

БИОДИЗЕЛЬ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ: НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЕГО ПРОИЗВОДСТВЕ



В.В. Вольхин,
*доктор химических наук,
заведующий кафедрой
«Химия и биотехнология»,
Пермский государственный
технический университет*



Ю.В. Шкляев,
*доктор химических наук,
заведующий отделом
органического синтеза,
Институт технической химии
УрО РАН*



И.А. Зернина,
*студентка,
Пермский государственный
технический университет*



Д.А. Казаков,
*кандидат химических наук,
старший преподаватель кафедры
«Химия и биотехнология»,
Пермский государственный
технический университет*

Производство биодизеля второго поколения предусматривает переход на использование в качестве сырья непищевых видов биомассы, например отработанных растительных масел. Они содержат свободные жирные кислоты и влагу. Для устранения свободных жирных кислот проводится реакция этерификации с использованием этанола и 1 %-ной H_2SO_4 в качестве катализатора. Реакционная система является гетерофазной, и скорость реакции лимитируется как диффузией (на первой стадии процесса), так и химической кинетикой (на последней стадии), и поэтому смесь жидких фаз в начале процесса подвергают перемешиванию. Представлена схема операций получения биодизеля. Показаны возможные пути утилизации глицерина как продукта переэтерификации растительных масел.

ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающий интерес к разработке и освоению производства различных видов биотоплива объясняется следующими причинами: 1) истощением ресурсов ископаемого топлива и необходимостью перехода на использование альтернативного топлива, получаемого из биомассы, то есть из возобновляемых видов сырья; 2) увеличением выбросов в ат-

мосферу диоксида углерода и других парниковых газов антропогенного происхождения, роль которых в глобальном потеплении возрастает; 3) ориентацией ряда государств на приобретение энергетической независимости и достижение нового технологического уровня производства на основе принципов биоэкономики.

Воспроизводство биомассы связано с

практически неиссякаемым поступлением на поверхность Земли солнечной энергии, ресурсы которой оцениваются в $2,6 \cdot 10^{24}$ Дж/год. В форме биомассы фиксируется энергия в количестве примерно $30 \cdot 10^{20}$ Дж/год, что эквивалентно приросту около 50 млрд т биомассы. Мировое потребление сегодня $3 \cdot 10^{20}$ Дж/год, прогноз потребления энергии в 2050 году – увеличение примерно в 3 раза [10]. Реально можно использовать для энергетических нужд лишь часть биомассы, но этого ее количества достаточно, чтобы обеспечить значительную долю энергетических потребностей населения нашей планеты с учетом его прироста.

За последние 10 лет произошел резкий подъем производства биоэтанола (с 22 млн т в 2000 году до 60 млн т в 2010 году) и биодизеля (с 0,7 млн т в 2000 году до 10–11 млн т в 2010 году) [1]. Но рост производства биотоплива в этот период был достигнут преимущественно за счет использования пищевых видов биомассы: сахарного тростника, сахарной свеклы, кукурузы, пшеницы – для производства

биоэтанола и растительных масел – для производства биодизеля. Рост энергетического потребления этих видов биомассы вошел в противоречие с их использованием для производства пищевых продуктов. Возникла необходимость перехода на биотоплива второго поколения, сырьем для которых должны стать непищевые виды биомассы, в основном, отходы сельского хозяйства, лесопереработки и пищевой промышленности, специально выращиваемые виды биомассы, микроводоросли. Но эти виды биомассы оказались более трудными для переработки, и потребовались дополнительные научные исследования и опытно-конструкторские работы, чтобы выйти на приемлемые технологические и экономические показатели.

В данной работе рассмотрены особенности физико-химических процессов, составляющих основу производства биодизеля второго поколения, при использовании в качестве сырья отработанных растительных масел.

ОТРАБОТАННЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЯ

Источником отработанных растительных масел является пищевая промышленность (заводы по переработке картофеля и чипсов), рестораны, фритюрни и другие предприятия общественного питания. Частично накапливаются также некачественные (прогорклые) растительные масла. В странах Европейского Союза ресурсы отработанных масел оцениваются в 0,7–1,0 млн т/год, в Китае – 2,5 млн т/год [1]. В США компания «Extreme Green Technologies, Inc.» пустила в эксплуатацию завод в г. Короне (штат Калифорния) по производству биодизеля из отработанного масла производительностью 8 тыс. т в год [1].

На первый взгляд представляется, что ресурсы отработанных масел невелики по сравнению с потребностью в биодизеле. Однако в настоящее время не ставится задача полной замены традиционного дизельного топлива биодизелем. Добавка

лишь 1 % биодизеля к дизельному топливу целесообразна, так как позволит существенно улучшить его смазывающую способность, что увеличивает срок эксплуатации дизельного двигателя [7]. К тому же следует принимать во внимание, что в отработанных маслах накапливаются токсические вещества и поэтому их дальнейшее использование для пищевых целей недопустимо. Но в России такие ограничения не всегда соблюдаются, а данные по ресурсам отработанных растительных масел не известны. Однако и в этих условиях утилизация отработанных масел уже начинается, так как они значительно дешевле исходных. Это позволяет надеяться, что экономические стимулы будут способствовать ограничению использования некачественных растительных масел для пищевых целей.

При термической обработке растительных масел в контакте с пищевыми

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ СИСТЕМЫ НА ХОД РЕАКЦИЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ И ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Метанол и этанол не смешиваются с триглицеридами (растительным маслом) при комнатной температуре, а катализатор (NaOH или H_2SO_4) растворяется в спирте. Таким образом, реакционная система является гетерогенной (двухфазной), а реагенты оказываются в разных жидких фазах [5]. Скорость реакций в гетерогенных системах может не только определяться химической кинетикой, но и лимитироваться диффузионными процессами.

При осуществлении реакции переэтерификации система масло-спирт (+KOH) в исходном состоянии является двухфазной, и скорость взаимодействия лимитируется диффузией триглицеридов из объема масла в пограничный слой между фазами, представляющий собой реакционное пространство [8]. В условиях псевдостационарного состояния должно выполняться соотношение:

$$k_S \cdot \alpha_S \cdot (c_{i,j}^B - c_{i,j}^S) = v_i \cdot r_{cat,j} \cdot c_{cat}, \quad (10)$$

где k_S – коэффициент массопередачи, $см \cdot мин^{-1}$; α_S – удельная поверхность раздела фаз, $см^2/см^3$; $c_{i,j}^B$, $c_{i,j}^S$, c_{cat} – концентрации реагентов и катализатора, при этом индексы означают: B – в объеме фазы, S – на поверхности фазы; v_i – стехиометрический коэффициент; $r_{cat,j}$ – скорость каталитической реакции, $моль \cdot мин^{-1} \cdot r_{cat}^{-1}$, индексы i, j – указывают соответственно компонент и фазу.

Если скорость взаимодействия лимитируется диффузией, то определяющими становятся величины k_S и α_S . Из них величину α_S можно увеличить путем диспергирования масла в объеме фазы спирта (+ катализатор). Величина α_S должна увеличиваться по мере уменьшения размера капель d диспергированной жидкости, при этом можно ожидать, что дисперсность капель будет возрастать при увеличении скорости механического перемешивания смеси жидких фаз, что выражается экспериментальной зависимостью [13]:

$$d = 4782 \cdot v^{-1,825}, \quad (11)$$

где d – диаметр капель диспергированной жидкости, мм; v – скорость перемешивания, об/мин, при $v \geq 90$ об/мин.

В граничной с мешалкой области появляется турбулентность уже при низких значениях критерия Рейнольдса.

Эта зависимость подтверждается экспериментально результатами взаимодействия подсолнечного масла с этанолом при разных скоростях вращения мешалки в реакторе BIOSTAT A plus (Sartorius BBI Systems, Германия) с эллиптическим днищем и открытой 6-лопастной турбинной мешалкой (рис. 1).

При одной и той же продолжительности взаимодействия (150 мин) концентрация этиловых эфиров жирных кислот (c) возрастает при увеличении скорости вра-

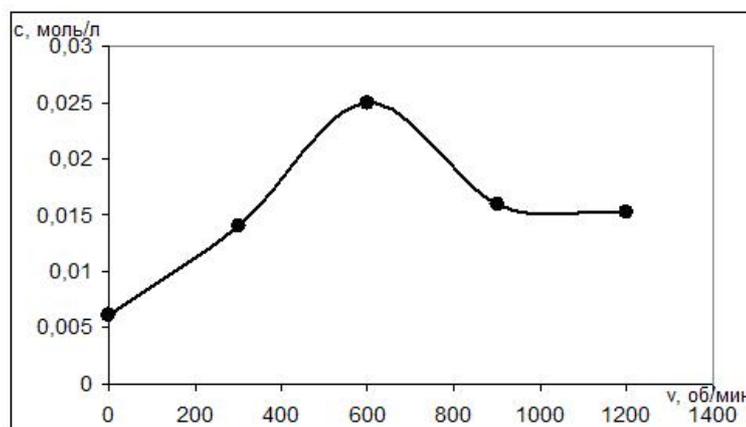


Рис. 1. Зависимость концентрации эфиров (c) от скорости вращения мешалки (v)

щения мешалки от 0 до 500–600 об/мин, но при более высоких скоростях начинается снижение концентрации, что можно объяснить эффектом центрифугирования смеси жидких фаз разной плотности в реакторе небольшого объема (400 мл) с 6-лопастной турбинной мешалкой.

По мере прохождения реакции переэтерификации в составе продуктов накапливаются эфиры жирных кислот, что приводит к понижению вязкости среды. Учитывая обратную зависимость критерия Рейнольдса от вязкости, можно ожидать лучшего смешивания фаз и ускорения реакции.

Эфиры жирных кислот обладают еще одним важным свойством – способностью растворять как растительное масло, так и спирт [13]. При появлении доли эфиров в смеси система переходит в гомогенное состояние, а диффузионный режим процесса сменяется кинетическим. На скорость взаимодействия будет влиять в большей мере температура, но не перемешивание.

Однако на последующей стадии система вновь становится двухфазной, так как глицерин образует собственную фазу [11]. Это должно затруднять смешение фаз и понижать скорость взаимодействия. Но скорость реакции уменьшается и по причине накопления в реакционной среде концентрации продуктов – эфиров жирных кислот и глицерина.

Реакция переэтерификации согласно уравнениям (2), (3), (4) протекает в три стадии. Считается, что прямые реакции, выражающие стадии процесса переэтерификации, имеют псевдвторой порядок [13], и уравнение скорости, например, первой стадии можно представить в виде:

$$-\frac{d[\text{TG}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{TG}] \cdot [\text{ROH}], \quad (12)$$

где TG – триглицериды, ROH – спирт.

Однако в условиях большого избытка спирта (соотношение масло:спирт = 30:1) кинетика реакции соответствует псевдопервому порядку.

Температурная зависимость константы скорости реакции, как обычно, описывается уравнением Аррениуса, линеаризованная форма которого

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln \alpha \quad (13)$$

позволяет вычислить величину энергии активации E_a , Дж/моль. Для диффузионных процессов энергия активации характеризуется меньшими значениями, чем для процессов, которые лимитируются химической кинетикой, что может служить тестом на проявление того или иного кинетического режима.

Особенности переработки отработанных растительных масел связаны с накоплением в них свободных жирных кислот и влаги. Необходима реакция этерификации свободных жирных кислот и замена основного катализа на кислотный, например, с использованием 1 % H_2SO_4 . Гетерогенный характер системы проявляется в той или иной степени на протяжении всего периода реакции этерификации [9]. Реакция этерификации исследована на примере взаимодействия олеиновой кислоты и метанола и сделан вывод, что для нее подтверждается псевдопервый порядок. Но на начальных стадиях процесса порядок реакции составляет всего 0,69, и после прохождения реакции в течение 1 часа порядок реакции возрастает до 1,5. Эти данные свидетельствуют в пользу преимущественного вклада диффузионного торможения в начальном периоде реакции этерификации. Следовательно, механическое перемешивание смеси жидких фаз в период реакции этерификации является одним из главных факторов управления процессом.

После завершения реакции этерификации (содержание свободных жирных кислот < 0,5 %) и нейтрализации избыточной H_2SO_4 можно переходить к щелочному катализу и проводить реакцию переэтерификации.

СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Общая схема операций процесса получения биодизеля из отработанного растительного масла приведена на рис. 2.

освобождается от свободных жирных кислот. Реакцию этерификации проводят с применением кислотного катализа (1 %

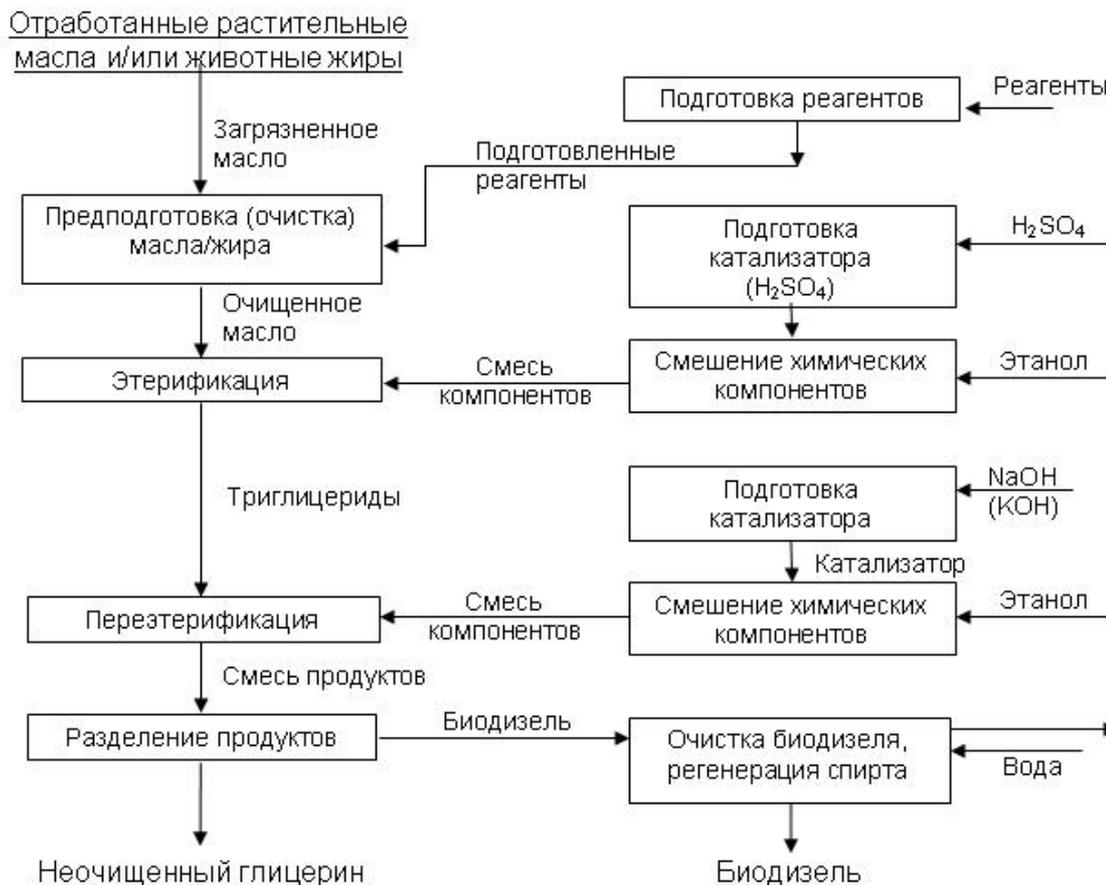


Рис. 2. Схема производства биодизеля из отработанного растительного масла

Предложенная схема опробована в лабораторных условиях при получении биодизеля из подсолнечного масла, отработанного в процессе приготовления пищевых продуктов при повышенных температурах. Для получения моноалкильных эфиров использовали этанол, соотношение масло:спирт составляет 1:30 (стадия этерификации) и 1:6 (стадия перезэтерификации).

Отработанное растительное масло имеет темный цвет и содержит коллоидные примеси. Очистку его от коллоидных примесей (предподготовку) можно провести методом коагуляции и фильтрации или центрифугирования. Осветленное растительное масло подвергают реакции этерификации. Таким путем масло

H_2SO_4). Температура процесса $60\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание свободных жирных кислот понижается до уровня $< 0,5\%$. Далее осуществляется реакция перезэтерификации, используется основной катализ ($0,5\%$ KOH), температура процесса $60\text{ }^\circ\text{C}$. Смесь образующихся продуктов разделяется отстаиванием: верхний слой содержал, в основном, эфиры жирных кислот, нижний слой – преимущественно глицерин и избыточный спирт. Эфирный продукт нейтрализовали и промывали водой от растворенных примесей. По составу эфиров жирных кислот он соответствовал результатам, достигнутым при производстве биодизеля [12].

Вторым продуктом реакции перезэтерификации триглицеридов растительного

масла является глицерин. Традиционные области применения глицерина – химическая промышленность, производство взрывчатых веществ, косметика и фармацевтика. Но в связи с ростом производства биодизеля появился явный избыток то-

варного глицерина. Его стоимость упала за последние 10 лет примерно в 2 раза [1]. Поэтому необходимо работать в направлении расширения областей применения глицерина.

ПРОЦЕСС УТИЛИЗАЦИИ ГЛИЦЕРИНА

Выход глицерина составляет около 10 % по отношению к массе исходного растительного масла. При производстве биодизеля получается глицерин-сырец, который содержит до 50 % примесей, таких как эфиры жирных кислот, спирт, ис-

финированию. Особый интерес представляет диверсификация продукции на базе глицерина. Руководствуясь химическими свойствами глицерина [2], можно предположить пути его переработки на другие продукты (см. рис. 3).



Рис. 3. Возможные пути переработки глицерина

пользуемый в конкретном технологическом процессе, и продукты нейтрализации жирных кислот (мыла). Коммерческими продуктами на основе глицерина являются: глицерин технический дистиллированный – содержание основного вещества 80–99 % и глицерин реактивной квалификации – 99–99,9 %. Поэтому глицерин-сырец необходимо подвергать ра-

В настоящее время из числа перечисленных продуктов в наибольших масштабах производятся лимонная кислота, акриловая кислота, акролеин, этиленгликоль, пропиленгликоль. Для переработки глицерина начинают применяться ферментативные процессы, позволяющие получать как химические продукты, так и топливо: этанол, бутанол [14], водород [6].

Библиографический список

1. Развитие биоэнергетики, экологическая и продовольственная безопасность / В.Ф. Федоренко, Д.С. Буклагин, Н.П. Мишуков, В.С. Тихонравов. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2009. – 114 с.
2. Тюкавкина Н.А. Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.

3. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cyanara cordunculus* L. oils with ethanol / *Encinar J.M.* [et al.] // *Energy Fuels*. – 2002. – Vol. 16. – P. 443–450.
4. *Demirbas A.* Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats // *Energy Conversion and Management*. – 2008. – Vol. 49. – P. 125–130.
5. *Encinar J.M., González J.F., Rodríguez-Reinares A.* Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – Vol. 88. – P. 513–522.
6. Hydrogen generation from glycerol in batch fermentation process / *Scifert K.* [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 3671–3678.
7. *Knothe G., Steidl K.R.* Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The origin of Biodiesel Lubricity // *Energy and Fuels*. – 2005. – Vol. 19. – P. 1192–1200.
8. Kinetics of free fatty acids esterification: Batch and loop reactor modeling / *Tesser R.* [et al.] // *Chem. Engin. J.* 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.03.010.
9. Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production on biodiesel fuel / *Sendzikiene E.* [et al.] // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 106. – P. 831–836.
10. *Kumar R., Singh S., Singh O.V.* Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* – 2008. – Vol. 35.
11. *Mittelbach M., Trathnigg B.* Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil // *Fat science and Technology*. – 1990. – Vol. 92. – № 4. – P. 145–148.
12. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system / *Issariyakul T.* [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – Vol. 88. – P. 429–436.
13. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil / *Stamenkovic O.S.* [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol. 98. – P. 2688–2699.
14. *Yazdani S.S., Gonzalez R.* Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry // *Current opinion in Biotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – P. 213–219.