

КАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЙ У ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА ДИЗЕЛЬНОГО БІОПАЛИВА З РОСЛИННИХ ОЛІЙ І ТВАРИННИХ ЖИРІВ

***М.М. Муштрук, здобувач
Ю.Г. Сухенко, доктор технічних наук
В.Ю. Сухенко, кандидат технічних наук***

Охарактеризовані перспективні напрямки застосування каталізаторів реакцій у виробництвах дизельного біопалива з рослинних олій і технічних тваринних жирів, приведена їх класифікація та способи застосування.

Каталізатор, каталіз, вибірковість дії, кислоти, луги, оксиди, ферменти, реакція.

Постановка проблеми. Широкомасштабне промислове виробництво дизельного біопалива в Україні тільки розпочинається. На ринку періодично з'являється ряд нових каталізаторів для виробництва дизельного біопалива. Іноді їх ефективність сумнівна, а отримане біопаливо не відповідає існуючим вітчизняним і зарубіжним стандартам якості. Теоретичні і практичні засади класифікації і умов використання каталізаторів у виробництвах дизельного біопалива досліджені недостатньо.

Аналіз останніх досліджень. Каталізатор – речовина, яка збільшує швидкість хімічних реакцій (найчастіше знижуючи енергію активації реагентів), а сама, після проходження реакції, залишається хімічно незмінною і в тій же кількості, що й до реакції. На молекулярному рівні каталізатори вступають в хімічну реакцію в одних елементарних актах і відновлюються в інших. При практичному застосуванні ці речовини все ж зазнають змін внаслідок різноманітних побічних процесів.

Каталізаторами можуть бути різні речовини і в будь-якому агрегатному стані (твердому, рідкому та газоподібному). Основними їх характеристиками є каталітична активність та вибірковість дії. Каталізатори, які прискорюють плин хімічних реакцій в сотні і навіть тисячі разів називають позитивними, а ті, які уповільнюють перетворення реагентів, називають негативними (інгібіторами) [1]. Саме явище зміни швидкості хімічної реакції під впливом каталізатора називають каталізом, а реакції, що відбуваються під впливом каталізатора – каталітичними.

Вибір якісного каталізатора має важливе значення для сталого проходження процесу переестерифікації рослинних і тваринних жирів у дизельне біопаливо. Вченими досить ретельно досліджені лужні, кислотні, гомогенні, гетерогенні, ферментативні та інші каталізатори. Лужні каталізатори, такі як гідроксид натрію і калію, найчастіше використовують у процесах виробництва дизельного біопалива, тому що вони ефективні при відносно низьких температурах реакцій. Кислотні каталізатори використовують рідше, через деяку уповільненість їх дії.

Основними перевагами використання кислот і гетерогенних (твердих) каталізаторів є їх відносно низька вартість, і в деяких випадках, задовільна продуктивність, але вони інтенсифікують переестерифікацію жирів за наявності значного надлишку алкоголю, що може призвести до технічних труднощів при його регенерації і очищенні палива. Недоліком гомогенних каталізаторів є їх висока чутливість до наявності у жирах вільних жирних кислот (ВЖК) та води, в результаті чого реагенти омилуються. Лужні каталізатори краще підходять для переестерифікації тригліцеридів, а кислотні – для естерифікації ВЖК [2].

Загальною перевагою гетерогенних каталізаторів є можливість їх повторного використання та простота відокремлення від продуктів реакції. Крім того, вони не утворюють мила, дають більшу продуктивність, а також спрощують очищення гліцерину (99% чистого гліцерину проти 75% при гомогенному каталізі). Вони мають високу стійкість до води і ВЖК, які зажди присутні у сировині. Разом з тим, застосування гетерогенних каталізаторів у виробництвах дизельного біопалива вимагає більших енергозатрат, ніж при використанні гомогенних каталізаторів, зокрема, забезпечення високої температури і тиску для проходження реакції [2].

Перспективними є технології виробництва біопалива, засновані на використанні ферментного каталізу, при якому реалізуються більш помірні умови реакції, застосовуються нижчі спирти, забезпечується простіше відновлення продуктів реакції і краща сумісність процесу з навколишнім середовищем, у порівнянні з застосуванням хімічних каталізаторів (гомогенних чи гетерогенних). Разом з тим, собівартість ліпази, яка є найбільш вивченим і перспективним каталізатором у реакції переестерифікації жирів, на порядок вища, ніж лужних каталізаторів. Тому технології з використанням ферментів все ще перебувають на стадії дослідження та оптимізації процесів.

Мета досліджень. Обґрунтування умов і способів застосування різних видів каталізаторів і каталітичних систем для

естерифікації і переестерифікації рослинних і тваринних жирів у дизельне біопаливо.

Результати досліджень. Виконані нами аналітичні дослідження з використанням великої кількості літературних джерел дозволили класифікувати каталізатори для виробництва дизельного біопалива і окреслити умови їх використання. Ми не претендуємо на повноту цієї класифікації, але впевнені, що вона буде доречною в умовах зародження виробництва і ринку дизельного біопалива в Україні.

Гомогенні каталізатори. Переестерифікація тригліцеридів гомогенними каталізаторами є найбільш поширеним процесом у промисловому виробництві дизельного біопалива через низьку їх вартість і високий вихід ефірів при помірних температурах і відносно малих термінах проходження реакції. Гідроксиди та оксиди металів алко – оксиди і карбонати знайшли широке застосування. З огляду на вартість і доступність, NaOH і KOH використовуються найчастіше. Алко – оксиди дорожчі від гідроксидів і з ними важче працювати, тому що вони гігроскопічні. Загальні обмеження у використанні лужних каталізаторів пов'язані з якістю сировини, у якій загальний вміст ВЖК не повинен перевищувати 0,5% – 1% за масою, інакше неминуча реакція омилення реагентів значно ускладнює виробництво і очищення дизельного біопалива.

В роботі [3] досліджувався вплив лужних каталізаторів на переестерифікацію жирів тваринного походження. Було встановлено, що каталізатор NaOH забезпечив значно кращий результат, ніж NaOMe. Крім того, була необхідна вища концентрація NaOMe відносно NaOH (0,5% і 0,3%) для отримання максимальної конверсії жирів у відповідний складний ефір. Відомі дослідження реакцій метанолізу ріпакової олії за різних концентрацій лужних каталізаторів (NaOH, KOH, NaOMe і KOMe), температур реакції і молярних співвідношень спирту та олії [4]. Результати показали, що існують значні відмінності у виході продукту при застосуванні цих каталізаторів. Каталізатори на основі калію забезпечували кращі результати у реакціях, ніж каталізатори на основі натрію. Вони сприяли більш високому виходу біопалива. Вартість метоксиду калію і натрію в п'ять-шість разів вища, ніж вартість гідроксидів калію і натрію, а тому, за відсутності води і низькому рівні в сировині, останнім треба надавати перевагу. Збільшення температури реакції до 60° С позитивно впливає на переестерифікацію, але також збільшує омилення гідратованих компонентів.

Збільшення молярного співвідношення метанол/олія позитивно впливає на проходження реакції, гальмуючи омилення суміші реагентів, але до деякої межі. Кількість мила зменшується зі

збільшенням молярного співвідношення від 3:1 до 4,5:1, але зростає, коли молярне співвідношення збільшується з 4,5:1 до 6:1. Концентрація ж каталізатора практично не впливала на швидкість реакції.

Автори роботи [5] досліджували вплив мікрохвильового нагрівання реагуючої суміші на переестерифікацію бавовняної олії з використанням каталізаторів NaOH і KOH. Результати експериментів показали, що СВЧ-нагрівання значно зменшує час реалізації реакції з 30 хвилин (для звичайної нагрівальної системи) до 7 хв.

Гомогенні кислотні каталізатори. Такі каталізатори більш ефективні, ніж лужні, у разі естерифікації ВЖК, але проявляють інертність в реакціях переестерифікації тригліцеридів. Кислотно-каталітична переестерифікація проходить приблизно в 4000 разів повільніше, ніж аналогічна реакція з використанням лужних каталізаторів [6], а тому потребує більш жорстких умов проведення високої – температури і тиску. Переваги кислотних каталізаторів – низька чутливість до вологості сировини і відсутність омилення реагуючої суміші. Кислотні каталізатори можуть бути використані в реакції переестерифікації сировини, що містить підвищений вміст ВЖК, наприклад, відходів олій та жирів з закладів ресторанного господарства. Вони також можуть бути використані для виробництва дизельного біопалива в два етапи: перший – забезпечить естерифікацію ВЖК, а другий – переестерифікацію жирів лугом.

Показовими є дослідження кислотно-каталітичної естерифікації ВЖК безводним і гідратованим етанолом і метанолом. При використанні метанолу було виявлено, що сірчана кислота є добрим каталізатором і забезпечує вихід ефіру більший за 90% при терміні реакції 1 год. за температури 130° С. Реакція естерифікації з використанням безводного етанолу пройшла з аналогічними результатами. Навіть невелика кількість сірчаної кислоти (0,01%) помітно сприяє швидшому проходженню реакції.

Гетерогенні каталізатори. Висока енергоємність і повільна взаємодія каталізаторів з реакційною сумішшю спонукали дослідників до вивчення і застосування гетерогенних каталізаторів. Використання таких каталізаторів не призводить до утворення мила в реакторах для виробництва біопалива. Крім того, застосування твердих каталізаторів може покращувати стабільність процесу естерифікації та переестерифікації жирів, виключити проблеми корозії обладнання, гарантувати екологічну безпеку виробництва. Разом з тим, використовують гетерогенні каталізатори не так часто, як гомогенні, тому що для проведення реакцій у їх присутності потрібні підвищені температури і тиску. Відмітимо, що дифузійні процеси можуть також обмежувати реакційні поверхні твердих

каталізаторів, що негативно впливає на швидкість реакцій. Таким чином, повнота використання всієї реакційної площі пористої структури цих матеріалів визначає ефективність каталізу. Перспективними для застосування можуть бути цеоліти [7]. Серед великої кількості каталізаторів цеоліти є найбільш вивченими неорганічними твердими каталізаторами для виробництва дизельного біопалива шляхом переестерифікації жирів. Оксиди цеолітів забезпечують іонообмін у реакціях переестерифікації тригліцеридів і навіть можуть у деякій мірі нейтралізувати гідратну вологу. Проблемою у застосуванні гетерогенних каталізаторів є їх поступова дезактивація через коксування, спікання і вилуговування. Особливо гострою вона стає тоді, коли процес виробництва палива проходить з застосуванням відпрацьованих олій та жирів. Найбільш небезпечним є вилуговування каталізатора, яке не тільки збільшує експлуатаційні витрати на виробництво палива через необхідність заміни каталізатора, але також призводить до забруднення кінцевого продукту іонами металів та здорожчання його очищення. Часткове розчинення каталізатора може спровокувати зворотну реакцію, що різко зменшує вихід палива.

Гетерополюоксиди та гетерополюкислоти. У роботі [8] досліджували використання гетерогенного каталізатора $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ для виробництва метилових ефірів жирних кислот з касторової олії та технічних тваринних жирів. Застосування цього каталізатора забезпечує майже той самий результат в оптимальних умовах реакції, як і у випадку каталізу, гідроксидом натрію або сірчаною кислотою, але з двома перевагами – можливостями вилучення каталізатора, його регенерації і повторного використання. Переваги цієї каталітичної системи ще і в тому, що реакція можлива при кімнатній температурі, а її каталітична активність не залежить від вмісту ВЖК або води у вихідній сировині, причому час проходження реакції зменшується.

Можливе також використання гетерополюкислот типу $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для каталізу реакції переестерифікації відходів харчових олій з високим вмістом ВЖК і води [9]. Такий каталізатор виявився дуже перспективним в реакціях переестерифікації відходів рослинних олій та тваринних жирів і забезпечив вихід метилового ефіру на рівні 87%, а при перетворенні довгих ланцюгів пальмітинової кислоти вихід ефіру досягнув 97%. Каталізатор і надлишок метанолу може бути легко вилучений з кінцевого продукту простою перегонкою. Каталітична активність його майже не залежить від вмісту вільних жирних кислот та води у відпрацьованих рослинних оліях, а переестерифікація відбувається при порівняно

низьких температурах (65° С) і помірному співвідношенні метанол/олія (7:1).

Сульфати цирконію і оксиди металів. Сульфати цирконію мають високу активність у процесах переестерифікації пальмової і кокосової олій та технічних тваринних жирів. При використанні 1 % каталізатора за температури 200° С вихід метилового ефіру перевищив 90% [10].

Оксиди цирконію, алюмінію і олова також є перспективними каталізаторами у реакціях переестерифікації соєвої олії. Реакція проводилась за температури 175° С. Всі три каталізатори показали досить високу активність і (вихід палива наблизився до ~ 100%) [10].

Іонообмінні смоли та іммобілізовані сульфооксиди. Гетерогенні тверді каталізатори для виробництва дизельного біопалива з відпрацьованих олій і технічних тваринних жирів можуть бути отримані шляхом неповної карбонізації вуглеводів: D-глюкози, цукрози, целюлози, крохмалю тощо [11]. Цим каталізаторам притаманна висока ефективність, вони можуть бути виготовлені з вторинної сировини, а їх вартість близька до вартості кислотних каталізаторів. Каталізатори з трансформованих вуглеводнів ефективні, ніж сульфати цирконію, і забезпечують більший вихід метилових ефірів у перетвореннях відходів відпрацьованих ресторанних і технічних тваринних жирів, які містять до 30 %, мас ВЖК у дизельне біопаливо. В оптимальних умовах реакції каталізатор, отриманий з крохмалю, зберіг можливість високого виходу ефіру (до 93%) навіть після 50 циклів повторного використання.

Автори роботи [12] досліджували процес отримання дизельного біопалива з рослинних олій з використанням комерційно доступних полімерних сульфоокислот та іонообмінних смол. Каталізатор Amberlyst-15 показав найкращі результати серед всіх досліджених іонообмінних смол. Подібні каталітичні системи більш активні, ніж гомогенні каталізатори.

Двохметалеві ціанідові комплекси. Fe-Zn ціанідові комплекси – відносно дешеві і ефективні каталізатори. Гідрофобний характер цих каталізаторів та наявність окисненого Zn призвели до високої активності в переестерифікації тригліцеридів з одночасною естерифікацією ВЖК. Такі каталізатори легко отримати з водних розчинів $ZnCl_2$ і $K_4Fe(CN)_6$ [13].

Гідротальциди. Гідротальциди і гідротальцидо подібні з'єднання подвійних гідроксидів мають загальну молекулярну формулу $[(M_x^{2+}) - (M_x^{3+})(OH)_{2(x+y)}]A_{y/n}^{n-} \cdot mH_2O$. Ці системи мають середню і сильну основність за рахунок присутності кисневої групи.

У роботі [14] досліджували серію гідротальцидів типу $[(Mg_{(1-x)}^{2+})Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3)_{x/n}^{2-}]$. Такі матеріали є ефективними катализаторами рідинно - фазової переестерифікації і які збільшують швидкість реакційних перетворень. Перетворення тригліцеридів у метиловий ефір відбувалося відразу без індукційного періоду і супутнього утворення дигліцеридів.

Лужні оксиди металів. У роботі [15] досліджена переестерифікація ріпакової олії з метанолом, яка проводиться за високої реакційної площі (3,0 м²/г) оксиду магнію. Цей катализатор виявився особливо ефективним: при молярному співвідношенні метанол/олія/(жир) 6:1. Вихід палива наближався до 80% через 1 год. реакції.

Досить значною виявилась також активність оксиду кальцію у реакції переестерифікації ріпакової олії з метанолом. Попередня обробка СаО метанолом перетворило його в Са (ОН₃)₂, який і був застосований для інтенсифікації реакції. Потім гліцерино – кальцієвий комплекс, що утворився завдяки реакції катализатора з гліцерином, був застосований в якості основного катализатора. При оптимальних умовах реакції (0,1 г СаО, 3,9 г метанолу, 15 г олії або тваринного жиру, час реакції 1,5 год. при кімнатній температурі), було отримали 90% метилового ефіру.

Нерозчинні та іммобілізовані солі металів і гідроксидів. Автори роботи [16] досліджували переестерифікацію соєвої олії з використанням катализаторів Na/NaOH-Al₂O₃. Результати дії цього катализатора аналогічні дії гомогенного катализатором NaOH. При молярному співвідношенні метанол/олія 9:1 у присутності катализатора Na/NaOH-Al₂O₃ був отриманий вихід дизельного біопалива більший за 90% вже через 2 год. реакції за температури 60 ° С.

Доведено [16], що процес переестерифікації триолеїнів з метанолом може бути проведений за температури 60° С з використанням алюмінію, поєданого з лужними солями металів. Ця група катализаторів не чутлива до наявності води у реагуючій суміші. Вихід палива наближався до 94%.

Тверді органічні основи. Солі Ni, Cu, Cd, La, Fe, Zn і солі деяких амінокислот, а особливо ті, які містять групи четвертинного амонію або гуанідину, виявили добру каталітичну активність. Наприклад, при метанолізі пальмової олії та технічних тваринних жирів з цинком в якості катализатора, вихід ефірів становив 90% через 200 хв. реакції за температури 135° С і тиску 5 бар [17].

Лужні оксиди широкої дії. Лужні катализатори у вигляді мезопористих твердих речовин були успішно використані в процесі переестерифікації соняшникової і касторової олій з метанолом та

етанолом [18]. Ці каталізатори були виготовлені на основі оксиду кальцію та пористого кремнію. Зразки, що містили 14 % CaO, були найбільш активними при проведенні дослідів, проблеми вилуговування каталізатора майже не існувало, а вихід етилових ефірів був на рівні 96%.

Лужно – земельні алкоксиди. За допомогою лужно – земельних алкоксидів можна також успішно каталізувати реакцію переестерифікації. Автори роботи [19] досліджували переестерифікацію ріпакової олії з використанням метоксиду кальцію, який має сильні основні властивості і добру термічну стабільність. Він проявив відмінну каталітичну активність і стабільність у переестерифікації соєвої олії та технічного тваринного жиру з метанолом, при співвідношенні метанол/олія(жир) 1:1 і додаванні 2% Ca(OCH₃)₂, при 65° С. Час реакції склав близько 2 год., а вихід палива був на рівні 97%. Такий каталізатор зберігає свої властивості навіть після повторного використання у 20 – ти циклах.

Етилат кальцію також досліджувався в якості каталізатора для переестерифікації соєвої олії та тваринного технічного жиру з метанолом і етанолом. Результати показали, що оптимальними умовами для успішного проходження реакції було молярне співвідношення метанол/олія 12:1, застосування 3% каталізатора Ca(OCH₂CH₃)₂, доведення температури реакції до 65° С, що дало можливість отримати 95% ефірів жирних кислот.

Ферменти. Існує багато проблем пов'язаних з використанням гомогенних каталітичних систем у процесах переестерифікації жирів: трудність видалення гліцерину з каталізатора, високі затрати електроенергії, необхідність попередньої обробки сировини, що містить ВЖК або велику кількість води. Ці проблеми можуть бути зняті за умови використання каталізаторів – ферментів. Такі ферментативні каталізатори, наприклад, ліпази здатні ефективно впливати на процес переестерифікації тригліцеридів, проявляють високу стійкість по відношенню до ВЖК та води [20]. Були запатентовані декілька зразків каталітичних ліпаз для виробництва дизельного біопалива з різної сировини, а саме: соєвої, соняшникової, пальмової, кокосової та рисової олій, суміші рослинних олій з жирами та технічних жирів тваринного походження.

Ферментативний каталіз має деякі недоліки: можливість неочікуваної дезактивації ферментів, низьку швидкість реакції і малу конверсію каталізатора. Наприклад, дія іммобілізованих ферментів у реакціях відключається за відсутності полярних сполук, таких як вода і метанол. Більше того, ферменти є значно дорожчими, ніж звичайні хімічні каталізатори.

Проаналізувавши попередні дослідження і зробивши висновок про низьку ефективність метанолізу з використанням ліпаз і неможливість їх повторного використання, автори роботи [21] розробили поетапну систему метанолізу жирів з іммобілізованими ліпазами *Candida*. Вони припустили, що проблема пов'язана з необоротною інактивацією ліпази у контакті з концентрованим метанолом, який присутній у реакційній суміші. Щоб уникнути дезактивації перший крок метанолізу був проведений при 30° С в сумішах з олією. У молярному еквіваленті це 1/3 необхідної кількості метанолу і 4% іммобілізованої ліпази у масі реакційної суміші. Перетворення олії у естери було близьким до 33,1% за 7 год. На другому етапі до реакційної суміші додавали 33% MeOH. Через 10 год. реакції вихід ефіру становив 66,4%. На третьому етапі додавали ще раз 33 % MeOH в реактор. Після контролю вмісту реагентів у суміші через 24 год., термін реакції був збільшений ще на 24 год. Через 48 год., проходження реакції вихід метилового ефіру склав 97,3%.

Дослідження впливу рН реакційної суміші, на доцільне молярне співвідношення реагентів і температуру реакції переестерифікації ріпакової олії (з вмістом ВЖК 0,3% і кислотним числом 0,6 мгКОН/г) з каталізом іммобілізованою ліпазою показали, що вихід метилового ефіру зростає зі збільшенням молярного співвідношення олія/метанол від 1:1 до 1:6. Був отриманий вихід палива близький до 85,8%. Подальше збільшення такого молярного співвідношення призвело до значного зниження продуктивності процесу. Було також встановлено, що температура у 40° С є оптимальною для реакції, тому що активність ферменту різко знижується за температур вищих 50° С.

Переестерифікація в альтернативних розчинниках. Більшість каталітичних систем переестерифікації (гомогенних, гетерогенних, ферментативних) побудовані на процесах масопередачі реагентів через рідину. Пов'язані з масообміном обмеження зазвичай знижують швидкість і ефективність реакцій. Відомо декілька способів інтенсифікації реакцій, які підсилюють масоперенос або спрощують розподіл реагентів і каталізаторів – це фазовий або молярний каталіз з використанням альтернативних розчинників (іонних рідин, надкритичних флюїдів, тощо).

Альтернативні розчинники, у поєднанні з технологією надкритичного метанолізу (350° С і 30-40 МПа), широко застосовуються для метанолізу жирів [22]. Одною з переваг надкритичних флюїдів є їх висока дифузійна проникність, а їх густина наближається до густини рідини. У реакції переестерифікації не відбувається поділу фаз, якщо вона проводиться у

надкритичному метанолі, що робить цю систему ідеальною у подоланні обмежень масообміну. У процесах переестерифікації надкритичним метанолом дизельне біопаливо може бути отримане навіть за відсутності каталізатора. Цей ефективний і простий у застосуванні спосіб дозволяє отримати вихід ефіру більший за 98% всього за декілька хвилин реакції без застосування каталізатора. Іншими перевагами цієї системи є поведінка метанолу, який не реагує на присутність води і ВЖК.

Висновки

1. Технології виробництва дизельного біопалива з використанням лужних каталізаторів прості в практичній реалізації, економічно ефективні, потребують досить короткого терміну для проходження реакції переестерифікації і дозволяють отримати високий вихід продукту.

2. Ефективність лужних гомогенних каталізаторів обмежується характеристиками сировини, яка не повинна містити води і ВЖК.

3. За допомогою поєднання кислотних каталізаторів естерифікації з лужними каталізаторами переестерифікації жирів можна вирішити проблеми переробки сировини з високим вмістом ВЖК.

4. Гомогенні каталізатори можуть бути замінені гетерогенними для запуску процесу переестерифікації і унеможливлення омилення реакційної суміші.

5. Перспективні нові композиції каталізаторів – цеолітів, гідротальцидів, мезоструктурованих оксидів з різним кислотно – лужним балансом та поліпшеною пористою структурою зі збільшеною реакційною площею, які стабілізують умови реакцій перетворення різноманітної жирової сировини у дизельне біопаливо.

6. Використання ферментів сприяє впровадженню енергетично вигідного, низькотемпературного процесу переестерифікації з мінімальними збитками для навколишнього середовища, при якому переестерифікація тригліцеридів і естерифікація ВЖК можуть відбуватися в одному реакторі, що суттєво знижує вимоги до вимог якості сировини.

7. Надкритичні флюїдні технології хоча і є досить ефективним, але потребують досить великих капітальних затрат на обладнання, а тому, на нашу думку, вони навряд чи знайдуть широке розповсюдження у масовому виробництві дизельного біопалива.

Список літератури

1. Прокофьева Л. Ю. Использование биоприоритетных ПАВ в пищевых отраслях промышленности. Масла и жиры [Текст] / Л.Ю. Прокофьева, В. А. Панкратов. – Москва: 2002. – № 4. – С. 1–2.

2. *Белый А.С.* Кинетика и катализ [Текст] / *А.С. Белый.* – Тирасполь: 2010. – 587 с.
3. *Freedman B.I.* American Oil Chemistry [Текст] / Freedman B.I., Pryde E. H., Mounts T. L., – J. Soc., 1984, - № 67, – 1638 p.
4. *Singh A. P.* Appl. Eng. Agr. [Текст] / Singh, A. P. B. B. He, J. H. Van Gerpen, – М.: 2006. - № 22, – 597 p.
5. *Azcan N.* Fuel 2008 [Текст] / N. Azcan, A. Danisman //,-S.:2007, – p. 1781.
6. *Aranda D. A.,* Catalis chemistry / D. A. Aranda, R. T. Santos, N. C. Tapanes, - Lett. 2008, - № 122, – 20 p.
7. *Островский Н.М.* Кинетика гетерогенных катализаторов [Текст] / Н.М. Островский – М.: Наука, 2001. – 167 с
8. *Bioechnolgy* [F. Cao, Y. Chen, F. Zhai та ін.] – Bioeng.: 2008, – 93 p.
9. *Carnahan B.* Applied Numerical Methods [Текст] / B. Carnahan, H. A. Luthersy, O. JAMES; –NY.: Editorial John Wiley & Sons 1999.
10. *S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, Catalysts.* [Текст] / S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, - Commun. 2004, - № 5, – 721 p.
11. *Green Chemistry* [M. H. Zong, Z. Q. Duan, W. Y. Lou та ін.] – Bioeng.: 2010, – 193 - 194 p.
12. *Applied Oil Chemistry* [S. C. Dos Reis, E. R. Lachter, R. S. Nascimento, J. Rodrigues та ін.] - Soc.: 2005, – 661 p.
13. *Srivastava R.,* Catalyst and catalysis [Текст] / R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, – Min.: 2006. – 34 p.
14. *Xie W.* Mol. catalyst and catalysis catalyst and catalysis [Текст] /W. Xie, H. Peng, L. Chen, - A. Chem.: 2006., – 24 p.
15. *Leclercq E.* Applied Oil Chemistry [Текст] / E. Leclercq, A. Finiels, C. Moreau - Soc.: 2001, - № 78, – 1161 p.
16. *Catalyst and catalysis* [L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort та ін.] Today 2005, - № 106, – 190 p.
17. *Omota F.,* Chemistry English [Текст] / F. Omota, A. C. Dimian, A. Bliiek, - Sci.: 2003, – 375 p.
18. *Noureddine H.* Kinetics of Transesterification animal fat of oil [Текст] / H. Noureddine, D.Y. Zhu // JAOCS - 1997. – № 11, – P. 1457-1461.
19. *Lipid science technology* [S. K. F. Peter, R. Ganswindt, H. P. Neuner та ін.] - R.: 2002., – 324 p.
20. *Liu X.,* Energy Fuels [Текст] / X. Liu, X. Piao, Y Wang, S. Zhu - B.: 2008., - № 22, – 1313 p.
21. *Saka S.* Energy Fuels [Текст] / S. Saka, D. Kusdiana //, - М.: 2001, - № 80, – 225 p.
22. *Пат. 6509487 США, МПК⁷ С 11 С 3/00.* Process for produsing lower alkyl fatty esters / Tatsumi Nobuhiro, Katayama Takanobu, Tabata Osamu, Mimura Taku, Fukuoka Noriaki, Yamamoto Katsutoshi; Као Corp. — № 09/989409; Заявл. 21.11.2001; Оpubл. 21.01.2003.

Охарактеризованы перспективные направления применения катализаторов реакций в производствах дизельного биотоплива из растительных масел и технических животных жиров, приведена их классификация и способы применения.

Катализатор, катализ, избирательность действия, кислоты, щелочи, оксиды, ферменты, реакция.

We characterize the promising areas of the catalysts in the reactions of biodiesel production from vegetable oils and animal fats technology, given their classification and methods of application.

The catalyst, catalysis, selectivity, acids, alkalis, oxides, enzymes, reactions.

УДК 631.363.004

ПІДХІД ДО ОЦІНКИ ПОКАЗНИКІВ НАДІЙНОСТІ СКЛАДНИХ ТЕХНІЧНИХ СИСТЕМ «ЛЮДИНА-МАШИНА»

А.В. Новицький, З.В. Ружило, кандидати технічних наук

В статті проведено аналіз наукових досліджень спрямованих на забезпечення надійності машин, як систем «людина-машина». Сформовані основні напрями забезпечення надійності систем.

Машина, система, надійність, оператор.

Постановка проблеми. Аналіз основних тенденцій розвитку сучасних складних технічних систем «Людина-Машина» (СТС «ЛМ»), до яких відноситься сільськогосподарська техніка показує, що дані системи мають цілий ряд особливостей, серед яких можна виділити наступні: наявність елементів, підсистем та зв'язків між ними; ієрархія і можливість структурного відображення; багатофункціональність і невизначеність технічного стану на протязі всіх життєвих циклів; багатоваріантність реалізації функцій управління на кожному з її рівнів; залежність надійності СТС від надійності компонент «Машина» та «Людина-оператор».

Аналіз останніх досліджень. Однією з основних особливостей сучасних СТС «ЛМ» є те, що їх параметри і структура можуть змінюватись під дією об'єктивних і суб'єктивних факторів, а це вказує на необхідність забезпечення необхідної їх надійності і є одним з важливих напрямків підвищення ефективності їх функціонування. Машини та обладнання сільськогосподарського виробництва, особливо високотехнологічні і тривалого використання, потребують послуг технічного сервісу, тобто комплексу робіт з технічного обслуговування і ремонту машин.

Одним із перспективних напрямів забезпечення надійності СТС є розвиток інженерно-технічної служби аграрних підприємств та підприємств технічного сервісу, залучення заводів-виробників машин

А.В. Новицький, З.В. Ружило, 2013