

Сравнительный анализ методов получения биодизеля из рапсового масла

Е. Н. Елизарьева*, Н. Н. Редькина, Д. И. Халилова

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

**Email: elizareva_en@mail.ru*

В работе рассмотрены методы получения биотоплива из биомассы: сжижение, этерификация с катализатором, этерификация без катализатора и при суперкритических условиях, пиролиз, микроэмульгирование, производство на основе декарбоксилирования и нейтрализация жирных кислот. Анализ вышеперечисленных методов показал, что оптимальным способом производства биотоплива является нейтрализация жирных кислот рапсового масла с помощью раствора едкого калия, так как эта технология является не только менее опасной, но и менее затратной в сравнении с другими методами.

Ключевые слова: биомасса, биодизель, рапс, нейтрализация, этерификация.

Растительная биомасса является постоянно возобновляемым источником органического сырья, ежегодный прирост которого намного превышает годовые потребности человечества в топливе и химических продуктах. В принципе, из компонентов растительной биомассы – целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ можно получать весь ассортимент продуктов современного нефтехимического синтеза.

Биодизель биологически безвреден. При попадании в воду он не причиняет вреда водной флоре и фауне. В воде или почве подвергается почти полному биологическому распаду (до 99% в течение месяца), поэтому при использовании биодизеля на речных и морских судах можно существенно минимизировать загрязнение водных ресурсов планеты. При сгорании биодизеля в атмосферу выбрасывается значительно меньше CO₂, чем при сгорании обычных видов топлива. Кроме того, преимущества биодизеля перед ними очевидны ввиду низких характеристик продуктов сгорания: монооксида углерода, остаточных частиц, сажи и, что особенно важно, полициклических ароматических углеводородов (известных как канцерогенные вещества). Биодизель в сравнении с минеральным дизтопливом почти не содержит серы (10.0 мг/кг). Поэтому в некоторых государствах на биодизельное топливо переводят муниципальный транспорт, проводятся испытания по использованию биодизеля в качестве авиационного топлива.

У биодизеля хорошие смазочные характеристики. Известно, что дизтопливо при устранении из него сернистых соединений теряет смазочные способности. А вот биодизель, несмотря на малое содержание серы, характеризуется хорошими смазочными свойствами, что обуславливается его химическим составом и содержанием в нем кис-

лорода. За счет этого свойства увеличивается срок службы двигателя: во время работы двигателя одновременно происходит смазка его подвижных частей и топливного насоса.

У биодизеля высокая температура вспышки (выше 100°C), что позволяет называть его более безопасным в сравнении с обычным дизтопливом.

Есть, конечно, у биодизеля и ряд недостатков. Прежде всего это низкая морозоустойчивость, поэтому в холодное время его необходимо прогревать или разбавлять обычным дизтопливом. В неразведенном виде биодизель может повредить резиновые шланги и прокладки, поэтому часто требуется их замена изделиями из более стойких материалов. Биодизель не подлежит длительному хранению [1].

Получение биотоплива из биомассы в настоящее время производят путем сжижения, этерификации с катализатором, этерификации без катализатора и при суперкритических условиях, пиролиза, микроэмульгирование, производство на основе декарбонирования и нейтрализации жирных кислот. Охарактеризуем каждый из этих методов.

Сжижение биомассы, или карбоксилолиз, представляет собой процесс производства жидкого топлива путем взаимодействия измельченной биомассы в жидкой среде с монооксидом углерода в присутствии щелочного катализатора. Реакция протекает при высоком давлении (150–250 атм) и повышенной температуре ($300\text{--}350^{\circ}\text{C}$) в течение 10–30 мин. Такой переработке может быть подвергнута практически любая предварительно осушенная, измельченная и суспендированная биомасса [2].

Процессы сжижения обычно предполагают подготовку восстановительных газов путем пиролиза или окислительной газификации большего количества биомассы. В редких случаях можно получить дешевый водород из других источников, например при электролизе воды на гидроэлектрических установках.

Процесс этерификации представляет собой химическую реакцию, при которой глицерин замещается спиртом для того, чтобы уменьшить вязкость и плотность растительного масла. Существует два варианта этерификации: этерификация с катализатором и этерификация без катализатора и при суперкритических условиях.

В первом варианте вместо катализаторов в этерификационный реактор вводится специальный растворитель: тетрагидрофуран. За счет этого повышается растворимость компонентов в реакторе, снижается до 30°C температура процесса, сокращается до 10 минут его продолжительность. Смесь четко разделяется на эфирный и глицериновый слой. Отпадает необходимость в промывке и сушке продукта. Однако, недостатком данного способа является использование метанола, который является сильным ядом, взрыво- и пожароопасным веществом, вследствие чего происходит усложнение конструкции перерабатывающего оборудования. После получения конечного продукта – биотоплива – из него выпаривают метанол и растворитель. В итоге себестоимость по-

лучаемого биотоплива оказывается высокой, а технология его получения экологически опасной и требующей больших материальных затрат [3].

Во втором варианте процесс этерификации проводится при высокой – до 400°C – температуре и давлении до 80 атм., что также позволяет обходиться без катализаторов и сокращает продолжительность процесса в реакторе до 5 мин .

Пиролизом называется разрыв химических связей при термической обработке и получение алканов, алкенов, жирных кислот и даже ароматических углеводородов. Процесс довольно сложен, так как одновременно происходит большое количество реакций. Недостатком данной технологии является снижение числа атомов углерода, вследствие чего происходит снижение энергосодержания за счет формирования более легких углеводородов [4].

Микроэмульгирование представляет собой процесс смешения коллоидного раствора масла, спирта и поверхностно-активного вещества. Диаметр капель в микроэмульсии находится в диапазоне от 1 до 150 нм. Однако, было обнаружено, что свойства микроэмульсий очень близки к свойствам дизельного топлива. Также обнаружены отложения сажи на форсунках и выпускных клапанах двигателей при использовании такого топлива.

Парафиновые дизельные топлива могут быть произведены из натуральных масел и жиров путем селективного дезоксигенирования натуральных масел и жиров, эфиров жирных кислот и жирных кислот. Кислород из молекул триглицеридов удаляется методом декарбоксилирования в жидкой фазе и/или декарбонилирования, что приводит к образованию линейных углеводородов. Однако, следует отметить, что парафиновые углеводороды имеют относительно высокие точки плавления, что оказывает отрицательное влияние на свойства топлива при низких температурах.

Рассмотрим метод нейтрализация жирных кислот рапсового масла с помощью раствора едкого калия. Задачей этого метода является снижение себестоимости биотоплива и экологической опасности производства.

Биотопливо производится на основе рапсового масла для дизельных автотракторных двигателей, включающее нейтрализацию жирных кислот рапсового масла, отделение выпавшего осадка, смешивание очищенного рапсового масла с дизельным топливом, отличающееся тем, что для нейтрализации жирных кислот рапсового масла используют 20%-ный раствор едкого калия в количестве 0.25% от объема рапсового масла, а очищенное рапсовое масло смешивают с дизельным топливом в соотношении 2.5:1 соответственно [5].

Таким образом, менее опасным и менее затратным в сравнении с другими методами производства биотоплива является нейтрализация жирных кислот рапсового масла с помощью раствора едкого калия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-44-020574)

Литература

1. Передерий, С. Жидкое топливо из сырья растительного происхождения / Сергей Передерий // ЛесПромИнформ. – Дюссельдорф, 2013. – №7. – С. 168–172.
2. Намакштанский Я. В. Использование растительного масла в качестве моторного топлива / Я. В. Намакштанский, Е. В. Романова // Вестн. РАСХН. – 2007. – №5. – С. 6–8.
3. Марков В. А. Рапсовое масло как альтернативное топливо для дизеля / В. А. Марков, А. И. Гайворонский, С. Н. Девянин, Е. Г. Пономарев // Автомобильная пром-сть. – 2006. – №2. – С. 1–3.
4. Киреева Н. С. Рапсовое биотопливо // Вестник Ульяновской ГСХА. 2008. №1 (6). URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/rapsovoe-biotoplivo> (дата обращения: 20.09.2017).
5. Санников, Д. А. Способ производства биотоплива на основе рапсового масла для дизельных автотракторных двигателей [Электронный ресурс] / Д. А. Санников, Н. И. Селиванов, А. А. Доржеев. – Электрон. текстовые дан. – 2012–2017. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/239/2393209.html/> (дата обращения 16.05.2017 г.).

Статья рекомендована к печати кафедрой экологии и БЖД БашГУ
(докт. биол. наук, проф. Ю. А. Янбаев)

Comparative analysis of methods for obtaining biodiesel from rapeseed oil

E. N. Elizareva*, N. N. Redkina, D. I. Khalilova

Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: elizareva_en@mail.ru*

The paper considers methods for producing biofuel from biomass: liquefaction, etherification with a catalyst, esterification without a catalyst and under supercritical conditions, pyrolysis, microemulsification, production based on decarboxylation and neutralization of fatty acids. Analysis of the above methods showed that the best way to produce biofuel is the neutralization of fatty acids of rapeseed oil with the help of a solution of caustic potassium, since this technology is not only less dangerous, but also less expensive in comparison with other methods.

Keywords: biomass, biodiesel, rape, neutralization, esterification.