

Введение По прогнозам специалистов в ближайшие десятилетия ожидается снижение производства традиционных источников энергии, в том числе и нефти. В информационных источниках приводятся различные цифры о сроках исчерпания нефтяных ресурсов по мировой нефтедобывающей отрасли. В среднем, даже при учете месторождений континентального шельфа, характеризующихся относительно высокой стоимостью добычи, этих ресурсов хватит на 80-90 лет. Еще одной актуальной проблемой современной энергетики остается экология. Парниковый эффект, кислотные дожди и смог – эти и многие другие экологические проблемы, связанные с использованием энергии, образующейся при сжигании ископаемого топлива, заставляют все чаще задумываться политиков, экономистов и ученых всего мира над поиском принципиально новых и стабильных ее источников. Одним из путей решения «энергетического вопроса» является биодизельное топливо (биодизель) – альтернативное экологически чистое, относительно дешевое дизельное топливо, вырабатываемое из растительного сырья. Биодизель используется в обычных двигателях внутреннего сгорания без принципиального изменения в его конструкции как самостоятельное топливо, а может применяться и в смеси с минеральным дизельным топливом. К достоинствам биодизельного топлива можно отнести: - хорошие смазочные характеристики благодаря своему химическому составу и содержанию кислорода и, как следствие, увеличение срока службы двигателя; - более высокое цетановое число (для чистого биодизеля не менее 51, для минерального дизельного топлива 42-45); - высокая температура воспламенения (более 150°C), что делает биодизель более безопасным веществом; - сокращение выбросов двуокиси углерода (при сгорании биодизеля выделяется ровно такое же количество углекислого газа, которое было потреблено из атмосферы растением, послужившим исходным сырьем для производства масла за весь период его жизни); - при попадании на почву или в воду подвергается практически полному биологическому распаду.

Рис. 1 - Динамика роста производства биодизельного топлива в странах Евросоюза: 1 – Бельгия; 2 – Франция; 3 – Италия; 4 – Польша; 5 – Литва В работах [3] и [5] проведены исследования совместимости биодизельного топлива с неметаллическими частями двигателя. При длительном использовании (1-2 года) биодизеля резина теряет свои первоначальные свойства на 20-25%.

Альтернативой биодизелю является композитное топливо, полученное добавлением в дизельное топливо 20-30% биодизеля. При этом изнашиваемость неметаллических частей снижается до 1,5-3%. Согласно европейскому стандарту EN 14214 с химической точки зрения биодизель представляет собой продукт трансэтерификации высокомолекулярных жиров, входящих в состав растительных масел и животных жиров одноатомными (чаще всего – метиловым или этиловым) спиртами. Суть процесса производства биодизеля заключается в уменьшении вязкости растительного масла. Любое

растительное масло – это смесь триглицеридов - эфиров, соединенных с молекулой глицерина. Именно глицерин придает вязкость и плотность растительному маслу. Для получения биодизельного топлива необходимо удалить глицерин, заместив его на спирт. Это и есть процесс трансэтерификации (алкоголиза). Схема реакции представлена на рис. 2. В качестве первичного сырья могут использоваться и вторичные масла, и жиры (например, фритюрный жир). В этом случае необходима предварительная фильтрация сырья для удаления примесей и воды. В противном случае, вместо реакции трансэтерификации произойдет гидролиз триглицеридов, а вместо биодизеля будут получены соли жирных кислот. Рис. 2 - Схема реакции трансэтерификации (алкоголиза) триглицерида метанолом

Алкоголиз осуществляется при наличии катализатора. Без катализатора он протекает крайне медленно даже при температуре 250<sup>o</sup>C. Существующие методы получения метиловых эфиров растительных масел сводятся к использованию трёх основных способов, различающихся природой катализаторов: - алкоголиз триглицеринов растительных масел в присутствии гомогенного катализатора щелочного типа; - алкоголиз триглицеринов растительных масел в присутствии гомогенного катализатора кислотного типа; - алкоголиз триглицеринов растительных масел в присутствии гетерогенного катализатора. Существенно замедляет процесс переэтерификации ограниченная взаимная растворимость спирта и жира, обуславливающая гетерогенный характер реакции. Данное затруднение, впрочем, легко преодолевается интенсивным перемешиванием и диспергированием. Количество катализатора и избыток спирта определяется по свойствам сырья и результатам проведения тестовых реакций. В результате химической реакции образуется спиртовой эфир и глицерин, широко используемый в фармацевтической и лакокрасочной промышленности.

Технологический процесс производства биодизеля можно описать следующим образом (см. рис. 3): растительное масло из емкости 1 через сетчатый фильтр Ф1 и проточный подогреватель ППМ насосом Н1 подается в СГД. В вакуумную полость гидродинамического смесителя поступает предварительно приготовленный раствор катализатора в спирте (КОН в метаноле). Перемешивание раствора в емкостях производится насосом Н2. В гидродинамическом смесителе происходит первая ступень реакции переэтерификации растительного масла метанолом. Окончание реакции происходит в насосе-кавитаторе НК. После насоса-кавитатора смесь попадает в колоны-отстойники 4, где происходит ее разделение на биодизель и водно-глицериновую смесь. Готовое топливо насосом Н3 через фильтр-водоотделителя ФВО поступает на отгрузку. Рис. 3 - Принципиальная схема комплекса производства биодизеля в потоке: К - краны шаровые не управляемые; КУ - краны шаровые управляемые; ППМ - проточный маслонагреватель; Ф - фильтр сетчатый; Н - насос; R - расходомер (ротаметр); ВР - вентиль регулирующий; КО -

клапан обратный; См - смеситель гидродинамический; НК - насос высокого давления механический; Р - датчики давления;  $t^{\circ}$  - датчик температуры; ДУ - датчик уровня; ДРФ - датчик раздела фаз

Принципиальной проблемой процесса с гомогенным катализатором является необходимость дополнительной очистки смеси продуктов. Эта проблема может быть преодолена с помощью гетерогенных, в том числе ферментативных иммобилизованных катализаторов и применения мембранных реакторов в производстве биодизеля. Производство биодизеля, катализированное ферментами, было предложено для преодоления недостатков, присущих кислотным и щелочным катализаторам. Главное препятствие, с которым сталкиваются при использовании фермента липазы – это его стоимость. Поэтому экономически важно многократное использование липазы, которое возможно в случае иммобилизованной формы липазы. В процессе многократного использования иммобилизованной липазы при получении биодизеля из подсолнечного масла улучшается стабильность и активность катализатора. Обычные методы иммобилизации включают размещение фермента на твёрдые подложки и закрепление в пределах матрицы полимера или в гидрофильной пене полиуретана. Среди всех методов иммобилизации обычно выбирается физическая адсорбция из-за её простоты, отсутствия дорогих и ядовитых реагентов, способности сохранить активность и возможность регенерации. Можно достигнуть усиления связей между растворимым в воде ферментом и водонерастворимыми поверхностями, используя бифункциональные соединения небольшой молекулярной массы, типа глутарового альдегида. В [5] проанализировано применение в производстве биодизеля иммобилизованной липазы на магнитных наночастицах. Эта система делает возможным проведение процесса с отделением продуктов, образующихся по реакции алкоголиза. Магнитный характер носителя позволяет обеспечить предпочтительное местоположение биокатализатора на поверхности раздела между двумя жидкими несмешивающимися фазами. Для обеспечения тесного контакта иммобилизованного фермента с реакционной смесью необходимо осуществлять эффективное перемешивание в реакторе. Иммобилизованный фермент удерживается в реакторе за счёт установки фильтра на выходе. Такие реакторы не требуют больших затрат. Однако ещё один продукт реакции - глицерин смешивается с метанолом. При этом образуется вторая жидкая фаза, которая не смешивается с растительным маслом. Степень превращения можно увеличить, при условии удаления глицерина из реакционной смеси. Для достижения этого предложены мембранные реакторы с иммобилизованной липазой, которые могут использовать плоские или полуволоконные мембраны. В реакторах этого типа реакция и разделение могут происходить одновременно. Процессы, использующие гетерогенные (например, цеолитные) катализаторы, пока находятся в стадии проработки на лабораторном уровне [6], они требуют очень

высоких температур (200 – 220 °С) и давлений (20 – 22 атм.), чтобы обеспечить эффективность алкоголиза. Объёмная скорость течения масла через 1 литр гетерогенного катализатора в биореакторе не должна превышать 1 литра в час. Регенерация катализатора предполагает его прокалывание в муфеле на воздухе при 550°С в течение 3 часов. После охлаждения катализатор помещается в ёмкость для хранения и герметизируется. Это одно из перспективных направлений, а основной проблемой является поиск наиболее оптимального катализатора. Проводятся лабораторные исследования над созданием метода получения биодизельного топлива без катализатора. Смесь масла и спирта по новому методу (при температуре около 400°С и давлении до 200МПа) переходит в так называемое «сверхкритическое состояние». В этом случае скорость реакции трансэтерификации должна увеличиться в несколько десятков раз при высоком выходе продукта. Сверхкритические жидкости имеют плотность, сопоставимую с плотностью жидкостей и коэффициентами диффузии, сопоставимые с таковыми для газов. Среди сверхкритических жидкостей - двуокись углерода, будучи дешёвой, невоспламеняющейся и нетоксичной - является очевидным выбором из органических растворителей. Растворимость высших карбоновых кислот, обладающих длинной неполярной углеводородной цепью, при комнатной температуре в газообразном диоксиде углерода незначительна, что позволяет отделить продукт от растворителя. Синтез биодизеля в сверхкритических спиртах без катализатора – многообещающий метод, в перспективе способный заменить каталитический процесс алкоголиза. Некаталитический способ производства биодизеля со сверхкритическим спиртом позволяет реализовать формально простой процесс и достичь высоких выходов продукта из-за одновременной переэтерификации триглицеридов и этерификации жирных кислот. Кроме того, в данном процессе в отличие от процесса, катализированного щёлочью, присутствие воды положительно влияет на формирование метиловых эфиров. По сравнению с каталитическими процессами под атмосферным давлением, сверхкритический процесс с метанолом является некаталитическим, и поэтому очистка продуктов реакции (компонентов биотоплива) намного проще. Также в этом случае отмечается меньшее время реакции. Однако реакция требует температур 250 – 400°С и давления 35 – 60МПа. Сырьё В качестве сырья для производства биодизеля используются жирные, реже – эфирные масла растений или водорослей. Могут применяться и отработанные растительные масла, животные жиры и т.д. При этом биодизель, полученный из различных масел будет иметь некоторые отличия (см. табл.1). Так, например, биодизель из пальмового масла имеет наибольшую калорийность, однако, и самую высокую температуру фильтруемости и застывания. [4] Рапсовый биодизель несколько уступает пальмовому по калорийности, но подходит для использования при температурах до -20°С. Таблица 1. Свойства биодизеля из различного сырья Исходное сырьё

(масло) Температура застывания, °С Цетановое число Рапсовое или соевое -10 55-58 Подсолнечное -12 52 Оливковое -6 60 Хлопковое -5 55 Кукурузное -10 53 Кокосовое -9 70 Пальмовое -14 65 Водорослевое -10 63 По мере того, как растет интерес к биодизелю как альтернативы минеральному дизельному топливу, многие видят решение проблем дефицита нефти в выращивании больших объемов масличных культур. Но, как было проанализировано в [2], во-первых, применение повышенных доз средств защиты растений при выращивании масличных культур приводит к биодegradации грунтов и снижению качества почв. Во-вторых, традиционные виды масличных культур (рапс, соя, подсолнечник и другие) не самый производительный и эффективный источник растительных жиров. В-третьих, производство больших объемов масличных культур занимает площади, которые могли бы быть отведены под продовольственные культуры, выращиваемые для питания людей. Нарекания в адрес производителей биодизельного топлива заставляют последних искать виды сырья непищевого назначения. К ним можно отнести soapstock (отходы щелочной нейтрализации растительных масел и жиров), фуз (баковый осадок растительных масел), отработанный маслосодержащий фильтровальный порошок, отработанный фритюрный жир, масло ятрофы, липиды микроводорослей. Масличной культурой, способной давать самые высокие потенциальные выходы энергии являются микроводоросли. Водоросли отличаются тем, что потребляют они не специально приготовленные удобрения, а CO<sub>2</sub>. Если вдобавок водоросли выращивать в загрязненной воде, их масса ежедневно будет возрастать вдвое. Для успешного размножения требуется освещение, углекислый газ, корм и поддержание определённой температуры. На сегодняшний день существуют технологии выращивания водорослей в открытых прудах (при жарком климате), в малых биореакторах, расположенных вблизи электростанций. По подсчетам специалистов сбросное тепло ТЭЦ способно покрыть до 77% потребностей в тепле, необходимом для выращивания водорослей. Один из вариантов получения дизельного топлива из водорослей разработан в США: система выращивания напоминает солнечную батарею; между пластинами помещается водный раствор, в котором находятся водоросли. Еще в одном варианте водоросли располагаются в установке, состоящей из огромного числа стеклянных труб. Корм включает в себя особый состав химических веществ и микроэлементов. При правильном уходе объем водорослей увеличивается вдвое всего за двое суток. Из каждой порции выхода продукта, добывается растительный жир, из которого и производится биодизель. Продукт с биореактора снимается каждые несколько часов. Выход масла с таких установок в 20-30 раз больше выхода масла с масличных культур. Выводы Дальнейшая эволюция методов получения биодизельного топлива происходит в направлении комплексного воздействия различных факторов на сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. Немаловажным

экономическим фактором промышленного производства биодизельного топлива являются мировые цены на нефть. Для ряда стран, являющихся экспортерами невозобновляемых энергоресурсов, необходима государственная поддержка производителей биодизельного топлива. В России не существует единой государственной программы развития биодизельного топлива, однако создаются региональные программы. Примером этому является целевой проект «Рапс - биодизель» Алтайского края. В Ростовской, Волгоградской, Орловской, Омской, Липецкой областях, Алтайском и Краснодарском краях и республике Татарстан планируется строительство заводов по производству биодизеля. ОАО «РЖД» в 2006 - 2007 годах провела испытания биодизеля из рапсового масла на тепловозах депо Воронеж - Курский Юго-Восточной железной дороги. Однако, до ведущих стран - производителей биодизеля (США, Франция, Бразилия) России предстоит пройти долгий путь.