

проведення подальших досліджень для більш об'ємного і об'єктивного розкриття факторів, що впливають на виникнення ДТП у сільських населених пунктах. Матеріали та висновки дослідження будуть використані у навчальному процесі.

Список літератури

1. Поліщук В.П., Кунда Н.Т. Інформаційне забезпечення учасників дорожнього руху: Навч. посібник. – К.: ІЗМН, 1998. – 132 с.
2. <http://zakon4.rada.gov.ua>

В статье рассматриваются факторы, которые влияют на возникновение дорожно-транспортных происшествий в сельских населенных пунктах.

Аварийность, дорожно-транспортное происшествие, дорожная одежда, дорожные знаки, транспортный поток.

The factors which are the reason of car accidents in country are discussed in paper.

Accident rate, auto accident, pavement, traffic signs, traffic stream.

УДК 664.3.032.1:665.3.003.7

ТЕХНОЛОГІЇ І ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДИЗЕЛЬНОГО БІОПАЛИВА З РОСЛИННИХ ОЛІЙ І ТВАРИННИХ ЖИРІВ

М.М. Муштрук, аспірант

Ю.Г. Сухенко, доктор технічних наук

В.Ю. Сухенко, кандидат технічних наук

У роботі наведений 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.

Дизельне біопаливо, рослинна олія, тваринний жир, дизельний двигун, метиловий ефір, процес переестерифікації, метоксид.

Постановка проблеми. Останнім часом все більшого застосування в якості палив для двигунів знаходять палива,

© М.М. Муштрук, Ю.Г. Сухенко, В.Ю. Сухенко, 2013

вироблені з рослинних олій і жирів тваринного походження [1]. Це пояснюється простотою і 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 проводяться найбільшими двигунобудівними фірмами: 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].

Проводяться дослідження з адаптації дизельних двигунів до роботи на ефірах жирних кислот рослинного і тваринного походження і в країнах СНД: МВТУ ім.Н.Е.Баумана і МГАУ ім. В.П.Горячкіна, Російському університеті дружби народів (РУДН), НПП «Агродизель», в Харківському національному політехнічному інституті, в Національному університеті біоресурсів і природокористування України, ТОВ «Елерон» та ін.

Метиллові ефіри жирних кислот (МЕ) широко застосовуються в якості палива для дизелів майже у всіх країнах Західної Європи. У Німеччині таке паливо виробляється на 12 – ти централізованих заводах і на 80 – ти регіональних нецентралізованими. 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 2012р., 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 ще у 2005 році в Магдебурзі представник концерну Daimler Chrysler повідомив, що всі автомобілі, які випускаються концерном, підготовлені до роботи на паливах, що містять 10% дизельного біопалива [1].

Аналіз останніх досліджень. Дизельне біопаливо - це алкільні ефіри жирних кислот, одержані звичайною переестерифікацією природних олій і жирів нижчими спиртами (метанолом, етанолом та ін.) в присутності каталізаторів. Гліцериди жирних кислот при нагріванні з метиловим або етиловим спиртами (навіть при кип'ятінні) майже не змінюються. Але якщо до жиру, нагрітому приблизно до 60° С, додати при доброму перемішуванні додати метиловий спирт, в якому розчинений гідроксид калію (KOH), то через декілька хвилин з утвореного розчину виділяється гліцерин у вигляді окремої фази. Такий обмін спиртів в складних ефірах називають алкоголізом або, за назвою вживаного спирту, метанолізом, етанолізом і т.д. Загалом алкоголіз аналогічний

гідролізу жирів. Різниця полягає в тому, що замість води реагентом є спирт.

Глибина алкоголізу гліцеридів залежить від складу реагуючих ефірів і спирту. Найбільша глибина алкоголізу тригліцеридів при застосуванні метилового спирту (близько 98%). Зі збільшенням молекулярної маси спирту глибина алкоголізу зменшується, визначаючись рівнянням рівноваги. Глибина алкоголізу, наприклад, соняшникової олії при застосуванні етилового спирту приблизно 35,3%, а при використанні амілового спирту вона не перевищує 11,5% [3]. Рівновага алкоголізу може бути порушена зміною співвідношення між кількостями тригліцеридів і спирту, або при виведенні із зони реакції одного з продуктів, що утворились, наприклад, гліцерину. Таким чином, реакцію переестерифікації (метанолізу) можна подати так (рис. 1).

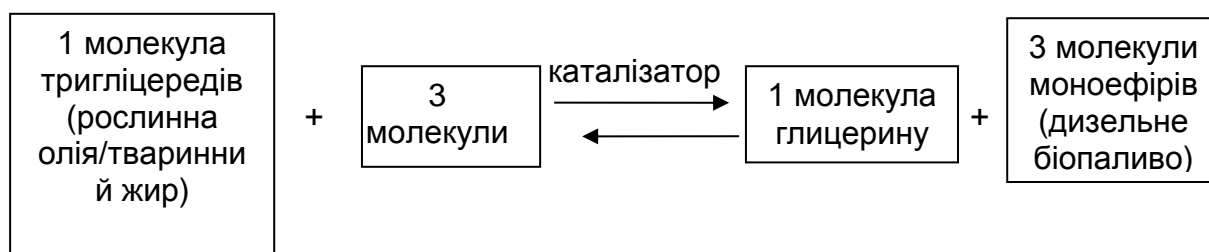


Рис. 1. Реакції переестерифікації ріпакової олії.

Для переестерифікації природних тригліцеридів жирних кислот за допомогою нижчих спиртів використовуються різні технологічні процеси, які детально описані в спеціальній літературі [4].

Переестерифікація при атмосферному тиску здійснюється з 0,5 ÷ 1,0 молярним надлишком спирту в присутності лужного каталізатора за температури від +25° С...до +100° С. Процес переестерифікації з лужними каталізаторами при атмосферному тиску проходить без всяких проблем, якщо вихідна сировина вільна від води і містять менше 0,5% (за масою) вільних жирних кислот, що відповідає кислотному числу рівному 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 проводиться за температури 240° С і тиску близько 10,0 МПа [5]. Переестерифікація при атмосферному 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 описаний 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 подається рафінована олія, очищена від фосфоліпідів і вільних жирних кислот. В реакції застосовують подвійний надлишок метанолу від стехіометричної кількості, а в якості каталізатора - метоксид натрію, в кількості 10% від маси олії. Установка включає в себе двох стадійний реактор, дозволяючий на кожній із стадій отримати вихід ефірів приблизно 89%. В реакторах підтримують температуру від $+50^{\circ}\text{C}$ до $+120^{\circ}\text{C}$. З 10455 кг тригліцеридів, що подаються в реактори, виходить 10397 кг метилових ефірів. Після відділення гліцеринової фази метилові ефіри промиваються 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, які експлуатуються в Європі з 1994 року. 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 $+50^{\circ}\text{C}$. В якості побічного продукту 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 $+50^{\circ}\text{C}$, атмосферний тиск, каталізатор метоксид натрію [5].

Фірма Fina і De Smet пропонує 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 використовується кислотний каталізатор, підвищений тиск, температура $+130^{\circ}\text{C}$, а процес проходить в три етапи, причому на третьому етапі переестерифікації використовується лужний каталізатор.

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

моногліцеридів і домішок фосфоліпідів і поліпептидів, і підкисленого мила. Процес переестерифікації тригліцеридів, дигліцеридів і моногліцеридів і одночасну естерифікацію вільних жирних кислот, що містяться в олії або жирі ведуть за допомогою спирту з вуглецевим ланцюгом C1 – C5 (переважно безводний метанол або безводний етанол) в присутності каталізатора, що представляє собою суміш ацетату кальцію і ацетату барію (3:1 за масою), нагріваючи реакційну суміш в автоклаві при температурі 200-250° С протягом трьох годин, а потім швидко охолоджують до 63° С. В процесі використовується 3-4 молярний надлишок метанолу або етанолу, а концентрація каталізатора становить 0,5-1% від маси жировмістної 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 оліє жирової промисловості в дизельне біопаливо. Min-Hua Zong з Південно-Китайського Університету Технологій [8] пропонує використовувати вуглеводневий каталізатор для отримання дизельного біопалива з відпрацьованих рослинних олій і технічних тваринних жирів.

З проведеного огляду очевидно, що 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 основного каталізатора - 1 ÷ 8 год. (залежно від температури і тиску, причому в початковий період реакція проходить повільно внаслідок двохфазної природи системи). Залишаються не вирішеними питання видалення каталізаторів і продуктів омилення після реакції, що має дуже важливе значення для забезпечення якості одержуваного продукту.

Японськими вченими Dadan Kusdiana і Shiro Saka розроблена технологія отримання біопалива без каталізаторів [9], завдяки застосуванню процесу переестерифікації ріпакової олії метанолом в надкритичних умовах. В якості еталонних сполук (складних ефірів) були отримані ефіри стеаринової, олеїнової, лінолевої і ліноленої кислот ріпакової олії. За цією технологією використовують велику кількість алкоголю, в пропорції 42:1 до рослинної олії. В суперкритичних умовах (температура 350 ÷ 400° С, тиск 90 МПа) реакція відбувається за 3 ... 5 хв. [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 складає всього 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 проникненню 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 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 кожна 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 багато реакторна. Перша, в основному, використовується при відносно невеликих обсягах 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 в Національну

асоціацію 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», «ЕвроТехБіодизель», група компаній «Текмаш», ТОВ «Завод Укрбудмаш», ТОВ НВП «Тренд», ТОВ «Спеціальні технології» [10] та ін.

Висновки

1. В 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 визнається застосування різних фізико-хімічних ефектів для прискорення реакцій, а також виробництво метилових ефірів, застосування нових видів сировини, зокрема, технічних тваринних жирів, відпрацьованих олій і жирів з жиру вловлювачів 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*; Москва, «Колос», 1992. – 286 с.
3. *Тютюнников Б.Н.* Химия жиров [Текст] / *Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий*; Москва, «Колос», 1992. – 448 с.

4. *Аблаев А.Р.* Производство и применение биодизеля. «Справочное пособие» [Текст] / *А.Р. Аблаев.* МОСКВА, 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. [Электронный ресурс] / <http://oilworld.ru/index.php>
9. *Dadan Kusdiana:* biomed experts. [Электронный ресурс] / <http://www.biomedexperts.com/>
10. Сайты фирм. [Электронні ресурси] «Укр.газ-биодизель». www.ukrgasbiodiesel.com; «Элерон». www.biodiesel-eleron.narod.ru; «Биодизель-Днепрь». <http://biodiesel.dn.ua/index.html>; «Биодизель –Крым». <http://biodiesel.crimea.ua/oil-expeler.shtml>; Группа компаний «Текмаш». <http://www.tekmash.ua>; «Евротехбиодизель». www.evrotechbiodiesel.com.ua ООО «Гелиос»,. www.biodiesel.ru/?biodieselmznoe-toplivo; ООО «Завод УКРБУДМАШ» <http://biodieselmach.com/rus>; ООО «НПП «Тренд». <http://www.biodiesel.kiev.ua>

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.

Дизельное биотопливо, растительное масло, животный жир, дизель, метиловый эфир, процесс переэстерификации, метоксид.

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.

Biodiesel, vegetable oil, animal fat, diesel, methyl ester transesterification process, methoxide.