

# ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛЬНОГО З РОСЛИННИХ ОЛІЙ

---

*Досліджено вплив якості сировини, кількості метанолу та каталізатора на якість проходження реакції переестерифікації. Негативний вплив збільшеної вологості в неочищений маслах і її вплив на проходження реакції. Розглянута схема роботи нового автоматизованого міні-заводу по виробництву біодизельного палива.*

**Ключові слова:** біодизельне пальне, метанол, каталізатор, реакція переестерифікації, ріпаково-метилові ефіри, міні-завод.

© Ю.Г. Сухенко, В.Ю. Сухенко, Л.В. Марцинкевич,  
О.О. Твердохліб, 2008

Исследовано влияние качества сырья, количества метанола и катализатора на качество прохождения реакции переэтерификации. Негативное влияние увеличенной влажности в неочищенных маслах и ее влияние на прохождение реакции. Рассмотрена схема работы нового автоматизированного мини-завода по производству биодизельного топлива.

**Ключевые слова:** биодизельное топливо, метанол, катализатор, реакция переэтерификации, рапсово-метилловые эфиры, мини-завод.

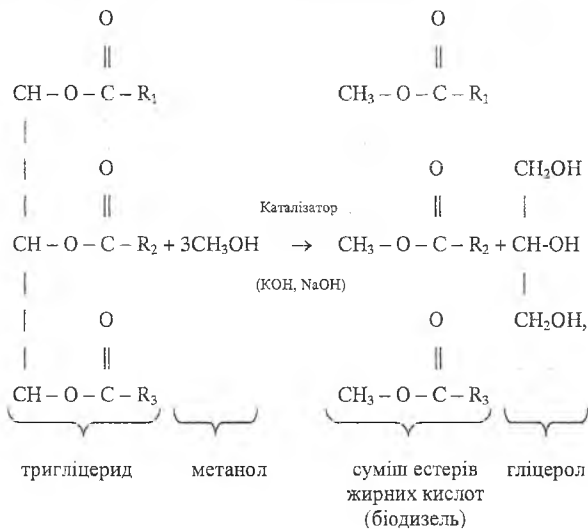
В Україні немає значних покладів нафти, а також існують труднощі з її імпортуванням. А вже впродовж двох останніх років вартість російської нафти зросла в 2,5 рази. Разом з тим, країна має значну кількість сільськогосподарських угідь для вирощування олійних культур (ріпаку, сої, кліщевини, соняшнику) для технічних цілей.

Дизельне паливо з олійних культур на ринку країн ЄС вже давно стало звичним. В Україні ж цей вид палива тільки починає впроваджуватись, а тому розглянемо найбільш важливі аспекти технології його отримання.

Самий поверхневий огляд літературних джерел показує, що при отриманні дизельного біопалива з рослинних олій справедливе наступне приблизне співвідношення:

100 кг рослинної олії + 10 кг метанола → 100 кг біодизеля + 10 кг гліцеролу

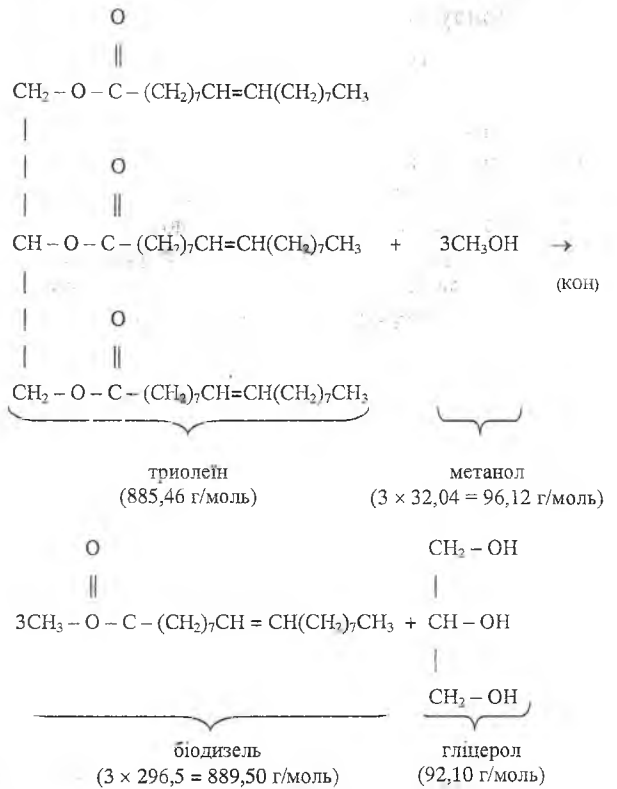
Це співвідношення — спрощена формула наступної реакції переэтерифікації тригліцеридів:



де R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — довгі ланцюги вуглецевих і водневих атомів, які називаються ланцюгами жирних кислот. Наприклад, пальмітинова кислота утворює ланцюг R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> - CH<sub>3</sub>, стеаринова — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub> - CH<sub>3</sub>, олеїнова R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>, лінолева — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH = CH - CH<sub>2</sub> - CH = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, ліноленова — R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH = CH - CH<sub>2</sub> - CH = CH - CH<sub>2</sub> - CH = CH - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>. Ці п'ять типів ланцюгів є характерними для олій і тваринних жирів, з яких можливе виробництво дизельного біопалива.

Для спрощення розглянемо соєву олію і припустимо, що в ній тригліцерид складається з трьох кислотних ланцюгів лише олеїнової кислоти.

При реагуванні з метанолом та використанні катализатора KOH такий тригліцерид дасть наступні продукти реакції:



Молекулярна маса біодизельного палива добутого з триолеїну складає 885,46 г/моль, а біодизельного палива — 889,50 г/моль.

Якщо дати 100-відсотковий надлишок метанола, то це забезпечить гарантоване проходження реакції. Тоді масовий баланс реакції запишеться так:

100 кг олії + 21,71 кг метанола → 100,45 кг біодизеля + 10,86 кг метанола.

Для того, щоб реакція відбулась, потрібно також близько 1% мас. катализатора KOH від маси олії. Цей масовий баланс може бути співставлений з об'ємами реагентів. Тоді питома вага реагентів у реакції (кг/літр) розподілиться таким чином: триолеїн — 0,8988; метанол — 0,7914; біодизель — 0,8739; гліцерол — 1,2613.

За об'ємними показниками реакцію можна записати так:

100 літрів олії + 24,65 літрів метанола → 100,3 літра біодизеля + 7,42 літра гліцеролу + 12,33 літра 100% -го метанола.

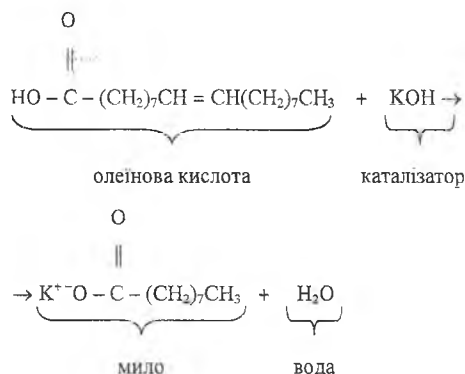
Євростандарт на біодизельне паливо EN 14214: 2001 (D) передбачає наявність у паливі 0,24 відсотка гліцерину. У випадку, коли тригліцериди склалися б виключно з триолеїнів то молекула гліцерину важила б 92,10 г/моль, а молекула триолеїну важила б 885,46 г/моль. Таким чином, три олеїн включає 92,10/885,46 = 0,104, або 10,4 % гліцерину. Цей глі-

церин є зв'язаним, тому що приєднаний до молекули тригліцериду. Якщо в олії є 10,4 % гліцерину, то для попередження його перетворення у моногліцериди та дигліцериди, за умови наявності у дизельному біопаливі 0,24 % гліцерину, реакція переестерифікації тригліцериду має пройти на 97,7 %:

$$\frac{10,4 - 0,24}{10,4} \cdot 100 = 97,7\%$$

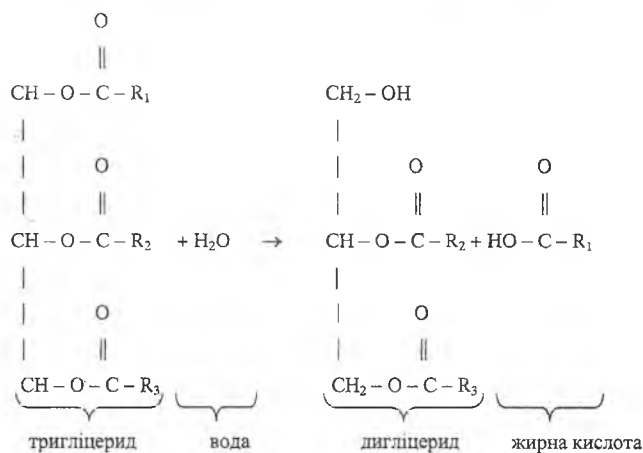
Це не завжди можна здійснити, особливо тоді, коли олія має надлишки води і вільних жирних кислот, які присутні, як правило, в неочищених оліях.

Наприклад, вільна олеїнова кислота при взаємодії з каталізатором у присутності води формує мило і каталізатор зв'язується у форми, які не прискорюють реакцію переестерифікації і не спри-яють відділенню гліцерину від тригліцеридів:



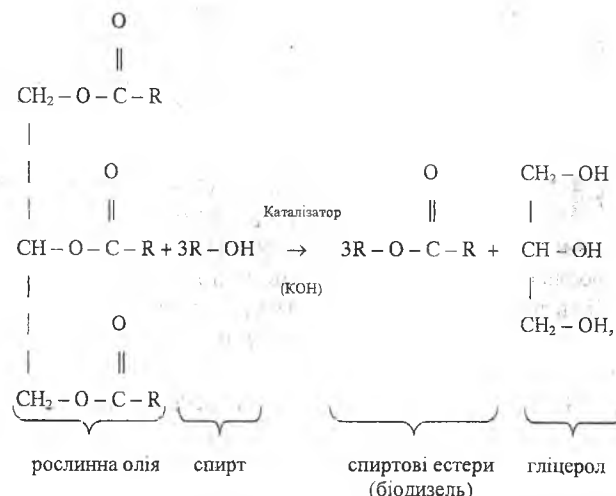
Тому вільні жирні кислоти і вода повинні бути присутні в оліях у цюнайменших кількостях.

Якщо вода в олії присутня у значній кількості, то в умовах підвищених температур може відбутись не реакція переестерифікації, а реакція гідролізу тригліцеридів в дигліцериди та вільну жирну кислоту:



Вільні жирні кислоти у присутності каталізатора KOH можуть надалі перетворюватись у велику кількість мила, яке зв'язує реагенти у гелі, що не розділяться на біопаливо і гліцерол після за-вершення реакції.

Таким чином, для виробництва біодизельного палива з рослинної олії повинна пройти незворотня реакція, яку у загальному вигляді можна записати так:



де R — суміш різноманітних жирних ланцюгів, які згадані раніше. Як правило, для отримання дизельного біопалива з існуючої номенклатури спиртів вибирають метанол (R відповідає CH<sub>3</sub>), хоча можливе застосування інших спиртів, наприклад, етанолу. Для впевненості, що реакція пройде зліва направо у напрямку стрілки в реактор потрібно додати надлишок метанолу, а саму реакцію проводити при оптимальному тиску і температурі з використанням каталізатора, що складає НОУ-ХАУ.

Поряд з тригліцеридами в суміші реагентів можуть знаходитись моно- і тригліцериди, надлишок метанолу, гліцерин, каталізатор, які забруднюють кінцевий продукт. Тому, після розпару-вання і розділення суміші реагентів на фракції, сире дизельне біопаливо потрібно добре промити водою, в яку часто додають невеликі кількості сірчаної кислоти або повареної солі. Промивання підкисленою водою не лише очищає дизельне біопаливо, але й забезпечує його нейтральну реакцію (рН7). А на кінцевій стадії виробництва палива з нього потрібно видалити метанол та воду ("висушити") у ректифікаційній колоні з спеціальною насадкою.

Таким чином, на кінцеву якість дизельного палива впливає кількість води у вихідній сировині, забрудненість олії вільними жирними кислотами, якість метилового спирту, кількість каталізатора, температура і тиск в реакторі, наявність операції промивання біопалива, термін проведення процесу переестерифікації, наявність системи очищення палива від інохідних включень тощо. Цілий ряд параметрів технологічного процесу практично дуже важко розрахувати, а тому нами на базі ТОВ "Елерон" (м. Київ, булев. Кольцова, 19 тел. 044-4055418; 067-5012335) вони були визначені експериментально. Виконані розрахунки і дослідження дозволили побудувати автоматизований міні-завод продуктивністю дві тони дизельного біопалива на добу і розробити технологію ведення процесу переестерифікації.

Міні-завод відзначається мобільністю і легко транспортується (займає дві третини причепа-довгоміра), працює в автоматичному режимі, керованому мікро-процесором, потребує невеликих затрат часу для введення в експлуатацію.

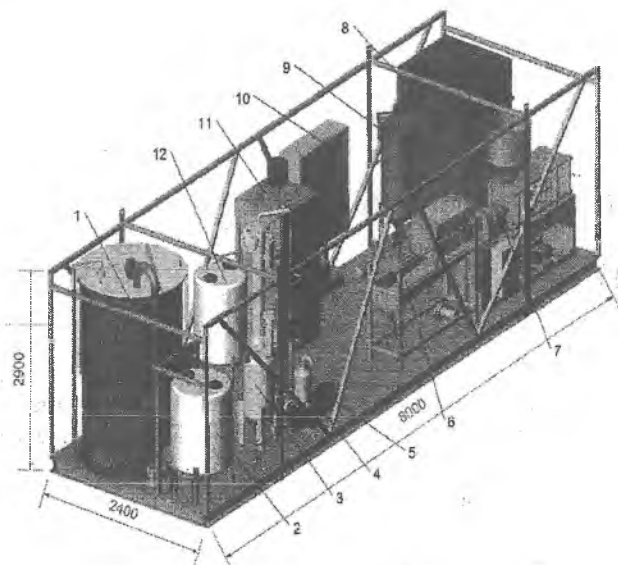


Рис. Автоматизований міні-завод для виробництва дизельного біопалива

1—реактор, 2—ємність, 3—апарат ректифікації, 4—адсорбер, 5—вакуум насос, 6—фільтр-прес, 7—відтискний прес, 8—збірник олії, 9—відстійник, 10—пульт керування, 11—водонагрівач, 12—ємність.

Процес виготовлення біодизельного палива складається з декількох етапів, які реалізуються в олієвідтискному та естерному модулях міні-заводу.

Насіння ріпаку (соняшника, сої тощо) автоматично транспортується на відтискний прес 7, з якого олія поступає у відстійник 9, де звільняється від шламу, який насосом повертається для додаткового відтискання у прес. Попередньо очищена олія з відстійника 9 для повного очищення подається у фільтр-прес 6, а потім у збірник чистої олії 8, в якому підігривається до заданої температури. Підігріта олія насосом подається в реактор 1. Туди ж перекачується з місткості 2 розчин каталізатора у метанолі. При постійному кавітаційному змішуванні і підігриванні реагентів за допомогою водонагрівача 11 і водяного контура в реакторі проходить реакція переестерифікації олії, завдяки чому утворюються РМЕ (естери), які за характеристиками близькі до нафтового дизельного палива.

В реакторі з палива видаляється гліцерол (сирій гліцерин), залишки каталітичного розчину і, за допомогою кислого або нейтрального мийного розчину, який подається насосом з ємності 12, відбираються залишки мила, метанолу, поверхнево-активних речовин.

Отримані естери олії висушуються в ректифікаційному апараті 3, а залишки води та метанолу конденсуються в адсорбері 4. Регенований метанол може повертатись у збірник 2, або нейтралізуватись в адсорбері. Звільнені від води та метанолу олійні естери, пройшовши через систему фільтрів, додатково очищуються від води і механічних домішок на сепараторі і подаються у збірну ємність для подальшого використання в якості дизельного біопалива, яке відповідає вимогам євростандарту EN 14214:2001 (D).

Відзначимо, що для забезпечення необхідної якості біопалива необхідно ставити жорсткі вимоги до вихідної сировини.

Так, насіння ріпаку перед відтиском на пресі повинно мати вологість 5—7%. Домішок у ньому має бути не більше 2%, а пророщених насінин не більше 2%.

Олія, яка поступає на переестерифікацію повинна мати кислотне число не більше 2 мг КОН/г, йодне число 105—115, а неомильована доля в ній повинна бути не вищою за 1% від маси.

Метанол, який поступає в реактор, повинен бути чистим (99,85%) і води в ньому може бути лише 0,1%. Сама ж вода, яку застосовують у техпроцесі повинна мати нейтральну реакцію.

Розроблений технологічний процес і виготовлений автоматизований міні-завод для виробництва дизельного біопального випробуваний у ВАТ "Проскурів" (м. Хмельницький), а якість біопального підтверджена стендовими випробуваннями двигунів типу СМД у Головному конструкторському бюро двигунів середньої потужності (м. Харків).

Наразі ТОВ "Елерон" може випускати міні-заводи для виробництва біопального для дизельних двигунів продуктивністю 0,5—5 тонн на добу, передати технологію, здійснити запуск виробництва та навчання персоналу у замовника.

**Висновки.** Врахувуючи проведені дослідження та досвід роботи міні-заводу по виробництву біодизельного пального з рослинних олій можна стверджувати, що існує чітка залежність вмісту вологи та кислотності рослинних масел на кількість реагентів, які потрібно вводити для повного проходження реакції переестерифікації.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruzhko, D. Clements, G. Knothe Biodiesel Production Technology // National Renewable Energy Laboratory 1617 Cole Boulevard, Golden, Colorado, 2004 — 110 с.
2. Кобец Н. Перспективи виробництва і переробки насіння рапса в Україні // Сб. докл. ГУ Междунар. конф. "Масложирова промисловість—2005", 15—16 листопада 2005 г., Київ.
3. Інструкція по отриманню біодизеля. Фирма Симбрия СКЕТ, Германия // Масложирова промисловість. — 2005, № 5.
4. Антифеев В.Н. Моторное топливо транспорта XXI века. Экологические, сырьевые и технические аспекты. // Приоритетные направления развития городской науки на период до 2005 г. Материалы научно-практической конференции. 2001.
5. Давыдова Е.В., Harten В., Пасхин Н.А. Развитие топливного рынка ЕС: биодизельное топливо-возобновляемый энергетический ресурс // Масложирова промисловість. 2005. №4.
6. Семенов В.В. Около биодизельные новости: топливо расцвело // Автоцентр. 2004. №10.

Одержана редколлегією 14.11.07 р.