

И. Н. ДЕМИДОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
МУНИР ШАВКАТ САДИК, аспирант, НТУ «ХПИ»

О ПЕРСПЕКТИВАХ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ГОРЮЧЕГО В УКРАИНЕ

В статье рассмотрены наиболее перспективные ресурсы жирового сырья для получения дизельного горючего. Показана возможность использовать в качестве сырья отходов масложировой промышленности и предприятий общественного питания. Описаны спиртовые компоненты для получения жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов

У статті розглянуті найбільш перспективні ресурси жирової сировини для отримання дизельного пального. Показана можливість використовувати в якості сировини відходи масложирової промисловості і підприємств громадського харчування. Описано спиртові компоненти для отримання жирнокислих ефірів низькомолекулярних спиртів

This article considers the most promising resources of raw materials for obtaining biodiesel. Demonstrated the possibility using waste as a raw material oil industry and food manufacturers. We describe the alcohol components for producing fatty acid esters with low molecular weight of alcohol

Общая характеристика ситуации. В последнее время во многих странах Европы (Германия, Австрия, Италия, Франция и др.) ставилась задача увеличить выпуск дизельного горючего из возобновляемых источников сырья. На первое место в качестве одного из сырьевых компонентов выдвинулись жиры, прежде всего рапсовое масло [1]. Из них получали метиловые (реже этиловые) эфиры жирных кислот, неудачно называемые «биодизель»[2]. Однако, без правительственных дотаций и преференций такое производство нерентабельно[3]. С проявлением кризисных тенденций в мировой экономике возможности правительств различных стран в поддержке производства биодизеля уменьшаются. В результате рост производства этого вида горючего приостановился, а в некоторых странах даже уменьшился [4]. В Украине производство жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов (ЖЭНС) базировалось на низкосортном подсолнечном масле, но и при этом балансировало на грани рентабельности. Более уверенно такое производство развивалось в фермерских хозяйствах, но при этом не было товарным, т.к. произведен-

ное горючее потреблялось внутри хозяйства, а его качество было весьма низким. Это объясняется тем, что затраты на производство такого горючего и на ремонт дизельного двигателя заметно меньше, чем затраты на схему, по которой нужно было получить кредит на горючее и приобрести это горючее по ценам. Очень важно, что производство такого горючего как раз и увеличиваются в период посевной и уборочной, т.е. тогда, когда потребность в нём особенно велика, а главное, что неудовлетворение этой потребности в сроки, оптимальные для сева или уборки грозят фермерам очень большими потерями. Тем не менее, в обозримой перспективе никто из экспертов не предсказывает снижение цены на растительные жиры до значений, при которых производство биодизеля станет рентабельным. Так имеет ли производство дизельного горючего на основе жирового сырья перспективы в Украине? Нам представляется ответ на этот вопрос положительным – да, имеет!

Какие доводы за то, что производство дизельного горючего на базе жирового сырья может развиваться в Украине. Прежде всего, необходимо рассматривать такое горючее не как альтернативное по отношению к нефтяному дизельному горючему, а как компонент, снижающий токсичность выхлопа при использовании добавки ЖЭНС к нефтяному горючему в количестве 2% – 5% [5] и лишь во вторую очередь можно говорить об экономии нефтепродуктов. При этом нет необходимости стремиться к увеличению доли ЖЭНС в горючем сверх 5 %. Это связано с тем, что дальнейшее увеличение доли ЖЭНС практически не приводит к улучшению экологических характеристик топлива (имеется в виду снижение токсичности выхлопа двигателя), а ресурсы жирового сырья – ограничены. Итак, рассмотрим, какие ресурсы жирового сырья представляются наиболее перспективными.

Ресурсы жирового сырья для получения дизельного горючего. Во всём мире как наиболее перспективные рассматриваются, прежде всего, отходы жиров. Такие отходы образуются при переработке растительных и животных жиров. Это, кроме прочего, позволит квалифицированно использовать отходы различных производств, что благоприятно скажется на окружающей среде. На сегодняшний день как весьма перспективный источник жирового сырья рассматриваются также микроводоросли [6]. Что касается микроводорослей, то во всём мире (прежде

всего это США, Австралия, наиболее развитые страны Евросоюза) идут интенсивные изыскания по исследованию возможности их хозяйственного использования, в том числе и для получения жиров. Потенциально микроводоросли имеют огромные возможности как источник жирового сырья. Так по данным [7] Департамент Энергетики США с 1978 года по 1996 года исследовал водоросли с высоким содержанием масла по программе «Aquatic Species Program». Исследователи пришли к выводу, что Калифорния, Гавайи и Нью-Мексико пригодны для промышленного производства водорослей в открытых прудах. В течение 6 лет водоросли выращивались в прудах площадью 1000 м. Пруд в Нью-Мексико показал высокую эффективность в биосорбции углекислого газа. Урожайность составила более 50 гр. водорослей с 1 м в день. При этом 200 тысяч гектаров прудов могут производить топливо, достаточное для годового потребления 5 % автомобилей США, указанные площади это менее 0,1 % земель США, пригодных для выращивания водорослей. Но водоросли можно выращивать не только в искусственных прудах, но и прямо в океане (при благоприятных погодных условиях), что и происходит в Калифорнии и Австралии. Данные по сравнительной эффективности различных культур, приведенные в таблице, взятой из [8], также говорят о преимуществе микроводорослей перед традиционными сельскохозяйственными культурами.

Таблица

Выход масла с 1 га посевной площади для различных культур

Вид растения	Урожайность	
	кг/га	л/га
Соя	375	446
Рапс	1000	1190
Подсолнечник	800	952
Кокосовая пальма	2260	2689
Масличная пальма	5000	5950
Микроводоросли, достигнутый результат	6894	7660
Микроводоросли, потенциальный результат	39916	47500

Однако, несмотря на уже имеющийся опыт промышленного получения микроводорослей и жиров из них на коммерческой основе, пока ещё в технологии выращивания микроводорослей достаточно нерешённых

проблем [7]. Производство микроводорослей может осуществляться не только в открытых водоёмах, что в условиях Украины означает его сезонность, а в связи с этим и существенное снижение урожайности, по сравнению со странами тропического пояса. Сейчас налажен выпуск установок, позволяющих выращивать микроводоросли в биореакторах, например, в Украине это компания ООО «Биодизель – Днепр». Наиболее эффективно такое производство с использованием сбросного тепла ТЭЦ. Однако и в таком варианте проблем ещё немало. Нужно найти надежные источники дешёвой энергии, недорогих питательных веществ (в том числе CO_2) и воды, и бороться с патогенными организмами, которые могут снижать эффективность культивирования, а также разработать и культивировать самые продуктивные виды водорослей [7]. Хочется отметить, что, несмотря на потенциальную эффективность и хорошие перспективы этого источника жиров, в ближайшие годы (а, возможно и десятки лет) в условиях Украины на него не стоит особенно рассчитывать.

Отходы масложировой промышленности и предприятий общественного питания более доступный ресурс, хотя для его использования потребуются значительные организационные усилия.

Рассмотрим самый многотоннажный отход переработки масел и жиров – соапстоки. В настоящее время эти отходы (после доведения их на заводах изготовителях до товарной формы) представляют собою смесь жиров (полных и неполных ацилглицеролов), жирных кислот и воды с относительно небольшим количеством фосфолипидов, белковых веществ и серной кислоты.

Таких отходов в Украине образуется около 10000 т/год в пересчёте на жирные кислоты [9]. Перерабатывать их в ЖЭНС можно по разным схемам. Наши исследования показывают, что наиболее целесообразными следует считать две из них. По первой схеме соапсток сушат от воды (отгонкой в вакууме), затем, желательнее очистить полученную смесь от фосфолипидов, белковых веществ и других примесей адсорбционной очисткой. Очищенную смесь ацилглицеролов и жирных кислот (соапсток) подвергают алкоголизу с использованием кислотных катализаторов как гомогенных, например, серная кислота или толуолсульфокислота, так и гетерогенных, например, кислые ионообменные смолы. Схема такой переработки представлена на рис. 1.

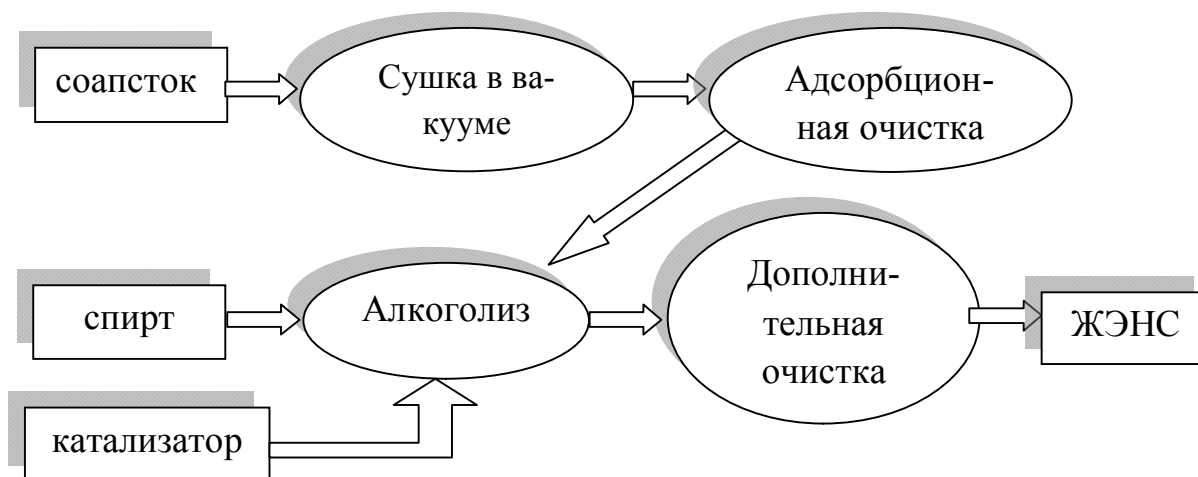


Рис. 1. Схема получения ЖЭНС из смеси ацилглицеролов и жирных кислот

Более предпочтительным представляется другой способ получения ЖЭНС. По второму способу необходимо провести как можно более полное омыление соапстока. Полученное мыло обработать кислотой (чаще всего серной). Образуется смесь жирных кислот и водного раствора сульфата натрия, которые разделяются отстоем (центрифугированием).

Жирные кислоты можно дочистить с помощью адсорбента от примесей. Затем прямой этерификацией смеси кислот спиртов в ходе каталитического процесса получить ЖЭНС. Схема получения ЖЭНС по второму способу представлена на рис. 2.

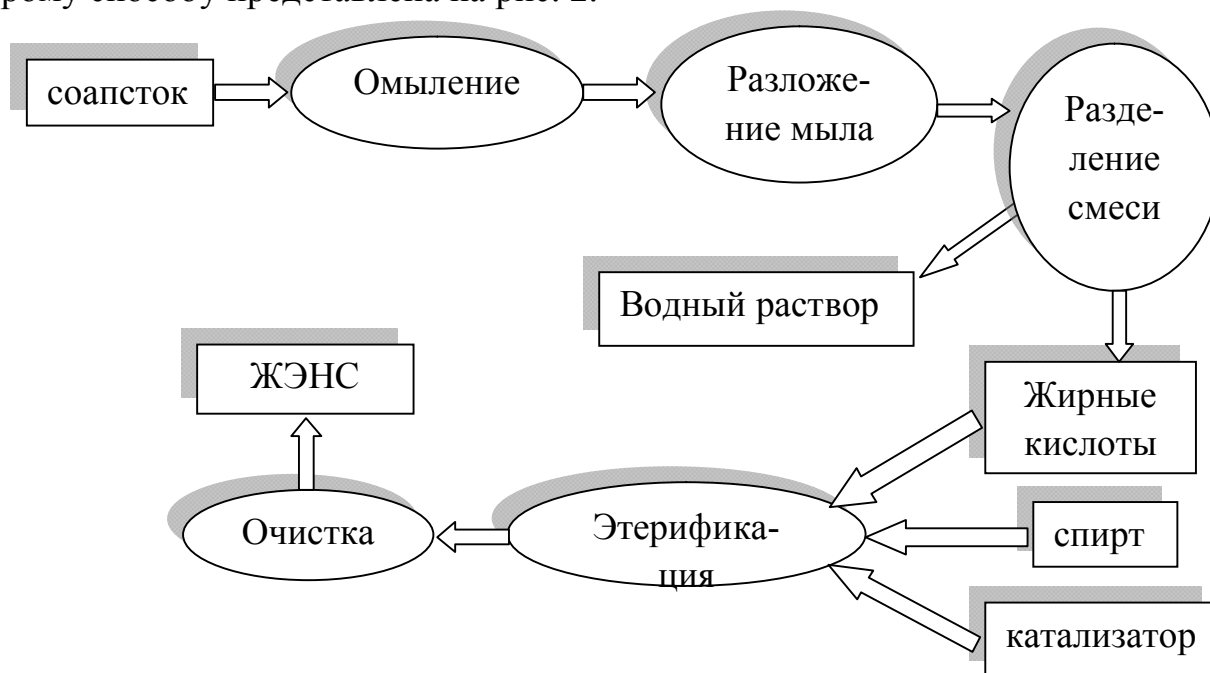


Рис. 2. Получение ЖЭНС из жирных кислот соапстока

При этом с технологической точки зрения более предпочтительным представляется использование гетерогенных катализаторов, особенно если процесс будет организован в непрерывном режиме.

Кроме жиров или жирных кислот для получения ЖЭНС необходим низкомолекулярный спирт. И если в относительно недалёком прошлом в качестве низкомолекулярного спирта использовался исключительно метиловый спирт, то в настоящее время рассматриваются и другие низкомолекулярные спирты. Реально, речь может идти о трёх спиртах. Это метиловый, этиловый, бутиловый спирты.

Спиртовые компоненты для получения ЖЭНС. В настоящее время наиболее популярным и широко используемым спиртом для получения ЖЭНС является метанол. Однако он обладает рядом недостатков, которые во всё большей мере перевешивают его преимущества. Метанол ядовит; его получают из природного газа (не возобновляемый источник сырья, который всё время дорожает и этот процесс продолжится в будущем). Ядовитость метанола опасна для окружающей среды и при гидролизе его жирнокислых эфиров, который может протекать при попадании этих эфиров в окружающую среду. Наконец, по цене он уже не так сильно отличается от этанола и бутанола, а в условиях Украины безакцизный этанол уже может быть дешевле метанола. Конечно, получение метиловых эфиров жирных кислот из ацилглицеролов осуществляется в простых условиях. Но переход на другое жировое сырьё, в частности на жирные кислоты (или сырьё с высоким содержанием жирных кислот) требует кислотного катализатора. При кислотном катализаторе технология получения метиловых эфиров несколько не проще, чем с использованием других спиртов. Таким образом, при использовании в качестве жирового сырья жирных кислот или их смесей с ацилглицеролами, использование метанола не даёт никаких преимуществ. Вероятно, поэтому во многих странах этанол рассматривается как спирт, который придет на замену метанолу. У этанола есть ряд преимуществ. Его получают из возобновляемых источников сырья. Он гораздо менее ядовит, чем метанол. Его эфиры с жирными кислотами практически не отличаются по свойствам от метиловых эфиров жирных кислот. Для Украины этанол обладает ещё и тем преимуществом, что мощности по его производству загружены ~ на 50%, поэтому рост его производства не потребует значительных

капитальных вложений, создаст новые рабочие места, увеличит поступление налогов. Кроме того, во всём мире (и в Украине) этанол рассматривается как альтернативное горючее для двигателей с искровым зажиганием (альтернатива нефтяному бензину). В связи с последним обстоятельством производство биоэтанола в мире растёт очень быстрыми темпами, а цена на него постепенно снижается. Согласно отчетам Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) и Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (FAO), объем производства биоэтанола будет расти и к 2017 г. достигнет 125 млрд. л, что в 2 раза больше показателя 2007 г. В качестве примера специалисты FAO приводят успешное использование растительного топлива в Бразилии. Страна является крупнейшим в мире производителем биоэтанола. Около одного миллиона бразильских автомобилей работают на горючем, получаемом из сахарного тростника [10]. Очень важно и то, что для производства этанола по новым, так называемым «зелёным», технологиям можно использовать непищевое сырьё. В 2004 году в Канаде был построен первый пилотный завод по производству этанола мощностью 40 т/сутки из целлюлозы, где в качестве сырья используют кукурузные початки, солому и древесные опилки. 14 января 2008 компания «Дженерал моторз» объявила о партнерстве с компанией «Коската» в производстве целлюлозного этанола по цене 1 долл./галлон (0,27 долл./л). 2011 партнеры планируют запустить завод по производству целлюлозного этанола мощностью 13,5–27 млн.л этанола в год [11]. Аналогичные процессы идут и в Украине. Кабинет министров Украины разработал законопроект об обязательном добавлении производителями бензина биоэтанола в состав топлива, начиная со следующего года. Об этом сообщила пресс-служба Министерства энергетики и угольной промышленности со ссылкой на главу ведомства Юрия Бойко. Как сообщил Ю. Бойко, законопроектом предусмотрено, что содержание биоэтанола в бензинах должно составлять 5%, начиная с 2013 года, и 7% – с 2014 года [12]. Таким образом, недостатка в этаноле в Украине не будет.

Что касается технологии получения этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК), то она уже отработана в достаточной степени. Существуют и предлагаются на продажу установки для получения ЭЭЖК в промышленных количествах. Передовые позиции в производстве как ЭЭЖК

так и оборудования для этого процесса в Европе занимает Франция. Разумеется, как всякая технология, особенно относительно новая, технология получения ЭЭЖК нуждается в совершенствовании, и этот процесс активно развивается как во всём мире, так и в Украине.

Хотелось бы обратить внимание ещё на один спирт, это упомянутый выше бутанол. Во всём мире он позиционируется, прежде всего, как альтернатива нефтяному бензину и этанолу. Его называют горючим следующего поколения. Главными его преимуществами по сравнению с биоэтанолом являются более высокая энергонасыщенность и существенно более низкая гигроскопичность. Пока биобутанол дороже, чем биоэтанол, однако, в близком будущем эксперты прогнозируют сближение цен и даже более низкие цены для биобутанола, чем для биоэтанола. Важно, что и биобутанол получают по «зелёным» технологиям [13]. Технически нет никаких препятствий для производства биобутанола на украинских спиртзаводах. Об этом сообщил технический директор концерна «Укрспирт» Петр Бойко на Семинаре «Построение бизнеса в сфере производства и продаж топливного этанола», организатором которого выступила консалтинговая компания FuelAlternative. Производство биобутанола на украинских спиртзаводах могло бы упростить развитие топливного направления на предприятиях, поскольку исключило бы возможное нецелевое использование сырья и его попадание на рынок в виде нелегальной водки, – такое мнение высказали участники семинара. Семинар состоялся 12 декабря 2009 г. в Конча-Заспе (Киевская обл.) и собрал идеологов производства и трейдинга биоэтанола. Партнерами мероприятия выступили УкпНИИ НП «МАСМА» и ОАО «ВНИПИНефть». С презентациями собственных проектов выступили компании «Техинсервис» (Украина), Maguin Interis (Франция), Delta-T (США) [14]. С точки зрения технологичности биобутанола при получении дизельного горючего – бутиловых эфиров жирных кислот (БЭЖК), то он выгодно отличается от этанола. Это отличие состоит в том, что при использовании жирового сырья с высоким содержанием жирных кислот, образующаяся вода отгоняется из реактора в виде азеотропной смеси с бутанолом. Последний, после отстоя может быть возвращён в реактор. Это сдвигает равновесие в сторону образования целевых продуктов и не требует разработки специальных приёмов для удаления реакционной воды. Совер-

шенствование технологии получения БЭЖК которое сейчас проводится в Украине, в частности по программе Национальной академии аграрных наук, в том числе и авторами данной статьи, направлено на поиск новых катализаторов и оптимизацию условий проведения процесса.

Выводы. 1. Производство биодизельного горючего в Украине может быть рентабельным в случае использования в качестве жировой компоненты отходов производства масложировой промышленности и предприятий общественного питания.

2. На нынешнем этапе производство жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов должно рассматриваться, прежде всего, с точки зрения экологии – снижение токсичности выхлопа двигателей, квалифицированного использования жировых отходов.

3. В качестве спиртового компонента в Украине самым перспективным спиртом сегодня может выступать этанол, а в недалёком будущем бутанол, получаемые по «зелёным» технологиям.

Список литературы: 1. Демидов И.Н. Получение дизельного топлива в Украине на основе возобновляемого сырья. / И.Н. Демидов // Зб. праць УкрНДІОЖ УААН, в. 1 – Х.: – 2007 – с. 25 – 31. **2.** Девягин С.Н., Марков В.А., Семёнов В.Г. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. – Х.: Новое слово. – 2008. – 600с. **3.** Яковлев В.А. Проблема получения высококачественных моторных топлив из биомассы растений. Состояние и перспективы. – Наука в Сибири. – 2008. – №12 (2647) – с. 7 - 19. **4.** Демидов И.Н. Перспективные технологии в масложировой промышленности. / И.Н. Демидов // Научно-виробничий журнал «Олійно-жировий комплекс». – Днепропетровск. – 2008.– № 3. – с. 17 - 22. **5.** Karonis D., Anastopoulos G., Lois E., Stournas S., Zannikos F., Serdari A. Assessment of the Lubricity of Greek Road Diesel and the Effect of the Addition of Specific Types of Biodiesel //SAE Technical Paper Series. – № 1999-01-1471.– p.1-6. **6.** Демидов И.Н., Ничипорчук Е.В. Этанол из вторичных продуктов жировой промышленности – путь получения биодизеля. Химия и технология жиров. Перспективы развития масло-жировой отрасли. 2-я Межд. н/техн. конф. 21–25 сентября 2009 г. **7.** Мельников С.М., Шалыго Н.В. Хозяйственно полезные виды водорослей. В мире науки. – 2009. – № 3(75). – с. 38-42. **8.** Новиков О.Н. Биотопливо следующего поколения. / http://www.igooeg.uspb.ru/page_14.htm **9.** <http://abercade.ru/research/analysis/2314.html>. Матер. комп. The Global Petroleum Club. **10.** Олійно-жирова галузь України і Російської Федерації. Показники роботи за 9 місяців 2011 р., МР/Х., УкрНДІОЖНААН. – 2011. – №3. **11.** <http://biodiesel.org.ua/index.php/2009/01/13/technicheskix-prepyatstvij-dlya-proizvodstva-biobutanola-na-predpriyatiyax-ukrspirta-net/12>. <http://vetrodvig.ru/p=1472>. **13.** [http://www. bagnet.net/news/economics/179679](http://www.bagnet.net/news/economics/179679). **14.** http://www.ecotoc.ru/liquid_biofuel/biobutanol/d72.

Поступила в редколлегию 31.05.12