

## ПРОИЗВОДСТВО БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

**С.И. Дворецкий, А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов,  
С.В. Романцова, И.А. Рязанцева**

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии, г. Тамбов*

*Рецензент д-р техн. наук, профессор В.Ф. Калинин*

**Ключевые слова и фразы:** алифатические сложные эфиры; биодизельное топливо; метиловые эфиры растительных масел; органическое сырье; смесевое биотопливо; состав; технология.

**Аннотация:** Выявлено, что причиной несоответствия физико-химических характеристик биодизельного топлива требованиям ГОСТ является наличие в нем метиловых эфиров высокомолекулярных непредельных карбоновых кислот. Доказано, что прямое гидрирование компонентов биодизельного топлива снижает количество кратных связей, но приводит к резкому увеличению температур кипения и плавления, что делает восстановленное топливо непригодным для использования. Впервые установлено, что для улучшения эксплуатационных и экологических свойств биодизельного топлива наиболее перспективным является добавление сложных эфиров предельных карбоновых кислот и спиртов меньшей молекулярной массы. Разработана технология получения композитного топлива, полностью соответствующего нефтяному товарному дизельному топливу. Установлены основные стадии технологического процесса. Определены исходные компоненты для получения композитного топлива.

Известно [1], что дизельное топливо при устранении из него сернистых соединений теряет свои смазывающие способности. Биодизельное топливо, несмотря на значительно меньшее содержание серы, обладает более высокими смазывающими свойствами [2]. Многими исследователя-

---

Дворецкий Станислав Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии продовольственных продуктов», проректор по научно-инновационной деятельности, ТамбГТУ, г. Тамбов; Зазуля Александр Николаевич – доктор технических наук, директор, ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии, г. Тамбов; Нагорнов Станислав Александрович – доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии, профессор кафедры «Технологии продовольственных продуктов», ТамбГТУ, г. Тамбов; Романцова Светлана Валерьевна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, e-mail: svromantsova@yandex.ru; Рязанцева Ирина Александровна – научный сотрудник, ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии, г. Тамбов.

ми отмечается уменьшение шума работы двигателя, более ровный и мягкий ход, так как биодизельное топливо имеет высокие значения цетанового числа – 51...58 единиц; установлено значительное снижение выбросов твердых частиц (дыма), оксидов углерода и серы, углеводородов, полное отсутствие канцерогенных полициклических ароматических углеводородов [3]. Высокая температура воспламенения (более 120 °С) делает использование, транспортировку и хранение биодизельного топлива более безопасными. Несомненное преимущество биодизельного топлива – его способность к биологическому разложению [4].

Проведенный экспериментально анализ физико-химических свойств образцов биодизельного топлива показал, что синтезируемые в настоящее время метиловые эфиры растительных масел не в полной мере соответствуют требованиям, предъявляемым дизельными двигателями к топливу [5]. Более высокая плотность и вязкость биодизельного топлива приводит к увеличению давления и ухудшению показателей впрыска, высокое йодное число свидетельствует о присутствии в молекулах топлива реакционноспособных кратных связей, что способствует протеканию при хранении топлива нежелательных реакций и снижает срок хранения. Повышенная кислотность увеличивает коррозионную агрессивность [6]. Биодизельное топливо имеет высокое сродство к резиновым материалам (увеличение размеров до 38 %), а также большую гидрофильность (0,23 %) по сравнению с нефтяным [7]. Поэтому в настоящее время биодизельное топливо используется только в качестве компонента товарного топлива (5 об. %) [8, 9].

Для того чтобы можно было шире использовать биодизельное топливо без изменения конструкции двигателя, его необходимо модифицировать, в первую очередь, изменив фракционный состав. Для этого возможны два пути – химическая модификация метиловых эфиров высших алифатических кислот или синтез сходных по строению органических соединений (лучше членов того же гомологического ряда), имеющих меньшую молекулярную массу.

Проведенные экспериментальные исследования доказали, что прямое гидрирование компонентов биодизельного топлива снижает количество кратных связей, но приводит к резкому увеличению температур кипения и плавления, что делает восстановленное топливо твердым веществом, непригодным для использования в дизельных двигателях. Восстановительное декарбоксилирование высших алифатических кислот, входящих в состав растительных масел, приводит к образованию алканов, что ухудшает низкотемпературные свойства биодизельных топлив.

Установлено, что для улучшения эксплуатационных и экологических свойств биодизельного топлива наиболее перспективным является добавление сложных эфиров предельных карбоновых кислот и спиртов меньшей молекулярной массы. Добавление компонентов меньшей молекулярной массы позволяет получить топливо, более полно отвечающее требованиям конструкции современных дизельных двигателей за счет широкого фракционного состава, содержащего более легкокипящие фракции, чем метиловые эфиры растительных масел. Эфиры предельных карбоновых кислот и спиртов не содержат кратных связей, что позволяет повысить химическую стабильность биодизельного топлива при хранении.

Подобраны исходные соединения и параметры реакции этерификации для получения предельных эфиров. Исходными соединениями могут служить: амиловый, изоамиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый и нониловый спирты, а также масляная, валериановая и капроновая кислоты. Спирты и кислоты, использованные в процессе синтеза, можно получать синтетическим путем из углеводов и их функциональных производных, а можно и путем переработки возобновляемого растительного сырья.

В качестве катализатора этерификации исследована серная кислота и катионит КУ-2-8. Проведение реакции в присутствии катионита КУ-2-8 привело к снижению времени реакции и увеличению выхода амилбутирата до 92,7 %, а изоамилового эфира масляной кислоты – до 91,3 % от теоретического. Образование эфиров из спиртов изостроения протекает заметно медленнее не только в присутствии серной кислоты, но и при использовании катионита, то есть продолжительность реакции зависит от прямой и обратной скорости диффузии внутри зерна ионообменной смолы реагирующих веществ и образовавшихся продуктов.

Исследовано влияние температуры на выход сложных эфиров. Реакцию проводили в интервале температур от 100 до 130 °С. Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции этерификации в сторону образования целевого продукта – сложного эфира, необходимо удалить из сферы реакции самый низкокипящий из продуктов – воду. Поэтому температура кипения воды (100 °С) является нижним пределом для проведения реакции этерификации. Температуры кипения амилового и изоамилового спиртов (138 и 132 °С соответственно) и температура кипения масляной кислоты (163,5 °С) позволяют вести реакцию и при более высоких температурах. Однако при повышении температуры бани до 130...140 °С наблюдается почернение и осмоление реакционной массы, а также выделение оксидов серы, вызванное протеканием при высоких температурах окислительно-восстановительных реакций.

Установлено, что выделение воды начинается при температуре реакционной массы 100...102 °С, перед завершением реакции температура повышается для амилбутирата до 118 °С, для изоамилбутирата до 115 °С, температура бани не должна превышать 120...125 °С.

В экспериментально установленных наилучших условиях (мольное соотношение спирт : кислота 1 : 1; мольное соотношение спирт : катализатор 9 : 1; температура реакционной массы не выше 120 °С) были получены следующие сложные эфиры с выходами, представленными в табл. 1.

Плотность синтезированных эфиров соответствует плотности нефтяного дизельного топлива; вязкость эфиров масляной и валериановой кислот ниже, чем это требуется для дизельного топлива, что позволит компенсировать в композитном топливе высокую вязкость биодизельного топлива (табл. 2).

Температуры кипения эфиров показывают, что в композитном топливе будут присутствовать как высококипящие фракции (биодизельное топливо), так и низкокипящие (эфиры). Теплота сгорания эфиров с ростом молекулярной массы увеличивается и приближается по величине к низшей теплоте сгорания биодизельного топлива (37,4383 МДж/кг), но это несколько ниже, чем та же величина для нефтяного дизельного топлива (42,554 МДж/кг).

Таблица 1

**Выходы полученных сложных эфиров**

Название	Формула	Выход, %
Амиловый эфир масляной кислоты	$C_3H_7COOC_5H_{11}$	87,2
Изоамиловый эфир масляной кислоты	$C_3H_7COOC_5H_{11}$	85,4
Октиловый эфир масляной кислоты	$C_3H_7COOC_8H_{17}$	83,8
Гептиловый эфир валериановой кислоты	$C_4H_9COOC_7H_{15}$	83,1
Октиловый эфир валериановой кислоты	$C_4H_9COOC_8H_{17}$	82,9
Нониловый эфир валериановой кислоты	$C_4H_9COOC_9H_{19}$	80,4
Нониловый эфир капроновой кислоты	$C_5H_{11}COOC_9H_{19}$	79,6

Таблица 2

**Физико-химические и термодинамические характеристики**

Сложный эфир	Плотность, кг/м <sup>3</sup> , 20 °С	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с, 20 °С	Температура кипения, °С	Теплота сгорания, кДж/моль // МДж/кг
Амиловый эфир масляной кислоты	871	0,56	185	5099 // 32,27
Изоамиловый эфир масляной кислоты	865	0,60	178	5093 // 32,23
Октиловый эфир масляной кислоты	863	1,39	242	6912 // 34,56
Гептиловый эфир валериановой кислоты	860	2,75	243	6907 // 34,53
Октиловый эфир валериановой кислоты	859	3,41	260	7541 // 35, 24
Нониловый эфир валериановой кислоты	858	4,1	273	8372 // 36,72
Нониловый эфир капроновой кислоты	856	4,8	289	8963 // 37,04

Из синтезированных эфиров и биодизельного топлива были составлены топливные композиции, для которых определены физико-химические характеристики. Создано и проанализировано 5 образцов композитного топлива (**КТ**) (табл. 3).

Установлено, что с увеличением доли предельных эфиров в композитном топливе такие его характеристики, как плотность, кинематическая вязкость и кислотность приближаются к значениям, соответствующим требованиям ГОСТ 305–82. Чем выше содержание предельных эфиров, тем лучше такие показатели качества топлива, как температура помутнения и застывания. Однако в составах композитных топлив КТ 1 и КТ 2 слишком велика доля низкокипящих эфиров, что приводит к облегченному фракционному составу. Для составов КТ 4 и КТ 5 характерна довольно высокая плотность и более тяжелый фракционный состав, чем это требу-

Таблица 3

**Содержание компонентов (об. %) в композитных топливах (КТ)**

Компонент	КТ 1	КТ 2	КТ 3	КТ 4	КТ 5
Амиловый эфир масляной кислоты	10	10	–	6	2
Изоамиловый эфир масляной кислоты	10	10	10	–	–
Октиловый эфир масляной кислоты	10	10	10	–	–
Гептиловый эфир валериановой кислоты	10	10	10	6	2
Октиловый эфир валериановой кислоты	10	–	–	6	2
Нониловый эфир валериановой кислоты	10	10	10	6	2
Нониловый эфир капроновой кислоты	10	10	10	6	2
Биодизельное топливо	30	40	50	70	90

ется для дизельного топлива. Следовательно, наиболее подходящими характеристиками обладает состав КТ 3.

Созданный состав топлива можно рассматривать как эволюционное развитие биодизельного топлива, по всем параметрам он равноценен нефтяному топливу и соответствует требованиям, предъявляемым к топливу для дизельных двигателей. Причем, новый состав топлива по сравнению с традиционным биодизелем содержит меньше реакционноспособных непредельных соединений, что увеличивает срок его хранения.

Разработка технологии получения биодизельного топлива предлагаемого состава открывает новые направления в производстве энергии и топлива из органического сырья, проектировании принципиально нового аппаратурно-технологического оформления производства. В работах [2–4] установлено, что основным фактором, влияющим на технологический процесс получения биодизельного топлива, является химическое превращение исходных веществ в конечные продукты, которое непосредственно определяется скоростью химической реакции. Скорость реакции является основным фактором, определяющим и процесс этерификации. Для практической реализации процессов метанолиза и этерификации необходимо сначала подвести вещества в зону реакции, создать и поддерживать оптимальные температурный и концентрационный режимы. Поскольку растительное масло и спиртовой раствор щелочи – исходные соединения для проведения синтеза биодизельного топлива по реакции метанолиза – представляют собой несмешивающиеся жидкости, поэтому для эффективного проведения реакции требуется интенсивное перемешивание, в результате которого не только резко снижаются концентрационный и температурный градиенты в перемешиваемой системе, но и достигается тесное соприкосновение частиц наряду с непрерывным обновлением поверхности взаимодействия веществ. Вследствие этого существенно ускоряются процессы массообмена, теплообмена и протекание химических реакций.

Проведенный анализ показал [5], что известные технологии получения биодизельного топлива морально устарели в силу своей чрезвычайно энерго- и материалоемкости и низкой производительности. Эволюция научно-технического прогресса в этой области непосредственно связана с развитием принципиально новых технологий, использующих эффективные методы комплексного воздействия различных видов энергии на кинетику процесса получения биодизельного топлива.

Экспериментально установлено [6–8], что для интенсификации процесса получения биодизельного топлива только кавитационного и термического воздействия на растительные масла и метанол недостаточно. Для создания высокоинтенсивного процесса метанолиза предлагается в качестве реактора использовать аппараты с вращающимся электромагнитным полем, удельная энергетическая насыщенность рабочей зоны которых в несколько раз превышает аналогичные показатели всех известных аппаратов. Если скорость сложной химической реакции определяется скоростью ее наиболее медленной стадии, то скорость элементарных реакций – их энергией активации, которую определяют как энергию, необходимую для осуществления эффективного столкновения молекул, приводящего к химическому взаимодействию.

В основе разработки технологии непрерывного получения биодизельного топлива заложена следующая гипотеза. Для активации молекул метанола и триацилглицеринов растительного масла предлагается использовать реактор, реакционный объем которого заполнен ферромагнитными частицами, совершающими под действием внешнего вращающегося электромагнитного поля сложные импульсно-колебательные движения. Вращающееся электромагнитное поле не только приводит в движение ферромагнитные частицы, перемешивающие реакционную массу, но и оказывает дополнительное воздействие на реагенты. Эффективность перемешивания изменяет параметры массопередачи в сторону ее интенсификации, воздействие электромагнитного поля приводит к повышению энергии активации исходных соединений и увеличению скорости химической реакции.

В результате изучения и анализа процессов получения биодизельного топлива из растительных масел, а также благодаря поисковым экспериментальным проработкам отдельных стадий разрабатываемой технологии, была предложена общая схема получения дизельного композитного топлива [9].

При наложении вращающегося электромагнитного поля в присутствии ферромагнитных частиц можно использовать исходные соединения разной степени очистки. Это становится возможным ввиду того, что за короткое время реакции (до 10 с) такие побочные процессы, как омыление и гидролиз просто не успевают происходить. В основном это достигается за счет того, что применение вихревого слоя ферромагнитных частиц обеспечивает чрезвычайно эффективное перемешивание за счет турбулизации потока, какое не может создать ни одна механическая мешалка. Кроме того, в рабочей камере индуктора возникают акустические волны, кавитация, которые также приводят к интенсификации массообменных процессов. Уровень механического и акустического воздействия на эфиры определяется при этом параметрами налагаемого на реакционную массу вращающегося электромагнитного поля и степенью заполнения реактора ферромагнитными частицами, образующими вихревой слой. В какие-то моменты ферромагнитные частицы случайно соприкасаются между собой с об-



разованием замкнутой электрической цепи, в которой под воздействием вращающегося электромагнитного поля индуцируются сильные токи, иницирующие микродуги. Выделяющееся при этом тепло способствует дополнительной активации процессов и прямому переносу вещества (диффузии).

Предельные алифатические спирты и кислоты смешиваются друг с другом и серной кислотой, образуя гомогенную реакционную массу, что облегчает протекание реакции этерификации. Однако эта реакция обратима, для сдвига равновесия в сторону образования целевого продукта (сложного эфира) необходимо вести реакцию при температуре 102...115 °С и осуществлять непрерывный отвод паров образующейся по реакции воды. Таким образом, для осуществления реакции этерификации требуется реактор, оборудованный рубашкой, змеевиком или другим приспособлением для подогрева реакционной массы. Реактор должен быть снабжен обратным холодильником и ловушкой для улавливания, конденсации и сбора выделяющейся воды.

Основные показатели, характеризующие композитное топливо, приведены в табл. 4.

Из резервуара для хранения через мерник метанол подается в смеситель, в который с помощью весов добавляется катализатор (гидроксид калия), смесь нагревается до 50 °С и тщательно перемешивается до полного

Таблица 4

**Физико-химические показатели композитного топлива**

Наименование показателя	Величина показателя
Внешний вид	Прозрачная жидкость светло-желтого цвета
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	880
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	4,0...5,5
Температура, °С:	
вспышки, не ниже	80
помутнения, не выше	-8
застывания, не выше	-20
Фракционный состав, °С:	
начало кипения, не выше	180
50 % перегоняется при температуре, не выше	280
96 % перегоняется при температуре, не выше	320
конец кипения, не выше	340
Концентрация фактических смол, мг/100 см <sup>3</sup> топлива, не более	20
Кислотное число, мг КОН/г топлива, не более	0,3
Содержание механических примесей, мг/100 см <sup>3</sup> топлива	Отсутствует
Сульфатная зольность, масс. %	0,006
Испытание на медной пластине	Выдерживает
Содержание воды	Отсутствует
Содержание механических примесей	Отсутствует
Содержание серы, мг/кг, не более	10

растворения щелочи, и с помощью насоса смесь прокачивается через реактор, в который одновременно подается подогретое до 60 °С растительное масло. Реактор включает аппарат вихревого электромагнитного поля и систему охлаждения аппарата вихревого электромагнитного поля. Затем смесь перекачивается насосом в аппарат для разделения, откуда фаза сырого глицерина поступает в резервуар для ее хранения, а биодизельное топливо – в аппарат для компаундирования для смешивания с предельными алифатическими сложными эфирами, полученными по реакции этерификации.

В аппарат для этерификации с помощью мерников загружаются карбоновая кислота, алифатический спирт и катализатор – серная кислота. Реакционная масса нагревается до 102 °С и при перемешивании выдерживается до полного отделения воды, после чего сложноэфирная фаза поступает в аппарат для компаундирования для смешивания с биодизельным топливом.

Схема технологического процесса представлена на рисунке.

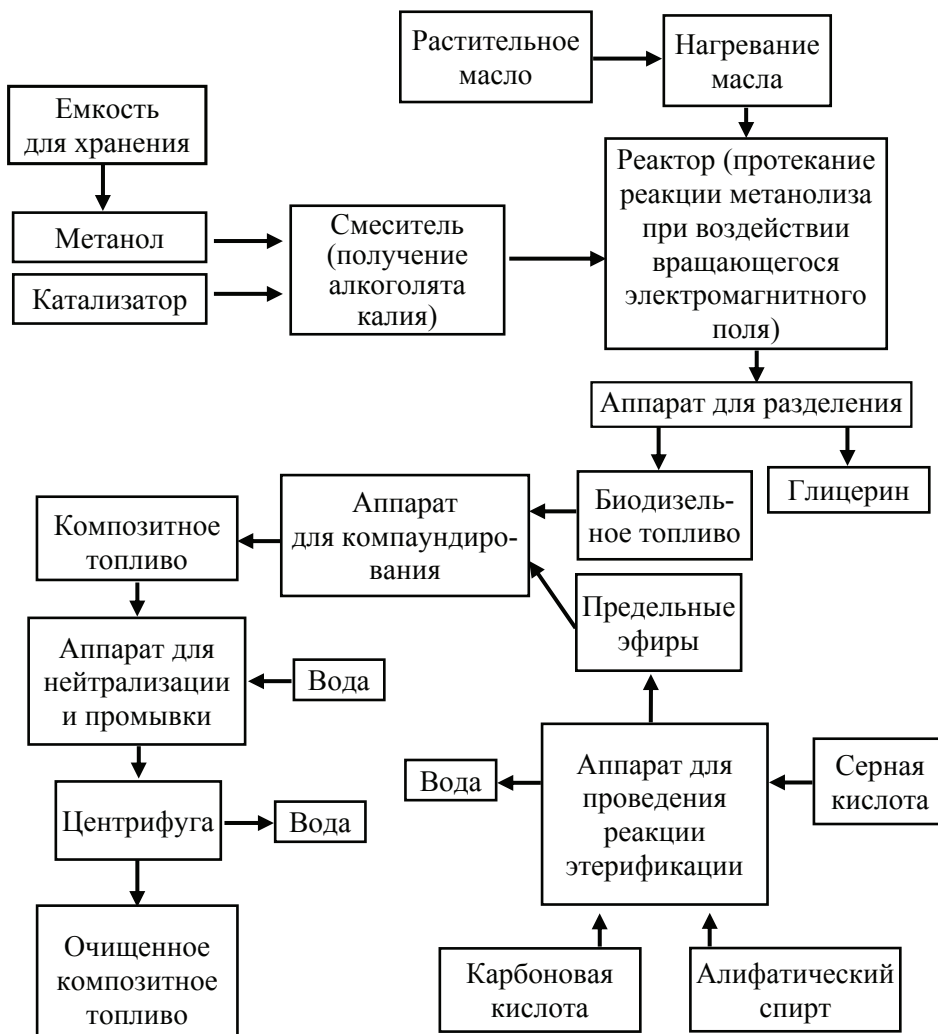


Схема процесса получения композитного топлива



Далее композитное топливо промывается в аппарате промывки и насосом перекачивается в центрифугу для отделения воды, а после нее – в резервуар для хранения композитного топлива.

Для создания композитного топлива можно использовать октиловый и изоамиловый эфиры масляной кислоты, гептиловый и нониловый эфиры валериановой кислоты, нониловый эфир капроновой кислоты. Для синтеза этих эфиров используется реакция этерификации: взаимодействие октилового, изоамилового, гептилового и нонилового спиртов с масляной, валериановой и капроновой кислотами в присутствии серной кислоты в качестве катализатора при температуре 103...105 °С.

Спирты, используемые для синтеза предельных компонентов композитного топлива можно получить при перегонке сивушных масел – отходов, образующихся при синтезе этилового спирта методом брожения.

Масляную кислоту можно получить из крахмала, сахара, глицерина при бактериальных процессах брожения. Валериановая кислота образуется наряду с другими жирными кислотами при окислении стеариновой кислоты и касторового масла, капроновая кислота – при маслянокислом брожении сахара.

Созданный состав топлива и разработка инновационной технологии получения композитного биодизельного топлива позволит трансформировать сельское хозяйство России из основного потребителя дизельного топлива нефтяного происхождения в главного производителя экологически чистого композитного биотоплива. В результате в АПК резко сократятся перебои с топливом в горячие периоды (посевная и уборочная) и снизится число отказов автотракторной техники из-за некачественных нефтепродуктов. Это также позволит перераспределить нефть с нефтеперерабатывающих заводов на нефтехимические, так как она является ценным сырьем для производства резины, полимеров, пластика, синтетических волокон, органических красителей и т.д.

#### *Список литературы*

1. Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве / С.А. Нагорнов [и др.]. – М. : Росинформагротех, 2006. – 192 с.
2. Использование биологических добавок в дизельное топливо / В.Ф. Федоренко [и др.]. – М. : Росинформагротех, 2007. – 52 с.
3. Нагорнов, С.А. Перспективное топливо для дизельных двигателей / С.А. Нагорнов // *Вопр. соврем. науки и практики*. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2006. – № 1 (3). – С. 212–216.
4. Инновационные технологии производства биотоплива второго поколения / В.Ф. Федоренко [и др.]. – М. : Росинформагротех, 2009. – 68 с.
5. Получение биодизельного топлива из растительных масел / А.Н. Зазуля [и др.] // *Достижения науки и техники АПК*. – 2009. – № 12. – С. 58–60.
6. Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов [и др.] // *Вопр. соврем. науки и практики*. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 10 (24). – С. 55–60.

7. Биодизельные топлива из различных сырьевых ресурсов / В.А. Марков [и др.] // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 3 (21). – С. 25–31.

8. Марков, В.А. Использование смесей нефтяного дизельного топлива с растительными маслами и их эфирами в дизелях / В.А. Марков, С.А. Нагорнов, С.Н. Девянин // Грузовик – 2011. – № 7. – С. 36–46.

9. Марков, В.А. Применение смесевых биотоплив на основе метиловых эфиров растительных масел в транспортных дизелях / В.А. Марков, С.А. Нагорнов, С.Н. Девянин // Безопасность в техносфере. – 2011. – № 6 (ноябрь–декабрь). – С. 26–33.

---

## **Biodiesel Production from Organic Raw Materials**

**S.I. Dvoretzky, A.N. Zazulya, S.A. Nagornov,  
S.V. Romantsova, I.A. Ryazantseva**

*Tambov State Technical University, Tambov;  
SSI VNIITiN RAA, Tambov*

**Key words and phrases:** biodiesel; carboxylic acid; composition; methyl ester of vegetable oil; mixed biofuel; organic raw material; technology.

**Abstract:** It is revealed that the cause of discrepancies of physicochemical characteristics of the biodiesel requirements of GOST is the presence of methyl esters high unsaturated carboxylic acids. It is proved that the direct hydrogenation of components of biodiesel reduces the number of multiple connections, but leads to a sharp increase in the boiling and melting points, making the recovered fuel unusable. For the first time it has been found that in order to improve operational and environmental properties of biodiesel the most promising is the addition of esters of carboxylic acids limiting and alcohol with lower molecular weight. The technology of composite fuel has been developed; the biofuel is fully consistent with commodity diesel fuel. The basic stages of the process have been set. The basic ingredients for producing a composite fuel have been determined.

---

© С.И. Дворецкий, А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов,  
С.В. Романцова, И.А. Рязанцева, 2012