

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЖИРОВ В ДИЗЕЛЬНОЕ БИОТОПЛИВО

Михаил Муштрук, Юрий Сухенко, Владимир Сухенко

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины
Украина, г. Киев, ул. Героев Оборона, 15

Аннотация. Доказана эффективность применения кавитационного перемешивания реагирующих компонентов в реакциях переэтерификации жиров в производстве биотоплива для дизельных двигателей.

Ключевые слова: биотопливо, технический животный жир, кавитация, этерификацию и переэтерификацию, перемешивание, выход топлива.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Повышенные требования к токсичности выбросов двигателей автомобилей, сельскохозяйственной техники и других энергетических установок, истощение природных энергоресурсов заставили ученых и производителей уделять особое внимание использованию альтернативного горючего для дизельных двигателей. В отличие от традиционного топлива на основе углеводородов нефтяного происхождения, биотоплива выгодно отличаются невысокой себестоимостью, экологической безопасностью, ресурсосберегающими технологиями получения и сопоставимы с традиционным топливом по эксплуатационным показателям. Сегодня для стран СНГ и Украины в частности наступило время развивать собственные мощности для производства дизельного биотоплива из возобновляемых сырьевых ресурсов [1,2].

Дизельное биотопливо - это экологически чистый вид топлива, получаемый из жиров растительного и животного происхождения, который используют для замены нефтяного топлива. С химической точки зрения биотопливо является смесью метиловых (этиловых) эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. В процессе этерификации и переэтерификации технического животного или растительного жира жирные кислоты вступают в реакцию с метиловым

(этиловым) спиртом при наличии катализатора (щелочи или кислоты), в результате чего образуются сложные эфиры, а также глицериновая фаза. Материальный баланс реакции примерно такой [3, 18]: для получения 1000 кг (1136 л) дизельного биотоплива необходимо 50 кВт тепловой энергии и 25 кВт электроэнергии, 1040 кг (1143 л) технического животного или растительного жира, 144 кг (182 л) 99,8% метанола, 19 кг гидроксида калия (88% КОН). После очистки дизельное биотопливо может использоваться в любых дизельных двигателях (вихрокамерных и предкамерных, а также с непосредственным впрыском) как самостоятельно (в адаптированных двигателях), так и в смеси с дизельным топливом без изменений в конструкции двигателя.

Следовательно, реакции этерификации и переэтерификации являются наиболее важными операциями, которые определяют эффективность технологического процесса и качество полученного дизельного биотоплива.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Традиционные промышленные схемы приготовления дизельного биотоплива предусматривают предварительную механическую очистку сырья (растительного масла или животного жира), нейтрализацию имеющихся в нем свободных жирных кислот, которые затрудняют технологический процесс и увеличивают его

длительность [4]. Известны различные технологические усовершенствования способа получения эфиров жирных кислот технического животного или растительного жира, которые улучшают качество топлива, но не позволяют увеличить его выход и сократить время реакции [5, 17]. Таким образом, совершенствование технологии получения метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот, в частности животных жиров, является перспективным техническим направлением, которое требует основательной научно-практической обработки.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Традиционно для получения эфиров жирных кислот животного жира (например, технического) используют топленый и очищенный жир животного происхождения, который содержит вредные примеси, в частности фосфатиды, белки, свободные жирные кислоты, воду и т.д., что ухудшает условия осуществления реакции. Для извлечения вредных примесей осуществляют предварительную обработку животных жиров с использованием серной кислоты, водных растворов щелочи, специальных сорбентов. Очищенные жиры подвергают реакции эстерификации, в процессе которой получают биотопливо и отделяют химически связанные примеси. Благодаря механическому перемешиванию реакция эстерификации осуществляется более быстро. Загрязнения эфиров (преимущественно остатками продуктов реакции) удаляют отмытием водой с дальнейшим сушеванием эфиров под вакуумом, или благодаря применению различных адсорбентов.

Замечено, что интенсивность перемешивания смеси компонентов является определяющим фактором, влияющим на эффективность производственного процесса. Для интенсификации смешивания реагентов можно применить известные разнообразные методы физико-механического воздействия, а именно: наложение пульсаций в потоке, электромагнитные поля, акустические колебания ультразвукового спектра частот и

т.д.. Применение ударно-волновых эффектов, сопровождающих гидродинамическую кавитацию, также позволяет эффективно воздействовать на обрабатываемую смесь, интенсифицировать реакцию, уменьшать время ее прохождения и обеспечивать надлежащее качество конечного продукта. При возбуждении кавитации в потоке технического животного или растительного жира реагентами генерируется вакуумная кавитационная каверна, которая в дальнейшем распадается и образует локализованное пузырьковое кавитационное поле по всему сечению технологического потока.

В кавитационном пузыре возрастает давление и, когда он разрушается, в смежных областях жидкости возникает интенсивное перемешивание, что ускоряет химические процессы и приводит к сокращению времени реакции, увеличению степени конверсии технического животного или растительного жира в биотопливо, уменьшению необходимой для прохождения реакции температуры, сокращению периода индукции желаемой реакции, увеличению селективности реакции, повышению эффективности катализаторов в реакции, сокращению периода начала химической реакции благодаря образованию активных свободных радикалов в реагирующей смеси.

Объемная концентрация кавитационных пузырьков доходит до 10^{10} на кубометр реагирующей смеси. При коллапсе каждого пузырька (рис.1) создаются локальные давления до 1000 МПа, а температура среды, окружающей пузырек, локально повышается до 500 ... 800 °С [6, 19].

Такие высокие давления при большой удельной концентрации пузырьков способствуют тому, что удельное энергетическое на обрабатываемую среду составляет около 10^4 ... 10^5 кВт/м³. В результате такого интенсивного воздействия создаются условия для протекания гидромеханических, физических и химических процессов, которые при обычных условиях затруднены или невозможны [7, 20]. Кавитационная обработка способствует изменению молекулярной конфигурации животных и

растительных жиров и образованию новых органических соединений, которые практически полностью соответствуют свойствам и эксплуатационным характеристикам традиционных топлив. Кроме того, благодаря развитой межфазной поверхности, которая образуется при кавитационном воздействии на смесь

компонентов, в несколько раз ускоряется массообмен, что позволяет многократно повысить скорость прохождения химических реакций. Вместе с тем нужно защищать сам кавитационный аппарат от возможного разрушения, например за счет нанесения защитных покрытий.

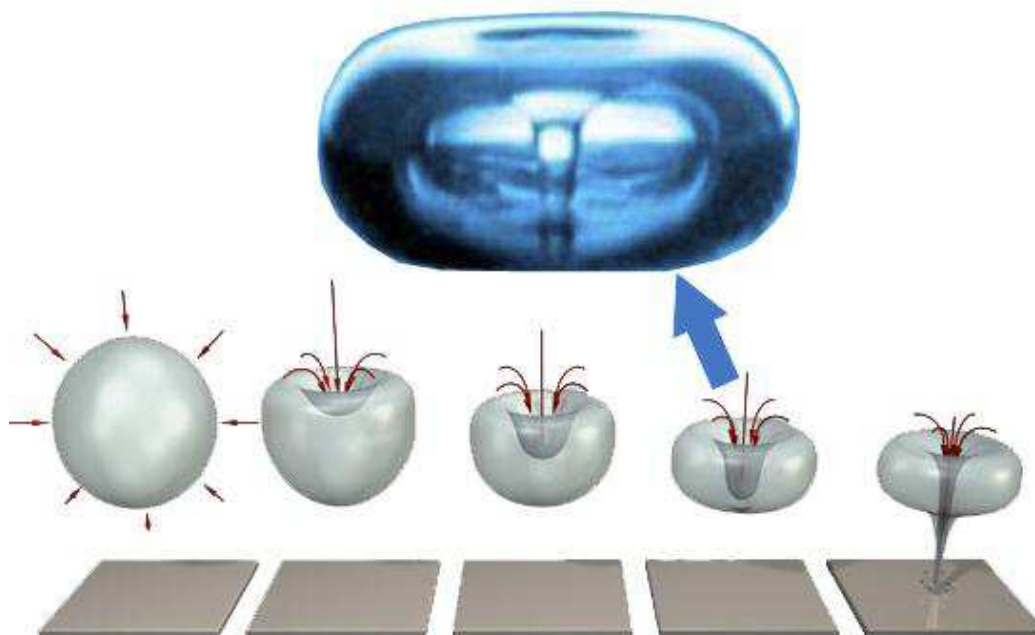


Рис. 1. Кавитационный пузырь в техническом животном жире перед коллапсом и его взаимодействие с поверхностью кавитатора.

Стоит отметить, что гидродинамическая кавитационная обработка позволяет получать качественные топливные композиции, в частности, на основе смеси традиционного дизельного топлива и технического животного или растительного жира с содержанием последнего 10...30% [8]. Поэтому исследование влияния гидродинамической кавитации на эстерификацию и переэстерификацию животных жиров является актуальной задачей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения возможности использования гидродинамической кавитации в процессе трансформации жиров в дизельное биотопливо авторами проведены экспериментальные исследования в условиях мини-завода по производству биотоплива [9]. Растительные масла и технический

животный жир отвечали требованиям, изложенным в работе [3].

Согласно действующей технологии, которая реализуется машинами и аппаратами завода, для получения эфиров жирных кислот технического животного или растительного жира осуществляли его эстерификацию серной кислотой и раствором щелочи, отделяли жир от смеси, отгоняли воду. Предварительно получали раствор катализатора в органическом растворителе (метаноле) и, смешивая его с очищенным жиром, осуществляли его эстерификацию и переэстерификацию при перемешивании [11]. При эстерификации обрабатываемая смесь подвергалась механическому и ультразвуковому перемешиванию, локализованному гидродинамическому влиянию с кратностью не менее двух для гарантированного привлечения в реакцию массообмена всех ее компонентов. Удаление остатков катализатора и высушивание полученных

эфиров жирных кислот осуществляли путем центробежного сепарирования под вакуумом. При получении эфиров жирных кислот технического животного или растительного жира серную кислоту и раствор щелочи подавали непосредственно в локализованную зону кавитационного воздействия на обрабатываемую смесь. Готовые эфиры использовали как дизельное топливо в чистом виде или в смеси с нефтяным топливом.

Нами проводился метанолиз технического животного или растительного жира с использованием катализатора КОН. Жир и метанол были взяты в соотношении 6:1[12]. Для обеспечения прохождения реакции добавляли в смесь 1% катализатора КОН от массы технического животного или растительного жира и проводили реакцию при температуре 60° С. Реакционную смесь

перемешивали в одном случае механической мешалкой с частотой вращения 15 с⁻¹, во втором - с использованием ультразвукового генератора мощностью 15 кВт и частотой 19,7 кГц, в третьем - в условиях гидродинамической кавитации за отверстием диаметром 10 мм в диафрагме при рабочем давлении жидкости 0,7 МПа.

На рис.2 представлен выход дизельного биотоплива при применении различных методов перемешивания. Через 10 минут перемешивания ультразвуком реакция прошла полностью. При гидродинамической кавитации реакция за это же время прошла на 85% и только на 71% при механическом перемешивании. Но уже через 30 минут в условиях гидродинамической кавитации реакция прошла на 100%, а при механическом на 80%.

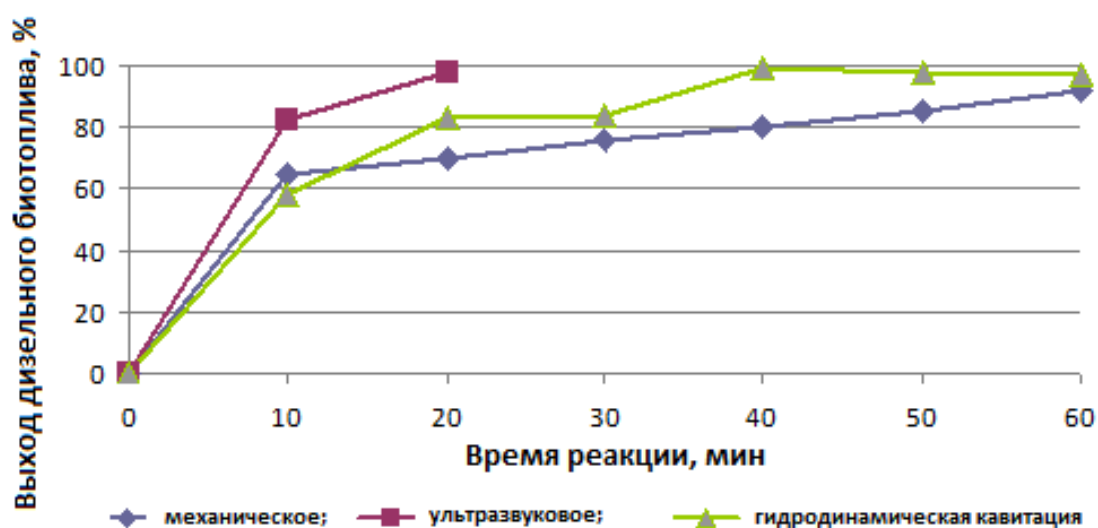


Рис. 2. Эффективность переэстерификации технического животного или растительного жира при различных условиях перемешивания.

Хотя ультразвуковая кавитация лучше интенсифицирует прохождение реакции переэстерификации, но затраты энергии на процесс также оказались наибольшими. Так, при гидродинамической кавитации потребление энергии для переэстерификации технического животного или растительного жира составило 183 Вт·ч/кг (658,8 кДж/кг), а при применении ультразвуковой кавитации потребление электроэнергии возросло до 250 Вт·ч/кг (900 кДж/кг), т.е. было на 36,6% выше. При применении механического смесителя

энергопотребление увеличилось до 500 Вт·ч /кг (1800 кДж /кг), и было на 173,2% выше, чем при гидродинамической кавитации [13].

Несмотря на то, что срок прохождения реакции в условиях гидродинамической кавитации чуть больше, чем при ультразвукового перемешивания, первый метод имеет существенно большей потенциал в промышленных производствах дизельного биотоплива.

Далее в реакциях использовали этанол (99,8%), гидроксид калия КОН (85%

чистоты) и технический животный жир. Молярное соотношение между жиром и спиртом составило 8:1. Реакцию проводили при температуре 60° С в присутствии 1% к массе технического животного или растительного жира катализатора КОН. Цель этой серии опытов - также сравнить

эффективность механического смешивания (15 с^{-1}), перемешивания в условиях гидродинамической кавитации, получаемой за отверстием диаметром 10 мм в диафрагме, и в условиях простого перекачивания реагентов насосом (рис. 3).

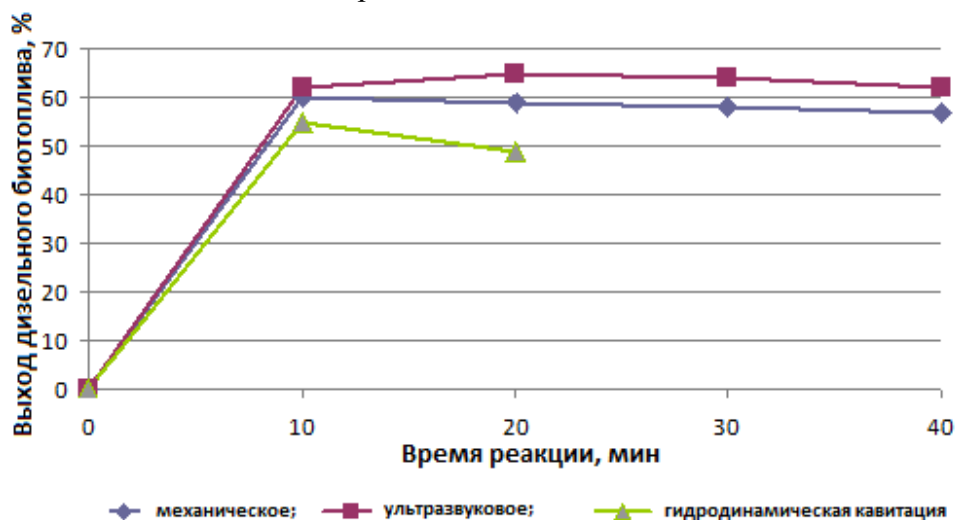


Рис. 3. Эффективность переэстерификации технического животного или растительного жира при различных условиях перемешивания.

Очевидно, что режим гидродинамической кавитации обеспечивает гораздо больший выход топлива из технического животного или растительного жира, чем простое перекачивание реагентов или перемешивание мешалкой с частотой вращения 15 с^{-1} . [16]. Максимальная конверсия жира происходила уже через 10 минут после начала опыта. За это время в условиях гидродинамической кавитации в дизельное биотопливо превратилось 65% технического животного или растительного жира, а в условиях механического смешивания - всего 60,9%.

Таким образом, гидродинамическая кавитация увеличивает выход топлива на 7,4% по сравнению с механическим перемешиванием. Вместе с тем, с увеличением времени реакции до 10 минут, выход топлива уменьшается. Одно из возможных объяснений - диглицериды и моноглицериды технического животного или растительного жира превратились сначала в этиловые эфиры, а затем снова в триглицериды, снижая тем самым уровень конверсии. Что касается потребления энергии в производстве дизельного биотоплива, то методы механического

перемешивания, гидродинамической кавитации и простого перекачивания реагентов насосом с течением времени все больше отличаются (рис. 4). Например, за время 40 минут работы механическая мешалка потребляет энергии 195,2 кДж/кг, а кавитационный смеситель 264,8 кДж/кг, что на 35,6% больше, хотя выход топлива во втором случае больше. Таким образом, для уменьшения энергозатрат, нужно постоянно контролировать степень превращения технического животного или растительного жира в этиловые эфиры и останавливать смешивание компонентов тогда, когда их количество начнет уменьшаться, что свидетельствует о начале прохождения обратных химических процессов [14].

Анализ полученных результатов свидетельствует, что гидродинамическая кавитационная обработка смеси технического животного или растительного жира с раствором катализатора в спирте имеет существенные преимущества по сравнению с базовой технологией.

Качество изготовленного биотоплива отвечало требованиям европейского (EN14214), американского (ASTM Д-6751) и отечественного (ДСТУ 6081:2009)

стандартов. Гидродинамическая кавитационная обработка позволила повысить эффективность и сократить продолжительность конверсии жиров в топливо и уменьшить расходы химических реагентов вследствие улучшения массообмена в реагирующих смесях [15].

Результаты сравнительных испытаний двигателя на традиционном и альтернативном топливе. В зарубежных публикациях содержится информация о том, что при проведении сравнительных

испытаний дизелей на традиционном и биологическом топливе не отмечено существенной разницы в поведении двигателя при смене вида топлива, что можно объяснить высоким качеством испытываемого биотоплива, которая обеспечивается жесткими требованиями к его химмотологическим показателям, заложенных в стандартах на дизельное биотопливо [10].

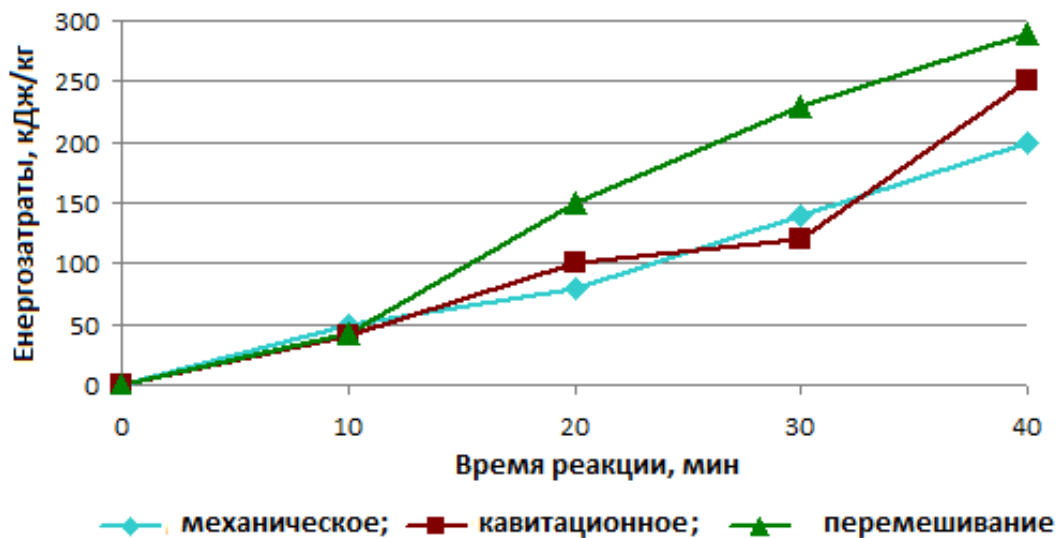


Рис. 4. Затраты энергии на процесс перемешивания жира в реакторе различными способами.

Сравнительные стендовые испытания автотракторного четырехтактного дизельного двигателя Д-240 в лаборатории НУБиП Украины показали некоторые особенности характеристик двигателя, который работал на биотопливе из животного жира.

Повышение по сравнению с дизельным топливом плотности на 10% и кинематической вязкости в 1,5 раза способствует определенному увеличению (на 14%) дальности топливного факела и диаметра капель распыленного топлива, что приводит к увеличению попадания дизельного биотоплива на стенки камеры сгорания и гильзы цилиндра. Меньшие значения коэффициента сжимаемости дизельного биотоплива приводят к увеличению реального угла опережения впрыска топлива и максимального давления в форсунке. Высокое цетановое число дизельного биотоплива (до 53) способствует

сокращению периода задержки воспламенения. Повышенная почти в 3 раза температура вспышки дизельного биотоплива в закрытом тигле (160-170° С) обеспечивает его высокую пожаробезопасность. Кислород (9-10%) в молекуле метилового эфира положительно влияет на качество сгорания. Меньшая доля углерода (около 75%) в составе дизельного биотоплива приводит к уменьшению теплоты сгорания на 11-12% и увеличение удельного расхода топлива, поэтому для сохранения номинальных параметров двигателя при переводе на дизельное биотопливо требуется регулирование топливной аппаратуры увеличение цикловой подачи топлива.

ВЫВОД

Опытно-промышленные испытания показали, что гидродинамическая

кавитационная обработка смеси для приготовления дизельного биотоплива позволяет получать качественный продукт, отвечающий современным эксплуатационным требованиям к дизельному биотопливу, что позволяет его использовать в двигателях без существенного их переоборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винтоняк, В. Українська рапсодія [Текст] / В. Винтоняк // Агрופерспектива. – 2000. – №1. – С. 10-14.
2. Фукс, И. Г. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения [Текст] / И.Г. Фукс, А. Ю. Евдокимов, А. А. Джамалов, А. Лукаса // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 6. – С. 36–40.
3. Инструкция по получению биодизеля. – Фирма Симбрия СКЕТ, Германия / Масложировая промышленность. – Научно-технический производственный журнал. – М.: Пищевая промышленность. – 2005. – № 5. – С. 17–18.
4. Дубровін, В.О. Біопалива (Технології, машини і обладнання) [Текст] / В. О. Дубровін, М. О. Корчемний, І. П. Масло та ін. – К.: ЦТІ "Енергетика та експлуатація", 2004. – С. 81–84.
5. Деклараційний патент 30417 UA, МПК С01L1/02 (2006/01) Спосіб отримання метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії [Текст] / Погромська В.О., Джелмач Л.К., Криворотько В.М., Сухенко Ю.Г., Якимчук М.Т., Суржок В.М.; заявник ТОВ Асоціація "ЕКОМА". - № UA 98052268; заявл. 05.05.1998; опубл. 15.11.2000, №6, 2000р.
6. Пирсол, И. Кавитация [Текст] / И. Пирсол. – М.: Мир, 1975. – С. 11.
7. Федоткин И.М. Кавитация: кавитационная техника и технология, их использование в промышленности [Текст] / И.С.Гулый. – К.: 1997. – С. 5–7.
8. Деклараційний патент 14612 UA, МПК С01L1/00 (2006/01) Спосіб приготування рідкого пального [Текст] / Лукач Ю.Ю., Доброногов В.Г., Булгаков Б.Б., Булгаков О.Б., Бондаренко В.М.; заявник МНТЦ "ІНТРЕК". - № UA 94107112; заявл. 03.10.94; опубл. 20.01.97, Бюл. №1, 1997р.
9. Сухенко, Ю.Г. Автоматизований міні-завод для виробництва дизельного біопалива [Текст] / Ю. Г. Сухенко, В. Ю. Сухенко, Ю. І. Бойко //Наукові, науково-технічні і інноваційні розробки НУХТ. – Київ, НУХТ, 2008. – С. 161–163.
10. Семенов, В. Г. Анализ показателей работы дизелей на нефтяных и альтернативных топливах растительного происхождения [Текст] / В. Г. Семенов // Вісник національного технічного університету «ХПІ»: Збірка наукових праць. Харків: НТУ «ХПІ». – 2002. – № 3. – С. 177–179.
11. Девянин С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей [Текст]: учеб.-метод. пособие для студентов технарем / С.Н. Девянин, В.А. Марков, В.Г. Семёнов; Харьков, Новое слово, 2007. – 452 с.
12. Стопский В.С. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья [Текст] / В.С. Стопский, В.В. Ключкин, Н.В. Андреев; Москва, «Колос», 1992. – 286 с.
13. Сайти фірм. [Електронні ресурси] «Укр.газ-биодизель». www.ukrgasbiodiesel.com; «Элерон». www.biodiesel-eleron.narod.ru; «Биодизель-Днепрь». <http://biodiesel.dn.ua/index.html>; «Биодизель – Крым». <http://biodiesel.crimea.ua/oil-expeler.shtml>; Группа компаний «Текмаш». <http://www.tekmash.ua>; «Евротехбиодизель». www.evrotechbiodiesel.com.ua ООО «Гелиос», www.biodiesel.ru/?biodieselmznoe-toplivo; ООО «Завод УКРБУДМАШ» <http://biodieselmach.com/rus>; ООО «НПП «Тренд». <http://www.biodiesel.kiev.ua>
14. Knothe, G., Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. R. O. Dunn, and M. O. Bagby. 1997. *Am. Chem. Soc. Symp. Series* 666: 172–208.
15. Семенов В.Г., Визначення нижчої теплоти згоряння біодизельного палива за хроматографічними даними / Вісник Кремен. держ. університету ім. М. Остроградського. – Кременчук: КДУ ім. М. Остроградського, Черненко С.М., Атамась А.І. 2010. – Вип. 2/2010 (61), частина 1. – С. 87.

16. Subramanian, K. A., Singal, S. K., Saxena, M., Singhal, S. Utilization of Liquid Biofuels in Automotive Diesel Engines: An Indian Perspective, *Biomass Bioenerg.*, 29, 65 (2005).
17. Bruwer, J.J., Boshoff, B.V.D., Hugo, F.J.C., Fuls, J., Hawkins, C., Walt, A.N., Plessis, L.M. *Agriculture Energy*, ASAE Publication 4-81, American Society of Agriculture Engineers, St Joseph MI, 2, 385 (1981).
18. Поліщук В.М. Застосування біопалив для дизельних двигунів : узагальнення досвіду / В.М. Поліщук, С.В. Драгнєв, І.І. Убоженко, М.Ю. Павленко, О.В. Поліщук// Науковий вісник Національного аграрного університету. – К.: НАУ, 2008. – Вип. 125. – С. 315–319.
19. Schumacher, L.G., Borgelt, S.C. Fossen, D., Gocht, W., Hires, W.G., Heavy-Duty Engine Exhaust Emission Test Using Methyl Ester Soyabean Oil/Diesel Fuel Blend, *Bioresour. Technol.*, 57, 31 (1996).
20. <http://www.real-estate.lviv.ua/news908.html>

INTENSIFICATION OF PROCESS OF TRANSFORMATION OF TALLOWS IN DIESEL BIOFUEL

Summary. Efficiency of the use is well - proven cavitations of interfusion of reactive components in the reactions of feather of esterification of fats in the production of biofuel for diesel motor - vehicle and tractor engines.

Key words: system, method, mean.