

УДК 662.767.2:637.043

<https://doi.org/10.31548/humanhealth.3.2024.18>

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛІЙ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МЕТОД ВИРОБНИЦТВА ДИЗЕЛЬНОГО БІОПАЛИВА

Чуюк Роман Васильович,

Здобувач ступеня доктора філософії,

<https://orcid.org/0009-0005-9479-8803>,Національний університет біоресурсів і природокористування,
03041, Героїв Оборони 15, Київ, Україна.**Муштрук Михайло Михайлович,**

Кандидат технічних наук., доцент,

<https://orcid.org/0000-0002-3646-1226>,Національний університет біоресурсів і природокористування,
03041, Героїв Оборони 15, Київ, Україна.

Анотація. Стаття присвячена удосконаленню технології виробництва дизельного біопалива з відпрацьованих олій, які є значним джерелом забруднення навколишнього середовища. Забруднення довкілля є однією з найбільших екологічних проблем сучасності. Відпрацьовані олії, що не утилізуються належним чином, спричиняють серйозні екологічні проблеми, зокрема забруднення водних ресурсів та ґрунтів. Використання відпрацьованих олій для виробництва біопалива є перспективною технологією, що дозволяє знизити обсяги забруднення та зменшити залежність від викопних видів палива. Дизельне біопаливо з відпрацьованих олій має суттєві екологічні, економічні та стійкі переваги. Основною метою статті є детальний аналіз сучасних технологій виробництва дизельного біопалива з відпрацьованих олій та оцінка їх удосконалень і впливу на екологію, економіку та суспільство. У статті розглянуто інноваційні підходи до переробки відпрацьованих олій, їх очищення та підготовки для подальшого використання. Проведено, аналіз основних методів переестерифікації, гідрогенізації, естерифікації та ферментного каталізу, а також новітні технології, такі як ультразвукова та мікрохвильова інтенсифікація виробництва біопалива. Запропоновано нові технологічні рішення для попередньої підготовки відпрацьованих олій з високим вмістом вільних жирних кислот з використанням комбінації кислотних каталізаторів та розроблено-технологічна схема повного циклу виробництва. Визначено раціональні параметри роботи обладнання для попередньої підготовки відпрацьованих олій з високим вмістом вільних жирних кислот. Рекомендовані умови включають: температура гідрування не вище 80°C, тривалість процесу не менше 40 хвилин; відділення водно-білкової частини шляхом центрифугування при частоті обертання ротора центрифуги 3000 об/хв протягом 20 хвилин; температура реакції естерифікації не більше 60°C; молярне співвідношення спирту до олії 9:1; концентрація кислотного каталізатора у межах 1-15%; інтенсивність перемішування в реакторі 31,42 с⁻¹; тривалість процесу не менше 120 хвилин. Встановлено, що для реакції переестерифікації доцільно застосовувати гідроксид калію. Застосування гідроокису калію вигідне, тому що калійні солі, що утворюються в ході технологічного процесу виробництва дизельного біопалива, можуть бути використані як мінеральні добрива. За результатами досліджень обрані оптимальні параметри проведення реакції переестерифікації: кількість метанолу – 20 % мас. від маси олії, каталізатора КОН 1 – 1,5% від маси олії, температура ведення процесу 60°C при тривалості 60-70 хв.

Наведено приклади успішного впровадження цих технологій у різних країнах світу, зокрема в Європі, США та Азії. Додатково надано рекомендації щодо подальших досліджень і розвитку технологій, включаючи необхідність вдосконалення методів очищення

відпрацьованих олій, оптимізації процесів переестерифікації та інтеграції відновлюваних джерел енергії. Розглянуто перспективи та виклики галузі виробництва біопалива з відпрацьованих олій, зокрема питання регуляторної підтримки, фінансових стимулів та залучення інвестицій.

Ключові слова: біодизель, переестерифікація, естерифікація, відновлювальні джерела енергії, очищення олій, екологічна безпека.

UDC 662.767.2:637.043

<https://doi.org/10.31548/humanhealth.3.2024.18>

DISPOSAL OF USED OILS AS A PROSPECTIVE METHOD OF PRODUCTION OF BIODIESEL

Roman Chuiuk,

Applicant for the degree of Doctor of Philosophy,

<https://orcid.org/0009-0005-9479-8803>,

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,

03041, 15 Heroiv Oborony Str., Kyiv, Ukraine.

Mykhailo Mushtruk,

PhD in Technical Sciences, Associate Professor,

<https://orcid.org/0000-0002-3646-1226>,

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,

03041, 15 Heroiv Oborony Str., Kyiv, Ukraine.

Abstract. The article is devoted to the improvement of the production technology of diesel biofuel from waste oils, which are a significant source of environmental pollution. Environmental pollution is one of the biggest environmental problems of our time. Used oils that are not properly disposed of cause serious environmental problems, including water and soil pollution. The use of waste oils for the production of biofuel is a promising technology that allows reducing the amount of pollution and reducing dependence on fossil fuels. Biodiesel from waste oils has significant environmental, economic and sustainable advantages. The main goal of the article is a detailed analysis of modern technologies for the production of diesel biofuel from waste oils and an assessment of their improvements and impact on ecology, economy and society. The article discusses innovative approaches to the processing of used oils, their purification and preparation for further use. An analysis of the main methods of transesterification, hydrogenation, esterification and enzyme catalysis, as well as the latest technologies, such as ultrasonic and microwave intensification of biofuel production, was carried out. New technological solutions for the preliminary preparation of used oils with a high content of free fatty acids using a combination of acid catalysts are proposed, and a technological scheme of the full production cycle is developed. The rational parameters of the equipment for the preliminary preparation of used oils with a high content of free fatty acids have been determined. Recommended conditions include hydrogenation temperature not higher than 80°C, duration of the process not less than 40 minutes; separation of the water-protein part by centrifugation at a rotation frequency of the centrifuge rotor of 3000 rpm for 20 minutes; the esterification reaction temperature is no more than 60°C; molar ratio of alcohol to oil 9:1; acid catalyst concentration within 1-15%; the intensity of mixing in the reactor is 31.42 s⁻¹; the duration of the process is not less than 120 minutes. It was established that it is advisable to use potassium hydroxide for the transesterification reaction. The use of potassium hydroxide is beneficial because the potassium salts formed during the technological process of diesel biofuel production can be used as mineral fertilizers. According to the results of the research, the optimal parameters for the

transesterification reaction were chosen: the amount of methanol - 20% by mass. from the weight of the oil, the KOH 1 catalyst is 1.5%, the temperature of the process is 60°C and the duration is 60-70 minutes.

Examples of successful implementation of these technologies in various countries of the world, in particular in Europe, the USA and Asia, are presented. Additionally, recommendations are provided for further research and technology development, including the need to improve waste oil purification methods, optimize transesterification processes, and integrate renewable energy sources. The prospects and challenges of the industry of biofuel production from waste oils are considered, in particular the issues of regulatory support, financial incentives and investment attraction.

Keywords: biodiesel, transesterification, esterification, renewable energy sources, oil purification, environmental safety.

ВСТУП. Забруднення довкілля є однією з найбільших екологічних проблем сучасності. Щорічно у світі виробляються мільйони тонн відпрацьованих олій, які часто не утилізуються належним чином (Chen et al., 2022). Ці олії, потрапляючи у довкілля, можуть спричинити серйозні екологічні проблеми. Наприклад, викидання відпрацьованих олій у водні ресурси призводить до утворення тонкої плівки на поверхні води, яка перешкоджає кисневому обміну і завдає шкоди водній фауні та флорі (Pinheiro et al., 2021). У ґрунті відпрацьовані олії можуть викликати деградацію і зменшення родючості, а також впливати на здоров'я людей, які проживають у забруднених регіонах (Hosseinzadeh-Bandbafha et al., 2022).

Використання відпрацьованих олій для виробництва біопалива є однією з перспективних технологій, що дозволяє знизити обсяги забруднення і зменшити залежність від викопних видів палива (Mushtruk, 2014). Дизельне біопаливо, отримане з відпрацьованих олій, має декілька суттєвих переваг:

- *екологічна вигода:* використання відпрацьованих олій для виробництва біопалива зменшує викиди парникових газів, оскільки біодизель має нижчий вміст вуглекислого газу (CO₂) в порівнянні з традиційним дизельним паливом (Mushtruk et al., 2024). Це сприяє боротьбі з глобальним потеплінням та зменшенню екологічного сліду.

- *економічна ефективність:* відпрацьовані олії є доступною і недорогою сировиною, що знижує загальні витрати на виробництво біопалива (Mushtruk et al., 2022). Використання відходів також сприяє зменшенню витрат на утилізацію та очищення довкілля.

- *стійкість:* синтез відпрацьованих олій в дизельне біопаливо сприяє сталому розвитку, оскільки забезпечує повторне використання відходів і зменшує навантаження на природні ресурси (Zulqarnain, Mohd Yusoff et al., 2021). Це також стимулює розвиток циркулярної економіки, де відходи стають цінними ресурсами.

Метою цієї статті є детальний аналіз сучасних технологій виробництва дизельного біопалива з відпрацьованих олій, а також оцінка їх удосконалень і впливу на екологію, економіку та суспільство. У статті розглянуто інноваційні підходи до переробки відпрацьованих олій, їх очищення та підготовки для подальшого використання.

Додатково, у статті надано рекомендації щодо подальших досліджень і розвитку технологій, а також розгляне перспективи та виклики, з якими стикається галузь виробництва біопалива з відпрацьованих олій. Це допоможе зрозуміти, як можна покращити ефективність та екологічність процесу, а також стимулювати інвестиції та підтримку з боку держави та приватного сектору.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. *Переестерифікація* є найбільш розповсюдженим методом виробництва біодизеля. У цьому процесі тригліцериди з олій або жирів реагують з алкоголем (зазвичай метанолом) у присутності каталізатора (наприклад, гідроксиду натрію або калію),

утворюючи метилові ефіри жирних кислот (біодизель) та гліцерин (Pugazhendhi, 2021; Aurtherson *et al.*, 2023). Процес включає кілька етапів:

- змішування*: олії змішуються з spitом і каталізатором;
- хімічна реакція*: проводиться переестерифікація за температури 60-65 °C;
- розділення*: отриманий біодизель відокремлюється від гліцерину;
- очищення*: біодизель очищається від залишків продуктів реакції.

Німецька компанія ADM (Archer Daniels Midland) використовує даний метод для виробництва дизельного біопалива на своїх заводах у Європі. Вони використовують різноманітні олії, включаючи ріпакову та соняшникову, для виробництва високоякісного біодизелю, який відповідає європейським стандартам EN 14214 (Ganesan *et al.*, 2021).

Гідрогенізація є процесом, при якому олії та жири піддаються реакції з воднем у присутності каталізатора під високим тиском і температурою (Zhao *et al.*, 2021). Це перетворює олії у вуглеводневі палива, подібні до звичайного дизельного палива. Основні етапи процесу виробництва включають наступні технологічні операції:

- *очищення олії або жиру від домішок*;
- *проведення хімічної реакції з воднем у присутності каталізатора (зазвичай платини або нікелю)*;
- *розділення продуктів: отримані вуглеводні розділяються на фракції*.

Фінська компанія Neste використовує технологію гідрогенізації для виробництва свого біодизелю під торговою маркою Neste MY Renewable Diesel. Їхній продукт виготовляється з відновлюваної сировини, включаючи відпрацьовані олії, і має дуже низькі викиди парникових газів (Eldiehy *et al.*, 2022).

Естерифікація олій та жирів з використанням кислотних каталізаторів

Естерифікація жирів під впливом сильних кислот, таких як сірчана кислота, дозволяє отримувати ефіри з високим виходом до 99%. Проте, цей процес вимагає високих температур (понад 100°C) і триває більше трьох годин. Для повного і незворотного проходження реакції необхідно використовувати значний надлишок алкоголю (Ahrajan *et al.*, 2024).

Ця методика ефективна для перетворення рослинних олій з високим вмістом вільних жирних кислот (ВЖК) і води на біодизель. Спочатку здійснюється естерифікація ВЖК, після чого переестерифікація тригліцеридів виконується за допомогою лужних каталізаторів.

Одним з прикладів застосування вищезазначеної технології є проект BIOREFINE-2G, що фінансується Європейською комісією, включає використання технології кислотної естерифікації для переробки відпрацьованих олій у біодизель. Проект спрямований на розробку ефективних методів переробки низькоякісних відходів олій у високоякісне біопаливо (Kukana and Jakhar, 2022).

Лужний каталіз у переестерифікації олій та жирів

Лужний каталіз у поєднанні з метанолом є найефективнішим методом для виробництва біодизелю. Цей процес відзначається швидкістю, економічністю та безпечністю каталізаторів порівняно з кислотними методами. Найпоширенішими лужними каталізаторами є гідроксиди калію (KOH) і натрію (NaOH). KOH коштує дорожче, але забезпечує краще відділення гліцеролу від палива. Для жирів з низьким вмістом ВЖК (менше 2%) рекомендується використовувати NaOH. При високому вмісті ВЖК спочатку проводиться швидка естерифікація спиртом і сірчаною кислотою, а потім — лужна переестерифікація (Jayaraman *et al.*, 2022).

Гетерогенний каталіз у переестерифікації олій та жирів

Гетерогенні кислотні каталізатори стають перспективними заміниками лужних каталізаторів, особливо для жирів з високим вмістом ВЖК, які спричиняють омилення реагентів. Вони прискорюють реакції естерифікації ВЖК та переестерифікації тригліцеридів,

забезпечуючи більш ефективний процес. Нові каталітичні системи розроблені для обробки як тваринних, так і рослинних жирів, що відкриває нові можливості для промислового виробництва біодизелю (Yildiz, Caliskan and Mori, 2022).

Ферментний каталіз у переестерифікації олій та жирів

Використання ферментів для переестерифікації жирів дозволяє отримувати до 90% біодизелю з високим ВЖК без утворення водно-лужних відходів. Ферментативні процеси є більш вибірковыми і екологічними. Для деяких ферментів необхідні ко-фактори (іони металів і органічні сполуки), що впливають на їх біологічну активність. Імобілізовані ліпази, розроблені нещодавно, активно використовуються в цих процесах, забезпечуючи високий вихід основного продукту (Suzihaque et al., 2022).

Використання альтернативних розчинників у переестерифікації

Процеси переестерифікації, що базуються на масопередачі через рідину, можуть бути оптимізовані за допомогою альтернативних розчинників, таких як іонні рідини та надкритичні флюїди. Надкритичний метаноліз при температурі 350°C і тиску 30–40 МПа дозволяє уникнути фазового поділу, що значно підвищує ефективність реакції. Цей підхід дозволяє досягати виходу ефіру понад 98% всього за кілька хвилин без використання каталізаторів (Suzihaque et al., 2023).

Надкритична переестерифікація метанолом

Надкритична переестерифікація метанолом є високоефективним методом, що забезпечує конверсію жирів у паливо до 95% за чотири хвилини. Оптимальні умови для цього процесу включають температуру 350°C, тиск 30 МПа, співвідношення метанолу до жиру 42:1, і тривалість реакції 240 секунд. Використання спеціального трубчастого реактора для цього процесу дозволяє досягти виходу метилових ефірів на рівні 96% (Mathew et al., 2021).

Ультразвукова інтенсифікація виробництва біопалива

Застосування ультразвукових хвиль у процесі переестерифікації забезпечує утворення кавітаційних бульбашок, що покращує змішування та нагрівання реакційної суміші. Це дозволяє значно скоротити час і температуру реакції, знизити енерговитрати та збільшити вихід продукту. Ультразвукові реактори можуть бути ефективно використані у промислових масштабах для переробки кількох тисяч літрів сировини на добу (Aghbashlo et al., 2021).

Мікрохвильова інтенсифікація виробництва біопалива

Мікрохвильові нагрівачі також активно досліджуються для використання у переестерифікації жирів. Цей метод дозволяє забезпечити ефективне нагрівання реагентів, скорочуючи час реакції і знижуючи енерговитрати. Безперервний процес мікрохвильової переестерифікації при 99% конверсії жиру забезпечує економію до 75% енергії. Цей метод має потенціал для масштабного промислового застосування у виробництві біодизелю (Elgharbawy et al., 2021).

Традиційні методи, такі як переестерифікація, мають свої переваги у вигляді відносно простих технологічних процесів і низьких витрат. Вони добре зарекомендували себе і широко використовуються в промисловості. Однак, вони мають певні обмеження, наприклад, необхідність очищення біодизелю від залишків каталізатора і гліцерину.

Інноваційні методи, такі як гідрогенізація, дозволяють отримувати біопаливо з кращими експлуатаційними характеристиками, але вони потребують складніших і дорожчих технологічних процесів. Ці методи забезпечують вищу чистоту кінцевого продукту та знижують викиди шкідливих речовин. Крім того, вони дозволяють використовувати ширший спектр сировини, включаючи низькоякісні відходи олій.

Однією з ключових переваг використання відпрацьованих олій є зниження витрат на сировину. Відпрацьовані олії є дешевшими і доступнішими в порівнянні з первинними рослинними оліями. Вони можуть надходити з різних джерел, таких як:

- *ресторанні відходи*: ресторани та заклади харчування виробляють значну кількість відпрацьованих олій, які можуть бути зібрані та перероблені на біопаливо.

- *промислові відходи*: підприємства АПК також генерують відпрацьовані олії, які можуть бути використані для виробництва біодизелю.
- *відходи домогосподарств*: збір відпрацьованих олій від домогосподарств також є потенційним джерелом сировини.

Американська компанія Renewable Energy Group (REG) використовує відпрацьовані олії з ресторанів та закладів швидкого харчування для виробництва біодизелю. Вони співпрацюють з численними партнерами для збору та переробки олій, що дозволяє зменшити витрати на сировину та знизити вплив на довкілля (Kopur, 2021).

Використання відпрацьованих олій знижує витрати на сировину, оскільки вони є дешевшими у порівнянні з первинними рослинними оліями. Це дозволяє зменшити загальні витрати на виробництво біодизелю. За даними Американської асоціації виробників біодизелю (NBV), використання відпрацьованих олій може знизити собівартість виробництва біодизелю на 30-50% у порівнянні з використанням первинних олій (Babadi *et al.*, 2022).

Застосування відпрацьованих олій для синтезу дизельного біопалива дозволяє зменшити кількість відходів, які інакше могли б забруднювати навколишнє середовище. Це також сприяє зниженню викидів парникових газів. Згідно з дослідженнями, проведеними Європейською агенцією з охорони довкілля (ЕЕА), використання біодизелю з відпрацьованих олій може знизити викиди CO₂ на 85% у порівнянні з традиційним дизельним паливом (Pasha *et al.*, 2021).

Переробка відпрацьованих олій на біодизель підтримує концепцію циркулярної економіки, де відходи перетворюються на цінні ресурси. Це сприяє сталому розвитку та зменшенню залежності від викопних видів палива. Фінська компанія Neste, яка виробляє біодизель з відпрацьованих олій, має мету повністю перейти на відновлювані джерела сировини до 2030 року, що є частиною їхньої стратегії сталого розвитку (Pasha *et al.*, 2021).

Одним з основних викликів використання відпрацьованих олій є організація ефективного збору та логістики. Відпрацьовані олії часто розпорошені серед численних джерел, що ускладнює їх збір та транспортування до переробних заводів. У деяких регіонах США було впроваджено спеціальні програми для збору відпрацьованих олій від ресторанів, що включають встановлення контейнерів для зберігання олій та регулярні маршрути збору (Babadi *et al.*, 2022).

Відпрацьовані олії можуть містити значні кількості домішок, таких як вода, залишки їжі та інші забруднення. Це вимагає додаткових етапів очищення та підготовки перед переробкою у біодизель. Компанія Argent Energy, що займається переробкою відпрацьованих олій у біодизель у Великобританії, розробила спеціальні технології для ефективного очищення олій, що дозволяє знизити витрати та підвищити якість кінцевого продукту (Mushtruk, 2014).

Для отримання дизельного біопалива необхідно використовувати очищені та зневоднені олії та жири, для цього застосовують нові інноваційні підходи до очищення та попередньої підготовки сировини:

- *ультрафільтрація* – метод, який використовує мембрани для видалення домішок з відпрацьованих олій. Цей метод дозволяє ефективно відокремлювати тверді частинки та воду. Японська компанія JGC Corporation використовує ультрафільтрацію для очищення відпрацьованих олій перед їх переробкою у біодизель, що дозволяє знизити витрати на очищення та підвищити ефективність виробництва (Esmaeili, 2022; Subhash *et al.*, 2022).

- *суперкритична флюїдальна екстракція* – метод, який використовує суперкритичні флюїди (наприклад, діоксид вуглецю) для видалення домішок з відпрацьованих олій. Цей метод забезпечує високу ефективність очищення і може бути використаний для переробки олій з високим вмістом вільних жирних кислот. Дослідницька група з Університету штату Колорадо розробляє технології суперкритичної флюїдальної екстракції для очищення відпрацьованих олій, що дозволяє значно покращити якість біодизелю (Maheshwari *et al.*, 2022).

- *електрокоагуляція* – процес очищення, який використовує електричний струм для злипання та осадження домішок з відпрацьованих олій. Цей метод є ефективним для видалення твердих частинок та інших забруднень. Індійський Інститут Технологій у Мадрасі досліджує використання електрокоагуляції для очищення відпрацьованих олій, що дозволяє знизити витрати на очищення та покращити якість дизельного біопалива (Nazrat *et al.*, 2021).

Отже, основними методи для виробництва дизельного біопалива відпрацьованих олій та жирів є переестерифікація, гідрогенізація, естерифікація. Використання відпрацьованих олій є економічно вигідним і дозволяє знизити витрати на сировину. Компанії, які використовують такі методи, мають свої переваги і обмеження, які необхідно варто враховувати при виборі технології для виробництва біодизелю.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ. Методологія дослідження ґрунтується на сучасних теоретичних та експериментальних методах переробки відпрацьованих олій в дизельне біопаливо. Основна експериментальна частина дослідження була проведена в лабораторії кафедри процесів і обладнання переробки продукції АПК, Національного університету біоресурсів і природокористування України, з використанням нових методів для оцінки можливостей перетворення відпрацьованих олій в рідке біопаливо та визначення показників якості кінцевого продукту.

У дослідженнях використовували відпрацьовану олію яку нагрівали до 65-85 °С і витримували в заданому режимі протягом 120 хвилин з використанням кавітаційного перемішування для видалення залишкової вологи. Потім олію фільтрували для відділення нерозчинних домішок. Як виявили автори наукових робіт (Mushtruk, 2021), рівень вільних жирних кислот у вихідній сировині повинен бути знижений до 1% перед використанням алкоголь-каталітичної суміші. Після аналізу наукових публікацій було прийнято рішення провести попередню підготовку. Вхідна сировина мала кислотне число (КЧ) в межах від 20 до 30 мг КОН/г. Основним методом зниження кислотного числа був обраний кислотний каталіз (естерифікація), оскільки кислотне число перевищувало 1 мг КОН/г.

Визначення якісних характеристик відпрацьованих олій проводили в хімічно-аналітичній лабораторії українського науково-дослідного інституту ім. Л. Погорілого. Дослідження, проведені в лабораторії, включали аналіз фізико-хімічних показників, що дозволяє оцінити якість і можливості використання відпрацьованих олій у різних галузях промисловості.

Процес естерифікації включав декілька етапів. Спочатку, відпрацьовану олію змішували з метиловим спиртом, до суміші додавали один з обраних кислотних каталізаторів: сірчану, хлоридну або азотну кислоту. Процес естерифікації вільних жирних кислот (ВЖК) проводився, при різних молярних співвідношень спирту до олії та різних концентраціях кислотних каталізаторів з варіюванням часових інтервалів для визначення оптимальних умов технологічного процесу. Всі експерименти проводили за температури 55-65 °С, що забезпечувало достатню активність реакції. Лабораторна установка, використана для проведення цих досліджень, зображена на рис. 1.

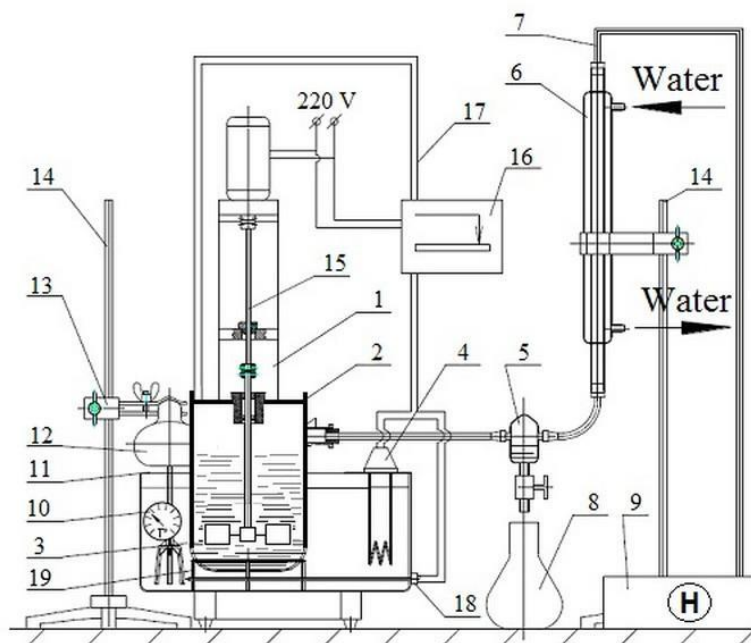


Рисунок 1. Схема лабораторного обладнання для дослідження процесу синтезу дизельного біопалива [7]: 1 – штатив двигуна, 2 – лабораторний реактор, 3 – змішувач, 4 – термостат, 5 – збірник конденсату, 6 – холодильник, 7 – трубопровід, 8 – колба для збору конденсату, 9 – вакуумний насос, 10 – термометр, 11-водяна «баня», 12 – змішувач, 13-хомут, 14 – штатив, 15- вал змішувача, 16 – термостат, 17 – кабель, 18 – термодатчик, 19 – стійка.

Примітка: авторська розробка

Переестерифікація з використанням лужних каталізаторів

В процесі лабораторних досліджень були визначені оптимальні молярні співвідношення метанолу до олії, які становили 6:1 і 9:1. Кількість лужного каталізатора коливалася від 1% до 1,5% від початкової ваги олії. Крім того, розглядалася необхідність використання надлишкової кількості каталізатора для нейтралізації залишкових вільних жирних кислот (ВЖК). Цей надлишок розраховувався залежно від типу використаного лужного каталізатора: для гідроксиду калію (KOH) формула була $\% \text{ВЖК} \times 0,64 + 1,7\%$, а для гідроксиду натрію (NaOH) – $\% \text{ВЖК} \times 0,78 + 2,0\%$ (Mushtruk, 2014). Процес переестерифікації проводили на лабораторній установці, з використанням гідродинамічної кавітації (див. рис. 2).

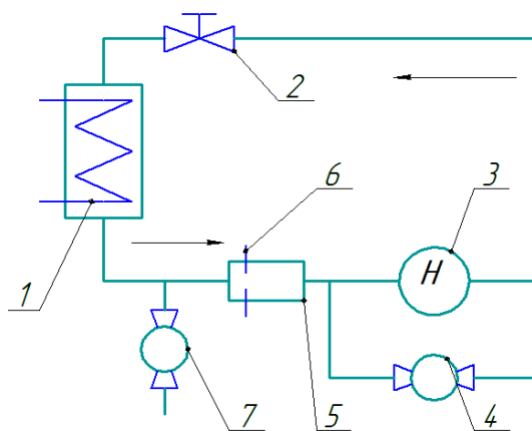


Рисунок 2. Схема лабораторної установки для виробництва дизельного біопалива з використанням гідродинамічної кавітації: 1 – реактор; 2 – запобіжний клапан; 3 – насос; 4 – запобіжний клапан; 5 – прозорий корпус кавітатора; 6 – діафрагма; 7 – перепускний клапан

Примітка: авторська розробка

Переестерифікацію проводився при температурі від 25 до 60 °C протягом часу, що не перевищував 4 годин. Після завершення реакції видаляли гліцериновий шар, а отриманий сирий біодизель промивали водою, фільтрували та сушили. Для забезпечення високої якості продукту проводили контрольний аналіз зразків в спеціалізованій лабораторії, де оцінювали його фізико-хімічні властивості, такі як густину, в'язкість, вміст метилових ефірів та рівень забруднюючих домішок. Окрім того, проводились тестування на стабільність біодизелю при зберіганні та його відповідність міжнародним стандартам.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ. У науковій роботі (Mushtruk, 2014) автор запропонував метод зниження високих рівнів вільних жирних кислот (ВЖК) через проведення кількох послідовних етапів естерифікації з використанням кислотних каталізаторів. Проте збільшення їх кількості може знизити вихід естерів через розчинність олії та естерів у метанолі. Тому була проведена спроба досягти належного рівня ВЖК на першому етапі для забезпечення високого виходу ефірів та скорочення часу синтезу дизельного біопалива.

Для естерифікації вільних жирних кислот (ВЖК) використовувався сірчаний каталізатор (H_2SO_4). Реакцію проводили при різних молярних співвідношеннях метанолу до олії (9:1, 14:1, 21:1, 24:1, 32:1) та з різними концентраціями сірчаної кислоти (2 %, 7 %, 15 %, 20 %, 35%) протягом однієї години при температурі 60°C. Попередні дослідження з використанням 3% та 6% каталізатора при різних молярних співвідношеннях метанолу до олії показали, що рівень ВЖК знижувався до 11,25% при використанні 6% сірчаної кислоти та співвідношенні 30:1. Було виявлено, що для досягнення кращих результатів необхідно збільшити кількість сірчаної кислоти та метанолу.

Подальші експерименти проводили за молярного співвідношення метанолу до олії 25:1 і 35:1 з різними концентраціями сірчаної кислоти (15%, 20%, 35%). Час реакції та температура залишалися незмінними. Рівень ВЖК знижувався із збільшенням концентрації сірчаної кислоти та метанолу, досягнувши значень 6,3 %, 2,3 % і 1,20 % при 15 %, 20 % і 35 % сірчаної кислоти відповідно при співвідношенні 25:1.

Основною метою естерифікації відпрацьованих олій з високим вмістом кислот є зниження рівня ВЖК до приблизно 1%. При співвідношенні 30:1 рівні ВЖК знижувалися до 4,9 %, 1,40 % і 1,04 % при 15 %, 20 % і 35 % сірчаної кислоти відповідно. В іншій статті автори (Athar & Zaidi, 2020) відзначають, що при співвідношенні 30:1 рівні ВЖК зменшуються до 7,2 %, 2,50 % і 2,54 % при 15 %, 20 % і 35 % сірчаної кислоти відповідно.

Для естерифікації HCl експерименти проводили з 6 %, 15 % і 20 % соляної кислоти при молярному співвідношенні метанолу до олії 20:1 і 30:1. Використання 6% HCl не було ефективним, оскільки рівень ВЖК знизився лише до 13 % і 12,5 % при співвідношеннях 20:1 і 30:1 відповідно. Підвищення концентрації HCl до 15 % і 20 % знижувало рівень ВЖК до 5,3 % і 2,8 % при співвідношенні 20:1. При співвідношенні 30:1 рівень FFA знижувався до 3,9 % і 1,7 % при 15 % і 20 % HCl відповідно. Рівень ВЖК знижувався до 1 % при використанні 20 % соляної кислоти та співвідношення 30:1 за умов збільшення часу реакції до 90 хвилин.

Для естерифікації HNO_3 через погану розчинність в спирті азотну кислоту нагрівали до 45 °C. Використання 5% HNO_3 не було ефективним, оскільки рівень ВЖК знизився лише до 12,78% і 12,32% при співвідношеннях 25:1 і 35:1 відповідно. Підвищення концентрації до 17 % знижувало рівень FFA до 12 % при співвідношенні 35:1, тому дослідження з використанням HNO_3 припинили.

За результатами експериментальних досліджень, було прийнято рішення застосувати комбінацію кислотних каталізаторів H_2SO_4 та H_3PO_4 . Експерименти проводили з 3% + 5%, 5% + 5 % і 10 % + 5% відповідно сірчаної та фосфорної кислоти при молярному співвідношенні

метанолу до олії 15:1 і 20:1. Використання 8 % комбінованого каталізатора не було ефективним, оскільки рівень ВЖК знизився лише до 15 % і 13,5 % при співвідношеннях 15:1 і 20:1 відповідно. Підвищення концентрації H_2SO_4 та H_3PO_4 до 10 % знижувало рівень ВЖК до 6,1 % і 3,1 % при співвідношенні 15:1. Рівень ВЖК знижувався до 1 % при використанні комбінації 10 % + 5 % H_2SO_4 та H_3PO_4 і співвідношення метанолу/олії 20:1 за умов збільшення часу реакції до 90 хвилин.

Естерифікація з використанням комбінованого каталізатора (H_2SO_4 та H_3PO_4) показала найкращі результати. Враховуючи, що основною метою було зниження рівня ВЖК до 1%, подальші експерименти проводили з (10% H_2SO_4 та 5% H_3PO_4) при молярному співвідношенні спирт/олія 20:1, що знижувало рівень FFA до нижче 1%. Рівні ВЖК знижувалися до 0,85 % і 0,6 % після 60 і 80 хвилин реакції при температурі 60 °C.

Встановлено, що застосування, комбінованих каталізаторів, таких як суміш сірчаної та фосфорної кислот, може покращити ефективність процесу та знизити витрати на каталізатори, але впровадження запропонованих технологічних рішень потребує більш детальних досліджень.

За результатами досліджень розроблено технологічну схему виробництва дизельного біопалива з відпрацьованих олій, яка представлена на рис. 3.

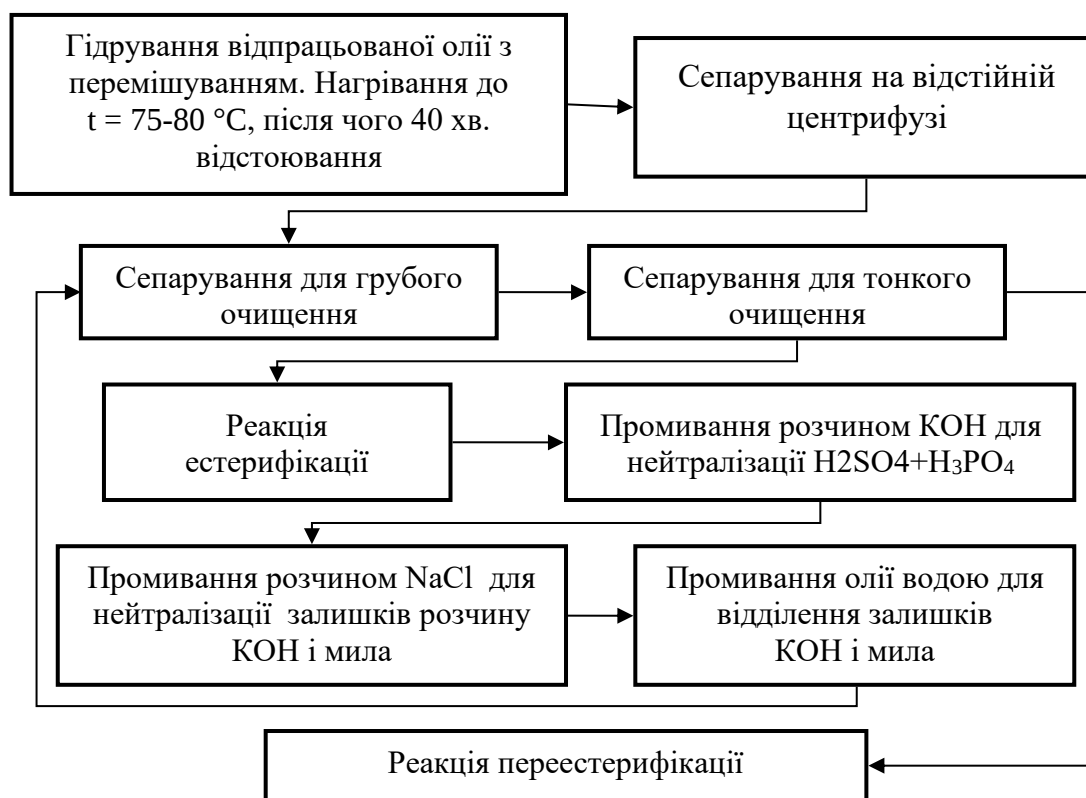


Рисунок 3. Схема переробки відпрацьованих олій

Примітка: авторська розробка

В лабораторних умовах було проведено серію експериментальних досліджень для апробації розроблених технологічних рішень, процес виробництва дизельного біопалива складався з шести основних стадій: попередня підготовка ВО рис. 4, естерифікації рис. 5, переестерифікації, процесу поділу фаз (поділ на сирий біодизель та гліцерол) рис. 6, промивання для видалення залишків гліцеролу, мила та метанолу та сушка для видалення залишків води рис. 7.



Рисунок 4. Попередня підготовка ВО

Примітка: авторська розробка



Рисунок 5. Дослідні ВО зразки після процесу естерифікації

Примітка: авторська розробка



Рисунок 6. Дослідні зразки після процесу переестерифікації

Примітка: авторська розробка



Рисунок 7. Дослідні зразки дизельного біопалива відпрацьованих олій після промивання та сушіння

Примітка: авторська розробка

Запропоновані технологічні та технічні рішення, дозволили забезпечити виробництво високоякісного біопалива. Таким чином, кінематична в'язкість палива при температурі 40 °C становить 4,5 мм²/с, що відповідає вимогам чинних стандартів (3,5-5,0 мм²/с), температура спалаху становить 140 °C (для євростандарту не менше 120 °C), що позитивно впливає на роботу дизельних двигунів. Густина палива при температурі 15 °C становить 880 кг/м³, що також відповідає нормі. Метанол, вода, сірка, гліцерин, механічні домішки та залишки мила в паливі повністю відсутні, тому його можна вважати екологічно чистим і безпечним для використання. Цетанове число становить 53 (мінімум 51), що забезпечує ефективне згорання в двигуні, а кислотне число не перевищує 0,15 мг КОН/г (за стандартом не більше 0,5).

В науковій роботі (Dey *et al.*, 2021) автори описують ряд установок для виробництва дизельного біопалива, які експлуатуються в Європі. Наприклад, технологія фірми Ballestra Sp.A. включає три етапи, на кожному з яких використовується стехіометричний надлишок метанолу до олії у співвідношенні 2:1. Реактори працюють під вакуумом за температури нижче +50 °C. В якості побічного продукту виходить сирий гліцерин. Технологія призначена для отримання метилових ефірів з сировини рослинного і тваринного походження.

Дослідники розробили процес виробництва суміші ефірів жирних кислот шляхом переестерифікації олій і жирів, які можуть містити значну кількість вільних жирних кислот. Для цього використовують кислотний каталізатор, підвищений тиск і температуру +130°C. Процес проходить у три етапи, причому на третьому етапі застосовують лужний каталізатор (Zulqarnain *et al.*, 2021).

Автори роботи (Ali *et al.*, 2020) запропонували процес виробництва біодизелю, який, на їхню думку, значно перевершує існуючі промислові методи. Вони розробили простий одностадійний процес для виготовлення біопалива з різних олій, навіть тих, що містять високі концентрації вільних жирних кислот, дигліцеридів, моногліцеридів, фосфоліпідів, поліпептидів і підкисленого мила. Процес передбачає переестерифікацію тригліцеридів, дигліцеридів і моногліцеридів, а також одночасну естерифікацію вільних жирних кислот за допомогою спирту з вуглецевим ланцюгом C₁–C₅ (переважно безводного метанолу або безводного етанолу). Реакція проводиться в присутності каталізатора, що є сумішшю ацетату кальцію та ацетату барію (3:1 за масою), при нагріванні в автоклаві до температури 200–250 °C протягом трьох годин, після чого суміш швидко охолоджують до 63°C. У процесі

використовують 3–4 молярних надлишків метанолу або етанолу, а концентрація каталізатора становить 0,5–1% від маси жировмісної сировини.

Порівняльний аналіз наукових робіт (Ganesan *et al.*, 2020; Vickram *et al.*, 2023; Madden, Alles, & Demirel, 2021; Devarajan *et al.*, 2022) показує, що в розвинених країнах основні технології виготовлення дизельного біопалива базуються на метанолізі тригліцеридів, які містяться в рослинних оліях і тваринних жирах, з використанням різних типів каталізаторів. У випадку кислотних каталізаторів тривалість реакції може коливатися від 1 до 45 годин, тоді як при використанні основних каталізаторів вона скорочується до 1-8 годин. Тривалість реакції залежить від температури і тиску, а також від того, що в початковій фазі реакція проходить повільніше через двофазну природу системи. Проблеми, що залишаються невирішеними, включають видалення каталізаторів і продуктів омилення після реакції, що є критично важливим для забезпечення якості кінцевого продукту.

Авторами (Khan *et al.*, 2021; Dahiya, 2020) розроблено нову технологію для виробництва біодизелю, яка не потребує каталізаторів. Ця технологія базується на процесі переестерифікації ріпакової олії метанолом при надкритичних умовах. Як еталонні сполуки були використані ефіри стеаринової, олеїнової, лінолевої і ліноленової кислот, отримані з ріпакової олії. У цьому процесі застосовується велика кількість метанолу, у співвідношенні 42:1 до обсягу рослинної олії. При надкритичних умовах (температура 350–400 °C, тиск 90 МПа) реакція триває всього 3–5 хвилин. Після завершення реакції важливо швидко охолоджувати отримані продукти, щоб запобігти їх розпаду.

Процеси і обладнання для виробництва дизельного біопалива можна класифікувати за режимами їх роботи. Існують два основних типи обладнання: таке, що функціонує в циклічному режимі, та таке, що працює безперервно. Це розрізнення визначає технологічні процеси, які поділяються на циклічні і безперервні. Кожна з цих технологій має свої підвиди. Циклічні технології, або періодичні, можна класифікувати на ті, що використовують каталізатори, надкритичні технології та безкаталізаторні технології. Безперервні технології, в свою чергу, включають багатореакторні технології, промислові процеси *II-Ester fir N* та критичні технології (Gad *et al.*, 2021).

Найбільше поширення отримали циклічна (періодична) технологія з використанням каталізаторів та безперервна багатореакторна технологія. Перша зазвичай застосовується для невеликих обсягів виробництва, тоді як безперервна технологія є більш ефективною для великих обсягів. У Європі циклічна технологія для виробництва метилових ефірів з ріпакової олії була розроблена компанією RMEnergy, яка отримала патент на цю технологію в 2001 році під номером 10135297A1. У вересні 2004 року ліцензія на виробництво установок RME була передана компанії IBG Montors Oekotec GmbH & CO на підставі укладеного договору (Boro *et al.*, 2022; Tucki *et al.*, 2020).

У США основними виробниками обладнання для дизельного біопалива є великі компанії, які є членами Національної асоціації виробників та споживачів біодизелю та устаткування для його виробництва (National Biodiesel Board). Асоціація активно сприяє просуванню дизельного біодизелю на ринок, заохочуючи його виробництво та використання. Виробництво дизельного біопалива в США здійснюється за традиційною технологією, що обумовлено суворими регламентаціями технологічних процесів та фізико-механічних властивостей продукту (Razak *et al.*, 2021).

Такий інноваційний підхід до обробки дозволив створити паливо, яке не тільки відповідає всім необхідним стандартам, але й перевершує їх. Висока температура спалаху та оптимальна щільність сприяють стабільній і надійній роботі двигунів, а відсутність шкідливих домішок робить паливо безпечним для навколишнього середовища. Це біопаливо можна розглядати як перспективний варіант для майбутнього, адже воно поєднує в собі ефективність, екологічність та відповідність суворим стандартам якості.

ВИСНОВКИ. Використання відпрацьованих олій для виробництва дизельного біопалива сприяє зниженню екологічного забруднення, особливо водних ресурсів та ґрунтів, завдяки ефективній утилізації відходів.

Відпрацьовані олії є доступною та недорогою сировиною, що знижує витрати на виробництво біопалива, роблячи його економічно вигідним та конкурентоспроможним порівняно з традиційними видами палива.

Використання відходів сприяє сталому розвитку та підтримці циркулярної економіки, де відходи перетворюються на цінні ресурси, що зменшує навантаження на довкілля та сприяє раціональному використанню природних ресурсів.

Встановлено, що для відповідності вимогам існуючих стандартів при виробництві дизельного біопалива, особливу увагу необхідно приділяти підготовці сировини до переробки, а саме: забезпечити вміст вологи не вище 7%, знизити кислотне число до 1 мг КОН/г за рахунок нейтралізації ВЖК, видалити механічні домішки, застосовувати чистий метанолом (99,8%) та проводити нейтралізацію. Якість отриманого дизельного біопалива, виробленого за розробленою технологією, відповідає вимогам ДСТУ 6081:2009 та EN 14214:2003.

Основні виклики включають організацію ефективного збору та очищення відпрацьованих олій, що вимагає розробки систем логістики та інфраструктури для збору відходів, а також необхідність підтримки з боку держави та приватного сектору для стимулювання інвестицій та розвитку технологій.

Подальші дослідження та вдосконалення технологій необхідні для покращення ефективності та екологічності процесу виробництва дизельного біопалива з відпрацьованих олій. Це включає розробку нових каталітичних систем, удосконалення методів очищення та переробки сировини, а також інтеграцію з відновлюваними джерелами енергії для зменшення викидів парникових газів та покращення загальної екологічної ефективності.

References

- Aghbashlo, M., Peng, W., Tabatabaei, M., Kalogirou, S. A., Soltanian, S., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., & Lam, S. S. (2021). Machine learning technology in biodiesel research: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 85, 100904. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100904>
- Ahranjani, P. J., Saei, S. F., El-Hiti, G. A., Yadav, K. K., Cho, J., Rezania, S. (2024). Magnetic carbon nanotubes doped cadmium oxide as heterogeneous catalyst for biodiesel from waste cooking oil. *Chemical Engineering Research and Design*, 201, 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.11.059>
- Ali, S., Shafique, O., Mahmood, S., Mahmood, T., Khan, B. A., Ahmad, I. (2020). Biofuels production from weed biomass using nanocatalyst technology. *Biomass and bioenergy*, 139, 105595. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105595>
- Athar, M., & Zaidi, S. (2020). A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104523. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104523>
- Aurtherson, P. B., Nalla, B. T., Srinivasan, K., Mehar, K., & Devarajan, Y. (2023). Biofuel production from novel *Prunus domestica* kernel oil: process optimization technique. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(7), 6249-6255. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01551-5>
- Babadi, A. A., Rahmati, S., Fakhlai, R., Barati, B., Wang, S., Doherty, W., Ostrikov, K. K. (2022). Emerging technologies for biodiesel production: processes, challenges, and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 163, 106521. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106521>

Boro, M., Verma, A. K., Chettri, D., Yata, V. K., Verma, A. K. (2022). Strategies involved in biofuel production from agro-based lignocellulose biomass. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102679. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102679>

Chen B., Zheng, D., Xu, R., Leng, S., Han, L., Zhang, Q., Liu, N., Dai, C., Wu, B., Yu, G., Cheng, J. (2022). Disposal methods for used passenger car tires: One of the fastest growing solid wastes in China. In *Green Energy & Environment*, 7(6), 1298–1309. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.02.003>

Dahiya, A. (2020, January). Cutting-edge biofuel conversion technologies to integrate into petroleum-based infrastructure and integrated biorefineries. In *Bioenergy* (pp. 649-670). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815497-7.00031-2>

Devarajan, Y., Munuswamy, D. B., Subbiah, G., Vellaiyan, S., Nagappan, B., Varuvel, E. G., Thangaraja, J. (2022). Inedible oil feedstocks for biodiesel production: A review of production technologies and physicochemical properties. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 30, 100840. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100840>

Dey, S., Reang, N. M., Das, P. K., Deb, M. (2021). A comprehensive study on prospects of economy, environment, and efficiency of palm oil biodiesel as a renewable fuel. *Journal of cleaner production*, 286, 124981. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124981>

Eldiehy, K. S., Daimary, N., Borah, D., Sarmah, D., Bora, U., Mandal, M., Deka, D. (2022). Towards biodiesel sustainability: Waste sweet potato leaves as a green heterogeneous catalyst for biodiesel production using microalgal oil and waste cooking oil. *Industrial Crops and Products*, 187, 115467. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115467>

Elgharbawy, A. S., Sadik, W., Sadek, O. M., Kasaby, M. A. (2021). A review on biodiesel feedstocks and production technologies. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 66(1), 5098-5109. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072021000105098>

Esmaili, H. (2022). A critical review on the economic aspects and life cycle assessment of biodiesel production using heterogeneous nanocatalysts. *Fuel Processing Technology*, 230, 107224. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107224>

Gad, M. S., Ağbulut, Ü., Afzal, A., Panchal, H., Jayaraj, S., Qasem, N. A., El-Shafay, A. S. (2023). A comprehensive review on the usage of the nano-sized particles along with diesel/biofuel blends and their impacts on engine behaviors. *Fuel*, 339, 127364. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127364>

Ganesan, R., Manigandan, S., Samuel, M. S., Shanmuganathan, R., Brindhadevi, K., Chi, N. T. L., Pugazhendhi, A. (2020). A review on prospective production of biofuel from microalgae. *Biotechnology Reports*, 27, e00509. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00509>

Ganesan, R., Manigandan, S., Shanmugam, S., Chandramohan, V. P., Sindhu, R., Kim, S. H., Pugazhendhi, A. (2021). A detailed scrutinize on panorama of catalysts in biodiesel synthesis. *Science of the Total Environment*, 777, 145683. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145683>

Hazrat, M. A., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., Mofijur, M., Ahmed, S. F., Ong, H. C., Show, P. L. (2021). Techniques to improve the stability of biodiesel: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2209-2236. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01166-8>

Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Li, C., Chen, X., Peng, W., Aghbashlo, M., Lam, S. S., Tabatabaei, M. (2022). Managing the hazardous waste cooking oil by conversion into bioenergy through the application of waste-derived green catalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127636. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127636>

Jayaraman, J., Dawn, S. S., Appavu, P., Mariadhas, A., Joy, N., Alshgari, R. A., Kumar, J. A. (2022). Production of biodiesel from waste cooking oil utilizing zinc oxide nanoparticles combined with tungsto phosphoric acid as a catalyst and its performance on a CI engine. *Fuel*, 329, 125411. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125411>

Khan, Z., Javed, F., Shamair, Z., Hafeez, A., Fazal, T., Aslam, A., Rehman, F. (2021). Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103, 80-101. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.018>

Konur, O. (2021). Biodiesel and petrodiesel fuels: science, technology, health, and the environment. In *Biodiesel Fuels* (pp. 3-36). CRC Press. <https://doi.org/10.4324/9780367456238-2>

Kukana, R., Jakhar, O. P. (2022). Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine using composite biodiesel from waste cooking oil-Hibiscus Cannabinus oil. *Journal of Cleaner Production*, 372, 133503. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133503>

Madden, S., Alles, K., Demirel, Y. (2021). Measuring sustainability of renewable diesel production using a multi-criteria decision matrix. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 15(6), 1621-1637. <https://doi.org/10.1002/bbb.2272>

Maheshwari, P., Haider, M. B., Yusuf, M., Klemeš, J. J., Bokhari, A., Beg, M., Jaiswal, A. K. (2022). A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 355, 131588. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131588>

Mathew, G. M., Raina, D., Narisetty, V., Kumar, V., Saran, S., Pugazhendhi, A., Binod, P. (2021). Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of the Total Environment*, 794, 148751. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148751>

Mushtruk M.M. (2014). Justification of the characteristics of the equipment for the production of liquid biofuel from technical animal fats (dissertation of the candidate of technical sciences, National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine)

Mushtruk, M., Bal-Prylypko, L., Slobodyanyuk, N., Boyko, Y., Nikolaenko, M. (2022). Design of Reactors with Mechanical Mixers in Biodiesel Production. In *Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp. 197–207). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1_19

Mushtruk, M., Mushtruk, N., Slobodyanyuk, N., Vasylyv, V., Zheplinska, M. (2024). Enhanced energy independence: converting animal fat into biodiesel. In *International Journal of Environmental Studies* (Vol. 81, Issue 1, pp. 134–144). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/00207233.2024.2314860>

Pasha, M. K., Dai, L., Liu, D., Guo, M., Du, W. (2021). An overview to process design, simulation and sustainability evaluation of biodiesel production. *Biotechnology for Biofuels*, 14, 1-23. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01977-z>

Pinheiro, C. T., Quina, M. J., Gando-Ferreira, L. M. (2021). Management of waste lubricant oil in Europe: A circular economy approach. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(18), 2015-2050. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1771887>

Razak, N. H., Hashim, H., Yunus, N. A., Klemeš, J. J. (2021). Reducing diesel exhaust emissions by optimisation of alcohol oxygenates blend with diesel/biodiesel. *Journal of Cleaner Production*, 316, 128090. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128090>

Subhash, G. V., Rajvanshi, M., Kumar, G. R. K., Sagaram, U. S., Prasad, V., Govindachary, S., & Dasgupta, S. (2022). Challenges in microalgal biofuel production: A perspective on techno economic feasibility under biorefinery stratagem. *Bioresource Technology*, 343, 126155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126155>

Suzihaque, M. U. H., Alwi, H., Ibrahim, U. K., Abdullah, S., Haron, N. (2022). Biodiesel production from waste cooking oil: A brief review. *Materials Today: Proceedings*, 63, S490-S495. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.527>

Suzihaque, M. U. H., Syazwina, N., Alwi, H., Ibrahim, U. K., Abdullah, S., Haron, N. (2023). A sustainability study of the processing of kitchen waste as a potential source of biofuel: Biodiesel production from waste cooking oil (WCO). *Materials Today: Proceedings*, 63, S484-S489. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.526>

Tucki, K., Orynycz, O., Wasiak, A., Świć, A., Mruk, R., Botwińska, K. (2020). Estimation of carbon dioxide emissions from a diesel engine powered by lignocellulose derived fuel for better management of fuel production. *Energies*, 13(3), 561. <https://doi.org/10.3390/en13030561>

Vickram, S., Manikandan, S., Deena, S. R., Mundike, J., Subbaiya, R., Karmegam, N., Awasthi, M. K. (2023). Advanced biofuel production, policy and technological implementation of nano-additives for sustainable environmental management—A critical review. *Bioresource Technology*, 387, 129660. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129660>

Yildiz, I., Caliskan, H., Mori, K. (2022). Assessment of biofuels from waste cooking oils for diesel engines in terms of waste-to-energy perspectives. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 50, 101839. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101839>

Zhao, Y., Wang, C., Zhang, L., Chang, Y., Hao, Y. (2021). Converting waste cooking oil to biodiesel in China: environmental impacts and economic feasibility. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 140, 110661. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110661>

Zulqarnain, Mohd Yusoff, M. H., Ayoub, M., Ramzan, N., Nazir, M. H., Zahid, I., Butt, T. A. (2021). Overview of feedstocks for sustainable biodiesel production and implementation of the biodiesel program in Pakistan. *ACS omega*, 6(29), 19099-19114. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02402>

Отримано 15.07.2024 р., прийнято до публікації 07.08.2024 р.