УДК 662.611

Таймаров Михаил Александрович

доктор технических наук, профессор

E-mail: taimarovma@yandex.ru

Казанский государственный энергетический университет

Адрес организации: 420066, Россия, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51

Лавирко Юрий Васильевич кандидат технических наук, доцент

E-mail: <u>lav.yu55@gmail.com</u> **Садыков Ренат Ахатович**

доктор технических наук, профессор

E-mail: sadykov r a@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Энергосбережение в технологии получения этилового биодизельного топлива из семян рапса

Аннотация

Постановка задачи. Замена углеводородных топлив из нефти на топлива, получаемые из растительного маслосодержащего сырья, является важной народнохозяйственной задачей. Растительное маслосодержащее сырье, к числу которого относятся семена рапса, является возобновляемым. К основным трудностям в технологии получения биодизельного рапсового топлива следует отнести использование опасного для здоровья человека метилового спирта. Поэтому в настоящее время разрабатываются технологии по замене метилового спирта на безопасный этиловый спирт. Целью исследования является определение эффективности подвода теплоты в виде перегретого пара от котла, сжигающего жмых после отжима рапсового масла в прессе. Задача: комплексное использование рапсового жмыха как топлива.

Результаты. Спирт предназначен для выполнения реакции переэтерификации, заключающейся в получении этиловых жирных кислот из рапсового масла с выделением глицерина. Температуры кипения метилового и этилового спирта соответственно равны 64,7 °С и 78,4 °С. Этиловый спирт, по сравнению с метиловым, менее активен в реакции переэтерификации. Поэтому температура нагрева реактора для получения этиловых жирных кислот при реакции переэтерификации в соответствии с температурой кипения этилового спирта может быть выше, по сравнению с метиловым спиртом, в среднем на 10 °С. Обычно в технологиях получения рапсового биодизельного топлива используется теплота от внешнего источника тепла. Поэтому технология, предлагаемая в настоящей работе, с подводом теплоты к реактору переэтерификации от встроенного котла, сжигающего рапсовый жмых, является эффективной и позволяет получить экономию теплоты.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что рапсовый жмых, получаемый на стадии прессования, может быть использован для производства во встроенном котле перегретого водяного пара с целью его подачи внешним потребителям. Исследованные тепловые балансы при прессовании и реакциях синтеза 1000 кг этилового биодизельного топлива показали, что в достаточном количестве необходимая теплота для синтеза может быть выработана в котле при сжигании жмыха, получаемого от прессования 3063 кг рапсовых семян.

Ключевые слова: биодизельное топливо, нагрев, этерификация, этиловый, спирт, кавитация, растительные масла, рапс, технология, катализатор.

Введение

Производство топлива в больших объемах для двигателей внутреннего сгорания из возобновляемого исходного растительного сырья является приоритетной задачей для промышленности [1-6]. Решение этой задачи в традиционном варианте состоит в

снижении вязкости растительного масла путем извлечения глицерина из состава масла за счет реакции переэтерификации, при которой глицерин в присутствии катализатора при температуре 60...64 °C заменяется на метиловый спирт. Растительные масла представляют собой смесь триглицеридов, так называемых эфиров, соединенных с молекулой глицерина $C_3H_5(OH)_3$. В результате замены в реакции синтезируется метиловый эфир, называемый биодизелем после соответствующей очистки от омыленных жиров и примесей. Метиловый спирт СН₃ОН, используемый в технологии переэтерификации, является очень опасным токсичным веществом для здоровья человека. Поэтому совершенствование технологии по замене метилового спирта СН₃ОН на этиловый спирт С₂Н₅ОН для переэтерификации растительных жиров и рапсового масла с извлечением глицерина С₃Н₅(ОН)₃ является актуальным направлением в области получения биодизельного топлива [7-12]. В технологии использования этилового спирта для переэтерификации растительного масла необходимо решать задачу снижения расхода теплоты на реакции синтеза этиловых эфиров жирных кислот, являющихся основой этилового биодизельного топлива. В данной работе на реакции синтеза предложено использовать теплоту перегретого водяного пара, получаемого в котле от сжигания рапсового жмыха, получаемого от прессования рапса.

Объект исследования

Объектом исследования являлась технология производства этилового биодизельного топлива из рапсового масла на стадиях прессования семян рапса и синтеза этиловых эфиров жирных кислот. На стадии прессования в производственном цехе Казанского ООО «Тетра-Инвест» экспериментально исследовались режимные параметры работы шести прессов марки HFP20-W230/4. Производительность одного прессового агрегата – 1,25 т/час по исходному сырью – семенам рапса. Расход водяного пара для одного прессового агрегата – 0,8 т/час при давлении пара 0,6 МПа и температуре 164 °C. Расход теплоты на горячее прессование 1 т семян рапса – 0.34 МВт/т. Исследование влияния температуры на выход этиловых эфиров жирных кислот в реакторе синтеза проведено по эксплуатационным показателям линии Херсонского НПЧП «Институт Текмаш» при производстве рапсового биодизеля [12].

Результаты исследования и их обсуждение

Количество получаемого растительного биодизельного топлива из 1 тонны исходного маслосодержащего сырья зависит от содержания масла в рапсовых семенах, от уровня температур в реакторе при синтезе эфиров жирных кислот. Средние массовые значения компонентов на стадии прессования рапсового масла и на стадии синтеза эфиров жирных кислот при производстве биодизельного топлива приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, для отжима 980 кг рапсового масла требуется 3063 кг рапсовых семян со средним содержанием в них масла 31,9 %.

Таблица 1 Материальные балансы для прессования рапса и для синтеза 1 т биодизельного топлива из рапсового масла

Приход		Расход			
Компонент	Масса, кг	Компонент	Масса, кг		
Отжим рапсового масла					
Семена рапса	3063	Рапсовое масло	980		
		Жмых	2083		
Итого	3063	Итого	3063		
Синтез 1 т этил	овых эфиров ж	прных кислот из рапсового масла			
Рапсовое масло	980	Этиловые эфиры жирных кислот	1000		
Метиловый или этиловый спирт	125	Глицерин	120		
Катализатор КОН	24	Омыленные жиры	9		
Итого	1129	Итого	1129		

При этом образуется 2083 кг жмыха с низшей теплотой сгорания в рабочей массе 20 МДж/кг. Производительность цеха для прессования рапса равна в среднем 6 тонн семян в час. Получаемое при этом количество жмыха 4080 кг может быть использовано для работы парового котла с тепловой мощностью 20 МВт.

Как показывают данные табл. 2, в технологии синтеза с применением этилового спирта требуется теплоты больше на 20,3 % по сравнению с использованием метилового спирта.

Таблица 2 Сравнительные тепловые балансы реактора при синтезе 1 т метилового и этилового биодизельного топлива из 980 кг рапсового масла

Приход		Расход		
Источник	Значение, МДж	Потребитель	Значение, МДж	
Синтез метилового биодизеля при 64 °C				
Внешний парогенератор	129,7	Нагрев рапсового масла	57	
		Нагрев метилового спирта	22,4	
		Нагрев катализатора КОН	2,3	
		Нагрев оборудования	48	
Итого	129,7	Итого	129,7	
Синтез этилового биодизеля при 78 °C				
Перегретый водяной пар, получаемый при сжигании жмыха	162,8	Нагрев рапсового масла	70,3	
		Нагрев этилового спирта	31,2	
		Нагрев катализатора КОН	2,8	
		Нагрев оборудования	58,5	
Итого	162,8	Итого	162,8	

Однако использование метилового спирта чрезвычайно опасно для обслуживающего персонала. Поэтому применение безопасного этилового спирта для реакции переэтерификации является наиболее перспективным для производства биодизельного топлива.

Схема комбинированной установки для производства этилового биодизельного топлива, представленная на рис. 1, включает в себя встроенный паровой котел -4, который производит перегретый водяной пар для горячего отжима рапса -1 в прессе -2 и для синтеза в реакторе -14 этиловых эфиров жирных кислот.

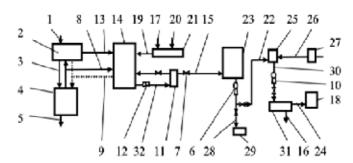


Рис. 1. Комбинированная установка для производства этилового биодизельного топлива (иллюстрация авторов):

- 1 зерна рапса; 2 пресс для отжима рапсового масла; 3 жмых; 4 котел; 5 зола; 6 насос;
 - 7 задвижка; 8 перегретый водяной пар; 9 конденсат водяного пара; 10 насос;
- 11 кавитатор; 12 насос; 13 рапсовое масло; 14 реактор для синтеза биодизельного топлива; 15 смесь этиловых эфиров жирных кислот и глицерина после кавитатора;
 - 16 удаление примесей; 17 этиловый спирт; 18 сборник биодизельного топлива;
 - 19 раствор катализатора и этилового спирта; 20 катализатор КОН; 21 смеситель для получения раствора катализатора и этилового спирта; 22 биодизельная фракция;
 - 23 отстойник глицериновой фракции; 24 отфильтрованное биодизельное топливо;
- 25 смеситель адсорбента с биодизельной фракцией; 26 адсорбент; 27 дозатор адсорбента;
 - 28 глицерин; 29 сборник глицерина; 30 смесь адсорбента с биодизельной фракцией;
 - 31 фильтр; 32 смесь этиловых эфиров жирных кислот и глицерина до кавитатора

Увеличение потребления теплоты при переходе на использование этилового спирта в реакторе синтеза решается за счет сжигания жмыха в паровом котле, который встроен в комбинированную установку, включающую в свой состав пресс горячего отжима рапсового масла.

Этиловый спирт — 17 и катализатор — 20 в реактор — 14 поступают из смесителя — 21. Кавитатор — 11 служит для выработки эмульсионной смеси из рапсового масла, этилового спирта и катализатора — щелочи КОН, при которой процесс замещения глицерина на этиловые эфиры жирных кислот происходит быстрее. В отстойнике — 23 глицерин скапливается в нижней части, а биодизельная фракция из этиловых жирных кислот скапливается в верхней части. В результате разделения после слива глицерина в сборник — 29 биодизельная фракция поступает в смеситель — 25, в который из дозатора — 27 подается адсорбент — 26, в качестве которого используется силикат магния Mg_2SiO_4 . Адсорбент — 26 отделяет от биодизельной фракции омыленные жиры и примеси, которые оседают в фильтре — 31. Очищенная биодизельная фракция — 24, представляющая собой непосредственно этиловое биодизельное топливо, подается в сборник —18.

При производстве этилового биодизельного топлива основное потребление теплоты от котла -4 связано с горячим отжимом рапса -1 в прессе -2. По сравнению с ним доля потребления теплоты в реакторе -14 для синтеза этиловых жирных кислот сравнительно невелика (табл. 3).

Таблица 3 Тепловой баланс котла для отжима рапса в прессе и синтеза эфиров жирных кислот в реакторе

Приход		Расход		
Источник	Значение, МДж	Потребитель	Значение, МДж	
Получение перегретого водяного пара в котле				
Сжигание 219,6 кг/час жмыха с теплотой сгорания 20 МДж/кг	4391,4	Нагрев 3063 кг семян рапса при отжиме 980 кг масла в прессе	3859,2	
		Синтез этиловых эфиров жирных кислот в реакторе	162,8	
		Потери теплоты в котле	369,4	
Итого	4391,4	Итого	4391,4	

Для работы котла с КПД 91 % при производстве 1 тонны этилового биодизельного топлива необходимо сжигать 219,6 кг/час рапсового жмыха. При работе трех прессов обеспечивается количество рапсового масла 980 кг/час. Получаемое при этом количество жмыха может быть использовано не только для работы комбинированной установки, но и для производства перегретого пара с целью отпуска его другим потребителям. Перспективным является увеличение мощности комбинированной установки по выработке этилового биодизельного топлива до двух тонн в час.

Таблица 4 Выход этиловых эфиров жирных кислот рапсового масла (ЭЭРМ) в зависимости от соотношения этилового спирта и рапсового масла при различной продолжительности реакции

Молярное соотношение «этиловый	Продолжительность	Выход ЭЭРМV,
технический спирт – рапсовое масло»	реакциит, мин	массовый %
4:1	10	20
4:1	60	38
4:1	120	42
9:1	10	70
9:1	60	77
9:1	120	82

Поскольку реакция переэтерификации равновесная, избыток этилового спирта смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции. Однако при большом

избытке этилового спирта увеличивается растворимость глицерина в реакционной смеси, что затрудняет его выделение и ухудшает распределение катализатора между эфирным и глицериновым слоями. При стехиометрическом соотношении этилового спирта и рапсового масла 9:1 выход этиловых эфиров жирных кислот рапсового масла (ЭЭРМ) при продолжительности реакции переэтерификации свыше 10 минут превышал 70 % (табл. 4).

Производство этиловых эфиров вместо метиловых эфиров рапсового масла требует изменения температуры реагирующей смеси с 64 °C до 78 °C.

Анализ влияния температуры t, продолжительности реакции τ и кавитации на выход V этиловых эфиров жирных кислот рапсового масла при щелочном катализаторе показывает, что кавитация при 78 °C уже через τ =15 мин позволяет достигнуть выхода V=99 % (рис. 2).

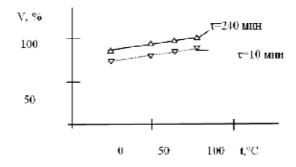


Рис. 2. Влияние температуры – t и продолжительности реакции – τ на выход – V этиловых эфиров жирных кислот при щелочном катализаторе при работе без кавитатора (иллюстрация авторов)

На рис. 2 приведены экспериментальные данные для реакции переэтерификации рапсового масла по влиянию температуры t и продолжительности реакции τ на выход V этиловых эфиров жирных кислот при щелочном катализаторе при работе без кавитатора.

Как видно из рис. 2, выход V этиловых эфиров жирных кислот при щелочном катализаторе очень сильно зависит от температуры реакции t как для начального периода с продолжительностью τ =10 мин, так и на стадии завершения реакции τ =240 мин.

При отсутствии кавитации при продолжительности реакции 15 минут выход V этиловых эфиров жирных кислот снижается в среднем на 12 %.

Помимо замены метилового спирта на этиловый спирт дальнейшее совершенствование технологии производства биодизельного топлива должно осуществляться в направлении изучения синтеза новых марок катализаторов, что позволит получать биодизельное топливо из этилового спирта с таким же выходом, такого же качества и при таких же условиях, как и для биодизеля с использованием метилового спирта.

Щелочные катализаторы КОН и NaOH, используемые в настоящее время, требуют для реакции переэтерификации меньшее количество тепловой энергии по сравнению с кислотными катализаторами.

Однако во время синтеза этиловых эфиров с использованием щелочных катализаторов протекает побочная реакция омыления рапсового масла. При этом количество катализатора уменьшается.

Наиболее перспективными являются катализаторы на основе алкоголятов щелочных металлов, исключающих недостатки щелочных катализаторов. В качестве алкоголята щелочного металла используется изобутилат калия при следующем соотношении компонентов (масс.%): изобутилат калия 10...25 %, изобутиловый спирт 75...90 %.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные для реакции переэтерификации рапсового масла по зависимость выхода V этиловых эфиров жирных кислот при щелочном катализаторе от продолжительности реакции τ для температуры t=78°C: 1-c кавитационной обработкой, 2- без кавитационной обработки.

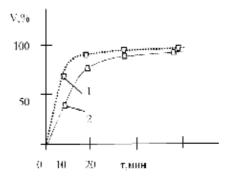


Рис. 3. Зависимость выхода V этиловых эфиров жирных кислот при щелочном катализаторе от продолжительности реакции τ для температуры t=78°C: 1 – с кавитационной обработкой, 2 – без кавитационной обработки (иллюстрация авторов)

Из рис. З следует, что кавитационная обработка реагирующей смеси в реакции переэтерификации для температуры $t=78^{\circ}C$ очень сильно повышает выход V этиловых эфиров жирных кислот при щелочном катализаторе на начальном периоде при продолжительности реакции τ до 20 мин.

Поэтому при проведении реакции переэтерификации кавитационная обработка приводит к существенному повышению выхода V этиловых эфиров жирных кислот на стадии прогрева реактора.

Заключение

Разработанная схема комбинированной установки позволяет производить из семян рапса этиловое биодизельное топливо в количестве до двух тонн в час, без использования опасного метилового спирта.

Количество рапсового жмыха, получаемого на стадии прессования, может быть использовано для производства во встроенном котле перегретого водяного пара с целью его подачи внешним потребителям.

Список библиографических ссылок

- 1. Beckmann M., Klepmann F., Martin J., Scholz R., Seifert H. Classification of Waste-to-energy Plants in Terms of Energy Recovery // VGB PowerTech. 2007. № 10. P. 76–81.
- 2. François J., Abdelouahed L., Mauviel G., Feidt M., Rogaume C., Mirgaux O., Patisson F., Dufour A. Estimation of the energy efficiency of a wood gasification CHP plant using Aspen Plus // Chemical engineering transactions. 2012. № 29. P. 769–774.
- 3. Shen Y., Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. № 21. P. 371–392.
- 4. Uisung L., Elango B., Chung J. N. An experimental evaluation of an integrated biomass gasification and power generation system for distributed power applications // Applied Energy. 2013. № 101. P. 699–708.
- 5. Котел для сжигания промышленных и бытовых отходов : пат. 166214 Рос. Федерация. № 2016119703/03 ; заявл. 20.05.16 ; опубл. 20.11.16, Бюл. № 32. 5 с.
- 6. Садыков Р. А., Ахметова Р. В., СафинР. Г., Медведева Г. А. Calculation of Fuel Oil Drop Burnup Time Dependenceon Intensity of Flame Radiation // Applied Sciences. 2016. № 12. Р. 1660–1665.
- 7. Таймаров М. А., Чикляев Е. Г., Касимова Л. И. Совершенствование технологии производства этилового биодизельного топлива : сб. ст. по итогам Международной научно-практической конференции «Моделирование и анализ сложных технических и технологических систем» / Таганрог, 2019. С. 43–45.
- 8. Антонова З. А., Крук В. С., Курсевич В. Н., Максимук Ю. В., Кривова М. Г. Получение и свойства этиловых эфиров рапсового масла // Вестник Белорусского государственного университета. 2015. № 1. С. 7–12.

- 9. Дворецкий Д. С., Нагорнов С. А., Ермаков А. А., Неизвестная С. В. Технология получения биодизельного топлива с использованием гетерофазных катализаторов и СВЧ-нагрева // Вопросы современной науки и практики. 2012. № 39. С. 136–143.
- 10. Liu X. Calcium Methoxideas a Solid Base Catalystfor the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Methanol // Fuel. 2008. № 87. P. 1076–1082.
- 11. Russbueldt B. M., Hoelderich W. F. New Rare Earth Oxide Catalysts for the Transesterification of Triglycerides with Methanol Resulting in Biodiesel and Pure Glycerol // Journal of Catalysis. 2010. № 271 (2). P. 290–304.
- 12. Demirbas A. Biodiesel: a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines // Springer-Verlag London Limited. 2008. № 31. P. 209.

Taimarov Mikhail Alexandrovich

doctor of technical sciences, professor E-mail: taimarovma@yandex.ru

Kazan State Power Engineering University

The organization address: 420066, Russia, Kazan, Krasnoselskaya st., 51

Lavirko Yuri Vasilyevich

candidate of technical sciences, associate professor

Email: lav.yu55@gmail.com **Sadykov Renat Akhatovich**

doctor of technical sciences, professor

E-mail: sadykov r a@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Energy saving in technology of production of ethyl biodiesel fuel from rape seeds

Abstract

Problem statement. Replacing hydrocarbon fuels from oil with fuels derived from vegetable oil-containing raw materials is an important economic task. Vegetable oil-containing raw materials, which include rapeseed is renewable. The main difficulties in the technology of biodiesel rapeseed fuel should include the use of dangerous to human health methyl alcohol. Therefore, technologies are being developed to replace methyl alcohol with safe ethyl alcohol. The aim of the study is to determine the efficiency of heat supply in the form of superheated steam from the boiler burning oilcake after pressing rapeseed oil in the press. Task: complex use of rapeseed oilcake as fuel.

Results. The alcohol is designed to perform the transesterification reaction, which consists in obtaining ethyl fatty acids from rapeseed oil with the release of glycerol. The boiling point of methyl and ethyl alcohol respectively equal to 64,7 °C and 78,4 °C. Ethanol, compared to methanol, less active in the reaction of transesterification. Therefore, the heating temperature of the reactor to produce ethyl fatty acids in the interesterification reaction in accordance with the boiling point of ethyl alcohol may be higher compared to methyl alcohol, on average, 10 °C. Typically, rapeseed biodiesel technologies use heat from an external heat source. Therefore, the technology proposed in this paper with heat supply to the transesterification reactor from the built-in boiler burning rapeseed oilcake is effective and allows to obtain heat savings.

Conclusions. The significance of the results for the construction industry is that the rapeseed oilcake obtained at the pressing stage can be used to produce superheated water vapor in the built-in boiler in order to supply it to external consumers. The thermal balance during compaction and fusion reactions 1000 kg of ethyl biodiesel showed that sufficient heat for fusion can be generated in the boiler by burning oilcake obtained from pressing 3063 kg of rape seeds.

Keywords: biodiesel, heating, etherification, ethyl, alcohol, cavitation, vegetable oils, rapeseed, technology, catalyst.

References

- 1. Beckmann M., Klepmann F., Martin J., Scholz R., Seifert H. Classification of Waste-to-energy Plants in Terms of Energy Recovery // VGB PowerTech. 2007. № 10. P. 76–81.
- 2. François J., Abdelouahed L., Mauviel G., Feidt M., Rogaume C., Mirgaux O., Patisson F., Dufour A. Estimation of the energy efficiency of a wood gasification CHP plant using Aspen Plus // Chemical engineering transactions. 2012. № 29. P. 769–774.
- 3. Shen Y., Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. № 21. P. 371–392.
- 4. Uisung L., Elango B., Chung J. N. An experimental evaluation of an integrated biomass gasification and power generation system for distributed power applications // Applied Energy. 2013. № 101. P. 699–708.
- 5. Boiler for combustion of industrial and domestic waste: patent 166214 of the Rus. Federatoin. № 2016119703/03; decl. 20.05.2016; publ. 20.11.2016. Bull. № 32. 5 p.
- 6. Sadykov R. A., Akhmetov V. R., Safin R. G., Medvedeva G. A. Calculation of Fuel Oil Drop burn up Time Dependence on the Intensity of Flame Radiation // Applied Sciences. 2016. № 12. P. 1660–1665.
- 7. Tamarov M. A., Chilaev E. G., Kasimova L. I. Improving the technology of production of ethyl biodiesel: dig. of art. the International scientific-practical conference «Modeling and analysis of complex technical and technological systems» / Taganrog, 2019. P. 43–45.
- 8. Antonova Z. A., Kruk V. S., Kursevich V. N., Maksimuk Y. V., Krivova M. G. Preparation and properties of ethyl esters of rapeseed oil // Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. 2015. № 1. P. 7–12.
- 9. Dvoretsky D. S., Nagornov S. A., Ermakov A. A., Unknown S. V. Technology of biodiesel production using heterophase catalysts and microwave heating // Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. 2012. № 39. P. 136–143.
- 10. Liu X. Calcium Methoxideas a Solid Base Catalystfor the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Methanol // Fuel. 2008. № 87. P. 1076–1082.
- 11. Russbueldt B. M., Hoelderich W. F. New Rare Earth Oxide Catalysts for the Transesterification of Triglycerides with Methanol Resulting in Biodiesel and Pure Glycerol // Journal of Catalysis. 2010. № 271 (2). P. 290–304.
- 12. Demirbas A. Biodiesel: a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines // Springer-Verlag London Limited. 2008. № 31. P. 209.