

## Технології і обладнання для виробництва дизельного біопалива з рослинних олій і тваринних жирів

У роботі наведено огляд технологій і устаткування для виробництва дизельного біопалива з рослинних олій і тваринних жирів. Обґрунтовано застосування того чи іншого технологічного процесу в залежності від обсягів виробництва.

**Ключові слова:** дизельне біопаливо, рослинна олія, тваринний жир, дизельний двигун, метиловий ефір, процес переестерифікації, метоксид.

**Вступ.** Останнім часом для двигунів все більше застосовують палива, вироблені з рослинних олій і жирів тваринного походження [1]. Це пояснюється простотою й екологічністю процесу їх синтезу з сировини рослинного і тваринного походження, порівняно невисокою вартістю і прийнятними експлуатаційними характеристиками.

Дослідження щодо застосування рослинних і тваринних жирів і палив на їх основі проводять найбільші двигунобудівні фірми: Allis Chalmers, Caterpillar, Cummins, General Motors, John Deere, Harvester (США), Perkins, Ricardo (Англія), Mercedes-Benz, Daimler-Benz, Deutz, Volkswagen, MAN, Hatz Diesel, Henkel-hauzen, Porsche (Німеччина), Volvo (Швеція), Isuzu, Toyota, Komatsu (Японія) [1].

Дослідження з адаптації дизельних двигунів до роботи на ефірах жирних кислот рослинного і тваринного походження проводять і в країнах СНД: МВТУ ім. Н.Е. Баумана і МГАУ ім. В.П. Горячкіна, Російський університет дружби народів (РУДН), НПП «Агродизель», Харківський національний політехнічний інститут, Національний університет біоресурсів і природокористування України, ТОВ «Елерон» та ін.

Метилові ефіри жирних кислот (МЕ) широко застосовують як паливо для дизелів майже у всіх країнах Західної Європи. У Німеччині таке паливо виробляють на 12-ти централізованих заводах і на 80-ти регіональних нецентралізованих. Виробництвом цього виду палива також займається велика кількість дрібних німецьких фірм, і воно відпускається більш ніж на 1500 заправних станціях. Вартість 1 л такого біопалива станом на серпень 2012 р. в середньому становила 1,2 євро. Відпускається на АЗС Німеччини також біопаливо, що є сумішшю мінерального дизельного палива і МЕ. На міжнародній конференції, що відбулася у 2005 році в Магдебурзі, представник концерну Daimler Chrysler повідомив, що всі автомобілі, які випускає концерн, підготовлені до роботи на паливах, що містять 10% дизельного біопалива [1].

**Матеріали і методи отримання палив.** Дизельне біопаливо – це алкільні ефіри жирних кислот, одержані звичайною переестерифікацією природних олій і жирів нижчими спиртами (метанолом, етанолом та ін.) в присутності каталізаторів.



Рис. 1 – Реакції переестерифікації ріпакової олії

одиниці. Жири та олії, що мають відносно високий вміст вільних жирних кислот, можуть бути переестерифіковані під високим тиском з 7-8 молярним надлишком метанолу в присутності лужного або металевого каталізатора з утворенням метилових ефірів жирних кислот. Цей процес проводять за температури 240 °C і тиску близько 10,0 МПа [5]. Переестерифікація за атмосферного тиску, у порівнянні з переестерифікацією під високим тиском, вимагає значно менших витрат метанолу та енергії (завдяки більш низьким температурам проходження реакції), а також не потребує дорогих реакторів, що працюють під тиском.

**Результати досліджень.** У технічній літературі описано ряд процесів переестерифікації та установок для їх проведення. Sheehan J. та ін [5] описують процес переестерифікації та установку для виробництва палива з соєвої олії, що застосована в США. На переестерифікацію подають рафіновану олію, очищену від фосфоліпідів і вільних жирних кислот. В реакції застосовують подвійний надлишок метанолу від стехіометричної кількості, а як каталізатор – метоксид натрію в кількості 10% від маси олії. Установка включає в себе двостадійний реактор, що дозволяє на кожній із стадій отримати вихід ефірів приблизно 89%. В реакторах підтримують температуру від +50 °C до +120 °C. Із 10455 кг тригліцеридів, що їх подають в реактори, виходить 10397 кг метилових ефірів. Після відділення гліцеринової фази метилові ефіри промивають водою для видалення залишків гліцерину, метанолу та інших водорозчинних сполук в кілька етапів. Після відстоювання воду видаляють, а біодизель осушують і фільтрують.

Sheehan J. та ін [5] описують також ряд установок для виробництва дизельного біопалива, що їх експлуатують в Європі з 1994 року. Наприклад, технологія фірми Ballestra Sp.A. включає три етапи, на кожному з яких використовують стехіометричний надлишок метанолу до олії у співвідношенні 2:1. Реактори працюють під вакуумом за температури нижче +50 °C. Як побічний продукт виходить сирий гліцерин. Технологія призначена для отримання метилових ефірів з сировини рослинного і тваринного походження.

Institut Fracois de Petrol (IFP) пропонує процес перетворення ріпакової олії на біодизель та сирий гліцерин з використанням м'яких реакційних умов: температура +50 °C, тиск – атмосферний, каталізатор – метоксид натрію [5].

Фірми Fina і De Smet пропонують технологічні процеси виробництва дизельного біопалива за високих температур і тисків [5].

Stern R. і ряд інших дослідників з IFP розробили процес виробництва суміші ефірів жирних кислот за допомогою переестерифікації олій та жирів, які можуть містити значну кількість вільних жирних кислот. При цьому використовують кислотний каталізатор, підвищений тиск, температуру +130 °C, а процес проходить в три етапи, причому на третьому етапі переестерифікації використовують лужний каталізатор.

Basu H. і Norris M. [6] запропонували процес виробництва ефірів, який значно кращий від тогочасних промислових процесів. Вони розробили простий одностадійний процес виробництва дизельного біопалива з різних олій і тваринних жирів, навіть тих, що містять високі концентрації вільних жирних кислот, дигліцеридів,

моно гліцеридів, домішок фосфоліпідів і поліпептидів та підкисленого мила. Процес переестерифікації тригліцеридів, дигліцеридів і моногліцеридів і одночасну естерифікацію вільних жирних кислот, що містяться в олії або в жиру, здійснюють за допомогою спирту з вуглецевим ланцюгом C1-C5 (переважно безводний метанол або безводний етанол) в присутності каталізатора, що являє собою суміш ацетату кальцію і ацетату барію (3:1 за масою), нагріваючи реакційну суміш в автоклаві за температури 200-250 °C протягом трьох годин, а потім швидко охолоджують до 63 °C. В процесі використовують 3-4 молярний надлишок метанолу або етанолу, а концентрація каталізатора становить 0,5-1% від маси жировмісної сировини.

Ginosaur D. і Fox R. запропонували однофазний процес виробництва дизельного біопалива в критичному рідкому середовищі, який включає переестерифікацію тригліцеридів і естерифікацію вільних жирних кислот за допомогою спирту з ланцюгом C1-C4.

Вуглеводневі каталізатори також можуть бути використані для переробки відходів олієжирової промисловості в дизельне біопаливо. Min-Hua Zong з Південно-Китайського Університету Технологій [8] пропонує використовувати вуглеводневі каталізатори для отримання дизельного біопалива з відпрацьованих рослинних олій і технічних тваринних жирів.

Таким чином, основні технології в розвинених країнах засновані на метанолізі тригліцеридів рослинних олій і тваринних жирів з використанням різних каталізаторів. У разі застосування кислотних каталізаторів тривалість реакції коливається в межах 1-45 годин, а в разі використання основного каталізатора – 1-8 год (залежно від температури і тиску, причому в початковий період реакція проходить повільно внаслідок двофазної природи системи). Залишаються не вирішеними питання видалення каталізаторів і продуктів омилення після реакції, що має дуже важливе значення для забезпечення якості одержуваного продукту.

Японські вчені Dadan Kusdiana і Shiro Saka розробили технологію отримання біопалива без каталізаторів [9] завдяки застосуванню процесу переестерифікації ріпакової олії метанолом в надкритичних умовах. Як еталонні сполуки (складні ефіри) були отримані ефіри стеаринової, олеїнової, лінолевої і ліноленової кислот ріпакової олії. За цією технологією використовують велику кількість алкоголю в пропорції 42:1 до рослинної олії. В суперкритичних умовах (температура 350-400 °C, тиск 90 МПа) реакція відбувається за 3-5 хвилин [4]. Після реакції необхідне швидке охолодження продуктів, отриманих в результаті її проведення, щоб уникнути їх розпаду.

В університеті штату Айова (США) розроблено новий, менш трудомісткий, спосіб отримання дизельного біопалива з використанням високотехнологічного каталізатора [10]. Професор університету Віктор Лін і група вчених запропонували використовувати при отриманні дизельного біопалива найдрібніші частинки – наносфери, діаметр яких становить усього 250 мільярдних часток метра. Наносфери мають пористу структуру у вигляді пористих каналів. Канали можуть бути заповнені каталізатором, необхідним для виробництва дизельного біопалива. Наносфери також можуть мати хімічні затвори, що перешкоджають про-

никненню олій і жирів у канали, де відбувається хімічна реакція. В результаті процес отримання дизельного біопалива прискорюється, а каталізатор може бути використаний повторно. Крім цього, з виробничого процесу виключається етап промивання палива. Технологія вже пройшла успішні випробування в лабораторії і тепер вчені планують протестувати ефективність її роботи в потоковому режимі [10].

Розглянуті процеси і обладнання для виробництва дизельного біопалива можна класифікувати за ознаками режимів роботи. Це обладнання, що працює в циклічному режимі, і обладнання, що працює в безперервному режимі. Ці ознаки дають і назву технологічним процесам виробництва дизельного біопалива: циклічна технологія (ЦТ) і безперервна технологія (БТ). У свою чергу кожну з цих технологій можна поділити на підвиди. Так, циклічні (періодичні) технології можна поділити на технології з використанням каталізаторів, надкритичні технології та безкаталізаторні технології. Безперервні технології можна поділити на: багатореакторні технології, промислові процеси II-Ester fir H і критичні технології.

Найбільшого поширення набула циклічна (періодична) технологія з використанням каталізаторів і безперервна багатореакторна. Першу використовують за відносно невеликих обсягів виробництва. Для великих обсягів виробництва доцільно застосовувати безперервну технологію [4]. В Європі циклічна технологія виробництва метилових ефірів з ріпакової олії розроблена компанією RMEnergy, яка отримала на неї в 2001 році патент за № 10135297A1. У вересні 2004 року на основі договору між компаніями RMEnergy і IBG Montors Oekotec GmbH & CO ліцензія на виробництво RME установок була передана останній.

У США обладнання для виробництва дизельного біопалива випускають в основному великі компанії, що входять до Національної асоціації виробників і споживачів дизельного біопалива і устаткування для його виробництва (National Biodiesel Board). Асоціація сприяє просуванню дизельного біопалива на ринок палив, пропагуючи його виробництво і використання. Виробництво дизельного біопалива здійснюється за традиційною технологією, тому що існує жорстка регламентація технологічного процесу та фізико-механічних властивостей продукту.

В Україні, Росії і Білорусії торговельним представником фірми IBG Montors Oekotec GmbH & CO є фірма «Anatoli Juschin GDH», яка займається збутом та імпортом обладнання для виробництва дизельного біопалива. Крім представництв європейських компаній в Україні, виробництвом і продажем устаткування для виробництва дизельного біопалива займаються новостворені компанії: «Біодизель-Запоріжжя», «Біодизель-Дніпро», «Елерон», «Укргазбіодизель», «Біодизель-Крим», «ЄвроТехБіодизель», група компаній «Текмаш», ТОВ «Завод Укрбудмаш», ТОВ НВП «Тренд», ТОВ «Спеціальні технології» [10] та ін.

#### Висновки.

1. У світі в основному застосовують традиційні підходи до одержання дизельного біопалива способом переестерифікації спиртами рослинних олій і тваринних жирів.

2. Великі компанії та дослідницькі центри постійно вдосконалюють існуючі і розробляють нові технології

виробництва біопалива з біомаси. Одним з перспективних напрямів розробки нових методів отримання біологічного палива визнають застосування різних фізико-хімічних ефектів для прискорення реакцій, а також виробництво метилових ефірів, використання нових видів сировини, зокрема, технічних тваринних жирів, відпрацьованих олій і жирів з жировловлювачів м'ясокомбінатів.

3. Ринок збуту дизельних біопалив, технологій та обладнання для його виробництва активно розвивається завдяки суттєвим екологічним перевагам цього виду палива у порівнянні з традиційним.

#### Список літератури

1. Девянин С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей [Текст]: учеб.-метод. пособие для студентов технарем / С.Н. Девянин, В.А. Марков, В.Г. Семёнов. – Харьков: Новое слово, 2007. – 452 с.

2. Стопский В.С. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья [Текст] / В.С.Стопский, В.В. Ключкин, Н.В. Андреев. – М.: Колос, 1992. – 286 с.

3. Тюпонников Б.Н. Химия жиров [Текст] / Б.Н. Тюпонников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий. – М.: Колос, 1992. – 448 с.

4. Аблаев А.Р. Производство и применение биодизеля. «Справочное пособие» [Текст] / А.Р. Аблаев. – М.: АПК и ПРО, 2006. – 80 с.

5. Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus. [Текст] / J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. та ін.; Final report, Report: NREL/SR-580-24089; 1998. – 127 – 128 p.

6. Пат. 5.525.126 США, МКИ G 04 B 87. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst: Пат. 5.525.126. США, МКИ G 04 B 84 D.S.Wise (США); Basu H.N. M.E.Norris. – № 721205; Заявл. 09.04.95; Опубл. 22.06.96, НКИ 355/68. – 3 с.

7. Пат. 16669 США, МКИ G 34 B 57. A process for producing biodiesel, lubricants, and fuel and lubricant additives in a critical fluid medium: Пат. 16669 США, МКИ G 34 B 57. D.S.Wise (США); Ginosaur D. and Fox R. A. – № 823205; Заявл. 19.04.99; Опубл. 29.06.00, НКИ 185/98. – 8 с.

8. Будущее биодизельного топлива. [Електронний ресурс] / <http://oilworld.ru/index.php>

9. Dadan Kusdiana: biomed experts. [Електронний ресурс] / <http://www.biomedexperts.com/>

10. Сайти фірм. [Електронні ресурси] «Укр.газ-біодизель». [www.ukrgasbiodiesel.com](http://www.ukrgasbiodiesel.com/); «Элерон». [www.biodiesel-eleron.narod.ru](http://www.biodiesel-eleron.narod.ru/); «Биодизель-Днепр». <http://biodiesel.dn.ua/index.html>; «Биодизель –Крым». <http://biodiesel.crimea.ua/oil-expeler.shtml>; Група компаній «Текмаш». [http://www.tekmash.ua](http://www.tekmash.ua/); «Євротех-біодизель». [www.evrotechbiodiesel.com.ua](http://www.evrotechbiodiesel.com.ua/); ООО «Гелиос»,. [www.biodiesel.ru/?biodieselmznoe-toplivo](http://www.biodiesel.ru/?biodieselmznoe-toplivo); ООО «Завод УКРБУДМАШ» <http://biodieselmach.com/rus/>; ООО «НПП «Тренд». <http://www.biodiesel.kiev.ua>

**Аннотация.** В работе приведен обзор технологий и оборудования для производства дизельного биотоплива из растительных масел и животных жиров. Обосновано применение того или иного технологического процесса в зависимости от объемов производства.

**Summary.** This paper provides an overview of technologies and equipment for the production of biodiesel from vegetable oils and animal fats. The application of a particular process, depending on the volume of production.

Стаття надійшла до редакції 13 вересня 2012 р.