

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ключевые слова: биодизельное топливо, растительные масла, водоросли, сверхкритические флюидные условия, ферменты, иммобилизация, гомогенный катализатор.

В статье кратко рассмотрены различные технологии производства биодизельного топлива, среди которых - использование гомогенных и гетерогенных, в том числе ферментативных иммобилизованных, катализаторов, сверхкритических условий. Проанализированы наиболее перспективные виды сырья для получения биодизеля.

Key words: biodiesel fuel, vegetable oils, algae, supercritical fluid conditions, enzymes, immobilization, homogeneous catalyst.

The article briefly discuss various techniques of production of biodiesel, among them - the use of homogeneous and heterogeneous, including enzyme immobilized catalysts supercritical conditions. Analyzed the most promising feedstocks for biodiesel production.

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 истощения 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 двуокси углерода (при сгорании биодизеля выделяется ровно такое же количество углекислого газа, которое было потреблено из атмосферы растением, послужив-

шим исходным сырьем для производства масла за весь период его жизни);

- при попадании на почву или в воду подвергается практически полному биологическому распаду.

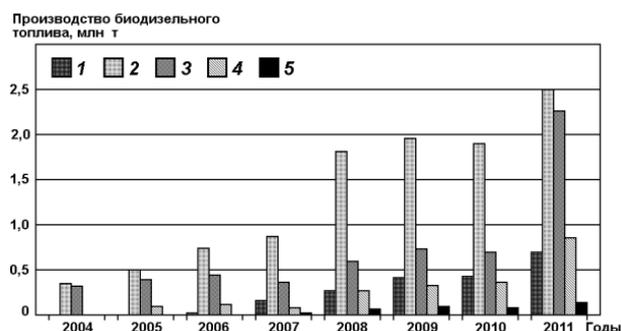


Рис. 1 - Динамика роста производства биодизельного топлива в странах Евросоюза: 1 – Бельгия; 2 – Франция; 3 – Италия; 4 – Польша; 5 - Литва

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%.

Технологии

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.

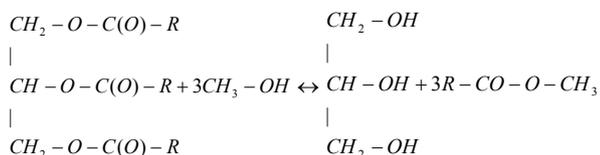


Рис. 2 - Схема реакции трансэтерификации (алкоголиза) триглицерида метанолом

Алкоголиз осуществляется при наличии катализатора. Без катализатора он протекает крайне медленно даже при температуре 250°C. Существующие методы получения метиловых эфиров растительных масел сводятся к использованию трёх основных способов, различающихся природой катализаторов:

- алкоголиз триглицеридов растительных масел в присутствии гомогенного катализатора щелочно-го типа;
- алкоголиз триглицеридов растительных масел в присутствии гомогенного катализатора кислотного типа;
- алкоголиз триглицеридов 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 (KOH 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 колонны-отстойники 4, где происходит ее разделение на биодизель и водно-глицериновую смесь. Готовое топливо насосом Н3 через фильтр-водоотделителя ФВО поступает на отгрузку.

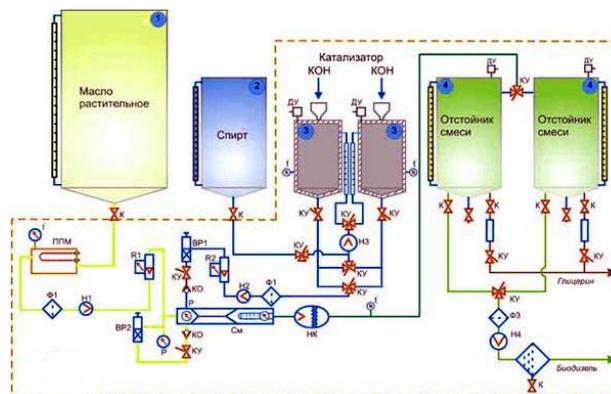


Рис. 3 - Принципиальная схема комплекса производства биодизеля в потоке: К - краны шаровые не управляемые; КУ - краны шаровые управляемые; ППМ - проточный маслонгреватель; Ф - фильтр сетчатый; Н - насос; R - расходомер (ротаметр); ВР - вентиль регулирующий; КО - клапан обратный; См - смеситель гидродинамический; НК - насос высокого давления механический; Р - датчики давления; t° - 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 твердые 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 несме-

шивающимися 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 полволоконные 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 алкохолиза. Объёмная скорость течения масла через 1 литр гетерогенного катализатора в биореакторе не должна превышать 1 литра в час. Регенерация катализатора предполагает его прокачивание 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 алкохолиза. Некаталитический способ производства биодизеля со сверхкритическим спиртом позволяет реализовать формально простой процесс и достичь высоких выходов продукта из-за одновременной переэтерификации триглицеринов 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 растёт интерес к биодизелю как альтернативы минеральному дизельному топливу, многие видят решение проблем дефицита нефти в выращивании больших объёмов масличных культур. Но, как было проанализировано в [2], во-первых, применение повышенных доз средств защиты растений при выращивании масличных культур приводит к биодеградации 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 объёмов 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 soapсток (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 яв-

ляются микроводоросли. Водоросли отличаются тем, что потребляют они не специально приготовленные удобрения, а CO₂. Если вдобавок водоросли выращивать в загрязненной воде, их масса ежедневно будет возрастать вдвое. Для успешного размножения требуется освещение, углекислый газ, корм и поддержание определенной 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.

Литература

1. Марков В.А. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.Г. Семенов, А.В. Шахов, В.В. Багров. М.: ООО НИЦ “Инженер”, 2011. - 536 с.
2. Давий В. Зеленый тариф и альтернативное будущее Украины. – Журнал «Альтернативное топливо», №3(7), 2008. – 3-8с.
3. Романцова С.В., Аббасов Р.Е., Фролов И.И. Совместимость композитного биодизельного топлива с резинами.. // Современные научные исследования и инновации. – Апрель, 2012 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2012/04/11811>.
4. Нагорнов С.А. Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов, С.И., Дворецкий, С.В. Романцова, и др. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 10(24). – С. 55 – 60.
5. Нагорнов С.А. Исследование фракционного состава биотоплив, полученных биоконверсией растительного сырья / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова и др. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 6(20). – С. 83 – 94.
6. Габитова А.Р. Применение катализаторов в процессе получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях // А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, В. Le Neindre, Э.Р. Галлямов - Вестник Казан. технолог. ун-та. – Декабрь, 2012. – С.62-64с.
7. Газизов Р.А. Физико-химические основы трансэтерификации растительных масел в среде сверхкритического метанола / Р.А. Газизов, Р.А. Усманов, Ш.А. Бикташев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов // Вестник Казан. технолог. ун-та. - 2010. - №2. - С. 221-224.

© Л. Х. Мифтахова – старший преподаватель кафедры электротехники и энергообеспечения предприятий НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», lina_miftahova@mail.ru.