

УДК 662.758

Долинский А.А., Грабов Л.Н., Мерций В.И., Шматок А.И.

Институт технической теплофизики НАН Украины

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ БИОТОПЛИВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И СПИРТОВ

Створені експериментальні стенди для досліджень процесів отримання біопалив. Проведені експериментальні дослідження переетерифікації рослинних олій метиловим і етиловим спиртами. Визначені теплофізичні параметри процесу переетерифікації рослинних олій метиловим і етиловим спиртами.

Созданы экспериментальные стенды для исследований процессов получения биотоплив. Проведены экспериментальные исследования переэтерификации растительных масел метиловым и этиловым спиртами. Определены теплофизические параметры процесса переэтерификации растительных масел метиловым и этиловым спиртами.

Experimental stands for researches of processes of producing biofuels are created. Experimental researches of reesterification of vegetable oils by methyl and ethyl spirits are spent. Thermophysical parametres of process of reesterification of vegetable oils by methyl and ethyl spirits are defined.

ВКД – высокооктановая кислородосодержащая добавка;  
ДИВЭ – дискретно-импульсный ввод энергии;  
ИТТФ НАНУ – Институт технической теплофизики Национальной академии наук Украины;

ПМ – подсолнечное масло;  
РМ – рапсовое масло;  
РМЭ – рапсово-метиловый эфир;  
РЭЭ – рапсово-этиловый эфир;  
СМ – соевое масло;  
СМЭ – соево-метиловый эфир.

**Введение**

Сегодня в мире широко внедряются технологии производства и использования биотоплив в энергопотребляющих отраслях промышленности, коммунальной энергетике и на транспорте. Использование растительного сырья в энергетическом цикле позволяет свести к минимуму выбросы парниковых газов и канцерогенных веществ, которые образуются при сгорании традиционных топлив.

Развитие производства и использования биотоплив стимулируют четыре фактора:

- истощаемость природных (фосильных) источников энергии;
- возобновляемость растительного сырья;
- рост цен на традиционные энергоносители, в том числе газ и нефть;
- увеличение загрязнения окружающей среды.

Планы дальнейшего роста производства биотоплива и уменьшения вредных выбросов в

странах ЕС приведены в табл. 1.

Идея использования растительных масел в качестве биотоплива не нова. Растительные масла обладают достаточно высокой теплотворной способностью ( $20...22 \cdot 10^3$  кДж/кг),

Табл. 1. План роста производства биотоплива и уменьшения вредных выбросов в странах ЕС

Показатели	Годы	
	2010	2020
Биотопливо, %/млн. т	5,75/9,0	20/30,0
(НС+NO <sub>x</sub> ), г/кВт·час	2,51	2,25
SO <sub>x</sub> , %/л	10	>2

что позволяет эффективно использовать их в качестве жидкого топлива в котлоагрегатах, дизельгенераторах и в дизельных двигателях на транспорте. Однако существуют значительные физико-химические отличия растительных масел от традиционного дизельного топлива, которые усложняют их использование в суще-

ствующих дизельных двигателях без изменения их конструкции [1].

В Институте технической теплофизики НАН Украины проведен анализ направлений производства и использования биотоплива из возобновляемого растительного сырья, которые приведены на рис. 1.



*Рис. 1. Направления использования биотоплива из возобновляемого сырья.*

Для проведения научно-экспериментальных работ были выбраны два направления: переэтерификация растительных масел [2,3] и приготовление смесей из растительных масел и спиртов [4].

Переэтерификация растительных масел с целью получения эфиров жирных кислот изучена достаточно хорошо. В 2009 г. в мире произвели примерно 10...12 млн. т биотоплива в виде эфиров, в том числе рапсово-метиловых эфиров (РМЭ), соево-метиловых эфиров (СМЭ) и др. Наибольшее количество РМЭ выпустила Германия, Франция, Канада, Китай, Индия. США производит СМЭ, Бразилия использует в качестве топлива для транспорта этиловый спирт.

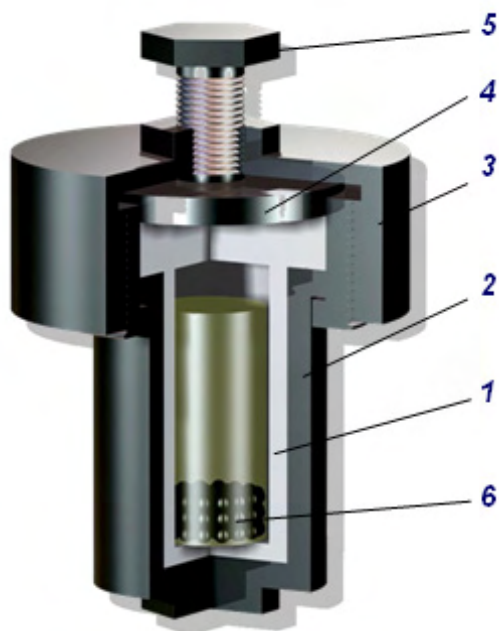
В Украине в 2009 г. собрано 3,2 млн. т семян рапса, но к 2009 г. в стране его осталось лишь 150 тыс. т. Практически весь урожай

семян рапса продан за границу. В то же время в Украине имеется около 50 производств, которые могут производить около 600 тыс. т рапсово-метилового эфира в год.

#### *Научно-экспериментальные работы*

Для решения задачи производства эфиров в ИТТФ НАН Украины разработаны и изготовлены стенды для изучения процессов получения биотоплива из отечественного сырья: рапсового масла, этилового спирта ректификата или абсолютного этилового спирта (ВКД). Эти стенды представлены на рисунках 2, 3. Разработаны программы и методики проведения научно-технических исследований на стендах.

Использование лабораторного реактора (рис. 2) позволяет проводить экспериментальные исследования получения биотоплива при небольших количествах загружаемых компо-

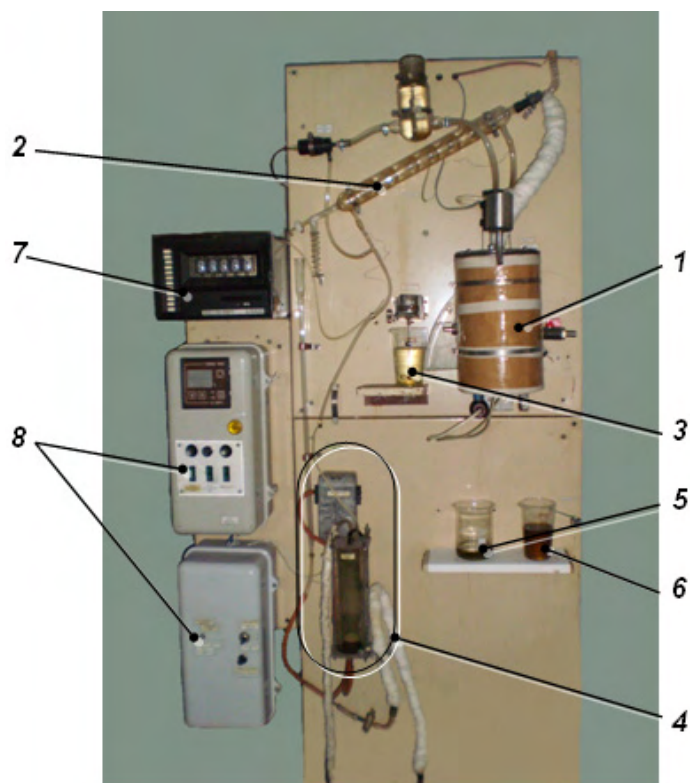


**Рис. 2. Лабораторный реактор для исследования теплофизических параметров получения биотоплив. 1 – инертная вставка; 2 – корпус; 3 – крышка; 4 – прокладка; 5 – пробка; 6 – твердый гетерогенный катализатор, помещенный в смесь растительного масла и спирта.**

нентов (до 80 мл) при температуре 150...180 °С и давлении 1,0...1,2 МПа.

Смесь масла и спирта с катализатором через пробку 5 загружают в емкость. Реактор устанавливается в нагревательное устройство, обеспечивающее нагрев и поддержание стабильной температуры. Стенд для проведения исследований оборудован механическим устройством, позволяющим периодически переворачивать реактор для обеспечения перемешивания. На рис. 3 представлен экспериментальный стенд для исследования тепломассообменных процессов приготовления биотоплив.

В реактор загружается растительное масло. При помощи системы нагрева температура масла при перемешивании доводится до необходимой. Приготавливается смесь спирта и катализатора, которая загружается в реактор с нагретым маслом. При перемешивании в ем-



**Рис. 3. Экспериментальный стенд для исследования тепломассообменных процессов приготовления биотоплив. 1 – реактор; 2 – конденсатор спирта; 3 – емкость для подготовки катализатора; 4 – блок промывки биодизеля; 5 – емкость с глицерином; 6 – емкость с эфиром; 7 – блок измерения температур; 8 – блок управления.**

кости реактора происходит процесс переэтерификации растительного масла спиртом. В процессе проведения исследований производится отбор проб для определения степени прохождения процесса. После завершения переэтерификации, при заданной температуре в реакторе производится разделение эфиров и глицерина. Избыток спирта испаряется из фракций эфира и глицерина. После отведения спирта эфир очищается промыванием водой. Очищенный эфир отводится в отдельную емкость.

### **Результаты научно-экспериментальных работ**

Процесс переэтерификации является рав-



новесным, т.е. возможно прохождение реакции в двух направлениях: образование моно-, ди- и триглицеридов жирных кислот из глицерина и эфиров или наоборот. Положение равновесия может быть сдвинуто изменением соотношения между количествами триглицеридов растительных масел и спирта или удалением из зоны реакции одного из продуктов, что образуются, например глицерина. На смещение равновесия в реакции можно повлиять изменением теплофизических параметров прохождения процесса, а также гидродинамическим воздействием.

Скорость процесса переэтерификации с использованием щелочных катализаторов в значительной мере зависит от концентрации щелочей в смеси, температуры проведения процесса и давления в реакционной зоне. Увеличение концентрации щелочного катализатора ускоряет процес переэтерификации, однако при использовании высококонцентрированных спиртовых растворов щелочей, одновременно с переэтерификацией, может проходить существенное омыление жиров. Ускорение переэтерификации возможно путем повышения температуры и давления, но повышение технологических параметров приводит к усложнению технологии и оборудования, что может негативно отразиться на себестоимости производимого топлива. Поэтому подбор рациональных технологических параметров производства является важной задачей.

В ИТТФ НАН Украины проведена серия экспериментальных исследований, целью которых является углубление знаний в двух направлениях: переэтерификация растительных масел этиловым спиртом и приготовление смесей растительных масел и спиртов [2-4].

Для проведения экспериментальных исследований в направлении переэтерификации растительных масел метиловым и этиловым спиртами необходимо было определить материальный баланс процесса. Для этого были определены молекулярные массы компонентов, которые участвуют в процессе переэтерификации в качестве входных и выходных продуктов.

Поскольку жирные кислоты в маслах нахо-

дятся в составе триглицеридов, то определение их средней молекулярной массы  $M_m$  проводится по формуле:

$$M_m = 3 \cdot M_k + 38 \text{ г/моль}, \quad (1)$$

где  $M_m$  – средняя молекулярная масса триглицеридов масла,  $M_k$  – средняя молекулярная масса жирных кислот [5].

Молекулярная масса масел определяется исходя из жирнокислотного состава растительных масел и молекулярных масс жирных кислот (табл. 2)

По формуле 1 рассчитаны средние молекулярные массы триглицеридов рапсового, подсолнечного и соевого масел, а также молекулярные массы компонентов, которые участвуют в процессе переэтерификации в качестве входных и выходных продуктов (табл. 3).

Исходя из определенных молекулярных масс входных и выходных продуктов реакции переэтерификации и схемы процесса переэтерификации растительных масел метиловым и этиловым спиртами (рис. 4), рассчитываем материальный баланс процесса переэтерификации растительных масел (рапсового, подсолнечного и соевого) метиловым и этиловым спиртами, соответственно.

Масса получаемых эфиров определяется по формуле:

$$m_{эф} = 3 \cdot m_m \cdot M_{эф} / M_m, \quad (2)$$

где  $m_{эф}$  – масса эфиров;  $m_m$  – масса масла;  $M_{эф}$  – средняя молекулярная масса эфиров;  $M_m$  – молекулярная масса масла.

Масса получаемого глицерина:

$$m_{гл} = m_m \cdot M_{гл} / M_m, \quad (3)$$

где  $m_{гл}$  – масса глицерина;  $m_m$  – масса масла;  $M_{гл}$  – молекулярная масса глицерина;  $M_m$  – молекулярная масса масла.

Масса необходимого спирта:

$$m_{сп} = 3 \cdot m_m \cdot M_{сп} / M_m, \quad (4)$$

где  $m_{сп}$  – масса спирта;  $m_m$  – масса масла;

Табл. 2. Процентное соотношение жирных кислот, которые входят в состав растительных масел [6]

№ п/п	Жирные кислоты, входящие в состав триглицеридов растительных масел	Химическая формула кислоты	Молекулярная масса, г/моль	Состав кислот, % массовые		
				Рапсовое масло	Подсолнечное масло	Соевое масло
1.	Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42	4,35	8,92	14,22
2.	Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$	284,47	2,62	4,16	4,54
3.	Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	282,45	25,75	22,63	25,63
4.	Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	280,44	23,77	61,46	46,42
5.	Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42	29,25	1,12	7,21
6.	Арахидиновая	$C_{20}H_{40}O_2$	312,52	0,59	0,11	0,38
7.	Эйкозеновая	$C_{20}H_{38}O_2$	310,50	7,91	0,67	0,56
8.	Эйкозодиеновая	$C_{20}H_{36}O_2$	308,48	0,55	0,16	0,21
9.	Эруковая	$C_{22}H_{42}O_2$	338,56	4,26	-	-
10.	Нервоновая	$C_{24}H_{46}O_2$	366,61	0,95	-	0,14
11.	Другие кислоты		≈ 300	-	0,77	0,69

$M_{cn}$  – молекулярная масса спирта;

$M_m$  – молекулярная масса масла.

По формулам (2), (3) определяем массу эфиров и глицерина, которые образуются в процессе переэтерификации масел метиловым и этиловым спиртами. Также по формуле (4) определяем массу необходимого спирта (метилового или этилового). Расчеты проведены для 1 кг масел. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Из расчетов видно, что материальный баланс переэтерификации при использовании различных масел практически не отличается при условии использования одного и того же вида спирта. Максимальная разница в количестве спирта, необходимого для переэтерификации разных масел, составляет 2,5 % при

использовании метилового спирта и 2,4 % при использовании этилового спирта. Таким образом, можно сделать вывод, что вид масла практически не влияет на материальный баланс процесса переэтерификации в случае использования одного и того же вида спирта.

Нужно обратить особое внимание на разницу в количествах метилового и этилового спиртов, необходимых для полного прохождения процесса переэтерификации. Как видно из расчетов материального баланса процесса, при использовании этилового спирта его количество должно быть в 1,44 раза больше, чем при использовании метилового спирта для переэтерификации растительного масла.

Для определения рациональных параметров получения биодизельного топлива путем переэтерификации растительных масел мети-

Табл. 3. Молекулярные массы компонентов, которые участвуют в процессе переэтерификации в качестве входных и выходных продуктов

Вещество	Молекулярная масса, г/моль
Рапсовое масло РМ	894,3
Подсолнечное масло ПМ	876,0
Соевое масло СМ	872,5
Метиловый спирт	32,0
Этиловый спирт	46,1
Метиловый эфир РМ	299,5
Метиловый эфир ПМ	293,4
Метиловый эфир СМ	292,2
Этиловый эфир РМ	313,5
Этиловый эфир ПМ	307,4
Этиловый эфир СМ	306,2
Глицерин	92,1

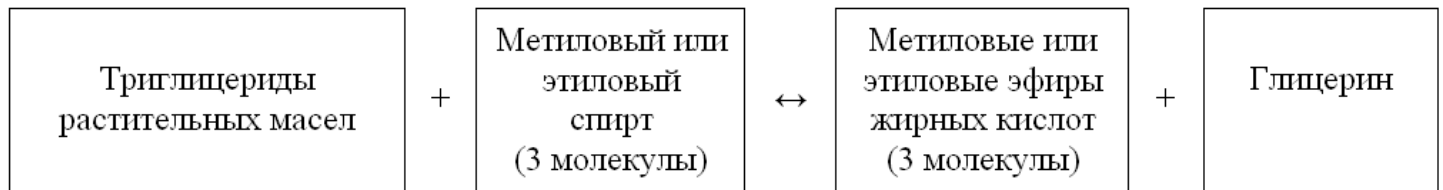


Рис. 4. Схема процесса переэтерификации растительных масел метиловым или этиловым спиртом.

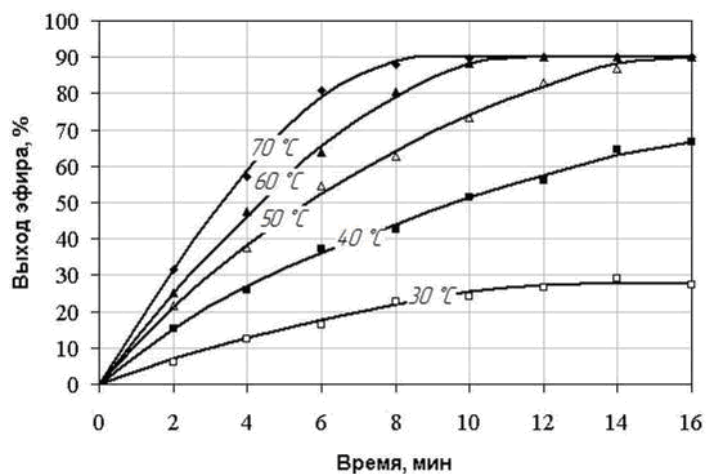
Табл. 4. Расчет материального баланса переэтерификации 1 кг растительных масел метиловым и этиловым спиртами

Вид масла \ Вид спирта	Рапсовое масло	Подсолнечное масло	Соевое масло
Метанол	$m_{cn} = 0,1075$ кг $m_{эф} = 1,0045$ кг $m_{гл} = 0,1030$ кг	$m_{cn} = 0,1098$ кг $m_{эф} = 1,0047$ кг $m_{гл} = 0,1051$ кг	$m_{cn} = 0,1102$ кг $m_{эф} = 1,0047$ кг $m_{гл} = 0,1055$ кг
Этанол	$m_{cn} = 0,1546$ кг $m_{эф} = 1,0516$ кг $m_{гл} = 0,1030$ кг	$m_{cn} = 0,1578$ кг $m_{эф} = 1,0527$ кг $m_{гл} = 0,1051$ кг	$m_{cn} = 0,1584$ кг $m_{эф} = 1,0529$ кг $m_{гл} = 0,1055$ кг

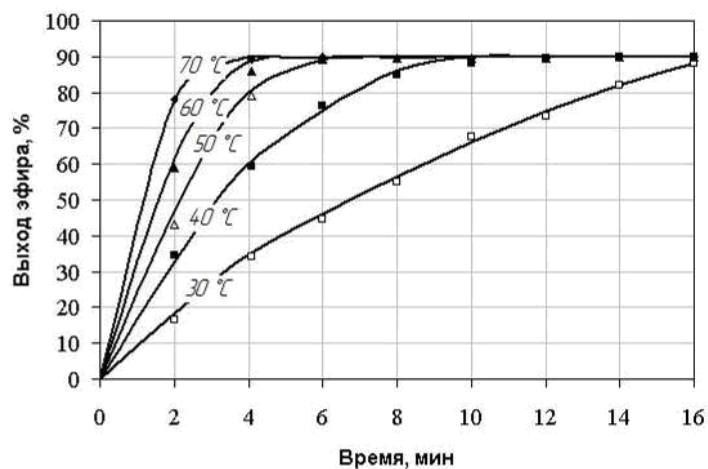
ловым спиртом была проведена серия опытов на экспериментальном стенде для исследования тепломассообменных процессов приготовления биотоплив (рис. 3).

Результаты проведения экспериментальных исследований с использованием метилового

спирта представлены в виде графических зависимостей (рис. 5 а, б). При проведении экспериментальных исследований производилось определение влияния отдельных параметров проведения процесса на скорость и полноту выхода биодизеля.



а)



б)

Рис. 5. Зависимость выхода метиловых эфиров от температуры при содержании КОН = 1,2 % от массы масла: а)  $K=1,1$ ; б)  $K=1,5$ .

Коэффициент избытка спирта  $K$  определяется, как отношение массы спирта которая используется к массе спирта теоретически необходимой для полного прохождения переэтерификации:

$$K = m_{cn}^{\phi} / m_{cn}^m \quad (5)$$

где  $K$  – коэффициент избытка спирта;

$m_{cn}^{\phi}$  – фактически используемая масса спирта;

$m_{cn}^m$  – теоретически рассчитанная масса спирта.

Из приведенных зависимостей видно, что скорость и полнота прохождения процесса переэтерификации возрастает при повышении температурных параметров проведения реакции и при увеличении количества вводимого спирта.

При недостаточно высоких температурах (30...40 °C) процесс переэтерификации проходит крайне медленно и может не проходить

полностью даже при достаточно длительном времени проведения реакции. Это обусловлено тем, что процесс переэтерификации является обратимым.

Экспериментально определено, что для полного прохождения переэтерификации рациональной является температура 50...60 °C. При таких температурных параметрах процесс переэтерификации проходит полностью за достаточно короткий промежуток времени и в то же время не требует значительных энергетических затрат.

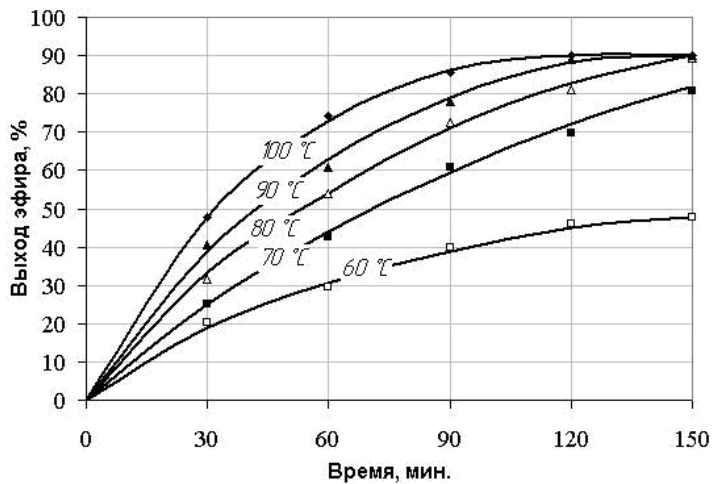
Исследования проведенные с этанолом (содержание спирта 96 %, воды 4 %) показали, что при температурах проведения процесса 30...100 °C, процесс переэтерификации проходит крайне медленно и не завершается получением эфиров. Содержание влаги в реакционной смеси масла, спирта и щелочного катализатора приводит к быстрому омылению жиров и дела-

ет практически невозможным прохождением процесса переэтерификации.

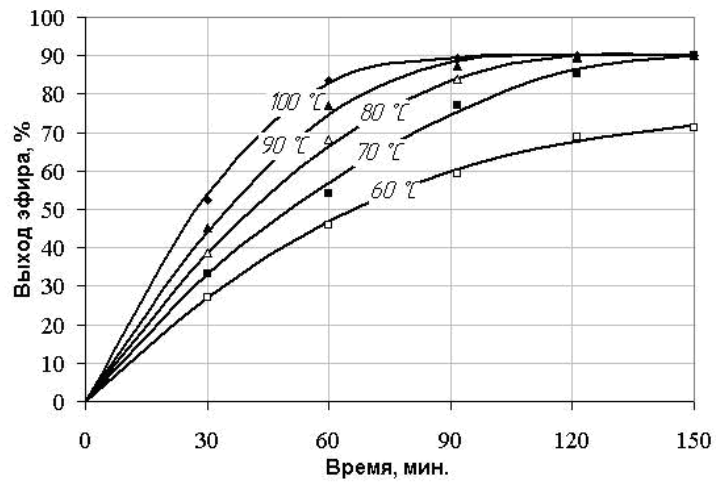
Проведены также исследования процесса переэтерификации растительных масел ВКД с содержанием этилового спирта 99,8 %. При проведении экспериментов проводилось определение влияния отдельных параметров прове-

дения процесса на скорость и полноту образования этиловых эфиров.

На рис. 6 а, б приведены зависимости выхода эфиров от температуры проведения процесса переэтерификации при разных коэффициентах избытка этилового спирта  $K$  и содержании катализатора КОН – 1,4 % от массы масла.



а)



б)

Рис. 6. Зависимость выхода эфира от температуры при содержании КОН = 1,4 % от массы масла: а)  $K = 1,3$ ; б)  $K = 1,6$ .

Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что скорость прохождения процесса переэтерификации увеличивается при повышении температурных параметров проведения реакции и при увеличении содержания спирта в смеси.

В сравнении с преэтерификацией растительных масел метиловым спиртом переэтерификация этанолом проходит в 9...10 раз медленнее и при более высоких температурных параметрах, что говорит о необходимости интенсификации процесса с применением нового теплообменного оборудования.

Интенсифицировать процессы переэтерификации возможно применением аппаратов дискретно импульсного ввода энергии (ДИВЭ): пассивных кавитаторов или роторно-пульсационных аппаратов. Влияние ДИВЭ на

процесс переэтерификации растительных масел будет исследовано и описано в следующих работах авторов.

### Выводы

1. Таким образом, проведенные исследования позволяют заменить метиловый спирт на этиловый или высокооктановую кислородосодержащую добавку (ВКД) в традиционной технологической схеме получения рапсово-спиртовых эфиров.

2. Учитывая, что Украина имеет технически доступный потенциал производства 3,6 млн. т/год биодизельного топлива и значительные мощности по производству этилового спирта, необходимо внедрять технологию производства рапсово-этиловых эфиров. Это позволит заменить токсичный метиловый спирт на этиловый при производстве биодизеля.



3. Широкое использование биотоплива позволит сократить вредные выбросы в атмосферу и уменьшить выбросы парниковых газов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Куликов А. Дизели меняют рацион // Наука и жизнь, 1993, №6. – С. 26–30.

2. Грабов Л.Н. Производство альтернативного биодизельного топлива и перспективы его развития / Л.Н. Грабов, А.И. Шматок // Пром. теплотехника. – 2008. – Т. 30. – № 1. – С. 60–65.

3. Долінський А.А. Продукування енергоносіїв з відновлювальної рослинної сировини / А.А. Долінський, Л.М. Грабов, В.І. Мерщій, О.І. Шматок // Енергетика та електрифікація. – 2008. – № 9. – С. 44–50.

4. Грабов Л.Н. Инновационный способ и оборудование для получения биодизельного топлива из растительных масел и спиртов / Л.Н. Грабов, А.И. Шматок // Пром. теплотехника. – 2009. – Т. 31. – № 7. – С. 36–40.

5. Девянин С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей / С.Н. Девянин, В.А. Марков, В.Г. Семенов. – Х.: Новое слово, 2007. – 452 с.

6. Кулиев Р.Ш. Физико-химические свойства некоторых растительных масел / Р.Ш. Кулиев, Ф.Р. Ширинов, Ф.А. Кулиев // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 4. – С. 36–37.

*Получено 22.02.2010 г.*