

УДК 664.3.032.1:665.3.003.6

Муштрук М., аспірант, Сухенко Ю., д-р техн. наук, професор, Сухенко В., канд. техн. наук, доцент (Національний університет біоресурсів і природокористування України)

Перспективні технології виробництва дизельного біопалива

Розглянуто технології виробництва дизельного біопалива з олій і жирів тваринного походження. Охарактеризовано перспективні методи виробництва енергетичного продукту з використанням процесу каталітичного гідрування та дезоксигенування відновлюваної сировини.

Ключові слова: дизельне біопаливо, гідрування, дезоксигенування, жирні кислоти, переестерифікація, технологія.

Вступ. Глобальне виробництво первинної енергії в 2011 р. склало 400 Едж (Едж = 1018 Дж). Щорічний приріст виробництва енергії досягає 10 Едж, причому найближчим часом не очікується зниження темпів приросту енергії. Очевидно, що в найближчому майбутньому виснажаться запаси основних джерел енергії, що ґрунтуються на викопному паливі [1]. Більше того, екологічні проблеми, які виникли останнім часом, зокрема парниковий ефект, кислотні дощі і загальне забруднення атмосфери, пов'язані з використанням енергії, що виробляється спалюванням викопного

палива. Тому, для задоволення майбутніх зростаючих потреб України в енергії, треба освоювати принципово нові і стабільні її джерела.

Мета роботи. Технології виробництва дизельного біопалива передбачають попереднє механічне очищення сировини (олії чи іншого жиру) та нейтралізацію наявних у ній вільних жирних кислот, які ускладнюють технологічний процес і збільшують його тривалість [2].

Відомі різні способи отримання ефірів жирних кислот з олій і жирів тваринного походження, які покращують якість палива, але не дозволяють збільшити його

вихід та скоротити час реакції [3]. Таким чином, удосконалення технологій отримання метилових (етилових) ефірів жирних кислот, зокрема з жирів тваринного походження, є перспективним напрямком, що потребує ґрунтовного науково-практичного опрацювання. Аналітичний огляд сучасних досліджень в галузі виробництва дизельного біопалива є метою цієї роботи.

Результати аналітичних досліджень. Чисті рослинні олії і тваринні жири застосовувались як енергоносії ще на початку ХХ століття, і їх використання продовжується. Разом з тим недоліки, пов'язані з використанням натуральних олій і жирів, спонукали розвиток нових технологій для їх модифікації, зокрема, піролізу, мікроемульгування, переестерифікації, гідрування, дезоксигенування тощо.

Піроліз (крекінг) передбачає розрив хімічних зв'язків сировини під час термічної обробки. Піроліз олій і тваринних жирів забезпечує перетворення їх тригліцеридної структури до алканів, алкенів і жирних кислот. Механізм піролізу олій і жирів досить складний через те, що в один і той же час відбувається велика кількість реакцій. Процес піролізу зазвичай здійснюється за вільно-радикальним або карбоно-іонним механізмом [4]. Недоліком такої технології є зменшення кількості атомів вуглецю в молекулах продукту, внаслідок чого відбувається зниження його енергоємності завдяки формуванню більш легких вуглеводнів.

Проводились масштабні дослідження щодо каталітичного піролізу олій і жирів, спрямовані на покращення якості і збільшення виходу дизельного біопалива [5]. Також відомі роботи, присвячені каталітичному гідрокрекінгу рослинних олій і технічних тваринних жирів [6], але вони не були широко впроваджені у виробництво.

Мікроемульгування. Мікроемульсія – це термодинамічно стабільний колоїдний розчин води, олій (жиру) і поверхнево-активних речовин (ПАР). Діаметр крапель в мікроемульсії коливається в діапазоні від 1 до 150 нм. Колоїдні розчини рослинних олій (тваринних жирів), спиртів і ПАР використовуються як дизельне біопаливо. Зокрема, було виявлено, що властивості мікроемульсій, що складаються з рослинних олій та метанолу, дуже близькі за властивостями до мінерального дизельного палива але, в деяких дослідженнях, були зафіксовані значні відкладення сажі на форсунках і випускних клапанах двигунів [7].

Переестерифікація. В промислових масштабах велика кількість дизельного біопалива виробляється способом переестерифікації (алкоголізу) рослинних олій і тваринних жирів до ефірів жирних кислот. Процес переестерифікації передбачає реакцію спирту з тригліцидами в присутності каталізатора (кислоти, луку, ферменту тощо) з отриманням ефірів жирних кислот і гліцерину (рис. 1) [8]. Серед застосовуваних у промисловості спиртів найбільш поширений метанол. Також використовують етиловий, пропіловий, бутиловий і аміловий спирти [9]. У деяких публікаціях розглядаються результати досліджень переестерифікації технічних тваринних жирів спиртами у надкритичному стані [10].

Недоліками палив, що складаються з ефірів жирних кислот, є їх хімічна нестабільність, загусання при низьких температурах, що суттєво зменшує можливість їх використання в регіонах з холодним кліматом. Крім того, висока собівартість продукту, частково внаслідок склад-

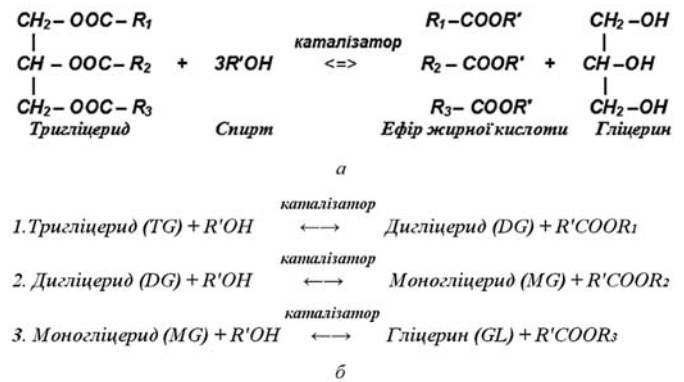


Рис. 1 – Схема процесу алкоголізу жирів: а – реакція переестерифікації тригліцеридів; б – реакція поетапної естерифікації гліцеридів

ного очищення продуктів реакції від домішок, залишків гомогенних каталізаторів, обмежує застосування дизельного біопалива, виготовленого з ефірів жирних кислот. Тому дослідники розробляють нові, більш дешеві і досконалі методи переестерифікації тригліцеридів у присутності гетерогенних каталізаторів [11].

Гідрування. Дизельне біопаливо NExBTL виготовляє компанія «Нест Ойл» з рослинних олій і тваринних жирів [12]. Процес виробництва полягає в каталітичному гідруванні рослинних олій і жирів з отриманням відповідних алканів. Гліцериновий фрагмент тригліцеридів гідратується до відповідного алкану і, таким чином, виключається побічне утворення гліцерину. В ході цього процесу з молекул олії (жиру) видаляється кисень і отримане біопаливо є більш знекисненим, ніж паливо, отримане методом переестерифікації. На відміну від класичного дизельного біопалива, отриманого переестерифікацією тригліцеридів, що має жовтий колір, кінцевий продукт є прозорою безбарвною рідиною з високим цетановим числом (від 85 до 99) і властивостями навіть кращими, ніж у нафтового дизельного палива. Оскільки за хімічним складом продукт ідентичний традиційному дизельному паливу, то виключаються будь-які пристосування до конструкції двигунів. Точка помутніння палива NExBTL може регулюватися в межах від -5 до -30°C , що дає можливість застосовувати його в різних кліматичних умовах.

Перший завод, що працює за такою технологією, було побудовано влітку 2007 р. на нафтопереробному комплексі компанії «Нест Ойл» у м. Порво, (Фінляндія), а в 2009 р. в експлуатацію було введено другий завод. Річна продуктивність кожного заводу становить 170 000 тонн дизельного палива. У 2012 році компанія «Нест Ойл» планує будівництво заводу з виробництва біопалива NExBTL в Сінгапурі з проектною потужністю 800 000 тонн біопалива на рік. Цей завод буде найбільшим у світі підприємством з виробництва дизельного палива.

Дезоксигенування. Щоб забезпечити конкурентоспроможність дизельного біопалива у порівнянні з традиційним, його виробництво треба здешевити, а властивості цього продукту необхідно поліпшити. З урахуванням цього n-парафіни, отримані з біологічних джерел, можуть бути якісною сировиною для виробництва біопалив завдяки тому, що вироблене з них паливо має високе цетанове число та екологічні переваги. Парафінові дизельні біопалива можуть бути синтезовані з натуральних олій та інших жирів шляхом

селективного дезоксигенування олій і жирів, ефірів жирних кислот та самих жирних кислот. Кисень з молекул тригліцеридів видаляється в рідкій фазі методом декарбоксілювання або декарбонування, що призводить до утворення лінійних вуглеводнів (рис. 2).

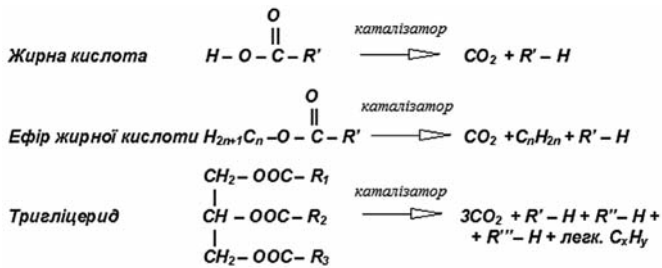


Рис. 2 – Можливі шляхи дезоксигенування відновлюваної сировини з використанням гетерогенних катализаторів

Слід зазначити, що n-парафінові вуглеводні мають відносно високі точки плавлення, що спричинює негативний вплив на властивості палива за низьких температур. Тому виробники палива повинні зробити вибір між високим цетановим числом і високою точкою плавлення дизельного палива на основі n-парафінів та застосуванням процесу ізомеризації n-парафінів для їх часткової переробки в ізопарафіни, що знизить цетанове число та температуру плавлення палива (таблиця).

Вплив складу вуглеводів на властивості дизельного біопалива

Властивості біопалива	n-парафіни	Ізопарафіни	Нафтени	Ароматичні
Цетанове число	++	0/+	0/+	0/-
Низькотемпературні властивості	-	0/+	+	+
Об'ємна теплотворна властивість	-	-	0	+

*) + сприятлива дія, ++ позитивна дія, - несприятлива дія, 0/+ не завжди сприятлива дія, 0/- небажаний вміст, 0 нейтральна дія

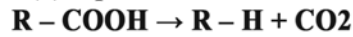
Існує декілька можливих шляхів реалізації реакцій для отримання лінійних вуглеводнів з жирних кислот. Кислоти можуть бути безпосередньо декарбоксілювані або декарбонувати. Пряме декарбоксілювання відокремлює карбоксидну групу з виділенням двоокису вуглецю та отриманням парафінового вуглеводню, в той час як пряме декарбонування призводить до отримання олефінових вуглеводнів шляхом відщеплення карбоксильної групи з утворенням окису вуглецю і води, як показано в реакціях I і II (рис. 3). Жирні кислоти можуть також бути дезоксигеновані в реакції з воднем.

У цьому випадку гідродекарбонування або гідрування приводять до утворення лінійних вуглеводнів, як показано у рівняннях реакцій III і IV (рис. 3).

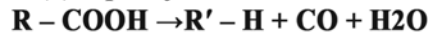
Крім процесів, що відбуваються в рідкій фазі, в ході декарбоксілювання і декарбонування реалізується ряд реакцій з виділенням CO, CO₂, водню і води, зокрема, реакції водяного газу і метанування.

Гетерогенно-каталітичне дезоксигенування сировини рослинного і тваринного походження досліджене не повністю (за винятком зазначеного вище піролізу). Декарбоксілювання аліфатичних і ароматичних карбонових кислот проводили в газовій фазі з Pd/SiO₂ і Ni/Al₂O₃ катализаторами. Експериментальні результати

I. Декарбоксілювання



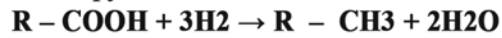
II. Декарбонування



III. Гідродекарбонування



IV. Гідрування



R – насичена алкільна група, R' – ненасичена група.

Рис. 3 – Можливі шляхи проходження реакцій дезоксигенування жирних кислот в рідкій фазі

показують, що використання Pd/SiO₂ дозволяє збільшити вихід декарбоксіл-гептанових і октанових кислот до 98% і 97%, відповідно, у порівнянні з каталізом з використанням Ni/Al₂O₃ (26% і 64%, відповідно). Запатентовано отримання лінійних олефінів з насичених жирних кислот та ефірів жирних кислот з використанням катализаторів на основі нікелю, активованого олова, германію і свинцю [13].

Каталітичне дезоксигенування олій і тваринних жирів проводили в періодичному, напівперіодичному і безперервному режимах. Експерименти для напівперіодичного режиму проводили в автоклаві за ефективного перемішування для зниження впливу зовнішнього масоперенесення. Для визначення особливостей режиму реалізації процесу в періодичному реакторі проводили порівняльні експерименти. У порівнянні з напівперіодичним режимом періодична система не мала постійного видалення газової фази, тому тиск не залишався постійним, а дещо збільшувався в ході реакції через утворення газоподібних продуктів [14].

Концепцію дезоксигенування аналізували шляхом вивчення молекул, синтезованих з тригліцеридів олій і тваринних жирів, що складаються із залишків жирних кислот і в основному, містять 18 атомів вуглецю, що є найбільш поширеним у природі. Гетерогенна каталітична дезоксигенізація стеаринової кислоти призводить зазвичай до утворення n-гептадекану (n – C17). При порівнянні каталітичної активності в дезоксигенуванні цієї кислоти з застосуванням різних катализаторів спостерігалась найбільш висока активність катализаторів на вуглецевих носіях. Можливо, більш висока активність таких катализаторів пов'язана з їх текстурою, тобто з питомою величиною реакційної поверхні, яка для вуглецю зазвичай більша, ніж для кремнеземних або глиноземних носіїв, що зменшує ефект дезактивації катализатора за рахунок спікання чи закоксування.

У напівперіодичному і безперервному режимі (рис. 4) успішно, з високою активністю і селективністю, проводили дезоксигенування етилестеру з застосуванням порошкового катализатора (5% Pd / C).

В реакції дезоксигенування виділялись вуглеводні, проміжні (жирні) кислоти і деякі побічні з'єднання. При дезоксигенуванні етилестеру (5% мол. в гексадекані) за температури 330° C було досягнуто високий вихід (80% через 5 годин реакції). Деякі катализатори, зокрема Pd/C, за цих умов залишалися стабільними забезпечуючи постійну селективність у формуванні гептадекану (близько 90%). Серед побічних продуктів варто відзначити продукти ізомеризації і дегідрування ети-

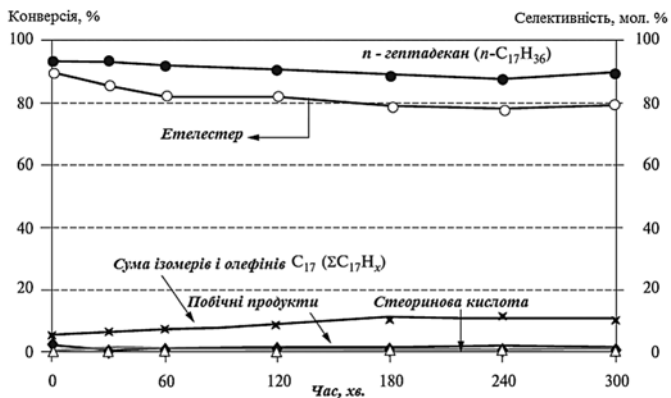


Рис. 4 – Перетворення етилестеру і розподіл продуктів реакції в часі за наступних умов реакції: 0,4 г каталізатора Pd / C, 330 °C, 5 атм, швидкість подачі рідкої суміші (0,16 моль/л етилестеру в гексадекані) 0,1 мл/хв.

лестеру. Дизельне біопаливо, отримане за цих умов, відповідає чинним в Україні стандартам.

Висновки

1. Результати експериментів підтверджують, що каталізатори паладію на вугільному носіїв завдяки їх високій активності і селективності перспективні для використання в реакціях дезоксигенування насичених і ненасичених жирних кислот.

2. Каталітичне дезоксигенування та гідрування сировини доцільно застосовувати в промисловому виробництві дизельного біопалива для забезпечення високого цитанового числа, регулювання температури помутніння та збільшення виходу продукту.

Список літератури

1. Energy Information Administration, International Energy Annual, 2009.
2. 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.
3. Инструкция по получению биодизеля. – Фирма Симбрия СКЕТ, Германия // Масложировая промыш-

ленность. – М.: Пищевая промышленность. – 2005. – № 5. – С. 17-18.

4. Schwab A. W., Dykstra G.J., Selke E., Sorenson S. C., Pryde E.H. J. of American Oil Chemist Society. 1988. Vol. 65. P. 1781—1786.

5. Vonghia E., Boocock D. G.B., Konar S.K., Leung A. Energy & Fuels. 1995. Vol. 9. P. 1090—1096.

6. Stumberg M., Soveran D., Craig W., Robinson W., Ha K. Energy Biomass Wastes. 1993. Vol. 16. P. 721—738.

7. Knothe G., Dunn R. O., Bagby M. O. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C., 1997.

8. Fukuda H., Kondo A., Noda H. J. of Bioscience and Bioengineering. 2001. Vol. 91. No. 5. P. 405—416.

9. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 85th edition. CRC Press, Boca Raton, 2004.

10. Ege S.N. Organic Chemistry: Structure and Reactivity. 1994. Third edition. The University of Michigan, Toronto. P. 189.

11. Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J., Mankidy P.J., Goff M.J. Applied Catalysis A: General.

12. <http://en.wikipedia.org/wiki/NExBTL>, accessed 1.06.2008.

13. Maier W.F., Roth W., Thies I., v. Rague Schleyer P. Chemische Berichte. 1982. Vol. 115. P.

14. Kubickova I., Snare M., Maki-Arvela P., Eranen K., Murzin D. Yu. Catalysis Today. 2005.

Аннотация. Рассмотрены технологии производства дизельного биотоплива из растительных масел и жиров животного происхождения. Охарактеризованы перспективные методы производства энергетического продукта с применением процесса каталитического гидрирования и дезоксигенирования возобновляемого сырья.

Summary. The technology of production of biodiesel from vegetable oils and animal fats. We characterize the long-term energy production methods with the use of the product of catalytic hydrogenation and deoxygenation of renewable raw materials.

Стаття надійшла до редакції 5 червня 2012 р.