УДК 621.438

О.В. ЗІМНЕНКО, аспірант, НТУ «ХПІ»

ОДЕРЖАННЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА (ОГЛЯД)

В статті наведено аналітичний огляд праць щодо одержання екологічного виду палива – біодизельного палива. Зроблено висновки про необхідність подальшого розвитку технологій отримання біодизельного палива.

In the article is resulted the state-of-the-art review of proceedings in relation to the receiving of ecological type of fuel – biodiesel fuel. There were done the conclusions about the necessity of subsequent development of technologies of receipt of biodiesel fuel.

Одна з основних глобальних проблем сучасної цивілізації – виснаження природних ресурсів. Кількість запасів корисних копалин, зокрема нафти і природного газу, обмежена, і, внаслідок постійно зростаючих об’ємів видобування, катастрофічно зменшується. З огляду на це, а також з ціллю попередження зміни клімату внаслідок «парникового ефекту», який створюється через високу концентрацію оксиду вуглецю у вихлопних газах, і збереження екологічної безпеки багато держав підтримує просування використання біопалива або інших відтворюваних палив, щоб замінити дизель або бензин.

Згідно з Директивою 2003/30/ЕС Європейського Парламенту, біопаливо означає рідке або газоподібне паливо, вироблене з біомаси, а біомаса, в свою чергу – біорозкладаєму фракцію продуктів, відходів і залишків сільськогосподарського виробництва (включаючи рослинні і тваринні субстанції), лісової і пов’язаних з ними галузей промисловості, а також біорозкладаєму фракцію індустріальних і муніципальних відходів. При цьому як біопаливо розглядаються: біоетанол, біодизель, біогаз, біометанол, біодіметиловий ефір, біоетил-тетробутиловий ефір, біометил-тетрабутиловий ефір, синтетичні біопалива, біоводень, чиста рослинна олія [1].

З біопаливом пов’язані великі надії на оздоровлення навколишнього середовища. Використання в якості сировини рослинних олій, в тому числі з насіння технічних культур і диких рослин, тваринних жирів і відходів сільськогосподарської, харчової і деревообробної промисловості могло б вирішити задачу максимального використання для виробництва біопалива сировини, що відновлюється, місцевого походження, що, звичайно, знижує собівартість продукції. Як було зазначено вище, існує декілька видів біопалива, і для одержання кожного з них постійно розробляються нові технології.

Один з найбільш розповсюджених замінників нафтового палива – так званий біодизель, який являє собою суміш метилових (етилових) ефірів насичених і ненасичених жирних кислот. Біодизельне паливо можна використовувати в дизельних двигунах (віхрекамерних і передкамерних, а також в двигунах з безпосереднім уприскуванням) як самостійно (у перероблених двигунах), так і в суміші з дизельним паливом без внесення зміни в конструкцію двигуна [2].

Перевагами біодизелів в порівнянні з нафтовими є: зниження вибросів шкідливих речовин в атмосферу, низький вміст сірки і ароматичних вуглеводнів. Вони практично нетоксичні, розкладаються в природних умовах, не викликають корозії робочих поверхонь двигуна, містять кисень в молекулах, який покращує процес горіння палива, мають більш високу температуру спалаху, достатньо високе цетанове число і мають кращу змащуючу здатність. Високе цетанове число (51 і вище) сприяє скороченню періоду затримки запалювання і менш «жорсткої» роботи дизелю, а підвищена майже в три рази температура спалаху (120 °С і вище) забезпечує високу пожежну безпеку [2, 3].

Звичайно, існують певні недоліки біодизелів: підвищена здатність до окислення внаслідок високого ступеню не насиченості (йодне число до 120), що призводить до зниження термінів зберігання і необхідності роздільного постачання нафтового і біодизеля на АЗС для одержання сумішей. До недоліків відносяться також чутливість до вологи, яка призводить до розвинення гідролітичних процесів і розкладання біодизелю, агресивність до неметалічних частин двигуна і утворення нагарів в камерах згорання, що потребує введення миючих присадок. При цьому витрати біодизелю на 10 – 15 % вищі, ніж нафтового [3]. Але наприклад, у Європі, яка підтримує впровадження екологічних видів палива, заводи, що виробляють біодизель, звільнені від сплати деяких аналогів, тому ціна біодизелю на ринку майже на 20 % нижча, ніж мінерального дизельного палива.

Сировиною для виробництва біодизелю в різних країнах є різні олії. Виходячи з вимог стабільності до окислення палива, перевагу слід віддавати оліям з високим вмістом мононенасичених жирних кислот олеїнового ряду і незначним вмістом ді- та три ненасичених кислот. В Європі основною масличною культурою, яка відповідає цим вимогам, є рапс, в першу чергу його технічні сорти, які не придатні до їжі через підвищений (більш 5 %) вміст ерукової кислоти.

В основі процесу одержання метилових ефірів жирних кислот лежить реакція алкоголізу – переетерифікації жирів і олій з метанолом в присутності лужного каталізатору. Для максимального перетворення тригліцеридів в метилові ефіри необхідно дотримуватись наступних умов: кислотне число олії або жиру повинно бути < 0,5 мг KOH/г, вміст вологи < 0,15 %, вміст фосфору < 20 ppm, спирт повинен бути сухим. [4]

Особливе питання кожної хімічної технології – вибір потрібного каталізатору. Для виробництва біодизелю зазвичай використовують лужні каталізатори, але, як демонструє аналіз, зроблений нижче, існує широкий ряд речовин, які каталізують реакцію переетерифікайії. У [5] наведено порівняльний аналіз трьох видів лужних каталізаторів (гідроксиди натрію і калію і метилат натрію), який показує, що найбільш ефективним, як і найбільш дорогим, є метилат натрію.

Існує кілька способів проведення процесу алкоголізу.

При невеликих об’ємах виробництва рекомендовано періодичний спосіб, при крупномасштабному – безперервний.

При періодичному процесі усі компоненти (жири і олії, метанол і каталізатор – розчин метилату натрію в метанолі) попередньо завантажують в реактор. Реакційну масу нагрівають в реакторі з дефлегматором до температури 70 °С впродовж 2 годин. Ступінь перетворення тригліцеридів в метилові ефіри досягає 97 %. Суміш складних ефірів, гліцерину, солей жирних кислот і метанола, відстоюють. Складні ефіри, що спливли, відділяють, метанол відганяють під вакуумом і регенерують. Шар сирого гліцерину, що залишився, містить мило і деяку кількість метилових ефірів і метанолу. З нього одержують попередньо очищений гліцерин шляхом відгонки метанолу, розкладання мила кислотою, відділення верхньої шари жирних кислот і метилових ефірів і незначного розведення водою приблизно до 70 %-ої концентрації [4].

При безперервному процесі переетерифікація здійснюється в двох послідовних реакційних контурах з проміжним відбором гліцерину, що утворюється, що дозволяє швидко зсувати рівновагу реакції вправо і збільшувати вихід продукту. Вихідні компоненти об’ємно дозуються насосом в реакційний контур першого реактору, в якому забезпечується оптимальні температура і тиск з ціллю виключення утворення парів метанолу. Реакція здійснюється за температури 90 – 110 °С і тиску 0,3 – 0,4 МПа. В першому реакційному контурі знаходиться статичний сепаратор, з якого верхній шар, який складається з суміші метилових ефірів і тригліцеридів, що не прореагували,

подається в реакційний контур другого реактору, де змішується з свіжим метанолом і каталізатором. Нижній шар, який містить весь гліцерин, що утворився при реакції, метилові ефіри, солі жирних кислот і тригліцериди, проходить крізь центрифугу, в якій відділяється гліцерин, а жировий потік повертається в реакційний контур першого реактора. В другому реакторі переетерифікація завершується повністю. Одержаний в другому контурі гліцерин подається на центрифугу, об'єднується з гліцерином від першого контуру і попадає у вузол випаровування метанолу і далі на розкладання мила кислотою. Метилові ефіри безперервно звільнюються в спеціальній камері від надлишку метанолу, який потім регенерується [4].

В теперішній час існує декілька модифікацій вказаних технологій, які дозволяють виробляти високоякісне біодизельне паливо з різної сировини, включаючи регенеровані рослинні олії, тваринні жири, вільні жирні кислоти тощо.

Наприклад, до деяких сучасних технологій входить попередня етерифікація вільних жирних кислот метанолом в присутності кислих каталізаторів або видалення вільних жирних кислот екстракцією олій етанолом з послідуючою етерифікацією екстракту, який містить до 50 % за масою жирних кислот, і переетерифікацією олії, що залишилася, етанолом або метанолом. Такий захід виключає необхідність сушіння розчинника. В результаті одержують метилові або етилові ефіри жирних кислот або їх суміш.[4]

Так, фірмою Westfalia Sparators використовується технологія одержання біодизелю, так званий Connemann process (CD-процес), яка включає в себе попередню обробку сирої олії, трансетерифікацію з одержанням метилових ефірів, розщеплення соапстока, етерифікацію отриманих жирних кислот і обробка гліцерину з одержанням гліцерину технічного. Стадія попередньої обробки включає в себе, як правило, один з відомий способів рафінації, таким чином олія стандартизується з ціллю зниження споживання технологічних середовищ і втрат продукту на наступних стадіях обробки. Фірмою Westfalia Sparators розроблено спосіб спиртової нейтралізації олій. На стадії трансетерифікації олія змішується з надлишком метанолу і каталізатором (звичайно каустична сода) після завершення 2-стадійної реакції метанол видаляють шляхом сепарування і відновлення для повторного використання. Далі від метилових ефірів відділяється гліцерин, який може бути використаний у косметичній і фармацевтичній промисловості. При цьому одержують метилові ефіри такої чистоти, яку раніше можна було отримати лише шляхом ректифі-

кації і дистиляції. Вільні жирні кислоти, які були одержані на етапах спиртової нейтралізації або при розщепленні соапстока, подаються на етерифікацію, де в присутності метанолу і каталізатору також утворюються метилові ефіри [5].

Інститутом Пальмової олії в Малайзії було відроблено ряд процесів перетворення сирої пальмової олії і продуктів її переробки в метилові ефіри. Ці розробки можуть бути корисними для одержання метилових ефірів з сировини з високим вмістом жирних кислот, але основною сировиною для отримання біодизею була рафінована, відбілена і дезодорована пальмова олія, при переетерифікації якої було одержано продукт з виходом 96,5 %, який дає кращі результати, ніж нафтовий дизель [3].

Біодизельне паливо, описане в [6], містить метилові ефіри нерафінованої рослинної олії і метанол. Дані інгредієнти знаходяться в наступному кількісному співвідношенні об. %: метанол 0,1...20, метилові ефіри жирних кислот нерафінованої рослинної олії – до 100. Оптимальний вміст метанолу складає 0,3 об %. Біодизель одержують при змішуванні рослинної олії (соєвої, ріпакової, соняшникової, лляної, гірчичної, пальмової та інших) з метанолом і КОН при температурі від 70 до 90 °С протягом 1 – 2 годин. Потім відбувається промивання водою та вакуумна дистиляція. Авторами патенту пропонується подавати в камеру згоряння метанол у суміші з біодизелем, що забезпечує зниження шкідливих викидів із відпрацьованими газами (оксидів азоту) і зменшення вартості палива.

У [7] патентується спосіб одержання метилових ефірів (біодизелю) з насіння олійних культур, що включає процеси трансформації насіння олійних культур в метилові ефіри, а саме: попередньої очистки й сушки насіння до вологості 5 – 7 %, «холодної» дворазової вижимки з нього олії, багатоступеневої фільтрації одержаної олії від механічних та інших супутніх домішок й її нейтралізації, етерифікації олії при додаванні метилового спирту й лужного каталізатору з відділенням гліцеролової фракції, а також наступного очищення метилових ефірів жирних кислот від органічних домішок, метанолу, води й випадкових механічних включень, всі названі процеси, що супроводжують трансформацію насіння олійних культур в метилові ефіри, відбуваються при тиску, близькому до атмосферного, а температура сировини (насіння, олії, вижимок) й готової продукції (метилових ефірів) знаходиться на протязі здійснення усього способу в межах від -5 °С до +65 °С. Завдяки за-

пропонованому способу одержання метилових ефірів досягається істотне розширення можливостей застосування насіння з інших олійних культур.

У [8] патентується спосіб отримання метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії, який включає приготування розчину каталізатора у метанолі, переетерифікацію, виведення залишків каталізатора і осушування метилових ефірів. Перед отриманням розчину каталізатора у метанолі здійснюють рафінацію олії, яку проводять у два етапи: спочатку сірчаною кислотою у кількості 0,25 – 1,0 % до ваги олії при 10 – 30 °С до появлення темно-зеленого кольору, потім, після нагрівання до 60 – 65 °С, розчином їдкого натру концентрацією 125 – 200 г/л у кількості, розрахованій на кислотність олії з 50 – 100 %-ним надлишком і на нейтралізацію сірчаної кислоти, далі після відділення олії від соапстоку, відганяють воду, потім готують розчин каталізатора у метанолі у кількості 0,7 – 1,0 % їдкого натру і 30 – 50 % метанолу по відношенню до ваги олії і проводять переетерифікацію рафінованої ріпакової олії при температурі 10 – 30 °С перемішуванням на протязі 10 – 40 хвилин; після відстоювання і розділення шарів метилові ефіри промивають 8 – 15 %-ним розчином хлористого натрію і проводять осушування при температурі 90 – 95 °С і тиску 0,01 – 0,02 МПа. Авторами знайдені величини параметрів, які забезпечують 100 %-не перетворення ріпакової олії у метилові ефіри і отримання кількісного виходу гліцерину. Завдяки надлишку метанолу (більше, ніж по реакції на 220 – 380 %), метилування проходить при температурі 10 – 30 °С на протязі 10 – 40 хвилин за рахунок зміщення рівноваги реакції, а завдяки використанню сольового розчину для промивання, мило і каталізатор більш повно видаляються з продукту.

У [9] пропонується уникнути недоліків відомих способів, зокрема утворення великої кількості жировмісних стокових вод, тим, що гліцериди жирних кислот вводять у взаємодію з нижчим одноатомним н-спиртом з 1-4 С-атомами в молярному співвідношенні 1 : 3,5 – 1 : 5, у присутності каталізатора на основі лужного металу, особливо гідроксиду натрію або калію, розчиненого в нижчому спирті, в кількості 0,02 – 0,035 моль, з розрахунку на 100 г використовуваного гліцериду жирної кислоти, включаючи кількість гідроксиду лужного металу, яка еквівалентна кислим компонентам, що містяться в гліцеридах жирних кислот, при 40 – 60°С, щонайменше за двохстадійним способом переетерифікації. Після здійсненої переетерифікації фазу складного ефіру жирної кислоти для видалення домішок, що залишилися, і для кращого розділення фаз промивають гліцерином, неочищеним гліцери-

ном з процесу обробки гліцерину або гліцериновою фазою з попередньої стадії переетерифікації, і потім обробляють за допомогою вибілюючої глини, кременевої кислоти або інших фізико-хімічно подібних речовин в кількості 1 – 5 %, особливо 1,5 – 3 %, з розрахунку на використовуваний гліцерид жирної кислоти. Кількість використовуваного для промивки гліцерину залежить від кількості забруднень, що залишилися в складноефірній фазі, особливо розчиненого гліцерину, залишку каталізатора, мил, надлишку спирту і інших речовин, які знижують питому вагу важчої гліцеринової фази, що виділяється, і від чистоти і щільності використовуваного промивного гліцерину. Таким чином стає можливим одержання ефірів жирних кислот без застосування промивних вод.

До корисної моделі [10] відноситься спосіб одержання біологічного дизельного палива, за яким підготовляють масу речовини, завантажують підготовлену масу речовини у резервуар, додають до маси речовини метанол і каталізатор, змішують у резервуарі речовину, метанол і каталізатор до утворення однорідної маси, забезпечують у результаті хімічного процесу (переетерифікації під вакуумом) перехід всієї маси змішаних компонентів у продукт реакції (метилові ефіри і гліцерин), контролюють якість отриманого продукту, відстоюють готовий продукт в резервуарі для розподілу його на фракції, виконують видалення з резервуара забруднюючих складових, побічних продуктів хімічного процесу й компонентів, що не осіли або не беруть участі у реакції. Після видалення гліцерину з резервуара повторюють попередні технологічні операції для повного вступу речовин у реакцію й перевіряють повноту збору осілого гліцерину.

Спосіб приготування біопалива для дизельних двигунів на основі рослинних олій, описаний в [11], включає змішування рослинної олії з розчином метилового спирту і каталізатора (гідроокису калію або натрію) і розділення отриманої суміші (емульсії) на фракції (біопаливо та гліцерин). Визначають хімічний склад жирних кислот в рослинній олії. Інгредієнти беруть у таких співвідношеннях:

- каталізатор – 1,26 ÷ 1,41 %;
- метиловий спирт – 8,4 ÷ 10,45 %;
- рослинна олія – решта до 100%.

Кількість метилового спирту у розчині метиловий спирт – каталізатор беруть у відповідності до кислотного складу рослинної олії, визначаючи її її таким чином:

$$M = 1{,}086q1 + 1{,}092q2 + 1{,}103q3 + 1{,}078q4 + 0{,}927q5 + 1{,}19q6 + 0{,}989q7,$$

де: M – кількість метилового спирту на відповідну олію, г/кг; q1 – олеїнова кислота, %; q2 – лінолева кислота, %; q3 – ліноленова кислота, %; q4 – стеаринова кислота, %; q5 – ерукова кислота, %; q6 – пальмітинова кислота, %; q7 - арахісова кислота, %.

Розділення отриманої реакційної суміші (емульсії) проводять відразу після змішування в полі відцентрових сил. За рахунок цього можна отримати біопаливо на основі відповідних рослинних олій з максимально можливою теплотворною здатністю (Qн), забезпечити максимальне виділення гліцерину та інших домішок з рослинної олії і виключити вміст залишків метилового спирту в біопаливі, прискорити процес виготовлення та зменшити енерговитрати [11].

Виробництво біодизельного палива з відходів харчових масел і консистентного мастила, що містить вільні жирні кислоти, описане у [12]. На 1-ій ступені проводиться етерифікація гліцерину, що каталізується кислотою, із зниженням змісту вільних кислот до < 3 %, а потім азеотропна дистиляція розчинника для видалення води. На 2-й ступені проводиться трансетеріфікация, що каталізується лугом з рециркуляцією гліцерину.

Отримання біодизельного палива з відходів кулінарної олії двухступенчатою каталітичною технологією також було описано у [13]. На першому етапі вільні жирні кислоти олії етерифікуются спиртом з використанням $Fe_2(SO_4)_3$ як каталізатору, а на другому тригліцериди олії переетерифікують спиртом з використанням як каталізатору KOH. Оптимальні умови етерифікації: 2 % $Fe_2(SO_4)_3$, молярне відношення метилового спирту і вільних жирних кислот 10 : 1, тривалість реакції 4 ч і температура 95 °C. Переетерифікацію проводять при концентрації KOH 1 %, температурі 65 °C, тривалості 1 ч і молярному відношенні метилового спирту і триацилгліцеридів 6 : 1. Отриманий продукт містить 97,02 % біодизельного палива при оцінці ступеня чистоти методом газової хроматографії. Новий процес має високу ефективність, низьку вартість. Відсутнє скидання кислих стічних вод.

Авторами [14] винайдено спосіб і пристрій для етерифікації жирних кислот і/або жирних кислот, що містяться в жирах та маслах, нижчими одноатомними спиртами, зокрема метанолом. За допомогою винаходу можна також екологічно утилізувати старі харчові рослинні олії, також з високим вмі-

стом жирних кислот. Жири змішують з кислотою, наприклад сірчаною кислотою, розчиненою у нижчому спирті, зокрема у метанолі, і/або тільки у нижчому спирті, зокрема у метанолі, з іонообмінними смолами. В зоні реакції поверхня поділу фаз суміші збільшуються за допомогою високих, або сильних, динамічних зсувних зусиль і/або турбулентності, причому етерифікація розпочинається під тиском, тиск на початку зони реакції складає від 2 до 500 бар, зокрема від 50 до 200 бар, особливо від 70 до 150 бар, а під час етерифікації тиск знижується, причому зниженням тиску зберігають високу поверхню поділу фаз, і ця реакція здійснюється в зоні реакції при температурі від 50 до 300 °C, зокрема від 80 до 150 °C. Через сильну динамічну турбулентність краплі рідкої фази ефективно зменшуються, тим самим утворюється так багато крапель меншого розміру, що створюється значно більш розвинута поверхня, і швидше досягається хімічна рівновага. Рівновага встановлюється іноді менше однієї хвилини. За рахунок цього відбувається різке зниження часу реакції. Через високий тиск метанол залишається рідким. Крім того, через високу температуру сприятливим чином досягається висока швидкість реакції. Динамічна турбулентність досягається завдяки механічним елементам, вбудованим в зоні реакції або завдяки ультразвуку. Також є особливий варіант виконання винаходу, в якому постреакційна зона наповнена сильнокислими іонообмінними речовинами. Відомо, що при проведенні процесу з іонообмінниками перемішування жирів з кислотами не відбувається. При такому способі також досягається оптимальний процес етерифікації.

У [15] також патентують біопаливо на основі ефіру жирної кислоти з коротколанцюговим спиртом. Для отримання цих продуктів вводять не нейтральні масла, а можуть бути введені інші речовини, отримані за технологією кислої етерифікації. Перевагою такої технології є використання кислих каталізаторів в одночасній переетерифікації і етерифікації тригліцеридів і жирних кислот. Крім того, такий спосіб робить можливою просту переробку продуктів, що утворюються, або побічних продуктів. У нерухомому реакторі або гомогенізуючому апараті аналогічної дії вводять в реакцію суміш вільної жирної кислоти і суміш жирна кислота – тригліцерид, спирт і одно- або двох’ядерний ароматичний вуглеводень у присутності 30 – 85 %-й H_2SO_4 при 25 – 80 °C і в розділяючому пристрої розділяють водну важку фракцію і органічну верхню фазу. Цей процес можна багато разів повторювати, щоб підвищити перетворення в ході реакційного процесу.

У [16] описано ряд проблем, які виникають у тих випадках, коли при переетерифікації тригліцеридів за допомогою метанолу й етанолу використовують як каталізатори натрієві й калієві сполуки. Так, зокрема, розділення обох фаз після завершення реакції переетерифікації в емульсії, яка утворилася в ході реакції, відбувається настільки повільно, що цей процес є невиправдано затягнутим у часі й вимагає до того ж великих реакційних об'ємів. Крім того, в моноефірній фазі й після розділення фаз усе ще присутні дуже тонко суспендовані в ній крапельки гліцерину, для видалення яких потрібне промивання водою. Що стосується каталізатора, розподіленого між обома фазами, то, завершивши реакцію, його слід видаляти принаймні з моноефірної фази. Залежно від подальшого використання гліцерину, розчинений каталізатор потрібно, крім того, видаляти також із гліцеринової фази. До того ж в деяких випадках реакція починається не безпосередньо після приготування суміші. При використанні лужних каталізаторів вільні жирні кислоти, що містяться у вихідному продукті, слід практично повністю вилучати до початку переетерифікації, допускаючи їх залишкову концентрацію в 0,1 мас. % і менше.

Тому авторами [16] було розроблено спосіб із застосуванням гетерогенного каталізу, призначений для переетерифікації жиру і/або олії біологічного походження, у якому використовуваний каталізатор зберігає стабільність, а утворювані продукти не забруднені домішками каталітичного матеріалу. За допомогою нового способу можливе перетворювання також вільних жирних кислот, які містяться у вихідному матеріалі, на складні ефіри, тобто не має потреби в нейтралізації олії. Для здійснення цих задач пропонується використовувати як каталізатор нерозчинну в алканолах металеву сіль амінокислоти або похідної амінокислоти. Було встановлено, що солі амінокислот, що утворюються з важкими металами і не розчиняються в реакційних сумішах із гліцеридів, спиртів, алкілових ефірів жирних кислот і гліцерину, каталізують алкоголіз гліцеридів і в присутності вільних жирних кислот. Оптимальними металами є цинк, лантан, кадмій, залізо тощо. При цьому підготовлені для переетерифікації жири й олії можуть містити підвищені кількості вільних жирних кислот. Навіть якщо вміст останніх становить близько 10 мас. %, швидкість реакції переетерифікації з цими каталізаторами при температурах понад 100 °С залишається досить високою, що узгоджується з її економічною доцільністю. Оптимальними алканолами для описаного способу є первинні і вторинні алканоли з 1-6 С-атомами. Авторами [16 та 17] також встановлено, що придатними у функції каталізаторів при переетерифікації гліцеридів за

допомогою алканолів є також утворювані з важкими металами солі бетаїну, карнітину і таурину, які містять четвертинний азот. При температурах понад 100 °С вони проявляють високу каталітичну активність. Особливо виділяють лантанову сіль таурину, яка відрізняється стійкістю до термічних навантажень і нерозчинністю в розглянутих реакційних середовищах.

Крім того, у [17] заявляється спосіб переетерифікації жирів і/або олій шляхом алкоголіза, який відрізняється тим, що до жиру і/або олії додають разом з алканолом щонайменше один складний ефір алканолу і жирної кислоти в такій кількості, що в результаті утворюється однофазова реакційна суміш.

У [18] описується використання для переетерифікації рафінованої пальмової олії каталізатору на основі ніобію. Подробно описані твердый кислий каталізатор на основі ніобию, точної ніобиевої кислоти, і промисловий каталізатор NIOBIA HY 340, які застосовують для виробництва біодизельного палива. А в [19] патентується спосіб переетерифікації рослинних або тваринних олій з використанням гетерогенних каталізаторів на основі вісмуту, титану і алюмінію. В результаті реакції одержують ефіри (біодизель) і гліцерин високої чистоти.

У [20] переетерифікацію ріпакової олії проводять в барботажному реакторі з випаровуванням продуктів реакції. Пари метанолу пропускають шляхом барботажу крізь ріпакову олію при 180 – 200 °С, яка містить 1 % додецилбензолсульфонової кислоти в якості катализатору, для одержання чистых метиловых эфірів жирних кислот. Гліцерин повністю перетворюється в акролеїн. Этілацетат и 0,1 % катализатору утворюють 61 % етилових ефірів, 6,6 % гліцеринтриацетату и 32 % ацетильованих моногліцеридів. При використанні 0,1% діметиламінопіридину в якості катализатору утворюється 28 % гліцеринтриацетату и 14 % моногліцеридів.

Авторами [21] було створено синтетичний матеріал на основі кремнію, обробленого пропілсульфоновою кислотою, який може бути використаний в якості каталізатору при етерифікації жирних кислот яловичого жиру метиловим спиртом в якості попереднього етапу одержання алілових ефірів.

У [22] розглянуто етерифікацію жирних кислот таллової олії на сульфокатіонітних каталізаторах. Встановлено, що кращими умовами для реакції етерифікації метанолом на установці безперервної дії з використанням в якості каталізатору сульфокатіоніту Амберлит 36 dry є температура 60 °С і об’ємній швидкості подачі жирних кислот таллової олії і метанолу 0,15 $см^3$/хв..

А в [23] патентують спосіб одержання складних алілових ефірів з використанням гліцерину. Суть способу полягає в тому, що спочатку проводять реакцію переетерифікації тригліцеридів і жирних кислот, які містяться в олії (гліцероліз) з утворенням суміші моно-, ді- і тригліцеридів, яка потім більш ефективно вступає в реакцію переетерифікації зі спиртом (алкоголізу) з утворенням складних алілових ефірів. Спирт при цьому вибирають з такої групи: метанол, етанол, ізопропанол або бутанол.

Біодизельне паливо отримують також із соапстоку [24]. В якості каталізатора при цьому використовують H_2SO_4. Соапсток трансформують в жирні кислоти, які переетерифікують метиловим спиртом. Оптимальні умови процесу – температура 60 °С, тривалість реакції 60 хв., співвідношення метиловий спирт: жирні кислоти 1 : 1 (об’єм).

В останній час все більшу популярність набуває використання ферментних препаратів у різних галузях промисловості. Ферменти – дуже специфічні каталізатори, що дозволяє проводити процес в потрібному напрямку, без утворення побічних продуктів. Крім того, при використанні ферментів не потрібні високі температура і тиск, що значно знижує енерговитрати і, відповідно, собівартість продукції. Ензиматичні технології є екологічно безпечними, тому що не використовується агресивних хімічних речовин, зменшуються шкідливі викиди до атмосфери. Ферментні препарати широко застосовуються у харчовій, косметичній, фармацевтичній промисловостях. І цілком доречно використовувати для виробництва біологічного палива біологічні каталізатори.

Так, в ряді робіт описується використання ферментів для виробництва біодизельного палива.

Так, в [25] для каталізу реакції переетерифікації тригліцеридів метанолом застосовують різні сорти ліпаз, а в [26] досліджено ферментативну пере етерифікацію пальмового стеарину і соєвої олії за допомогою імобілізованої ліпази Lipozyme TL IM. Встановлено, что процес повністю балансується через 3 год при 70° С і концентрації ліпази 5 %. Температура в діапазоні 70 – 90 °С суттєво не впливає на швидкість реакції. Не встановлено суттєвої різниці у продуктах хімічної и ферментативної переетерифікації.

Автори [27] вивчали стабільність імобілізованих ліпаз для виробництва біодизельного палива з ріпакової олії. Реакцію переетерифікації ріпакової олії з метиловим спиртом проводили за допомогою різних препаратів імобілізованих ліпаз. (фермент з Candida Antarctica, Novozim 435 і LIPOLASE^{TM}).

Встановлено, що активність і стабільність ферментів можуть бути збільшені при додаванні органічного розчинника. Кращі показники мав фермент з Candida Antarctica і Novozim 435.

Таким чином, огляд показав, що на теперішній час існує цілий ряд технологій отримання біодизельного палива – ефірів вищих жирних кислот і нижчих жирних спиртів. Кожна технологія має певні переваги і певні недоліки, які науковці з усього світу намагаються усунути. Дуже важливо розробити технологію, яка б давала максимальний вихід продуктів, при цьому необхідно використовувати як умога більше видів сировини, зокрема, не тільки свіжу рафіновану олію, але й різноманітні жирові відходи виробництв. З огляду на те, що основною задачею на сьогоднішній день є ресурсо- і енергозбереження, треба віддавати перевагу тим технологіям, які не передбачають високих температур, глибокого вакууму або високого тиску, зокрема, ферментним.

Список джерел: **1**. О содействии использованию биогорючего и других видов горючего на транспорте (Извлечения) Директива 2003/30/ЕС Европейского Парламента и Союза от 8 мая 2003 г. // Масложировая промышленность. – 2005. – № 4. – С. 18. **2**. *Семенов В.Г.* Перспективы применения биодизельного топлива в Украине // Масложировая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 38 – 40. **3.** *Лисицын А.Н., Ключкин В.В., Григорьева В.Н., Альмова Т.Б.* Биотопливо, его получение и использование // Масложировая промыленность. – 2007. – № 2. – С. 40 – 42. **4.** *Губанов А.В., Почерников В.Н*. Биодизель как промежуточный и конечный продукт глубокой переработки жиров и масел // Масла и Жиры. – 2006. – № 11. – С. 10 – 13. **5.** *Давыдова Е.М., Хартен В., Пасхин Н.Н.* Развитие топливного рынка ЕС: биодизельное топливо – возобновляемый энергетический ресурс // Масложировая промышленность. – 2005. – № 4. – С. 22 – 24. **6.** Пат. 20873 Україна, МКИ С 10 L 1/08. Біодизель: Пат. 20873 США, МКИ С 10 L 1/08 *Остраухова О. К., Остраухов А.Є., Остраухов О.Є.* – № 200609347; Заявл. 28.08.2006; Опубл. 15.02.2007. **7.** Пат. 14022 США, МКИ С 10 L/00, С 07 С 41/00, С 08 F 20/00. Спосіб одержання метилових ефірів (біодизелю) з насіння олійних культур: Пат. 14022 США, МКИ С 10 L/00 *Дубровін В.О., Мельничук С.Д., Мельничук М.Д.* – № 200600972; Заявл. 02.02.2006; Опубл. 17.04.2006. **8.** Пат. 30417 Україна, МКИ С 10L 1/02 Спосіб отримання метилових ефірів жирних кислот: Пат. 30417 США, МКИ С 10L 1/02 *Погромська В.О., Джелмач Л.К., Криворотько В.М., Сухенко Ю.Г., Якимчук М.Т., Суржок В.М.* – № 98052268; Заявл. 05.05.1998; Опубл. 15.11.2000. **9.** Пат 2127251 Росія, МКИ С 07 С 67/03, С 07 С 69/24, С 07 С 69/52. Способ получения эфиров жирных кислот: Пат 2127251 Росія, МКИ С 07 С 67/03 *Манфред Гросс, Герда Чампель*. – № 94042226/04; Заявл. 94.01.19; Опубл. 99.03.10. **10.** Пат. 20901 Україна, МКИ С 10 L 1/00, С 11 В 1/00. Спосіб одержання біологічного дизельного палива: Пат. 20901 Україна, МКИ С 10 L 1/00 *Турченко Д.К., Онопрієнко О.Л.* – № 200609503; Заявл. 01.09.2006; Опубл. 15.02.2007. **11**. Пат. 58200 Україна, МКИ С 10 L 1/04. Спосіб приготування біопалива для дизельних двигунів на основі рослинних олій: Пат. 58200 Україна, МКИ С 10 L 1/04 *Масло І.П., Вірьовка М.І., Заборський В.П., Янко Л.О.* – № 2002108490; Заявл. 25.10.2002; Опубл. 15.07.2003. **12**. *Huang Fenghong, Guo Pingmei, Huang Qingde.* Biodiesel production from waste edible oils and grease containing free fatty acids // China Petrol. Process and

Petrochem. Technol. – 2005. – № 3. – С. 33 – 38. **13**. *Liu Reng-Zhan, Ou Shi-yi, Wang Yong, Wen Yong*. Reception biodiesel from departure of the culinary oil. // China Oils and Fats. – 2006. – № 5. – P. 59 – 62. **14**. Пат. 78767 Україна, МКИ С 07 В 61/00, С 11 С 3/00. Спосіб і пристрій для етерифікації жирних кислот: Пат. 78767 Україна, МКИ С 07 В 61/00 *Ергюн Нурхан, Паннінг Петер.* – № 20041008270; Заявл. 07.04.2003; Опубл. 25.04.2007. **15**. Пат. 102001400776 Німеччина, МКИ С 07 С 67/03. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkzlestern als Biokraftstoff durch Um- und Veresterung: Пат. 102001400776 Німеччина, МКИ С 07 С 67/03 *Vitoro AG, Antrag auf Nichtnennung*. – № 102004007776.2; Заявл. 18.02.2004; Опубл. 08.09.2005. **16**. Пат 66904 Україна, МКИ С 11 С 3/00. Спосіб переетерифікації жиру і/або олії біологічного походження шляхом алкоголізу та моноефіри жирних кислот: Пат 66904 Україна, МКИ С 11 С 3/00 *Петер Зігфрид, Вайднер Екхард, Нойнер Ханс-Петер, Гансвіндт Рут.* – № 2001075130; Заявл. 19.10.2000; Опубл. 15.10.2001. **17**. Пат 6933398 США, МКИ С 11 С 1/00. Process for the transesterification of fat and/or oil by means of alcoholysis: Пат 6933398 США, МКИ С 11 С 1/00 *Peter Siegfried, Weidner Eckhard.* – № 101669617; Заявл. 24.09.2003; Опубл.23.08.2005. **18**. *Pereira Antonio T., Oiveira Kensley A., Monteiro Pobson S., Aranda Donato A.G., Santos Rafael T.P, Joao Rafael R.* Biodiesel production using niobium-based catalysts // TIC Bull. – 2006. – № 125. – С. 2 – 8. **19**. Пат. 2869613 Франция, МКИ С 07 С 69/24. Procede de transesterification d'huiles vegetales on onimales on moyen de catalyseurs heterogenes a base de bismuth, de titane et d'aluminium: Пат. 2869613 Франція, МКИ С 07 С 69/24 *Delfort B., Hillion G., Le Pennec D., Lendresse C.* – № 0404731; Заявл. 03.05.04; Опубл. 04.11.05. **20**. Transesterification of rapeseed oil in a bubbing reactor involving evaporation of products // Przem. Chem. – 2006. – № 8. – P. 627 – 629. **21**. *Isa K. Mbaraka, Kyle McGuire, Brent H. Shanks.* Acidic mesoporous silica for the catalytic conversion of fatty acids in beef tallow // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – № 45 (9). – С. 3022 – 3028. **22**. *Соболева Л.М., Филимонова Е.И., Бычков Б.И., Кудрявцев А.С., Соловьев В.В.* Этерификация жирных кислот талового масла на сульфокатионитных катализаторах // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 6. – С. 13 – 17. **23**. Пат. 7087771 США, МКИ С 11 С 1/00. Method of making alkyl esters using glycerin: Пат. 7087771 США, МКИ С 11 С 1/00 *Luxem Franz J., Galante Jenifer Heydinger, Troy William M., Bernhardt Randal J.* – № 10/953327; Заявл. 29.09.04; Опубл. 08.08.06. **24**. *Ma Chuan-guo, Si Yao-bin, Hou Hua-feng.* Reception biodiesel from soap stock // China oils and fats. – 2006. – № 4. – P. 59 – 61. **25**. *Wang Yong, Ou Shi yi, Wen Yong, Liu Peng-zhan, Xue Feng.* Development of research on synthesis of biodiesel by enzymatic catalysis // China Oils and Fats. – 2006. – № 1. – P. 65 – 68. **26**. *Yang Bo, Yang Ji-guo, Li Xing-fang, Lin Wei-tie*. Enzymatic interesterification of palm stearin and soya oil // China oils and Fats. – 2006. – № 1. – P. 27 – 29. **27**. *Sheng Mei, Guo Deng-feng*. Stability of lipases for production biodiesel from rapeseed oil // China Oils and Fats. – 2005. – № 5. – P. 68 – 70.

Надійшла до редколегії 21.09.07