

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

**18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии**

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему **Технология получения биотоплива на основе растительных масел с
различным кислотным составом**

Студент	А.Е. Мельник (И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель	Ю.Н. Шевченко (И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультанты	С.В. Афанасьев (И.О. Фамилия)	(личная подпись)
	В.В. Петрова (И.О. Фамилия)	(личная подпись)
	О.А. Головач (И.О. Фамилия)	(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Тема работы – технология получения биотоплива на основе растительных масел с различным кислотным составом.

Актуальность работы – обусловлена тем, что при правильном подходе биотопливо может стать неиссякаемым источником энергии. Биодизель – экологичный вид топлива, при сгорании выбрасывает в атмосферу ровно такое же количество углекислого газа, которое было потреблено из атмосферы растением, послужившим исходным сырьём для производства масла. Так же в сравнении с минеральным аналогом биодизельное топливо почти не содержит серы ($<0,001\%$, тогда как минеральное дизтопливо $<0,2\%$). Так же стоит отметить, что топливо на основе нефти сложно и дорого производить.

Цель работы – снижение антропогенной нагрузки от эксплуатации автотранспорта.

Для решения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ патентов существующих технологий получения биодизеля на основе растительных масел.
2. Проанализировать и подобрать сырьё для экспериментального исследования.
3. Разработать методику получения биодизеля путём этерификации и добавления катализатора в лабораторных условиях.
4. С помощью разработанной методики синтезировать биодизель из разных растительных масел.
5. Осуществить подбор аппаратов необходимых для получения данного вида топлива в производственных масштабах.

В первом разделе проведен анализ технологий получения биодизельного топлива. Во втором разделе описана технологическая установка получения ЭЭРМ. В третьем разделе проведена

экспериментальная часть и рассчитан материальный баланс процесса получения ЭЭРМ. В заключении сделаны выводы о проделанной работе.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, разделов, заключения, списка литературы. Общий объем работы 51 страниц машинописного текста, в том числе таблиц – 6 , рисунков – 9.

ABSTRACT

The title of the work is «Technology of producing biofuel based on rapeseed vegetable oils with different acidic composition».

The relevance of the work is due to the fact that the with the right approach, biofuels can become an inexhaustible source of energy. Biodiesel is an environmentally friendly type of fuel, when burned, it emits exactly the same amount of carbon dioxide into the atmosphere that was consumed from the atmosphere by the plant that served as the raw material for the production of oil. Also in comparison with the mineral analog biodiesel fuel contains almost no sulfur (<0.001 %, while mineral diesel fuel <0.2 %). It is also worth noting that oil-based fuel is difficult and expensive to produce.

The aim of the work is to reduce of anthropogenic load from operation of vehicles.

To solve the goal it is necessary to solve the following tasks:

1. To analyze patents of existing technologies for biodiesel production based on vegetable oils.
2. Analyze and select raw materials for the experimental research.
3. To develop a technique for producing biodiesel by esterification and addition of a catalyst in the laboratory.
4. Using the developed technique to synthesize biodiesel from different vegetable oils.
5. To carry out the selection of devices necessary to obtain this type of fuel on a production scale.

The first chapter, an analysis of the technology of biodiesel fuel is conducted. The second chapter describes the technological installation for obtaining EERO. In the third chapter, the experiment was carried out and the material balance of the process of obtaining EERO was calculated. In conclusion, the conclusions about the work done.

The work consists of an introduction, sections, a conclusion, a list of references. The total amount of the work is 51 pages, including tables - 6, figures - 9.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Анализ технологий получения биодизельного топлива	10
1.1 Производство биотоплива в разных странах.....	10
1.2 Преимущества и недостатки биодизельного топлива.....	16
1.3 Наиболее перспективные способы получения биодизельного топлива	18
1.4 Анализ существующих присадок к биодизельному топливу.....	20
1.5 Патентный поиск.....	22
2 Разработка технологической установки	27
2.1 Подбор сырья.....	27
2.2 Технологическая схема получения ЭЭРМ	33
2.3 Проблема утилизации глицерина.....	38
3 Экспериментальная часть.....	40
3.1 Получение ЭЭРМ.....	40
3.2 Расчет материального баланса.....	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	48

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей ВКР применяются следующие сокращения и обозначения:

ДТ – Дизельное топливо

ЭЭРМ – Этиловый эфир рапсового масла

БДТ – Биодизельное топливо

РМ – Рапсовое масло

ВВЕДЕНИЕ

В наше время существенно возросла потребность в не возобновляемых ресурсах, ограниченность традиционных источников энергии базирующихся на нефти, природном газе и угле не даст человечеству развиваться в будущем. Для того, чтобы у поколения была уверенность в завтрашнем дне, необходимо уже сейчас задуматься о более стабильных источниках.

В данной работе рассмотрена альтернатива дизельному топливу. При правильном подходе биотопливо может стать неиссякаемым источником энергии. Более того биодизель является гораздо более экологичным топливом, при сгорании выбрасывается в атмосферу гораздо меньшее количество вредных газов (биодизель в сравнении с минеральным аналогом почти не содержит серы ($< 0,001\%$, тогда как минеральное дизтопливо $< 0,2\%$). Так же стоит отметить, что топливо на основе нефти сложно и дорого производить. Для производства же биотоплива требуются гораздо меньшие затраты, так же установки просты в исполнении и могут быть мобильными [1].

В последние годы происходит повышение цен на дизельное топливо, что обуславливает увеличение себестоимости сельскохозяйственной продукции. Одним из перспективных видов топлива является смесевое дизельное топливо на основе растительных масел. Оно наиболее доступно отечественному сельхозтоваропроизводителю. Его применение позволит снизить энергетическую зависимость сельского хозяйства от поставщиков нефтепродуктов и уменьшить вредные выбросы в атмосферу от тракторной техники [2].

В современных условиях это перспективное направление, так как запасы неиспользуемой биомассы очень велики, к тому же наличие большого количества не задействованной территории. Рациональное использование территорий и переработка биомассы уже сейчас позволила бы частично решить проблему.

Российской Федерации необходимо обладать собственными технологиями получения энергоносителей, моторных топлив из возобновляемого сырья растительного происхождения.

В данной работе представлен способ получения этилового эфира растительных масел. Так как растительные масла обладают разным кислотным составом, то характеристики получаемого эфира могут быть различны.

1 Анализ технологий получения биодизельного топлива

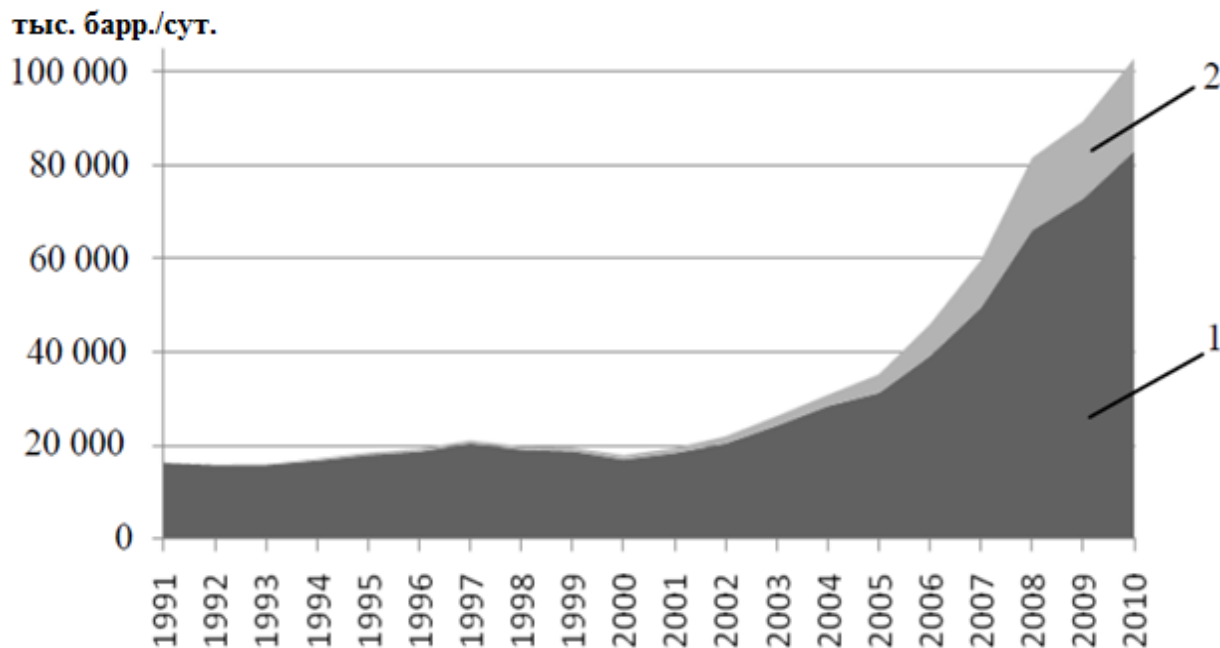
1.1 Производство биотоплива в разных странах

Развитие производства и применения биотоплива связано с рядом глобальных причин, таких как цены на минеральное топливо, ограниченность запасов природных ископаемых, отрицательное воздействие на экологию традиционных энергоносителей. Доля биотоплива в мировом энергобалансе составляет только 2 %, а для транспортных средств потребление составляет 3%, к этой теме обращено внимание многих международных организаций таких как: Конференция ООН по торговле и развитию - ЮН-КТАД; Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН - ФАО; Организации экономического сотрудничества и развития - ОЭСР и др., так же правительств ряда стран и мировой общественности. Растущее потребление энергии, при ограниченности в ресурсах будет заставлять искать альтернативную замену невозобновляемым энергоресурсам [3].

Анализ темы биотоплива важен для России, так как его использование в разных странах влияет на рынок нефти и газа на котором РФ является крупным экспортёром. Кроме того важно следовать мировой тенденции перехода на возобновляемые источники энергии.

Благоприятные климатические условия позволяют развивающимся странам Латинской Америки, Азии и Африки выходить на рынок биотоплива. Дешевизна сырья повышает конкурентоспособность полученного биотоплива на мировом рынке и даёт возможность перечисленным странам занимать свою нишу. Важным аргументом является собственная энергетическая безопасность развивающихся стран, особенно для стран импортёров нефти. Так же не мало важное значение имеет охрана окружающей среды, модернизация сельского хозяйства, диверсификации экспорта.

Производство биотоплива в мире растет быстрыми темпами. За период с 2000 по 2010 г. оно увеличилось в пять раз (рис. 1). В 2010 г. мировыми лидерами по производству биотоплива (тыс. барр./сут.) выступали США (887,6), Бразилия (527,3), Германия (62) и Франция (55).



1 – биоэтанол; 2 – биодизель

Рисунок 1 - Мировое производство биоэтанола и биодизеля

При этом на долю США приходилось 47,5 %, а Бразилии - 28,0 % мирового производства (табл. 1) [4].

Таблица 1 – Мировое производство биотоплива (биоэтанол и биодизель) в 2005-2010гг., тыс.барр./сут.

Страна	2005	2006	2007	2008	2009	2010
США	260,6	335,0	457,3	649,7	746,4	887,6
Европа	82,0	141,0	168,5	202,2	234,6	248,3
Австралия	1,5	1,7	2,2	3,4	5,2	7,9
Развивающиеся страны Азии, Африки и Латинской Америки	312,1	370,9	482,1	613,1	623,2	680,5
Бразилия	276,4	307,3	395,7	486,3	477,5	527,3

Продолжение таблицы 1

Страна	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Аргентина	0,2	0,7	7,8	15,5	23,7	38,1
Колумбия	0,5	4,6	4,9	5,9	10,9	12,0
Китай	21,5	28,1	34,7	42,3	43,0	43,0
Таиланд	1,6	2,6	4,2	13,4	17,4	18,5
Индия	3,9	4,5	4,7	4,8	6,2	7,0
Всего	661,4	854,5	1127,0	1489,7	1635,5	1855,6

Объемы мирового производства биоэтанола значительно выше производства биодизеля, но не смотря на сравнительно небольшие количества, получение биодизельного топлива имеет высокую динамику. В настоящее время производство биодизеля сосредоточено как в развитых, так и развивающихся странах: США - 14,3 % мирового производства, Аргентина - 13,1 %, Германия - 12,6 %, Франция - 12 %, Бразилия - 9,7 %. Налаживается производство в Таиланде, Малайзии (28 заводов), а также ряде стран Латинской Америки - Парагвае, Гондурасе, Колумбии. По прогнозам, к 2020 г. лидирующее место по производству биодизеля займет Аргентина с долей на рынке 25 % (3,2 млрд л), на втором месте будет Бразилия - 3,0 млрд л. Быстрый рост производства биодизеля прогнозируется для Малайзии (1,3 млрд л), Таиланда, Индии и Индонезии (1-1,5 млрд л). Страны – основные производители биодизеля представлены на рисунке 2.

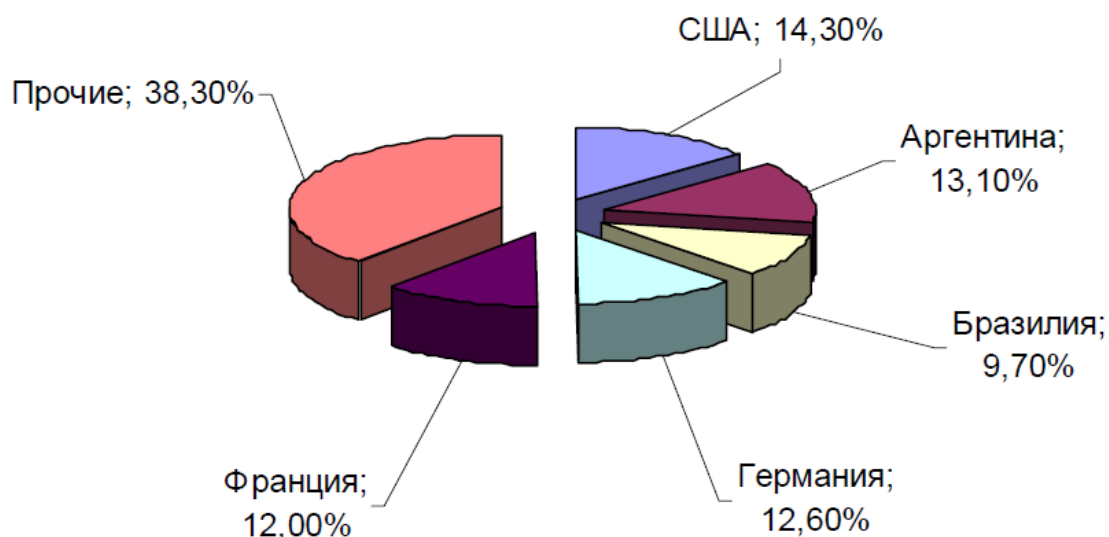


Рисунок 2 – Страны – основные производители биодизеля

Бразилия являлась лидером по производству биоэтанола до 2005г., позже лидером стали США. Развитием послужил энергетический кризис 1970-х гг. создавший необходимость для Бразилии в разработке государственной программы - «PROALCOOL» [5].

На данном этапе доля биотоплива составляет 20 % энергобаланса страны, и значимость топлива на растительном сырье продолжает увеличиваться, хотя странно способна обеспечить себя сырой нефтью. Для нужд транспорта в 2010 г. было произведено 28,2 млрд.л. - биоэтанола, 2,2 млрд.л. – биодизеля. Около 100 % транспортных средств страны, работают на чистом биотопливе или его смеси. По оценке ФАО Бразилия сэкономить 61 млрд.долл. за 8 лет за счёт замещения минерального топлива биотопливом.

Реализация плана развития энергетики до 2030 г. позволит увеличить производство биотоплива, совершенствовать технологии и удешевить производство. На данный момент, производимые автомобиле могут использовать топливо содержащее до 10 % биодобавок. В Бразилии налажен выпуск автомобилей с так называемым «гибким» двигателем типа FFV (Flexible-fuelvehicle – гибкий выбор топлива). [4]

Мотор типа FFV представляет собой двигатель внутреннего сгорания, который имеет некоторые отличия от традиционных двигателей. Так,

основными отличительными особенностями являются:

1. наличие специального датчика кислорода;
2. применение особого материала для изготовления ряда прокладок;
3. программное обеспечение ЭБУ, позволяющее определять процент содержания спирта в топливе и соответствующим образом корректировать работу мотора;
4. некоторые изменения в конструкции для увеличения степени сжатия, что необходимо в связи с более высоким октановым числом, по сравнению с обычным топливом [6].

Двигатель типа FFV может использовать как чистое биотопливо, а так же обычный бензин или дизель с добавлением в любой пропорции биотоплива, что обеспечивает хорошие перспективы из-за растущих цены на нефтепродукты

Начинают производить биодизель в Малайзии, Нигерии, Филиппинах, других странах Азии и Африки, используя в качестве сырья пальмовое масло.

Мировая торговля биотопливом пока развита незначительно, так как основная часть идёт на внутренние потребности стран. Всего 10% производимого биотоплива экспортируется, 90% всего объёма на мировой рынок поставляет Бразилия. Биодизельное топливо в небольших объёмах экспортируется США, а так же Аргентиной, где уже работает 34 новых завода мощностью 1 800 млн.л. в год биодизеля ориентированных на экспорт продукции.

Высокие пошлины тормозят развитие экспорта биотоплива: в США - 40%, в ЕС - 60%. Большинство стран мира преодолевает эти барьеры с помощью профильных торговых соглашений. Бразилия подписала меморандумы о взаимопонимании с Южноамериканским общим рынком (MERCOSUR), Западноафриканским экономическим и валютным союзом (UEMOA), Панамой и Чили, США. Индией и Китаем тоже были подписаны соглашения с США.

Так же барьером могут быть национальные сертификации продукции, требования к химическому составу биотоплива.

Один из важных факторов влияющих на развитие биотопливной промышленности – государственная политика. Для обеспечения конкурентной способности, этой отрасли необходимы соответствующие стимулы и субсидии. Правительства развивающихся стран используют развитие альтернативной энергетики в качестве фактора уменьшающего риски уязвимости собственной экономики, поэтому они готовы идти на значительные бюджетные расходы[7].

С 2002 г. в Бразилии действует программа по производству биодизеля (Prodieselprogram), так же правительство проводит стимуляцию производства и потребления биотоплива. Например закон об обязательном использовании добавок биотоплива в автомобильном транспорте, а с 2007 г. введён декрет, о постепенном увеличении доли биодизеля с 2 до 5 % ,стремясь довести эту пропорцию до 20% к 2020 г[4].

В Аргентине по принятой программе доля биотоплива должна быть не менее 5%, в Колумбии и Венесуэле – 10%. Аргентина ввела национальные льготы производителям и продавцам биотоплива, так же налоговые льготы и преференции фермерам, поставляющим сырьё на биотопливные заводы.

Россия только начинает развитие данного направления. Возобновляемые источники в стране составляют всего 1% доли энергобаланса. Единственный завод по производству биотоплива начал работу в 2012 г. В Северной Осетии.

Потенциал России по производству биотоплива очень высокий, имея все необходимые ресурсы, так же современные технологии и наработки в сфере производства. Страна может быстро развиваться в этом направлении [3].

Подводя итоги, хотелось бы отметить следующее:

1. Производство биотоплива – это мировая тенденция, обеспечивающая курс устойчивого экономического и социального развития для нынешнего и будущих поколений.

2. Производство биотоплива позволит снизить зависимость от экспорта, развить аграрный сектор, повысить доходы сельского хозяйства, уменьшить вред окружающей среде, сохранить не возобновляемые минеральные ресурсы.

3. На данном этапе развития технологий замена нефти на топливо из растительного сырья не возможна, но в перспективе, при государственной поддержке такое замещение реально.

4. Мировому сообществу необходимо регулирование рациональных цен на сырьё с учётом экологических и социальных рисков. Использовать производство на базе зерновых и масличных культур до той поры пока технологии не позволят наладить производство на основе целлюлозы, биомассы и водорослей.

1.2 Преимущества и недостатки биодизельного топлива

Преимущества технологии получения биотоплива на основе рапсового масла:

1. дешевизна рапсового масла в сравнении с другими маслами (36 руб/ литр);
2. производство не является трудоёмким;
3. комплект оборудования предлагаемой технологии можно выполнить мобильным для снижения транспортных расходов;
4. технология является экологически чистой (отсутствие вредных газообразных выбросов, небольшое количество сточных вод);
5. процесс получения биодизеля при данной технологии является более безопасным в сравнении с производством традиционного топлива;
6. физико-химические свойства рапсового масла близки к свойствам дизельного топлива [8].

Преимущества биодизельного топлива по сравнению с ДТ:

1. уменьшается выброс в атмосферу сульфатов, углекислого газа (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), твердых частиц;
2. сгорает практически без выброса в окружающую среду токсичных и канцерогенных веществ;
3. почти в 2 раза уменьшается количество копоти;
4. не обладает резким запахом;
5. при попадании на землю разлагается микроорганизмами в течение 3-х недель;
6. более высокое цетановое число (для чистого биодизеля не менее 51, для минерального дизельного топлива 42-45);
7. малое содержание серы (<0,001 %, тогда как минеральное дизтопливо <0,2 %);
8. высокий уровень воспламеняемости (менее горюч);
9. хорошие смазочные характеристики благодаря своему химическому составу и содержанию кислорода и, как следствие, увеличение срока службы двигателя [8].

Недостатки биодизельного топлива по сравнению с ДТ:

1. топливо имеет свойства растворителя, поэтому агрессивно к деталям двигателя;
2. эффективность биотоплива уменьшается в холодное время года (выдерживает до - 10°C);
3. при низких температурах (от - 1°C) появляется осадок, который приводит к закупорке деталей и загрязнению фильтров;
4. в случае попадания биодизеля на кузов машины, ее надо тщательно протереть, так как такое топливо разлагает лакокрасочное покрытие;

5. короткий срок хранения (3 месяца);
6. необходимость больших площадей земли для выращивания сырья для биотоплива (с 1 га – 1190 литров масла) [8].

1.3 Наиболее перспективные способы получения биодизельного топлива

Во время изучения данной темы были проанализированы научные статьи, в которых предлагаются разные способы по улучшению характеристик биотоплива.

1. Так например в журнале «Нива Поволжья» представлена работа Годиной Е.Д. «Изменение жирнокислотного состава растительных масел при добавке к ним минерального дизельного топлива и при воздействии ультразвука» [9]. Суть данной статьи заключалась в том, что качество биотоплива можно регулировать путём изменения жирнокислотного состава растительных масел, например, при добавке к ним минерального дизельного топлива и при воздействии ультразвуком. Результаты исследований показали, что добавка к растительным маслам минерального дизельного топлива в различном объемном соотношении и при воздействии на полученное смесевое топливо ультразвука с частотой 44 кГц позволяет изменить процентный состав жирных кислот и получить однородную и мелкодисперсную эмульсию растительно-минерального топлива.

Воздействие ультразвука на растительно-минеральное топливо способствует образованию в смеси пульсирующих пузырьков, заполненных газом (эффект акустической кавитации) и пустых полостей. В отдельных объемах смесевое топливо после кратковременного существования часть пузырьков захлопывается, при этом наблюдается локальное мгновенное повышение давления и температуры. Сочетание разнородных физических процессов (химических реакций, интенсивных микропотоков, ударных волн, ультразвукового свечения и др.), воздействующих одновременно на

обрабатываемое топливо, способствует интенсивному перемешиванию и получению однородной и мелкодисперсной эмульсии, а также приводит к изменению процентного содержания жирных кислот по отношению друг к другу за счет ускорения одних химических реакций и инициирования других. Кроме того, вследствие концентрирования энергии в очень малых объемах смесового топлива ультразвук вызывает разрыв химических связей макромолекул. Таким образом, обработка ультразвуком масел а также растительно-минеральных топлив позволяет не только изменить процентный состав жирных кислот, но и по физическому составу получить однородную и мелкодисперсную эмульсию.

2. В статье Мифтахова Л.Х. [10] рассмотрены различные технологии производства биодизельного топлива, среди которых использование гомогенных и гетерогенных, в том числе ферментативных иммобилизованных, катализаторов, сверхкритических условий, так же сделан акцент на том, что среди перспективных направлений в области производства биодизеля начали появляться методы без использования катализаторов. На данном этапе эти способы получения имеют недостатки, так как требуют высоких температур или определённого качества сырья, к тому же синтез осуществляется под давлением, то есть необходимо специальное оборудование.

Но несмотря на это, 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 триглицеринов и этерификации жирных кислот. Кроме того, в данном процессе в отличие от процесса, катализировавшегося 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.

В заключении можно выделить два перспективных направления:

1. Обработка ультразвуком масел, а также растительно-минеральных топлив позволяет не только изменить процентный состав жирных кислот, но и по физическому составу получить однородную и мелкодисперсную эмульсию. Таким образом можно получать более качественное топливо.

2. Синтез биодизеля без катализатора многообещающий, перспективный метод, в будущем способный заменить каталитические способы получения биодизельного топлива. Но необходимо преодолеть ряд недостатков этого метода.

1.4 Анализ существующих присадок к биодизельному топливу

Как известно биодизельное топливо имеет ряд недостатков, таких как срок хранения, температура замерзания, так же появление осадка, который приводит к закупорке деталей и загрязнению фильтров. Данные проблемы решаемы при помощи добавления различных присадок. Существуют различные патенты, в которых разработаны присадки придающие топливу необходимые качества.

Патент RU2475520. Способ повышения стабильности дизельного биотоплива при хранении. Изобретение относится к области присадок к топливам, в частности к способу повышения стабильности дизельного биотоплива при хранении. Способ заключается в том, что жидкий исходный раствор, содержащий в пересчете на исходный раствор от 15 до 60 вес.% растворенного 2,6-ди-трет-бутилгидрокситолуола, растворенного в дизельном топливе, добавляют дозами к стабилизируемому дизельному биотопливу до концентрации от 0,005 до 2 вес. % 2,6-ди-трет-бутилгидрокситолуола в пересчете на весь раствор дизельного биотоплива.

Способ позволяет повысить стабильность дизельного биотоплива при хранении, полученного из алкиловых эфиров кислот жирного ряда. При этом под стабильностью при хранении понимают снижение помутнения дизельного биотоплива [11].

Патент RU2434934. Антиокислительная присадка для биодизельного топлива. Изобретение относится к композициям топлива, включающим антиокислительную присадку для углеводородных топлив, таких как биодизельное топливо. Композиция содержит биодизельное топливо и антиокислительное эффективное количество смеси по меньшей мере одного ароматического диамина и по меньшей мере одного стерически затрудненного фенола. Ароматические диамины выбраны из группы, состоящей из N-(1,4-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамина, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамина и N,N'-ди-втор-бутил-п-фенилендиамина. Стерически затрудненные фенолы выбраны из группы, состоящей из 2,4-диметил-6-трет-бутилфенола, 2-метил-6-трет-бутилфенола, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола и 1,2,3-тригидроксибензола. Соотношение ароматического диамина к затрудненному фенолу составляет примерно 1:1 по массе. Смесь ароматических диаминов и стерически затрудненных фенолов обладает синергетической антиокислительной активностью в биодизельном топливе и эффективно стабилизирует биодизельные топлива против окислительной деградации и образования отложений [12].

Патент RU 2534577. Стабильная при низких температурах биоцидная композиция. Биоцидная композиция содержит смесь N-(2-нитробутил)морфолина, 2-этил-2-нитро-1,3-диморфолинопропана и феноксиэтанола. Изобретение позволяет получить стабильную при низких температурах композицию, пригодную для применения в различных водных и неводных матрицах, таких как жидкое топливо (бензин, дизельное, биодизельное топливо, эмульсии вода-топливо, топливо на основе этанола, топливо на основе эфира, дизельное масло, топливное масло или топливо на основе керосина). С помощью данной присадки можно увеличить температуру

замерзания до -20 градусов [13].

Использование различных присадок поможет преодолеть большинство существующих проблем связанных с использованием биодизельного топлива в автомобильной промышленности. Этот сектор сейчас активно развивается, появились даже ароматические присадки для растительного топлива, они помогают убрать «пирожковый» запах у выхлопных газов.

1.5 Патентный поиск

Патентный поиск способов получения биодизельного топлива сведен в таблице 2.

Таблица 2 – Патенты на получение биодизельного топлива

Название патента	Основные характеристики	Недостатки
Патент RU 2263660. Способ переэтерификации жира и/или масла биологического происхождения путем алкоголиза	Способ переэтерификации жира и/или масла биологического происхождения путем алкоголиза, заключающийся в том, что подготавливают подвергаемые переэтерификации жир и/или масло биологического происхождения в соответствующей емкости и затем осуществляют алкоголиз путем добавления одноатомного алканола и катализатора к подготовленным жиру и/или маслу, при этом в качестве катализатора используют не растворимую в одноатомных алканолах металлическую	Длительность процесса (более двух часов); необходимы большие реакционные объемы; необходимость по завершении реакции удалять катализатор.

Продолжение таблицы 2

Название патента	Основные характеристики	Недостатки
	соль аминокислоты либо производного аминокислоты[14]	
Патент UA 20901. Способ получения биологического дизельного топлива	Подготовленную массу сырья загружают в резервуар и разогревают, затем добавляют к массе сырья метанол и катализатор, смешивают в резервуаре сырье, метанол и катализатор до образования однородной массы, обеспечивая при этом в результате химического процесса переход всей массы смешанных компонентов в продукт реакции (метиловый эфир и глицерин). Затем готовый продукт отстаивают в резервуаре для разделения его на фракции, удаляют из резервуара загрязняющие составляющие, побочные продукты химического процесса и компоненты, которые не принимают участия в реакции, подогревают резервуар. Готовое биологическое дизельное топливо получают в процессе реакции переэтерификации	Значительные энергозатраты; способ предусматривает наличие дорогостоящего оборудования, что увеличивает стоимость продукта; использование токсичного соединения – метанола.

Продолжение таблицы 2

Название патента	Основные характеристики	Недостатки
	<p>необработанного биологического дизельного топлива в вакууме. Из резервуара извлекают осевший глицерин, после чего повторяют перечисленные выше технологические операции до полного вступления веществ в реакцию[15]</p>	
<p>Патент RU 2393006. Способ получения биодизельного топлива</p>	<p>Включает смешивание рапсового масла, метанола и едкого кали, кавитационную обработку смеси до получения однородной эмульсии и разделение эмульсии на биодизельное топливо и глицерин, причем разделение эмульсии на биодизель и глицерин осуществляют воздействием центробежного поля, затем полученное биодизельное топливо смешивают с дизельным топливом и отработанным моторным маслом в следующем объемном соотношении: биодизельное топливо до 50%, дизельное топливо до 65%, отработанное моторное масло до 5%, а для получения</p>	

Продолжение таблицы 2

Название патента	Основные характеристики	Недостатки
	<p>биодизельного топлива смесь повторно подвергают кавитационной обработке, полученное биодизельное топливо очищают от механических примесей воздействием центробежного поля [16]</p>	<p>Длительность процесса (более двух часов), а также не полное соответствие потребительских характеристик полученного биодизельного топлива стандартам для дизельного топлива; использование токсичного соединения – метанола</p>
<p>Патент RU 2151788.Рафинирование масляных композиций</p>	<p>Способ обработки масляной композиции, содержащей насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты в форме триглицеридов, путем переэтерификации ее спиртом (C₁-C₆) в присутствии липазы с последующим разделением продукта, отличающийся тем, что используют практически безводный спирт в количестве не более 15 молярных эквивалентов по отношению к количеству триглицеридов и липазу, которая предпочтительно катализирует переэтерификацию</p>	<p>Низкий выход продукта (менее 40%), высокая себестоимость процесса, а также объемное сложное оборудование</p>

Продолжение таблицы 2

Название патента	Основные характеристики	Недостатки
	<p>насыщенных и мононенасыщенных жирных кислот и проводят отделение оставшейся фракции, обогащенной глицеридами полиненасыщенных жирных кислот, от фракции, содержащей сложные эфиры насыщенных и мононенасыщенных жирных кислот, полученных в результате переэтерификации [17]</p>	

Данные патенты имеют ряд существенных недостатков. Основным недостатком является использование токсичного соединения – метанола; высокая себестоимость процесса при низких выходах; длительность процесса (более 2 часов).

2 Разработка технологической установки

2.1 Подбор сырья

Дизельное биотопливо, представляющее собой смесь сложных моноэфиров высших жирных кислот, получаемых путем переэтерификации растительных масел и животных жиров, является одним из наиболее распространенных альтернативных видов топлива, отвечающих основным требованиям к энергоносителям – экологическая чистота, наличие возобновляемых сырьевых источников и безопасность в эксплуатации. В существующих технологиях в качестве переэтерифицирующего агента, как правило, используется метиловый спирт, представляющий собой легковоспламеняющуюся, токсичную жидкость третьего класса опасности, оказывающую негативное воздействие главным образом на нервную и сосудистую систему человека при попадании в организм через дыхательные пути или кожный покров. Альтернативой метанолу для производства биодизельного топлива могут служить безопасный этиловый спирт или его смеси с другими низкомолекулярными спиртами. Этиловые эфиры высших жирных кислот имеют характеристики, близкие к дизельному топливу, а использование их в качестве топлива или добавок к различным его видам способствует уменьшению содержания оксидов азота и токсичных полиароматических углеводородов в выхлопных газах. Низкая летучесть получаемых образцов биотоплива позволяет снизить упругость паров смесевое топлива и повысить таким образом его взрывобезопасность [18].

Замена метанола на этанол и этанол содержащие жидкости позволяет снизить издержки производителя, получающего топливо на собственных установках из местного сырья или из спиртосодержащих отходов промышленных предприятий и имеющего возможность комплексной переработки исходных компонентов с последующей реализацией сопутствующих продуктов (глицерин, жирные кислоты, жмых). Однако переработка растительных масел с использованием этанола в качестве

переэтерифицирующего агента не получила повсеместного распространения в связи с высокой растворимостью в этаноле получаемых эфиров, затрудняющей выделение продуктов реакции, гигроскопичностью этилового спирта и, как следствие, более низкими выходами конечного продукта. Но несмотря на то, что синтез с использованием этилового спирта очень сложный, в перспективе на будущее, чтобы получить максимально экологически чистый продукт стоит сделать выбор в пользу него. Для этого необходимо подобрать оптимальные условия (время, температуру нагрева и количество катализатора) [18].

Биодизельное топливо можно произвести из любых растительных масел, так же из отходов масложирового производства или твёрдых масел животного происхождения. В качестве растительных масел могут использоваться подсолнечное, рапсовое, льняное и др. В зависимости от используемого сырья качественные показатели биотоплива разнятся. Так, например пальмовый биодизель имеет наибольшую калорийность, но быстро замерзает при относительно высоких температурах. Рапсовый биодизель несколько уступает пальмовому по калорийности, но лучше переносит холод. В таблице 3 указаны объёмы производства растительных масел с 1 га некоторых сельхозкультур.

Таблица 3 – Объем производства растительного масла с 1 га некоторых сельхозкультур

Сырье	Литров масла с 1 га
Соя	446
Лен	478
Кунжут	696
Подсолнечник	952
Арахис	1059
Рапс	1190
Олива	1212

Продолжение таблицы 3

Сырье	Литров масла с 1 га
Пальмовое масло	5950

Оптимальным сырьем для производства биодизеля служит рапс. Процент выхода дизельного топлива из 1 т рапсового масла – 96 % [19].

По удельному весу в мировом производстве масличных культур рапс занимает третье место после сои и хлопка, опередив подсолнечник.

Существует два вида рапса – озимый и яровой с несколькими различными показателями урожайности и масличности. Урожайность масла семян сортов озимого рапса может достигать 60 ц с га, а яровых сортов – 45 ц с га. Среднее содержание масла в семенах – 40-50 %.

Рапс является отличной культурой для севооборота с пшеницей. Он хорошо структурирует почву, в результате повышение урожайности зерновых, посеянных после рапса, составляет до 10-15 ц с га.

Рапсовое масло является одним из самых дешёвых и обходит по количеству урожая другие масла, поэтому за основу стоит взять именно данное растительное масло [21-23].

За последние 20 лет в патентной и научно-технической литературе представлен обширный информационный материал по типам катализаторов, используемых для получения эфиров жирных кислот, их возможностям и условиям применения. Анализ этих литературных источников позволяет сформулировать ряд требований к составу применяемых катализаторов.

Тип используемого катализатора оказывает существенное влияние на стоимость получаемого биодизеля. Себестоимость биодизеля в настоящее время примерно на 80% определяется стоимостью растительного масла и примерно на 20% определяется стоимостью переработки.

Известны катализаторы, требующие повышенных температур, давления, значительного времени процесса, что приводит к удорожанию стадии переработки и к усложнению аппаратного оформления. По этим

причинам использование ряда солевых катализаторов (например, процесс по патенту США 5525126 (1996 г.), протекающий при температуре 220°C и давлении около 3,0 МПа с использованием в качестве катализатора смеси ацетатов кальция и бария, процесс по патенту США 5908946 (1998 г.), протекающий при температуре 250°C и давлении 10 МПа с использованием в качестве катализатора окиси цинка), кислотных катализаторов (например, процессы по патентам США 6768015 (2004 г.) и 6965044 (2005 г.), протекающие при температуре 200°C и давлении около 3,5 МПа с использованием в качестве катализатора 98% серной кислоты), ионообменных смол (например, Европейский патент В1-О 192035), активированной и неактивированной липазы (например, патенты США 5713965 (1998 г.) и 6398707 (2002 г.)) не имеет практического значения.

Известны также катализаторы щелочного характера. Например, в соответствии с мировым патентом WO/1992/004117 рекомендуется использовать в качестве катализаторов щелочные металлы и их сплавы, гидриды и алкоголяты щелочных металлов и различные смеси перечисленных веществ.

Наиболее широкое применение получили катализаторы на основе гидроксидов натрия и калия (например, патент США 2383599 (1945 г.), патент Франции 2560210 (1992 г.), патент Германии 3444893 (1995 г.), патент США 5424467 (1995 г.) и др.).

Несмотря на простоту и доступность щелочных катализаторов, их использование связано с повышенными требованиями к качеству исходного растительного масла и приводит к усложнению технологической схемы процесса за счет многоступенчатой системы реактора и отстойника, необходимости промывки биодизеля-сырца для удаления из него катализатора и примесей, осушки биодизеля и рецикла спирта. Эти недостатки наглядно проявляются при рассмотрении процесса, реализованного на нескольких заводах в Европе («CD-процесс») и запатентованного в США (патент 5348878 от 1994 г.).

К основным недостаткам применения щелочных катализаторов относятся:

1. повышенные требования к качеству применяемого растительного масла с требованием пониженного количества свободных жирных кислот (кислотное число не более $1,5 \div 2,0$);
2. сложность аппаратного оформления процесса, использующего щелочной катализатор - реакционный узел состоит из каскада 3-4 реакторов с отдельной подачей в каждый реактор сырья и катализатора и с сепарацией глицеринового слоя после каждого реактора;
3. вследствие взаимодействия катализатора со свободными жирными кислотами образуется вода, приводящая к осложнениям, а иногда и к невозможности разделения эфирной и глицериновой фаз;
4. в присутствии воды протекают побочные реакции гидролиза эфиров, что снижает выход целевого продукта;
5. товарный продукт требует операции промывки, что приводит к образованию повышенного количества водных отходов;
6. товарный продукт (биодизель) и рецикл вводимого в процесс избытка спирта требуют дополнительных стадий осушки.

Наиболее близкими к предлагаемому изобретению являются катализаторы на основе алкоголятов щелочных металлов, исключаящие большинство выше представленных недостатков щелочных катализаторов. Принципиальная возможность использования алкоголятов, не стабильных при контакте с атмосферным воздухом, но стабильных в спиртовой среде и в среде жирных кислот, рассмотрена в патенте США 5124301 (1992 г.) и в патентах Японии 19961390 (1998 г.) и 19981113 (2000 г.). Известен ряд катализаторов и способов их применения, в основе которых предлагается растворять сухие 100% этилат (метилат) натрия или калия в этаноле (метаноле) с последующим добавлением полученной смеси в исходную реакционную смесь масла и спирта. Сообщается (патент Великобритании 1507641 (1978 г.)) о возможности использования в качестве катализатора

изопропилата или бутилата алюминия, а также алкоголятов лантана и титана (патент США 4364743 (1992 г.)). Однако указанные алкоголяты уступают алкоголятам щелочных металлов и низших спиртов по эффективности воздействия и сложности получения.

Несмотря на очевидные преимущества алкогольтных катализаторов перед щелочными использование в промышленности метилатов и этилатов натрия и калия также приводит к ряду следующих осложнений:

1. процессы получения метилата и этилата щелочных металлов - пожаровзрывоопасные (в случае получения алкоголята из металлических натрия или калия) и энергоемкие (в случае получения алкоголята из щелочей);

2. процессы смешения катализаторов с реакционными массами при получении биодизеля - также пожаро- и взрывоопасные;

3. получение высококонцентрированных алкоголятов всегда приводит к присутствию в их составе 2-5% гидроксида, что является следствием присутствия в реакционной массе процесса получения биодизеля некоторого количества воды;

4. товарный биодизель для удаления из него остатков катализатора промывается водой, что приводит к частичным потерям целевого продукта и к необходимости его последующей сушки;

5. в зависимости от качества исходного масла для проведения процесса трансэтерификации требуется 1-3% катализатора (в пересчете на 100% алкоголят) [24].

Проанализировав информацию, сделаем вывод:

1. В качестве спирта лучше всего использовать этанол, так как он является более безопасным, к тому же использование этанола способствует уменьшению содержания оксидов азота и токсичных полиароматических углеводородов в выхлопных газах.

2. Рапсовое масло является одним из самых дешёвых и обходит по количеству урожая другие масла, поэтому за основу стоит взять именно

данное растительное масло.

3. За счёт простоты и доступности за основу можно взять щелочные катализаторы, но в дальнейшем стоит следить за тенденциями развития катализаторов и некаталитических технологий в этой области.

2.2 Технологическая схема получения ЭЭРМ

Существующие технологии предусматривают использование метанола в качестве сырья, поэтому для использования этанола необходимо скорректировать технологию и подобрать подходящие аппараты. Для этого стоит разобраться в протекающих процессах.

Реакция этерификации представляет собой взаимодействие жирных кислот растительных масел со спиртами. Реакция этерификации рапсового масла этиловым спиртом (этанолом) C_2H_5OH в присутствии катализатора (едкого калия KOH). Она протекает в три стадии — с распадом триацилглицеридов и образованием диацилглицеридов, затем моноацилглицеридов и, наконец, с расщеплением последних с образованием этиловых эфиров жирных кислот рапсового масла и глицерина.

Реакция переэтерификации представлена на рисунке 3.

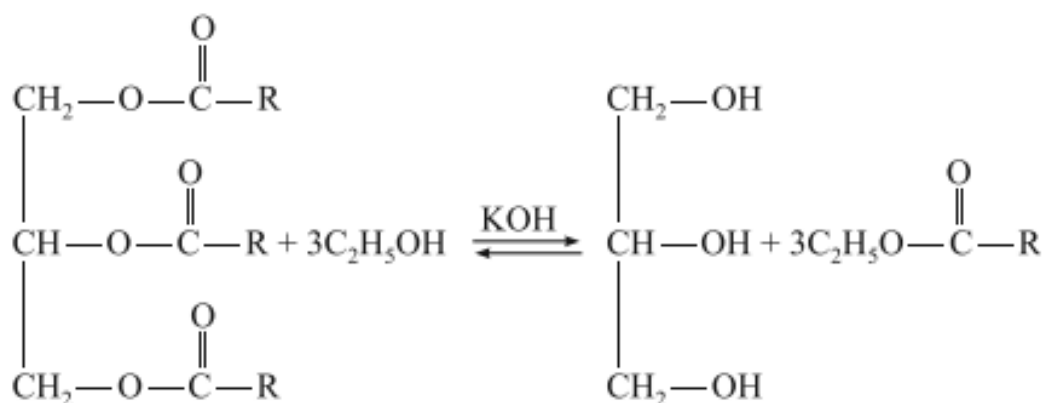


Рисунок 3 – Реакция переэтерификации

Переэтерификация осуществляется в присутствии щелочного катализатора, при температуре близкой к кипению спирта ($75-80^\circ\text{C}$), синтез не требует дорогостоящих реакторов, работающих под давлением [25,26].

На рисунке 4 представлена общая схема получения ЭЭРМ.

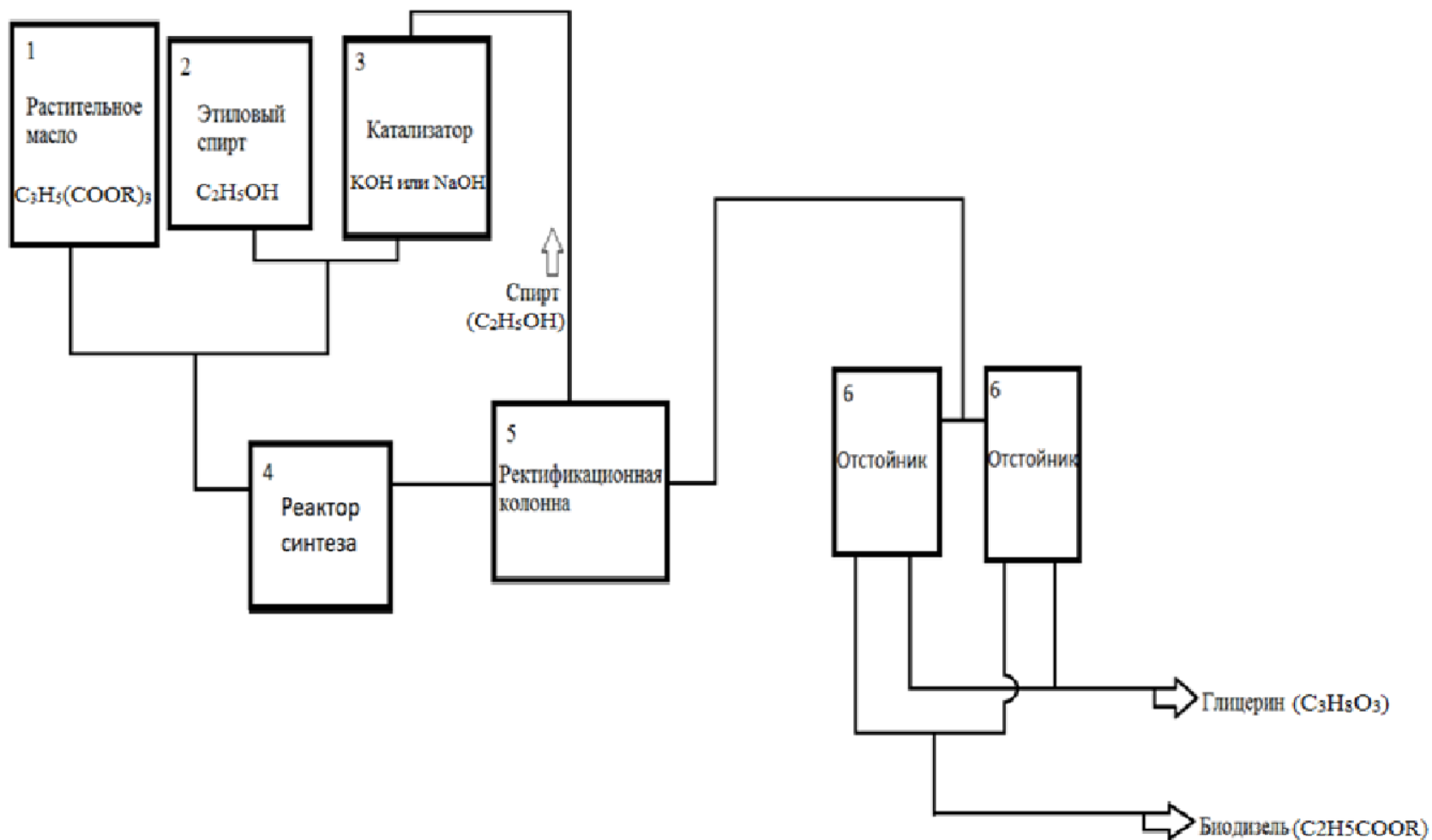
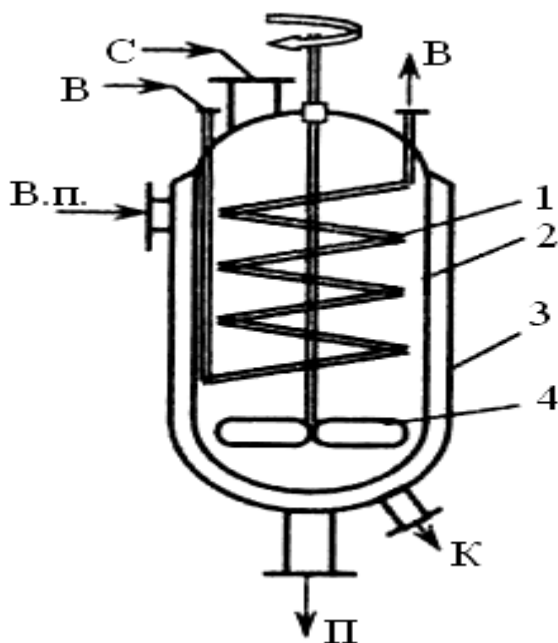


Рисунок 4 – Схема получения ЭЭРМ

Технологический процесс следующий. Растительное масло из емкости 1 и смесь спирта с катализатором из емкостей 2, 3 подаются насосом в реактор синтеза 4, далее смесь поступает в ректификационную колонну 5, где удаляются излишки спирта, затем полученный продукт поступает в колонны 6, где разделяется на биодизель и водно-глицериновую смесь. На выходе мы получаем наш продукт ЭЭРМ (биодизель) и глицерин, как побочный продукт реакции [27-29].

Схема реактора синтеза представлена на рисунке 5.



1 – змеевик; 2 – корпус реактора; 3 – рубашка; 4 – мешалка; В – вода; В.п. – водяной пар; К – конденсат; П – продукт; С – сырье

Рисунок 5 - Реактор синтеза

В реакторе синтеза создаются условия необходимые для протекания процесса. Процесс происходит при перемешивание смеси при помощи мешалки, так же поддерживается оптимальная температура, для данного процесса она составляет от 75 до 80 градусов [30].

Данные аппараты под заказ изготавливает ООО Инжиниринговая компания "Спецкомплектация".

Расчёт возможности использования данного перемешивающего устройства для синтеза ЭЭРМ:

Реактор периодического действия объёмом 5 м^3 , в нём установлена рамная мешалка, приводимая во вращение электродвигателем мощностью $5,0 \text{ кВт}$.

- диаметр мешалки – $1,5 \text{ м}$;
- частота вращения мешалки – $0,52 \text{ об/с}$;
- кинематическая вязкость растительного масла - $3,07 \cdot 10^{-5}$ [31];
- коэффициент сопротивления мешалки – $1,28$;
- плотность растительного масла – $0,912 \text{ г/см}^3$ [31].

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{n \cdot d^2}{\nu}, \quad (1)$$

где n – частота вращения мешалки;

d – диаметр мешалки;

ν – кинематическая вязкость растительного масла [32].

$$Re = \frac{0,52 \cdot 1,5^2}{3,07 \cdot 10^{-5}} = 38110,75$$

Для ламинарного режима течения мощность, при перемешивании:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^2 \cdot d^2, \quad (2)$$

где K_N – коэффициент мощности, равный $1,5$;

ρ – плотность растительного масла [32].

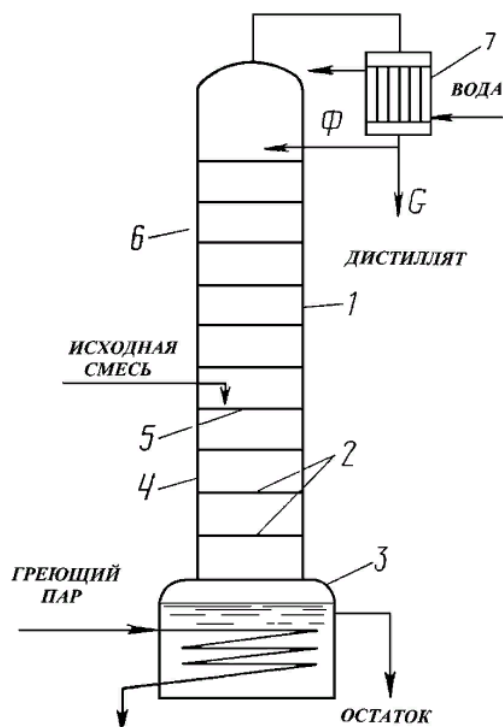
$$N = 1,5 \cdot 912 \cdot 0,52^2 \cdot 1,5^5 = 2809 \text{ Вт}$$

С учётом коэффициента полезного действия передачи от двигателя к валу мешалки равному $0,9$ и коэффициента возможных перегрузок $1,2$ [32] мощность электродвигателя составит:

$$N_D = \frac{2809 \cdot 1,2}{0,9} = 3745 \text{ Вт}$$

Проведённые расчёты доказывают, что мощность установленного в реакторе электродвигателя достаточна для использования в процессе синтеза ЭЭРМ.

Схема аппарата для отгонки спирта представлена на рисунке 6.



1 – корпус; 2 – тарелки; 3 – куб; 4, 6 – исчерпывающая и укрепляющая части колонны; 5 – питательная тарелка; 7 – дефлегматор

Рисунок 6 – Схема ректификационной колонны

Она представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат со сварным корпусом 1, в котором расположены массо- и теплообменные устройства (горизонтальные тарелки 2 или насадка). В нижней части колонны имеется куб 3, в котором кипит разгоняемая жидкость.

Нагревание в кубе осуществляется за счет глухого пара, находящегося в змеевике или кожухотрубчатом подогревателе - кипятильнике. Неотъемлемой частью ректификационной колонны является дефлегматор 7, предназначенный для конденсации пара, выходящего из колонны [30].

Биодизелю свойственно изменение качества с течением времени. С момента производства в нем начинаются реакции окисления. Температура воздуха, а также вода и кислород, содержащиеся в нем, оказывают влияние на скорость окисления. Антиоксидантные добавки могут помочь замедлить этот процесс ухудшения качества и до некоторой степени улучшить топливную стабильность. Их эффективность зависит от того, добавлены они во время производства биодизеля, либо сразу же после его окончания.

Чрезмерное использование антиоксидантов может привести к дополнительному образованию осадка. Таким образом, необходимо соблюдать осторожность при выборе типа и количества антиоксидантов. Не рекомендуется хранить готовые смеси длительное время или в неблагоприятных условиях [33].

Стоимость биодизельного топлива на основе смеси рапсового масла, ниже расценок на обычное дизельное топливо. Но даже при условии равной цены целесообразность использования БДТ диктуется требованиями экологии. Положительные результаты по производству БДТ получены за рубежом. За последние 10 лет спрос на БДТ вырос до 2 млн. тонн. Половина этого объема потребляется в Германии, где БДТ не облагается налогом и стоит на 0,25 евро/л дешевле дизельного топлива нефтяного происхождения [34].

2.3 Проблема утилизации глицерина

В настоящее время по всем миру ведется поиск новых способов утилизации глицеринсодержащей фракции, выделяющейся в процессе синтеза биодизеля. Все эти методы можно разделить на биологические и физикохимические.

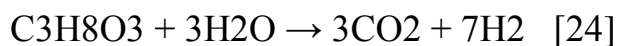
В биологических методах утилизация глицерина-отхода происходит за счет разложения глицерина бактериями в другие ценные продукты. Данные процессы могут быть как аэробные, т.е. в присутствии кислорода, так и анаэробные, т.е. без доступа газа-окислителя.

Анаэробной биотрансформации глицерин подвергают для синтеза, к примеру, 1,3-пропандиола. Образующийся двухатомный спирт применяется в составе композитов, клеев, ламинатов, растворителей и других 17 продуктов химического синтеза. Кроме того, 1,3-пропандиол может быть промежуточным продуктом для синтеза на его основе сложных эфиров.

Аэробная ферментация глицерина позволяет получить такие продукты как дигидроксиацетон, водород, а также биополимеры. Примером последних

могут послужить полигидроксиалканоаты - класс природных полиэфиров, по структуре сходных с синтетическими полимерами [24].

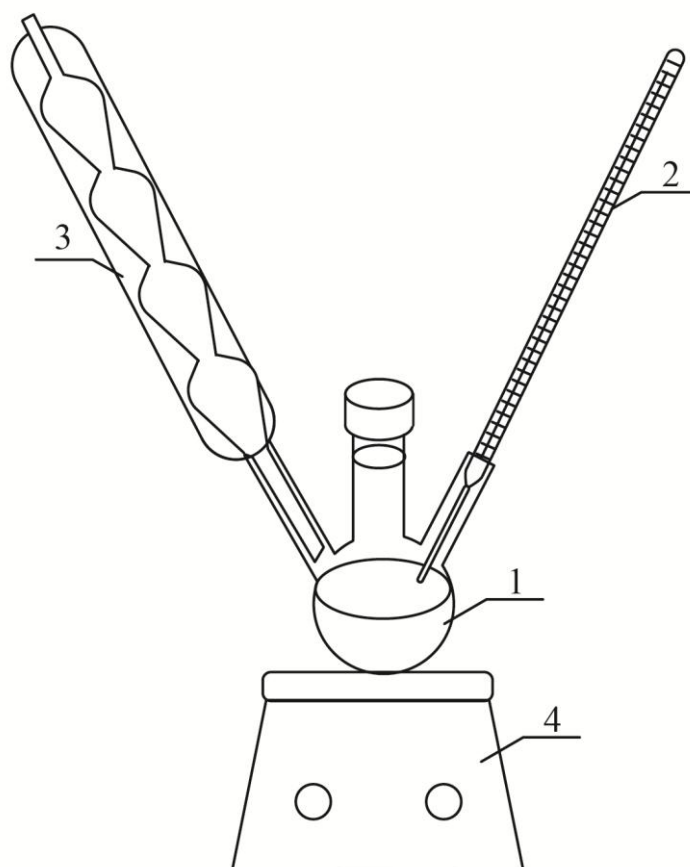
В физико-химических методах утилизации глицерина-отхода используются такие операции как центрифугирование, фильтрация, вакуум выпаривание, нейтрализация, растворение и т.д. Суть всех этих операций – выделение чистого глицерина в виде товарного продукта. Но подобный товар в результате обладает немалой стоимостью и вряд ли найдет широкого потребителя. Гораздо более эффективно перерабатывать отход в другие продукты, не прибегая к его сложной очистке. Примером такого процесса может послужить конверсия глицерина водяным паром с получением углекислого газа и водорода:



3 Экспериментальная часть

3.1 Получение ЭЭРМ

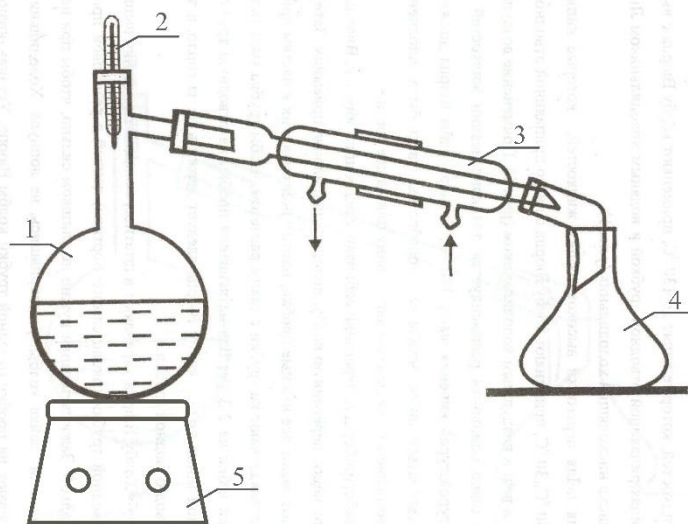
В качестве исходного сырья для получения дизельного биотоплива было использовано рапсовое масло, спирт этиловый (медицинский). Реакция переэтерификации рапсового масла изучалась на созданной лабораторной установке. Реактором служила круглодонная колба (емкостью 200 мл), расположенная на магнитной мешалке с нагревом, снабжённая обратным холодильником и термометром для измерения температуры. В нее помещали смесь рапсового масла и этанола, медленно нагревали до 75 °С, затем вводили катализатор и начинали перемешивание. В качестве катализатора использовали спиртовой раствор гидроксида калия. На рисунке 7 показана лабораторная установка для синтеза ЭЭРМ.



1 - колба круглодонная с тремя горловинами; 2 – термометр; 3 – обратный холодильник; 4 – магнитная мешалка с нагревом.

Рисунок 7 – Лабораторная установка для синтеза ЭЭРМ

По окончании синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли глицерин (25 % веса масла), который способствовал формированию двух фаз. Содержимое переливали в делительную воронку для последующей обработки. Полученную смесь очищали отгонкой остаточного этанола. На рисунке 8 показана установка для отгонки остаточного этанола.



1 – круглодонная колба; 2 – термометр; 3 – аппарат для разгонки; 4 – приёмник; 5 – аппарат для нагрева

Рисунок 8 – Установка для отгонки остаточного этанола

После отстаивания образовывались две фазы – верхняя, состоящая из ЭЭРМ, и нижняя, содержащая глицерин, избыток этанола, непрореагировавший гидроксид калия, образовавшиеся мыла и продукты неполной переэтерификации. Нижнюю фазу мы удаляли, а верхнюю, состоящую из ЭЭРМ собирали в приготовленную посуду. Так как эфиры могут испаряться, хранить необходимо в закрытой ёмкости [18].

Подбор необходимых условий и состава синтеза осуществлялся на основании научной литературы.

Поскольку реакция переэтерификации равновесная, избыток спирта смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции. Однако при большом избытке этанола увеличивается растворимость глицерина в реакционной смеси, что затрудняет его выделение и ухудшает распределение

катализатора между эфирным и глицериновым слоями. С увеличением количества этанола катализатор равномерно распределяется между обеими фазами, и выход эфиров постепенно увеличивается, достигая максимума при соотношениях от 9 : 1 до 12 : 1. Оптимальным составом для получения ЭЭРМ является смесь этанол/масло в соотношении 9 : 1, поскольку при дальнейшем повышении содержания спирта ухудшается разделение продуктов реакции, а верхняя эфирная фракция, как показывают результаты хроматографического анализа, частично обогащается глицерином, что уменьшает выход эфиров.

Влияние температуры. В присутствии катализатора реакция переэтерификации сложных эфиров протекает и при комнатной температуре, однако на практике процесс обычно проводится при температуре, близкой к температуре кипения спирта, используемого в качестве переэтерифицирующего агента. С технологической точки зрения это означает, что получение этиловых вместо метиловых эфиров рапсового масла требует изменения температуры реакционной смеси с 65 °С (температура кипения метанола) до 78 °С.

Влияние концентрации катализатора. Из полученных данных следует, что наиболее высокие выходы ЭЭРМ наблюдаются при использовании 1–1,5 % гидроксида калия от массы масла. При этом увеличение концентрации катализатора выше 1,3 % является экономически нецелесообразным, поскольку не приводит к существенному повышению степени превращения, но влечет за собой дополнительные затраты, связанные со стоимостью катализатора и работой по удалению избыточной щелочи из реакционной среды по окончании реакции. Помимо этого, возрастание количества гидроксида калия вызывает формирование эмульсии, которая увеличивает вязкость смеси и способствует растворению ЭЭРМ в глицериновой фракции, препятствуя разделению продуктов реакции и уменьшая выход конечного продукта. Таким образом, оптимальное количество щелочного катализатора составляет 1–1,3 мас. % без учета поправки на кислотность исходного масла [18].

Таким образом, при изучении литературы о особенностях получения этиловых эфиров рапсового масла установлено, что главными факторами, влияющими на выход и чистоту ЭЭРМ, являются концентрация катализатора, молярное соотношение «этанол – масло» и температура. Оптимальные условия для получения ЭЭРМ, соответствующих требованиям ТНПА, следующие: температура 75 °С, концентрация катализатора 1,0 % и молярное соотношение «этанол – растительное масло» 9 : 1. В таблице 4 приведено процентное соотношение жирных кислот, входящих в состав РМ.

Таблица 4 – Процентное соотношение жирных кислот, входящих в состав РМ

Жирные кислоты, входящие в состав триглицеридов растительных масел	Химическая формула кислоты	Молекулярная масса, г/моль	Состав кислот в рапсовом масле, % массовые
Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42	4,35
Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$	284,47	2,62
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	282,45	25,75
Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	280,44	23,77
Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42	29,25
Арахидиновая	$C_{20}H_{40}O_2$	312,52	0,59
Эйкозеновая	$C_{20}H_{38}O_2$	310,50	7,91
Эйкозодиеновая	$C_{20}H_{36}O_2$	308,48	0,55
Эруковая	$C_{22}H_{42}O_2$	338,56	4,26
Нервоновая	$C_{24}H_{46}O_2$	366,61	0,95

Зная кислотный состав рапсового масла можно посчитать его молярную массу [36].

$$M_{\text{масла}} = 894,3$$

$$M_{\text{спирта}} = 46$$

$$M_{\text{KOH}} = 56,1$$

1) Масса рапсового масла для проведения эксперимента (из учёта 9:1 «этанол:масло»):

$$m_{p.m.} = n_{p.m.} \cdot M_{p.m.} \quad (3)$$

где $m_{p.m.}$ – масса рапсового масла на входе, г;

$n_{p.m.}$ – количество рапсового масла на входе, моль;

$M_{p.m.}$ – молярная масса рапсового масла, г/моль.

$$m_{C_2H_5OH} = \frac{46 \cdot 9}{10} = 41,4$$

$$m_{\text{рапсовое масло}} = \frac{894,3 \cdot 1}{10} = 89,43$$

$$m_{KOH} = \frac{56,1 \cdot 1}{10} = 5,6$$

$$W_{\text{рапсовое масло}} = \frac{56}{89,43} = 0,63 = 63 \%$$

На базе полученных экспериментальных данных, проведено ещё 2 уникальных эксперимента. Синтезировано биотопливо из смеси рапсового и горчичного масла, а также из смеси рапсового и кукурузного масла в соотношении 1:1. Полученные эфиры отличаются по цвету и выход меньше в сравнении с первым опытом. Пробы, получившегося ЭЭРМ подлежат дальнейшему исследованию.

$$W_{\text{рапсовоемасло+горчичное}} = \frac{44,2}{89,43} = 0,49 = 49 \%$$

$$W_{\text{рапсовоемасло+кукурузное}} = \frac{41,6}{89,43} = 0,47 = 47 \%$$

3.2 Расчет материального баланса

Схема получения МЭРМ представлена на рисунке 9.

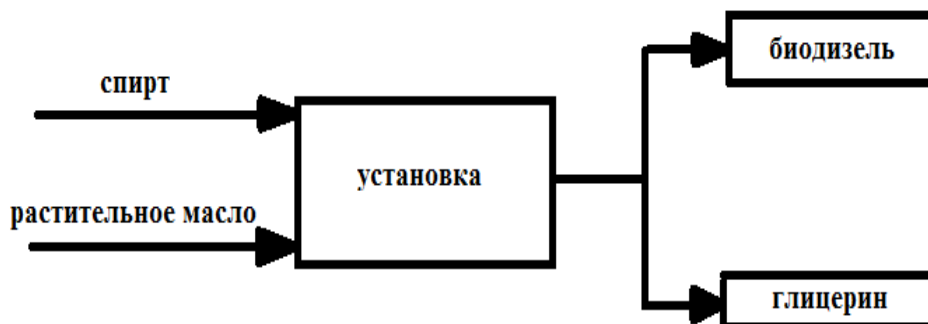


Рисунок 9 – Схема процесса получения биодизеля

Исходные данные: Приход рапсового масла N=1000 кг.

Переэтерификация триглицерида метанолом происходит по уравнению реакции 1.



Средние молекулярные массы триглицеридов и метиловых эфиров приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Средние молекулярные массы триглицеридов и метиловых эфиров

Соединения	Формула	Средняя молекулярная масса
Триглицериды	$C_3H_5(OCOC_xH_y)_3$	884,6
Эфиры	$CH_3OCOC_xH_y$	296,2

Мольное отношение метанола к триглицеридам на входе в реактор переэтерификации принято равным 9:1. Количество рапсового масла на входе в реактор задано с учетом рециркулирующего масла [18].

1) Количество рапсового масла на входе в реактор:

$$n_{p.m.} = m_{p.m.} / M_{p.m.}, \quad (5)$$

где $n_{p.m.}$ – количество рапсового масла на входе, моль;

$m_{p.m.}$ – масса рапсового масла на входе, г;

$M_{p.m.}$ – молярная масса рапсового масла, г/моль.

$$n_{p.m.} = 1250000/884,6 = 1413,07 \text{ моль}$$

2) Количество метанола на входе в реактор:

$$n_{\text{метанол}} = n_{\text{р.м.}} \cdot 9, \quad (6)$$
$$n_{\text{метанол}} = 1413,07 \cdot 9 = 12717,6 \text{ моль}$$

3) Масса метанола на входе в реактор:

$$m_{\text{метанол}} = M_{\text{метанол}} \cdot n_{\text{метанол}}, \quad (7)$$

где $M_{\text{метанол}}$ – молярная масса метанола, г/моль.

$$m_{\text{метанол}} = 32 \cdot 12717,6 = 406963,6 \text{ г} = 407 \text{ кг}$$

4) Масса глицерина:

$$m_{\text{глицерина}} = (m_{\text{р.м.1}} \cdot M_{\text{глицерин}}) / M_{\text{р.м.}}, \quad (8)$$

где $m_{\text{р.м.1}}$ – масса рапсового масла, без учета масла пошедшего на рециркуляцию, кг;

$M_{\text{глицерин}}$ – молярная масса глицерина, г/моль.

$$m_{\text{глицерина}} = (1000 \cdot 92) / 884,6 = 104 \text{ кг}$$

5) Масса метилового эфира:

$$m_{\text{м.э.}} = (m_{\text{метанол1}} \cdot M_{\text{м.э.}}) / M_{\text{метанол}}, \quad (9)$$

где $m_{\text{метанол1}}$ – масса метанола, без учета рециркулирующего масла, кг;

$M_{\text{м.э.}}$ – молярная масса метилового эфира, г/моль.

$$m_{\text{метанол1}} = (m_{\text{р.м.1}} \cdot M_{\text{метанол}} \cdot 3) / M_{\text{р.м.}}, \quad (10)$$

$$m_{\text{метанол1}} = (1000 \cdot 32 \cdot 3) / 884,6 = 108,5 \text{ кг}$$

$$m_{\text{м.э.}} = (108,5 \cdot 296,2) / 32 = 1004,5 \text{ кг}$$

6) Масса метанола на выходе:

$$m_{\text{метанол2}} = m_{\text{метанол}} - m_{\text{метанол1}} \quad (11)$$

$$m_{\text{метанол2}} = 407 - 108,5 = 298,5 \text{ кг}$$

Полученные значения занесли в таблицу 6.

Таблица 6 – Материальный баланс (приход-расход)

	Приход, кг		Расход, кг
Рапсовое масло	1250	Рапсовое масло	250
Метанол	407	Метанол	298,5
		Метилловые эфиры	1004,5
		Глицерин	104
Итого	1657		1657

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы можно сделать следующие заключения:

1. Проведен анализ:
 - а) Существующих технологий получения биодизельного топлива.
 - б) Различных присадок к биодизелю, решающих проблемы возникающие при эксплуатации и хранении.
2. Проанализировано и подобрано сырьё для экспериментального исследования;
3. Разработана методика получения биодизеля путём этерификации и добавления катализатора в лабораторных условиях.
4. С помощью разработанной методики синтезирован биодизель из рапсового и смеси разных растительных масел.
6. Разработана общая схема получения ЭЭРМ и осуществлён подбор аппаратов необходимых для получения данного вида топлива в производственных масштабах.
7. Проведены расчёты аппарата синтеза и материального баланса из которых следует, что потери по веществу отсутствуют, а необходимая мощность электродвигателя для синтеза ЭЭРМ равна 3745 Вт.

Получение биодизеля с использованием этанола является очень перспективным и мало изученным направлением, набирающим популярность в европейских странах из-за негативного отношения к метанолу, это топливо является практически безвредным для окружающей среды. Многие иностранные учёные, на основании своих исследований доказывают, что использование биотоплива является даже более экологичным, чем использовании электромобилей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Варехов, А.Г. Использование возобновляемого энергетического сырья и развитие биотопливных технологий / Варехов А.Г. // Журнал «Технико – технологические проблемы сервиса». – 2014. – 47 с.
2. Дьяков, А. Ф. Малая энергетика России. Проблемы и перспективы. / Дьяков А. Ф. – М.: НТФ «Энергопресс», 2009. – 128 с.
3. Кузнецова, Г.В. Производство биотоплива в развивающихся странах: проблемы и перспективы / Кузнецова Г.В. // Журнал «Национальные интересы: приоритеты и безопасность». – 2012. – 53-63с.
4. GlobalBioenergyPartnership. GBEP. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.globalenergy.com>. (дата обращения 17.03.2019).
5. Dufey A., Stange D. regional study on the biofuel economy in 2010: CL avethemes for Latin American and Caribbean countries: ECLAC NU, Santiago, Junio 2011. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.eclac.cl/publicaciones/xml/8/45358/Seminarioy Conferencias_No._68_Final.PDF file. (дата обращения 20.03.2019).
6. Марков, В.А. Работа дизелей на нетрадиционных топливах / Марков В.А., Гайворонский А.И., Грехов А.И., Иващенко Н.А. – М.: «Легион-автодата», 2008. – 464 с.
7. Assessing biofuels: towards sustainable production and use of resources. UNEP, 2009. [Электронный ресурс]. – URL: www.unctad.org. http://www.unep.fr/scp/rpanel/pdf/assessing_biofuels_full_report.pdf. (дата обращения 5.04.2019)
8. Кольниченко, Г.И. Жидкое биотопливо: проблемы и перспективы создания и использования / Кольниченко Г.И., Сиротов А.В., Тарлаков Я.В. // Журнал «Лесной вестник». – 2012. – 105 с.
9. Година, Е.Д. Изменение жирнокислотного состава растительных масел при добавке к ним минерального дизельного топлива и при

воздействии ультразвука / Година Е.Д., Шеменев Д.С., Уханов А.П. – М.: «Нива Поволжья», 2012. – 38 – 42 с.

10. Мифтахова, Л.Х. Промышленные методы производства биодизельного топлива / Мифтахова Л.Х. // Журнал «Вестник Казанского технического университета». – 2013. – 80-83 с.

11. Способ повышения стабильности дизельного биотоплива при хранении // Патент РФ № 2475520.2013. Бюл №1. / ЛангсессДойчландГмБХ (DE)

12. Антиокислительная присадка для биодизельного топлива // Патент РФ № 2434934. 2011. Бюл № 20. / Фокс Е. Б., Деблейз Ф., Мигдал С.Э.

13. Стабильная при низких температурах биоцидная композиция // Патент РФ № 2534577. 2014. Бюл № 33. / Полман Д.Л.

14. Способ переэтерификации жира и/или масла биологического путем алкоголиза // Патент РФ № 2263660. 2005. Бюл № 31./ПЕТЕР Зигфрид (DE)

15. Способ получения биологического дизельного топлива // Патент Украины № 20901. 2009./ Ефтушенко А.К.

16. Способ получения биодизельного топлива // Патент РФ № 2393006. 2010. Бюл № 18./Подопригора С. П., Федоров В. Н., Цыбин В. П.

17. Рафинирование масляных композиций // Патент РФ № 2151788. 2009. Бюл № 24. / Винокуров В.А., Дадашев М.Н., Барков А.В., Фролова М.А.

18. Антонова, З.А. Получение и свойства этиловых эфиров рапсового масла / Антоновы З.А., Крук В.С., Курсевич В.Н., Максимук Ю.В., Кривова М.Г. // Журнал «Вестник БГУ» Сер. 2. 2015. – 12 с.

19. Паронян, В.Х. Растительные масла / В.Х. Паронян – М.: Химическая энциклопедия, 2008. – 298 с

20. Мирзоев, А.М. Масленичные семена и мировая экономика / Мирзоев А.М. // Журнал «Технико – технологические проблемы сервиса». – 2015. – 79 с.
21. Нагорнов, С.А. Техника и технологии производства и переработки растительных масел: учебное пособие / Нагорнов С.А., Дворецкий Д.С., Романцова С.В., Таров В.П. – Тамбов: ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 96 – 98 с.
22. Назаренко, Л.В. Биотопливо: история и классификация видов биотоплива / Назаренко Л.В. // Вестник МГПУ. Серия «Естественные науки». – 2012. – № 2 (10). – 16-32 с.
23. Останин, Л.М. Рапсовое масло – сырьё для производства биотоплива / Останин Л.М. // Журнал «Вестник Казанского технологического университета». – 2014. – 227 с.
24. Ma F. Biodiesel Production: A Review / F. Ma, M.A. Hanna // Bioresource Technology. – 1999. – Vol. 70. – P. 1–15.
25. Дубровин, В.А. Технология и технические средства производства биодизельного топлива из растительного масла / Дубровин В.А., Драгнев С.В. // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2012. – 98 – 102 с.
26. Заварухин, С.Г. Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива / Заварухин С.Г. , Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеева О.А. – М.: «Техника», 2002. – 334 с.
27. Селиванов, Н.И. Технология производства и эффективность использования смесового топлива на основе рапсового масла / Селиванов Н.И., Доржеев А.А. // Журнал «Вестник Красноярского государственного аграрного университета». – 2015. – 81 с.
28. Слюсаренко, В.В. Технологии и оборудование для производства биологического топлива из рапсового масла / Слюсаренко В.В. // Журнал «Проблемы региональной энергетики». – 2010. – 36 с.

29. Федоренко, В.Ф. Состояние и развитие производства биотоплива / Федоренко В.Ф., Колчинский Ю.Л., Шилова Е.П. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007. – 130 с.
30. Афанасьев, С.В. Пожарная безопасность технологических процессов / Афанасьев С.В. – С.: Изд-во СНЦ РАН, 2015. - 521 с.
31. Максимук, Ю.В.. Вязкость и теплота сгорания дизельного биотоплива / Максимук Ю.В., Антонова З.А., Фесько В.В., Курсевич В.Н. //Журнал «Химия и технология топлив и масел». – 2009. – 27-30 с.
32. Карпушкин, С.В. Оборудование технологических комплексов. Учебное пособие для студентов дневного и заочного отделения / Карпушкин С.В., Борисенко А.Б. – Тамбов.: ТГТУ, 2014. – 149 с.
33. Exhaust Particulate Emission of a Mustard Seed Oil Driven Tractor Engine / S. A. Niemi, T. T. Murtonen, M. J. Lauren et al. // SAE Technical Paper Series. – 2002. – № 2002 – 01 – 0866. – P.1-12.
34. Кравченко, Р.В. Состояние и тенденции развития рынка биотоплива / Кравченко Р.В. // Журнал «Лесной вестник». – 2013. – 188 с.
35. Марков, В.А. Работа дизелей на нетрадиционных топливах / Марков В.А., Гайворонский А.И., Грехов А.И., Иващенко Н.А. – М.: «Легион-автодата», 2008. – 464 с.
36. Девянин, С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей / Девянин С.Н., Марков В.А., Семенов В.Г. – М.: МГАУ им. Горячкина В.П., 2007. – 400 с.