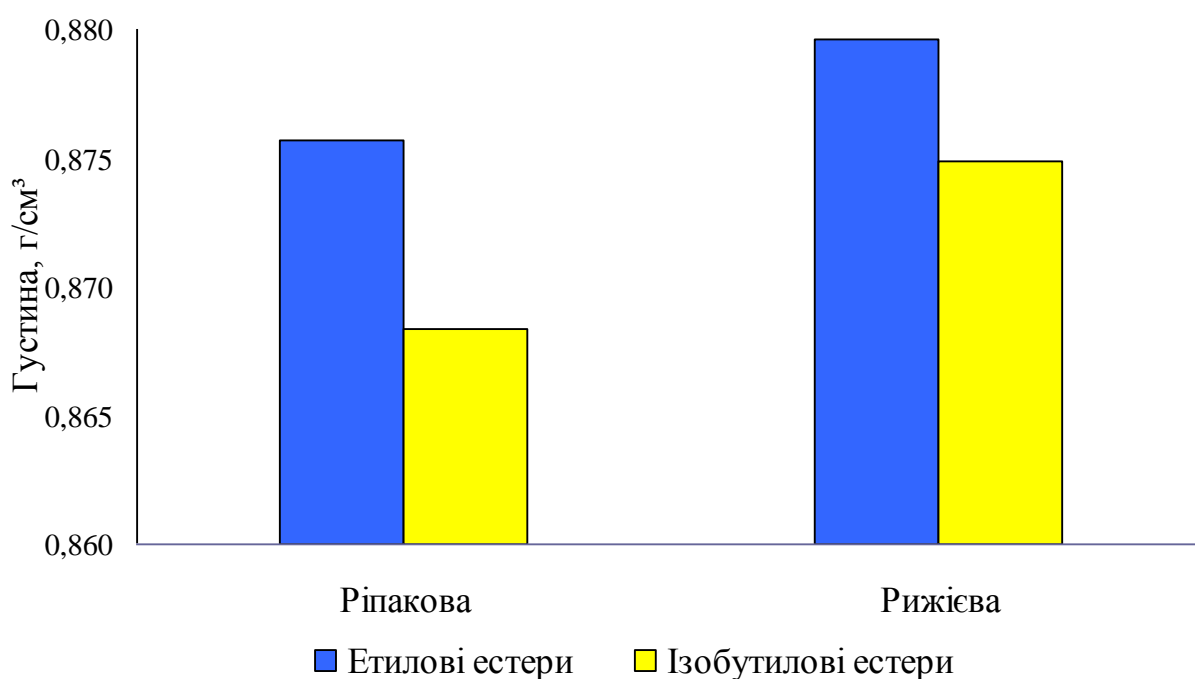


Рис. 3.1 Порівняння густини етилових та ізобутилових естерів жирних кислот

Це відображається передусім на зміні густини. З наведених результатів видно, що густина ізобутилових естерів жирних кислот у порівнянні з етиловими естерами має нижчі значення (рис 3.2).

ЖК,%	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C20:2	C22:1
Ріпакова	6	3	49	31	9	0,5	1	-	0,5
Рижієва	7	3	20	30	25	1	10	1	1

Рис. 3.2 Жирнокислотний склад ріпакової та рижієвої олії

Також через стеричний фактор ускладнюється упаковка молекул при формуванні кристалів, що відображається на зниженні температури застигання ізобутилових естерів жирних кислот у порівнянні з етиловими естерами (рис. 3.3). Така тенденція спостерігається для всіх зразків з різним ступенем ненасиченості молекул.

Відомо, що для біодизельного палива низькотемпературні характеристики є критичними, оскільки є тим показником якості, що обмежує їх застосування у зимовий період. Наведені результати свідчать, що застосування ізобутилового спирту замість більш коротколанцюгових етилового та метилового спиртів дозволяє одержати продукти з кращими низькотемпературними показниками з тієї ж самої олійної сировини.

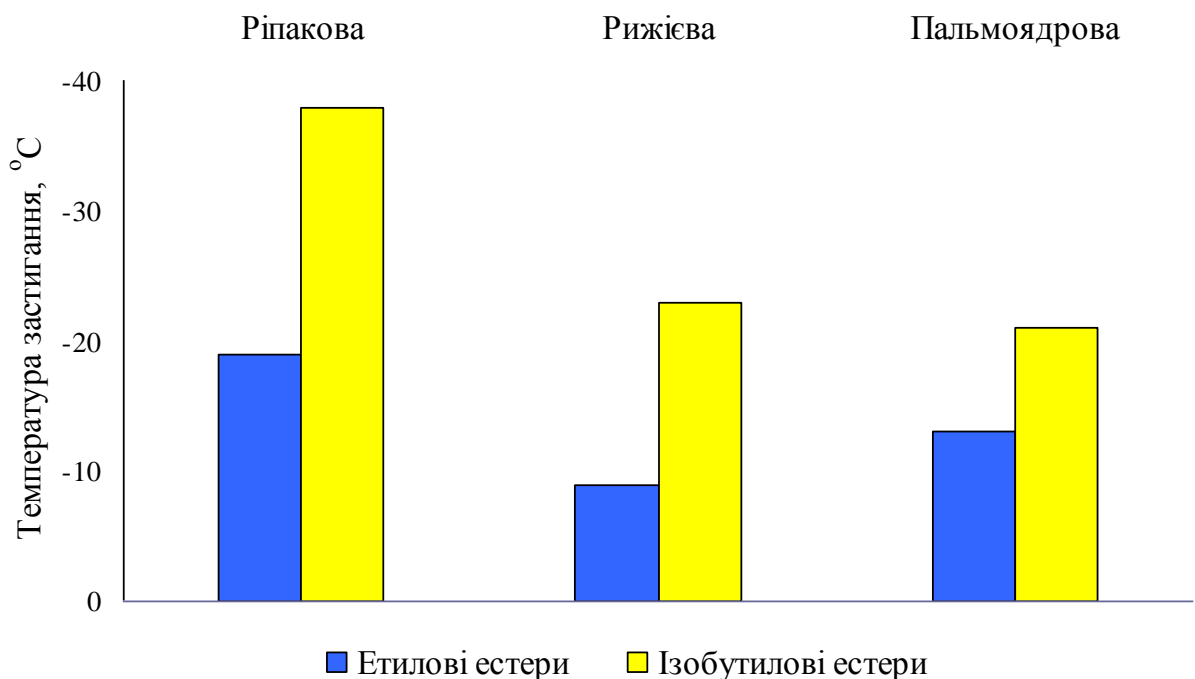


Рис. 3.3. Порівняння температури застигання етилових та ізобутилових естерів жирних кислот

Температура застигання також залежить від жирнокислотного складу олій (рис. 3.4)

ЖК, %	C8:	C10:	C12:	C14:	C16:	C18:	C18:	C18	C18	C20:	C20:
	0	0	0	0	0	0	1	:0	:3	0	1
Ріпакова	-	-	-	-	6	3	49	31	9	0,5	1
Рижієва	-	-	-	-	7	3	20	30	25	1	10
Пальмоя дрова	3	3	48	16	9	3	15	2	-	-	-

Рис. 3.4. Жирнокислотний склад ріпакової, рижієвої та пальмоядрової олії
Були проведені розрахунки середньої вартості ізобутанолу та досліджена економічна доцільність використання ізобутанолу (рис.3.5)

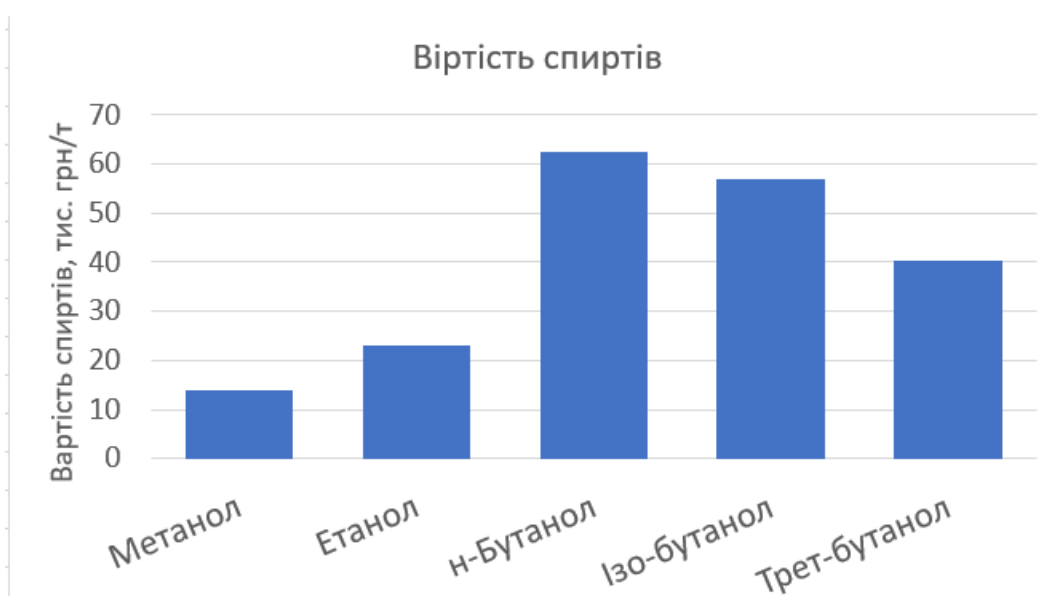
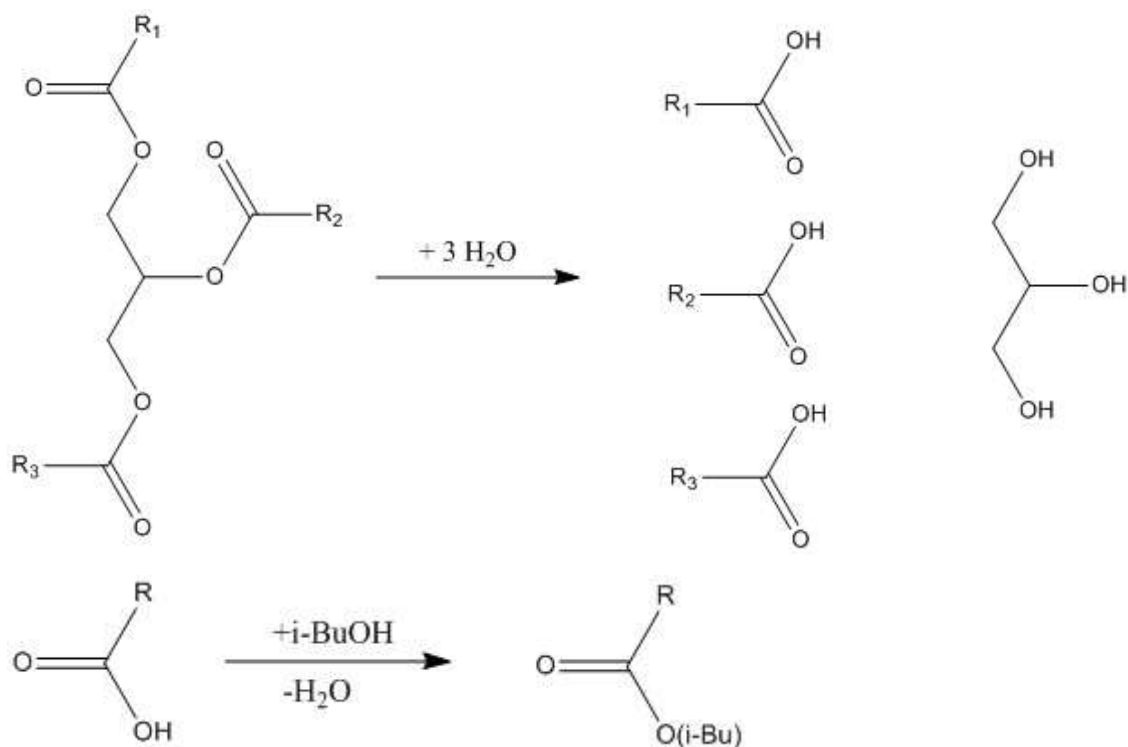


Рис. 3.5 Порівняння вартості спиртів

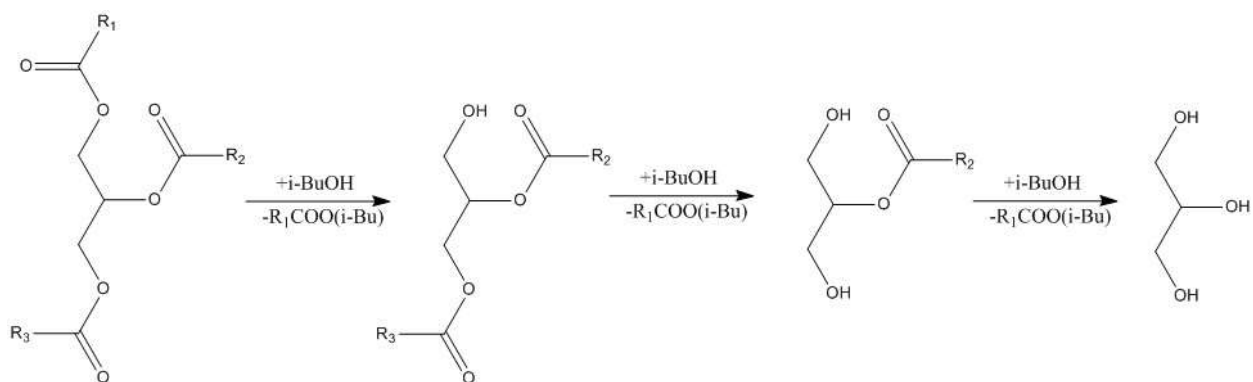
Виходячи з даних наведених на рис.3.5 видно, що використання менш розгалужених спиртів на теперешній час більш економічне, але за останні три роки ціни на н-Бутанол стрімко падають, та з розвитком науки його ізомери мають все більший попит.

Для того щоб подолати економічну різницю між спиртами різної будови, досліджуються нові механізми та метода проведення синтезу. Так при лужному синтезі ізобутилового спирту його вартість має значно понизитись.

Кислотна схема



Лужна схема:



Через особливості процесу переестерифікації синтез естерів жирних кислот на основі розгалужених спиртів проводять на кислотних каталізаторах, що призводить до низки недоліків. В супереч твердженню про неможливість одержання естерів розгалужених спиртів на лужних каталізаторах, було напрацьовано продукт (ізобутилові естери пальмоядрової олії) у кількості 1,5 дм³ з використанням лужного гомогенного каталізатора – ізобутилату калію (рис. 3.6).



Рис. 3.6. Ізобутилові естери пальмоядрової олії

Паралельно проводилось напрацювання ізобутилових естерів пальмоядрової олії за кислотним механізмом естерифікацією жирних кислот

ізобутиловим спиртом. В результаті цього виявлено ряд недоліків проведення процесу за кислотною схемою у порівнянні з процесом за лужною схемою.

Недоліки проведення процесу за кислотною схемою:

- ✓ значна тривалість процесу;
- ✓ високі температури процесу;
- ✓ необхідність застосування значної кількості спирту;
- ✓ осмолення сировини;
- ✓ утворення диізобутилового етеру;
- ✓ одержання продукту з високим кислотним числом та ін.

Ізобутиловий спирт застосовується в різних областях і, завдяки нижчій вартості, може служити заміною бутанолу-1. Він використовується в якості розчинника, добавки до нітроцелюлози та гуми, осушувача, компонента чорнила для друку.

Ізобутиловий спирт використовується в основному в якості розчинника. А як паливо він має низку переваг перед етанолом: по питомій теплоті згорання (32,959 МДж / кг проти 28,865 МДж / кг) він ближче до бензину (42 МДж / кг), набагато гірше розчиняється водою, а в суміші з бензином майже не схильний до розшарування .

Висновки до розділу

Отже, у роботі показано зниження густини та температури застигання естерів жирних кислот при заміні етилового спирту на ізобутиловий в ролі агента переестерифікації природних олій. Підсумовуючи результати дослідження, можна стверджувати про перспективність застосування ізобутилових естерів жирних кислот в ролі компонента дизельного палива, особливо у зимовий період.

4. РОЗДІЛ

ОХОРОНА ПРАЦІ

Вступ

Експериментальна частина дипломної роботи була проведена в лабораторії інституту біоорганічної хімії на нафтохімії НАН України. Робота в лабораторії з речовинами які можуть чинити токсичний вплив на організм людини, вибухонебезпечними речовинами, травматично небезпечним обладнанням – є підставою для розроблення системи запобігання, а саме охорони праці.

Синтез ізобутилових естерів проводять починаючи з вакуумної перегонки ізобутилового спирту та висушування від залишкової води на водяній бані під тиском. Дотримання правил безпеки необхідне для вдалого проведення всіх необхідних дослідів.

Робота з лужними та кислотними каталізаторами регламентується ГОСТ 12.4.267-2014 (EN 14786:2006) – одяг спеціальний для захисту від впливу токсичних хімічних речовин.

1 Аналіз умов праці

1.1 Організація робочого місця

У лабораторії за технікою безпеки мають працювати не менше двох осіб, дипломна робота була виконана під наглядом дипломного керівника. Загальна площа приміщення де проводились дослідження – 12 м³ при нормі 4,5м³, об'єм приміщення – 46м³ при нормі 15м³ (на одного працівника) в наому випадку 30м³. [45]

1.2 Мікроклімат виробничих приміщень

Експеримент проводився на території інституту в лабораторії старого зразку.

Порівняння оптимальних умов робочої зони з фактичними значеннями умов в лабораторії де проводився експеримент

Період року	Температура повітря	Відносна вологість	Швидкість руху, м/сек.
Холодний період року			
Оптимальні умови	22-24	60-40	0,1
Умови в лабораторії	17-19	60-40	0,2
Теплий період року			
Оптимальні умови	23-25	60-40	0,1
Умови в лабораторії	20-22	60-40	0,3

В таблиці 4.1 наведена порівняльна характеристика [46] оптимальних умов категорії “Легка 1а” з фактичними умовами які в холодний період року відповідають категорії “Середньої важкості 11а”, в теплий період року “Середньої важкості 11б”.

1.3. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

В лабораторії необхідно працювати виключно під витяжною шафою. Проведення експерименту за межами витяжної шафи забороняється [47].

Пари ізобутилового спирту при потраплянні в дихальні шляхи викликають подразнення, в такому випадку варто забезпечити потік свіжого повітря, при великих концентрації парів ізобутилового спирту в повітрі ГДК-10 (ГОСТ 12.1.005-88), необхідно терміново звернутись до лікаря (табл.4.2)

Біологічна дія на організм людини

Контакт з ізобутиловим спиртом	Міра безпеки
Потрапляння в дихальні шляхи парів ізобутилового спирту	Забезпечити потік свіжого повітря, якщо симптоми запаморочення не пройдуть, звернутись до лікаря.
Потрапляння в очі	Промити водою на протязі декількох хвилин. При виникненні подразнення шкіри звернутись до лікаря.
Потрапляння на одяг	Зняти забруднений одяг. Токсичного впливу не чинить.
Потрапляння на шкіру	Промити великою кількістю води з милом

1.4. Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук

В лабораторії шум присутній при роботі вакуумного насосу або механічної мішалки, також при перемішуванні речовин з твердими залишками та ін. Це є непостійним шумом, який відноситься до перервних або імпульсних шумів. Шум під час зміни може коливатись до 5 дБ. Шум більше 80 дБ приводить до поступової втрати слуху (3-5 років)[50].

Шум в місці проведення експерименту можна віднести до низькочастотних – 350 Гц. Інфразвуки (16 Гц) та та ультразвуки (понад 20000 Гц) – відсутні.

1.5. Освітлення

В лабораторії освітлення оцінюється як середньої точності. В табл. 4.3 порівняння характеристик освітлення на робочому місці високої точності [48] з фактичним середньої точності.

Таблиця 4.3

Характеристика освітлення

Штучне освітлення		Природне освітлення	Сумісне освітлення
Освітлення, лк	При системі комбінованого освітлення	КЕО, %	При верхньому або комбінованому освітленні
Високої точності	2000		3,0
Середньої точності	1000		2,4

1.6. Виробничі випромінювання

Виробничі випромінювання на базі проведення експерименту – ІБОНХ НАН України відсутні.

1.7. Небезпека ураження електричним струмом

При роботі з приладами які підключені до електричного струму варто дотримуватись правил користування електроприладами, щоб запобігти ураження струмом який перевищує допустиме значення (табл. 4.4) необхідно перед початком роботи перевіряти цілісність кабелів, розеток та приладів на фізичні пошкодження, також не використовувати провідники струму при можливому контакті (наприклад тримати кабель під напругою з мокрими руками)

Допустима напруга при дотику

Допустиме значення напруги дотику U , В	Протяжність впливу
500	До 0,1
400	0,2
200	0,5
130	0,7
100	1,0
65	Від 1,0 до 5,0

1.8 Статична напруга

В лабораторії для роботи з напругою варто звертатись до головного інженеру. Речовини або матеріали які можуть викликати статистичну напругу при роботі в нафтохімічному відділі заборонені.

2.Розробка заходів з охорони праці

2.1 Нормалізація повітря робочої зони

Виконуючи експериментальну частину дипломної роботи, виникла проблема з випаренням спирту після проведення синтезу. Процеси омилення та декантацію необхідно проводити в гарячому вигляді, саме через це, пари ефірів та частково гліцерину потрапляли в повітря робочої зони. Щоб мінімізувати вплив парів, в лабораторії окрім роботи під витяжною шафою відбувалось провітрення приміщення двічі за зміну, та процесі омилення та декантації проводились в захисних масках. Також під час процесу перегонки, було створено спеціальну ізоляцію від небажаних випарень.(рис.4.1)



Рис.4.1 Ізоляція від випарень та втрати тепла.

2.2. Електробезпека

Працюючи з вакуумним насосом нерідко система електропостачання дає збій. Для цього в лабораторії прописані етапи послідовного вимкнення та перезавантаження електричної системи. Перш за все, необхідно переконатись що вибухонебезпечні елементи вимкнені за допомогою запобіжників, якщо ні, вимкнути вручну. Запускати електромережу самостійно заборонено, необхідно звернутись до завідувача лабораторії та повідомити головного електрика.

В лабораторії всі розетки мають бути закритого типу від проникнення бруду, води та ін. На лічильниках мають бути запобіжники[49].

При замиканні електромереж необхідно терміново звернутись у відповідні служби.

3. Пожежна безпека

Перелік вибухо- та пожежонебезпечних речовин і матеріалів в лабораторії (табл.4.5). ДСТУ 2272:2006 Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять (Пожарная безопасность. Термины и определения основных понятий).

Вибухо-пожежонебезпечні речовини і матеріали

Речовини і матеріали	Швидкість вигорання $\psi \times 10^3, \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Нижча температура згорання Q, кДж·кг ⁻¹
Бензин	61,7	41870
Диетиловий ефір	60,0	33500
Дизельне паливо	42,0	48870
Етиловий спирт	33,0	27200
Ізопропіловий спирт	31,3	30145
Ізобутиловий спирт	29,0	32200
Папір (підручники, методички, журнали та ін.)	4,2-8,0	13400

Для забезпечення безпечної роботи з вибухо-пожежонебезпечними речовинами і матеріалами в лабораторії знаходиться вогнегасник, відро з піском, спеціальне покривало, також хімічний душ. В лабораторії є інструкції з евакуації та використання вогнегасником.

4. Розрахункова частина

Необхідною умовою проведення експерименту є спостереження, для цього проводимо розрахунок природної освітленості.

Розраховуємо відносну площу світлових прорізів α .

$$\alpha = \frac{S_{\text{вік}}}{S_{\text{під}}} \times 100\%,$$

Де $S_{\text{вік}}$ – сумарна площа вікон у приміщенні, м²;

$S_{\text{під}}$ – площа підлоги у цьому ж приміщенні, м².

Розрахунок:

$$S_{\text{вік}} = 10 \text{ м}^2 *; S_{\text{під}} = 12 \text{ м}^2.$$

*у лабораторії два вікна.

$$\alpha = \frac{10 \text{ м}^2}{12 \text{ м}^2} \times 100\% = 83,4\%$$

Отже, загальна освітленість приміщення 83,4%, що відповідає СП 52.13330.2011.

Висновки до розділу.

Отже, під час проведення експериментальної частини дипломної роботи, були дотримані всі норми охорони праці, розглянуті можливі випадки виникнення непередбачених ситуацій та проведені відповідні міри безпеки, експеримент виконано згідно ДСТУ.

5. РОЗДІЛ

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Використання біодизелю та його вплив на навколишнє середовище

На сьогоднішній день стимулом для використання біодизелю є його здатність знижувати викиди парникового газу в порівнянні з викидами палива нафтового походження. Доцільність цієї думки залежить від багатьох факторів. Причиною яка викликає загальну критику біодизеля є землекористування зміни, які можуть викликати навіть більшу кількість викидів ніж викопне паливо [52]. Вирішенням цієї проблеми є використання дешевої сировини не придатної для їжі або водоростевої сировини – водоростевого біопалива, на землях непридатних для сільськогосподарського господарства.

Основним з парникових газів є вуглекислий газ. Під час спалювання біодизеля також відбувається викид вуглекислого газу як і при спалюванні традиційного палива, проте сировина з якої виготовляють біопаливо поглинає вуглекислий газ з атмосфери під час зростання. Завдяки процесу під назвою – фотосинтез, рослини поглинають вуглекислий газ, та під час цього відбувається накопичення цукрів і крохмалів. Після перетворення біомаси на біодизель паливо спалюється та виділяється енергія і вуглець. Частина енергії цього процесу витрачається на живлення двигуна, в той час як вуглекислий газ повертається в атмосферне повітря.

Тому розглядаючи питання парникового ефекту варто звертати увагу на загальну картину – весь виробничий процес, враховуючи непрямі ефекти які виникають під час виробництва. Кількість викидів вуглекислого газу залежить від багатьох факторів, таких як методи виробництва та типу сировини для виробництва біопалива.

Створення розрахунку вуглецевої інтенсивності виробництва альтернативного палива - це складний і неточний процес, який залежить від припущень, зроблених при розрахунках. Розрахунок зазвичай включає:

- Викиди парникових газів від вирощування сировини (наприклад, нафтохімії, що використовується у добривах)

- Викиди під час транспортування сировини на завод
- Викиди від перетворення сировини у біодизель
- Поглинання викидів CO₂ під час вирощування сировини

Інші важливі фактори які зазвичай не беруться до уваги:

- Викиди внаслідок зміни землекористування на території вирощування паливної сировини.

- Викиди при транспортуванні біодизеля із заводу до місця його використання

- Ефективність біодизеля в порівнянні зі стандартним дизельним паливом

- Кількість вуглекислого газу, що виробляється у вихлопній трубі. (Біодизель може виробляти на 4,7% більше)

- Корисні побічні продукти, такі як корм для худоби або гліцерин

Якщо не брати до уваги зміни в землекористуванні та новітні методи виробництва, біодизельне паливо з рослинної олії, а саме – біодизельне паливо з ріпаку та олії, виробляє на 44-65% менше викидів парникових газів, ніж дизель нафтового походження [52-55]. На сьогоднішній день продовжуються дослідження підвищення ефективності виробничого процесу [52,54]. Біодизельне паливо, вироблене з відпрацьованого кулінарного масла чи інших відходів жиру, може знизити викиди CO₂ в атмосферне повітря на 85%[57]. Сировина для біопалива вирощується на орних землях які використовуються зараз тому зміна землекористування не чинить сильного впливу на викиди парникових газів. Проте, використання лісу для отримання сировини призводить до знеліснення, та викликає накопиченню вуглецю в лісі, ґрунті та торфових шарах землі що вивільняються. Знеліснення це проблема яка в майбутньому стане глобальнішою (накопичення парникових газів) ніж викиди парникових газів в результаті використання звичайного біодизелю [51,56].

Альтернативне паливо – біопаливо, виготовлене з вихідної сировини такої як пальмова олія, може викликати навіть більшу кількість викидів вуглекислого газу ніж деякі види викопного палива.

Забруднення атмосферного повітря.

У США біодизель – єдиний альтернативний вид палива, який успішно пройшов випробування впливу на здоров'я (рівень I та рівень II). Закон про чисте повітря (1990 р.).

Використання біодизелю дозволяє зменшити викиди вихлопних газів з вихлопної труби а саме частинок твердих продуктів згорання в камері горіння транспортних засобів з фільтрами частинок на 20% порівняно з дизельним паливом з низьким вмістом сірки (<50 ppm). Внаслідок виробництва викиди твердих залишків скорочуються на 50% порівнюючи з дизельним паливом одержаним з викопної сировини [57].

Біорозкладання

А Університет Айдахо проводили дослідження порівнюючи біорозкладання - біодизельного палива, чистих рослинних олій біодизельного палива та сумішей нафтового дизельного палива, а також чистого двовимірного дизельного палива. Використовуючи низькі концентрації продукту, що підлягає розкладанню (10 частин на мільйон) у розчинах з покращеними поживними речовинами та осадом стічних вод, вони продемонстрували, що біодизельне паливо розкладається з тією самою швидкістю, що й контроль декстрази, та в 5 разів швидше, ніж нафтове дизельне паливо, протягом 28 днів, і біодизельні суміші вдвічі збільшили швидкість розкладання дизельного палива за рахунок сумісного метаболізму. Альтернативне паливо розкладається вдвічі швидше, ніж нафтове дизельне паливо у ґрунті. У всіх випадках було визначено, що біодизельне паливо також розкладається якісніше (повніше), ніж нафтове дизельне паливо, яке дає побічні продукти (невизначеного походження), що погано розкладаються. Дослідження токсичності для того ж проекту

продемонстрували відсутність смертності та незначний токсичний вплив на щурів та кроликів при дозі до 5000 мг/кг біодизелю. Бензиновий дизель також не показав смертності при тій же концентрації, проте токсичні ефекти, такі як випадання волосся та зміна кольору сечі, були відзначені при концентраціях > 2000 мг/л у кроликів.

Біорозкладання у водному середовищі

Оскільки біодизель набуває більш широкого попиту, важливо враховувати, як його споживання впливає на якість води та водні екосистеми. Дослідження біорозкладання різних видів біодизельного палива показали, що всі вивчені види біопалива (включаючи чисту рапсову олію, чисту соєву олію та їх модифіковані складно ефірні продукти) були «легко біорозкладними» сполуками і мали відносно високу швидкість біорозкладання у воді [58]. Крім того, присутність біодизеля може збільшити швидкість біорозкладання дизельного палива за рахунок сумісного метаболізму. Чим вище співвідношення біодизеля в сумішах біодизель/дизельне паливо, тим швидше дизельне паливо розкладається. Інше дослідження з використанням контрольованих експериментальних умов також показало, що метилові ефіри жирних кислот які є основними молекулами біодизельного палива, розкладаються у морській воді набагато швидше, ніж паливо нафтового походження (дизель) [59].

Викиди карбонілу

При розгляді викидів від викопного палива та використання біопалива дослідження зазвичай фокусуються на основних забруднювачах, таких як вуглеводні. Загально визнано, що використання біодизеля замість дизельного палива призводить до значного скорочення регульованих викидів газів, але в дослідницькій літературі не вистачає інформації про нерегульовані з'єднання, які також відіграють важливу роль у забрудненні повітря [60]. Одне дослідження було зосереджено на викидах карбонільних сполук, що не відповідають критеріям, при спалюванні чистого дизельного палива та сумішей біодизеля у

важких дизельних двигунах. Результати показали, що викиди карбонільних груп формальдегіду, ацетальдегіду, акролеїну, ацетону, пропіональдегіду та масляного альдегіду були вищими у сумішах біодизельного палива, ніж викиди з чистого дизельного палива. Використання біодизеля призводить до більш високих викидів карбонілу, але до зниження загальних викидів вуглеводнів, що може бути кращим як альтернативне джерело палива. Були проведені й інші дослідження, які суперечать цим результатам, але порівняння важко зробити через різні фактори, які різняться між дослідженнями (наприклад, типи палива та використовувані двигуни). У статті, в якій порівнювалися 12 дослідницьких статей про викиди карбонілів при використанні біодизельного палива, було виявлено, що у 8 з них повідомлялося про збільшення викидів карбонільних сполук, а у 4 було показано зворотне [60]. Це свідчення того, що за цими з'єднаннями все ще потрібно багато досліджень.

Було запропоновано 12 основних принципів стійкого біопалива [57]:

1. «Виробництво біопалива має відповідати міжнародним договорам та національним законам щодо таких речей, як якість повітря, водні ресурси, методи ведення сільського господарства, умови праці та багато іншого.
2. Проекти з виробництва біопалива повинні розроблятися та здійснюватися в рамках процесів за участю всіх зацікавлених сторін, які беруть участь у плануванні та моніторингу.
3. Біопаливо має значно скоротити викиди парникових газів у порівнянні з викопним паливом. Цей принцип спрямовано на створення стандартної методології порівняння вигод, що з парниковими газами (ПГ).
4. Виробництво біопалива не повинно порушувати права людини або трудові права та забезпечувати гідну працю та благополуччя працівників.
5. Виробництво біопалива має сприяти соціально-економічному розвитку місцевих, сільських та корінних народів та громад.
6. Виробництво біопалива не повинно завдавати шкоди продовольчій безпеці.

7. При виробництві біопалива слід уникати негативного впливу на біорізноманіття, екосистеми та райони високої природоохоронної цінності.
8. Виробництво біопалива має просувати методи, що покращують здоров'я ґрунту та мінімізувати деградацію.
9. Буде оптимізовано використання поверхневих та підземних вод, а забруднення чи виснаження водних ресурсів зведено до мінімуму.
10. Забруднення повітря повинні бути мінімізовані по всьому ланцюжку постачання.
11. Біопаливо має проводитися найбільш економічним способом із зобов'язанням підвищувати ефективність виробництва, а також соціальні та екологічні показники на всіх етапах виробничо-збутового ланцюжка біопалива.
12. Виробництво біопалива не має порушувати права на землю».

Переваги виробництва палива з органічних відходів.

Біопаливо можна використовувати як сировину в когенераційних установках, в яких є обладнанням для комбінованого виробництва тепла та електроенергії. Електроенергію можна використовувати для потреб, ферми, м'ясокомбінату або продавати в загальну розподільну мережу. Тепло можна використовувати для обігріву підприємства, технологічних цілей, отримання пари, сушіння насіння, сушіння дров, для утримання худоби, для опалення теплиць. У собівартості тепличних огірків, помідорів, квітів 90% витрат – це тепло та добрива.

При спалюванні біогазу переважно утворюються CO₂, O₂ та вода. Крім того, ще утворюються шкідливі гази, як CO, NO і NO₂, SO₂, формальдегід і вуглеводні.

Умови отримання біогазів та наявність у їх складі шкідливих та баластних домішок диктують необхідність попередньої обробки біогазу перед використанням у теплових установках.

Сірководень (H₂S) є найважливішою складовою біогазу. Сірководень, що змішується в біогазі з водою, утворює кислоту, що викликає корозію, та

проблеми з арматурою, газовими лічильниками, пальниками і двигунами. Тому необхідно очищати біогаз від сірки. Найбільш простим та економічним способом очищення біогазу від сірководню є сухе очищення у спеціальному фільтрі. Як абсорбер застосовується металева «губка», що складається з суміші окису заліза та дерев'яної стружки. При використанні методу адсорбції біогаз спочатку проходить через спеціально оброблене активоване вугілля, де H_2S окислюється до сірки, яка сорбується порами вугілля.

Переваги отримання біопалива з органічних відходів

До переваг отримання палива з органічних відходів можна віднести такі фактори [61]:

- біопаливо – відновлюваний ресурс, тому воно є довгостроковим та надійним джерелом енергії;
- отримання біогазу - для вироблення електро та теплоенергії, а також як паливо для двигунів внутрішнього згорання;
- біогазові установки можуть частково або повністю замінити застарілі регіональні котельні та забезпечити електроенергією та теплом прилеглі села, селища, невеликі міста;
- спалювання 1 м³ біогазу на сучасній когенераційній установці дає змогу отримати 2,4 кВт×год. електроенергії та 2,8 кВт×год (при 60% метану в біогазі) теплової енергії у вигляді гарячої води;
- біоенергетика може надати істотну допомогу у вирішенні проблем енергозбереження.

Виробництво високоякісних біодобрив з високим вмістом азотної та фосфорної складової це готові екологічно чисті рідкі та тверді біодобрива, позбавлені нітритів, насіння бур'янів, патогенної мікрофлори, яєць гельмінтів, специфічних запахів. При використанні таких збалансованих біодобрив урожайність підвищується на 10-20%. Біодобрива можна продавати. Ці добрива

за якістю вищі за мінеральні, а їх собівартість дорівнює практично «0». Переваги використання екологічних біодобрив:

- економія витрат на очисних спорудах;
- виділення запаху скорочується до 80%;
- зниження рівня шкідливих викидів у повітря;
- виробництво біогазу дозволяє скоротити викиди парникових газів.

Середній термін окупності проекту 1,5-2 роки, тому що не треба платити за газ, електроенергію, теплу воду, добрива. Висока рентабельність вітчизняних біогазових технологій забезпечується одночасним виробництвом високоефективних органічних добрив.

Розрахунок забруднення повітря в результаті виробництва біопалива з додаванням ізобутанолу.

$$\varphi = 1 + \frac{\Delta T}{75^{\circ}\text{C}}$$

Де ΔT – середньорічне значення різниці температур в середині (виробництва) та в атмосферному повітрі.

$H=2$ м, $f=10$; $\Delta T=500^{\circ}\text{C}$ (дані взяті з підприємства по виробництву біопалива)

Значення зведеної маси m_1 і m_2 річних викидів відповідно CO і NO_x визначають за формулами:

$$M_1=A_1 \times M_1$$

$$M_2=A_2 \times M_2$$

Де A_1 , A_2 – показники відносної агресивності відповідно $\text{CO}(A_1=1)$, $\text{NO}_x(A_2=41,1)$

З урахуванням прийнятих значень оцінку збитку, який спричиняють річні викиди $\text{CO}(P_1)$ і NO_x (З₂), визначаються за допомогою виразів:

$$З_1=120 \times \varphi m_1$$

$$З_2=120 \times \varphi m_2$$

Згідно з даними методичних рекомендаціях до розділу [62].

$$Z_1=120 \times 8 \times 1329=1,276 \times 10^6 \text{ (грн)};$$

$$Z_2=120 \times 8 \times 1005 \times 41,1=39 \times 10^6 \text{ (грн)}.$$

Висновки до розділу:

Отже, виробництво біопалива має відповідати міжнародним договорам та національним законам щодо таких речей, як якість повітря, водні ресурси, методи ведення сільського господарства, умови праці та багато іншого, проекти з виробництва біопалива повинні розроблятися та здійснюватися в рамках процесів за участю всіх зацікавлених сторін, які беруть участь у плануванні та моніторингу, виробництво біопалива не повинно порушувати права людини або трудові права та забезпечувати гідну працю та благополуччя працівників. Біопаливо – відновлюваний ресурс, тому воно є довгостроковим та надійним джерелом енергії. Біоенергетика може надати істотну допомогу у вирішенні проблем енергозбереження.

ВИСНОВКИ

Після зваження всіх переваг та недоліків ізобутанолу (біобутанолу) в якості компонента моторних палив стало зрозуміло - переваги ізобутанолу настільки значущі що виробництвом його саме як компонента моторного палива – оксигенату, або чистого компонента палива, варто зайнятися як найшвидше. Біобутанол безсумнівно є перспективним, і в найближчі часи можна запровадити багатотоннажне виробництво біобутанолу оскільки воно утворюється з тієї ж сировини що і біоетанол, і все обладнання яке на заводах використовували для біоетанолу можна використовувати для біобутанолу. За описаною методикою лабораторного синтезу ізобутилових естерів жирних кислот одержаних на основі рослинних олій були проведені лабораторні дослідження - зміни фізико-хімічних властивостей, зведені результати яких представлені в наступному розділі.

У роботі показано зниження густини та температури застигання естерів жирних кислот при заміні етилового спирту на ізобутиловий в ролі агента переестерифікації природних олій. Підсумовуючи результати дослідження, можна стверджувати про перспективність застосування ізобутилових естерів жирних кислот в ролі компонента дизельного палива, особливо у зимовий період.

Отже, виробництво біопалива має відповідати міжнародним договорам та національним законам щодо таких речей, як якість повітря, водні ресурси, методи ведення сільського господарства, умови праці та багато іншого, проекти з виробництва біопалива повинні розроблятися та здійснюватися в рамках процесів за участю всіх зацікавлених сторін, які беруть участь у плануванні та моніторингу, виробництво біопалива не повинно порушувати права людини або трудові права та забезпечувати гідну працю та благополуччя працівників. Біопаливо – відновлюваний ресурс, тому воно є довгостроковим та надійним джерелом енергії. Біоенергетика може надати істотну допомогу у вирішенні проблем енергозбереження.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Cherubini, F.; Strømman, A.H. Life cycle assessment of bioenergy systems: State of the art and future challenges. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 437–451. [CrossRef] [PubMed]
2. Lee, S.K.; Chou, H.; Ham, T.S.; Lee, T.S.; Keasling, J.D. Metabolic engineering of microorganisms for biofuels production: From bugs to synthetic biology to fuels. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2008, 19, 556–563. [CrossRef] [PubMed]
3. Raud, M.; Kikas, T.; Sippula, O.; Shurpali, N. Potentials and challenges in lignocellulosic biofuel production technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019, 111, 44–56. [CrossRef]
4. Choi, Y.J.; Lee, J.; Jang, Y.-S.; Lee, S.Y. Metabolic engineering of microorganisms for the production of higher alcohols. *mBio* 2014, 5, e01524-14. [CrossRef] [PubMed]
5. Liao, J.C.; Mi, L.; Pontrelli, S.; Luo, J.C.L.L.M.S.P.S. Fuelling the future: Microbial engineering for the production of sustainable biofuels. *Nat. Rev. Genet.* 2016, 14, 288–304. [CrossRef]
6. Bilal, M.; Iqbal, H.M.; Hu, H.; Wang, W.; Zhang, X. Metabolic engineering and enzyme-mediated processing: A biotechnological venture towards biofuel production—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 82, 436–447. [CrossRef]
7. Isikgor, F.H.; Becer, C.R. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* 2015, 6, 4497–4559. [CrossRef]
9. Lara-Flores, A.A.; Araújo, R.G.; Rodríguez-Jasso, R.M.; Aguedo, M.; Aguilar, C.N.; Trajano, H.L.; Ruiz, H.A. Bioeconomy and Biorefinery: Valorization of Hemicellulose from Lignocellulosic Biomass and Potential Use of Avocado Residues as a Promising Resource of Bioproducts; Singhania, R., Agarwal, R., Kumar, R., Sukumaran, R., Eds.; *Waste to Wealth*; Springer: Singapore, 2018; pp. 141–170.

10. Weber, C.; Farwick, A.; Benisch, F.; Brat, D.; Dietz, H.; Subtil, T.; Boles, E. Trends and challenges in the microbial production of lignocellulosic bioalcohol fuels. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010, 87, 1303–1315. [CrossRef]
11. Amoah, J.; Kahar, P.; Ogino, C.; Kondo, A. Bioenergy and biorefinery: Feedstock, biotechnological conversion, and products. *Biotechnol. J.* 2019, 14, e1800494. [CrossRef]
12. Toor, M.; Kumar, S.S.; Malyan, S.K.; Bishnoi, N.R.; Mathimani, T.; Rajendran, K.; Pugazhendhi, A. An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Chemosphere* 2020, 242, 125080. [CrossRef] [PubMed]
13. Wang, B.-W.; Shi, A.-Q.; Tu, R.; Zhang, X.-L.; Wang, Q.; Bai, F. Branched-chain higher alcohols. *Process Integr. Biochem. Eng.* 2011, 128, 101–118. [CrossRef]
14. Atsumi, S.; Hanai, T.; Liao, J.C. Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nat. Cell Biol.* 2008, 451, 86–89. [CrossRef] [PubMed]
15. Карпов С.А., Кунашев Л.Х., Царев А.В., Капустин В.М. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН Нефтегазовое дело, 2006
16. Бурлаченко К.О.- “Інгібування процесів окиснення біодизельних палив сферичними вуглецевими наночастинками”-2020.
17. Е.Д. Гельфанд Технология биотоплив учебное пособие для магистрантов, обучающихся по направлению 240700.68 «Биотехнология» рукопись Архангельск 2012
18. . Бурлаченко К.О., Зубенко С.О., Яковлева А.В., Коновалов С.В., Бойченко С.В., Максимів О.Л. Ізобутилові естери жирних кислот – перспективні компоненти дизельних палив. *Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / зб. матеріалів доп. учасн. XXXVI Наук. конф. Київ : Інтерсервіс, 2021. С. 134-139.*

19. Xin, F.; Dong, W.; Zhang, W.; Ma, J.; Jiang, M. Biobutanol production from crystalline cellulose through consolidated bioprocessing. *Trends Biotechnol.* 2019, 37, 167–180. [CrossRef] [PubMed]
20. Wen, Z.; Li, Q.; Liu, J.; Jin, M.; Yang, S. Consolidated bioprocessing for butanol production of cellulolytic Clostridia: Development and optimization. *Microb. Biotechnol.* 2019, 13, 410–422. [CrossRef] [PubMed]
21. Tao, L.; Tan, E.C.D.; McCormick, R.L.; Zhang, M.; Aden, A.; He, X.; Zigler, B.T. Techno-economic analysis and life-cycle assessment of cellulosic isobutanol and comparison with cellulosic ethanol and n-butanol. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 2014, 8, 30–48. [CrossRef]
22. Hal, W.J. Iso-Butanol Platform Rotterdam (IBPR); Policy Studies; ECN Biomass & Energy Efficiency: Schagen, The Netherlands, 2016.
23. Higashide, W.; Li, Y.; Yang, Y.; Liao, J.C. Metabolic engineering of *Clostridium cellulolyticum* for production of isobutanol from cellulose. *Appl. Environ. Microbiol.* 2011, 77, 2727–2733. [CrossRef]
24. Guedon, E.; Desvaux, M.; Payot, S.; Petitdemange, H. Growth inhibition of *Clostridium cellulolyticum* by an inefficiently regulated carbon flow. *Microbiology* 1999, 145, 1831–1838. [CrossRef]
25. Shahsavan, M.; Mack, J.H. Numerical study of a boosted HCCI engine fueled with n-butanol and isobutanol. *Energy Convers. Manag.* 2018, 157, 28–40. [CrossRef]
26. Bastian, S.; Liu, X.; Meyerowitz, J.T.; Snow, C.D.; Chen, M.M.; Arnold, F.H. Engineered ketol-acid reductoisomerase and alcohol dehydrogenase enable anaerobic 2-methylpropan-1-ol production at theoretical yield in *Escherichia coli*. *Metab. Eng.* 2011, 13, 345–352. [CrossRef]
27. Blombach, B.; Riester, T.; Wieschalka, S.; Ziert, C.; Youn, J.-W.; Wendisch, V.F.; Eikmanns, B.J. *Corynebacterium glutamicum* tailored for efficient isobutanol production. *Appl. Environ. Microbiol.* 2011, 77, 3300–3310. [CrossRef] [PubMed]

28. Hasegawa, S.; Jojima, T.; Suda, M.; Inui, M. Isobutanol production in *Corynebacterium glutamicum*: Suppressed succinate by-production by *pckA* inactivation and enhanced productivity via the Entner-Doudoroff pathway. *Metab. Eng.* 2020, 59, 24–35. [CrossRef] [PubMed]
29. Li, S.; Wen, J.; Jia, X. Engineering *Bacillus subtilis* for isobutanol production by heterologous Ehrlich pathway construction and the biosynthetic 2-ketoisovalerate precursor pathway overexpression. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011, 91, 577–589. [CrossRef] [PubMed]
30. Radakovits R, Jinkerson RE, Darzins A, Posewitz MC. Genetic engineering of algae for enhanced biofuel production. *Eukaryot Cell* 2010;9:486–501. [https:// doi.org/10.1128/EC.00364-09](https://doi.org/10.1128/EC.00364-09).
31. Stephanopoulos G. Challenges in engineering microbes for biofuels production. *Science* (80-)2007;315:801–4. <https://doi.org/10.1126/science.1139612>.
32. Qin Y, Wang Q, Xie N, Shen N, Mi H, Zhu Y, et al. *Saccharomyces cerevisiae* gene
33. Connor, M.R.; Liao, J.C. Microbial production of advanced transportation fuels in non-natural hosts. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2009, 20, 307–315. [CrossRef] [PubMed]
34. Shahsavani, M.; Mack, J.H. Numerical study of a boosted HCCI engine fueled with n-butanol and isobutanol. *Energy Convers. Manag.* 2018, 157, 28–40. [CrossRef]
35. Savage, N. Fuel options: The ideal biofuel. *Nat. Cell Biol.* 2011, 474, S9–S11. [CrossRef]
36. Elfasakhany, A. Investigations on performance and pollutant emissions of spark-ignition engines fueled with n-butanol-, isobutanol-, ethanol-, methanol-, and acetone-gasoline blends: A comparative study. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 71, 404–413. [CrossRef]

37. Baez, A.; Cho, K.-M.; Liao, J.C. High-flux isobutanol production using engineered *Escherichia coli*: A bioreactor study with in situ product removal. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011, 90, 1681–1690. [CrossRef]

38. Smith, K.M.; Liao, J.C. An evolutionary strategy for isobutanol production strain development in *Escherichia coli*. *Metab. Eng.* 2011, 13, 674–681. [CrossRef]

39. Даниленко, Т.В. Разработка топливных композиций бензинов с добавлением алифатических спиртов / Т. В. Даниленко. – М.: КолосС, 2005. – 185 с

40. Gevo resumes commercial production of isobutanol at its Luverne plant. *Focus Catal* 2013;2013:. [https://doi.org/10.1016/s1351-4180\(13\)70266-6](https://doi.org/10.1016/s1351-4180(13)70266-6).

41. Gevo begins commercial production of bio-isobutanol. *Focus Catal* 2012. [https://doi.org/10.1016/s1351-4180\(12\)70267-2](https://doi.org/10.1016/s1351-4180(12)70267-2).

42. Karabektas M, Hosoz M. Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol-diesel fuel blends. *Renew Energy* 2009. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.003>.

43. Peters MW, Ranch H. Renewable Jet Fuel Blendstock From Isobutanol 2013.

44. Geleynse S, Brandt K, Garcia-Perez M, Wolcott M, Zhang X. The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic Evaluation. *Chem Sus Chem* 2018;11:3728–41. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801690>.

engineering strain for improving ethanol tolerance and construction method of *saccharomyces cerevisiae* gene engineering strain. CN104031854B 2014.

44. Zhao EM, Zhang Y, Mehl J, Park H, Lalwani MA, Toettcher JE, et al. Optogenetic regulation of engineered cellular metabolism for microbial chemical production. *Nature* 2018;555:683 – 7. <https://doi.org/10.1038/nature26141>.

45. СН245-71 Санитарные нормы проектирования промышленных

предприятий. - М.: 1971.

46. ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. - Київ, 2000.

47. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. -М., 1988.

48. СНиП 23-05-95 Строительные нормы и правила. Естественное и искусственное освещение. - М., 1995.

49 Справочник по охране труда на промышленных предприятиях. / К.Н. Ткачук, Д. Ф. Иванчук, Р. В. Сабарно и др.-К.: Техника, 1991. -286 с.

50. Борьба с шумом на производстве: Справочник / Под общ. ред. Е. Я. Юдина. - М.: Машиностроение, 1985. -400 с.

51. Фарджоне, Джозеф; Джейсон Хилл; Дэвид Тилман; Стивен Поласки; Питер Хоторн (29 февраля 2008 г.). «Очистка земель и углеродная задолженность за биотопливо».

52. «Новое исследование поднимает основные вопросы о биотопливе» (Пресс-релиз). Охрана природы в Миннесоте. 2008-02-07. Архивировано из оригинал на 2008-05-13. Получено 2008-04-29.

53. Mortimer, N.D.; П. Кормак; М. А. Эльсайед; Р. Э. Хорн (январь 2003 г.). «Оценка сравнительной энергии, глобального потепления и социальноэкономических затрат и выгод от биодизеля». Университет Шеффилда Халлама.

54. Резюме: «Оценка жизненного цикла биодизеля». Получено 2008-05-01.

55. «Полный анализ будущего автомобильного топлива и силовых агрегатов в европейском контексте». Объединенный исследовательский центр (Европейская комиссия), EUCAR и CONCAWE. Март 2007.

56. «Отчетность по выбросам углерода и устойчивому развитию в рамках обязательства по возобновляемым видам топлива». Министерство транспорта Великобритании. Январь 2008.

57. Круглый стол по устойчивому биотопливу представляет предлагаемые стандарты для рассмотрения Журнал Биомасса, 18 августа, 2008.

58. «Биоразлагаемость, БПК₅, ХПК и токсичность биодизельного топлива ». Национальная образовательная программа по биодизелю, Университет Айдахо. 2004-12-03.

59. «Биодизель». солнечный навигатор. Получено 2012-04-18.

60. Чжан, Х.; Peterson, C.L.; Рис, Д .; Moller, G .; Хоуз Р. Биоразлагаемость биодизеля в водной среде. ASABE 1998, 41 (5), 1423-1430

61. Маслеева О.В., Пачурин Г.В. Экологическая и экономическая целесообразность использования биотоплива // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 6-1. – С. 139-144;

62. Ісаєнко В.М.; Криворотько В.М.; Франчук Г.М. Екологія та ОНС дипломне проектування. 2005