

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЯ ПЕРВОГО ПОКОЛЕНИЯ В АППАРАТЕ С ВИХРЕВЫМ СЛОЕМ

***Т.А. Мамедова**, ведущий научный сотрудник, ***А.Г. Талыбов**, ведущий научный сотрудник, ***Н.К. Андриюшенко**, научный сотрудник, ***З.М. Алиева**, младший научный сотрудник, ***Х.Ш. Теюбов**, ведущий научный сотрудник, **В.Ф. Третьяков**, заведующий кафедрой, **С.В. Иванов**, аспирант, **В.Н. Торховский**, старший научный сотрудник

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана (г. Баку)
e-mail: ivanovmtht@gmail.com

Показана возможность интенсификации процесса переэтерификации триглицеридов карбоновых кислот растительных масел спиртами C_1-C_3 в присутствии гидроксида калия в аппарате с вихревым слоем. Анализ состава смесей метиловых эфиров карбоновых кислот подсолнечного масла показал, что наряду с переэтерификацией в системе протекают реакции перераспределения водорода и деструктивные превращения, приводящие к исчезновению в биодизеле метилового эфира октадеценовой кислоты.

The possibility of intensifying the process of transesterification of triglycerides of carboxylic acids of vegetable oils with alcohols C_1-C_3 in the presence of potassium hydroxide in an apparatus with a vortex sheet is shown. Analysis of the composition of mixtures of methyl esters of carboxylic acids of sunflower oil showed that the redistribution of hydrogen and the destructive transformation in the system take place along with the transesterification reactions. This results in the expenditure of octadecyl acid ether.

Ключевые слова: растительные масла, низкомолекулярные спирты, электромагнитное поле, кавитация, биодизель, перераспределение водорода, деструкция.

Key words: vegetable oils, low molecular weight alcohols, electromagnetic field, cavitation, biodiesel, hydrogen redistribution, destruction.

Вне зависимости от колебания цен на нефть исследования в области получения моторных топлив из возобновляемого сырья продолжают быть актуальными [1,2]. Классическая технология производства биотоплива (биодизеля) первого поколения заключается в осуществлении реакции переэтерификации триглицеридов карбоновых кислот растительных масел (преимущественно рапсового) низкомолекулярными спиртами в присутствии катализатора. Процесс ведут при интенсивном перемешивании при температуре ниже температуры кипения спирта. Продолжительность процесса в аппарате с мешалкой составляет 5-6 час.

Еще в 60-70-ые годы прошлого века были созданы аппараты, использующие принцип вихревого слоя. Эти аппараты позволяют интенсифицировать ряд технологических процессов (включая химические реакции) за счет комплексного воздействия на обрабатываемую субстанцию интенсивного перемешивания и диспергирования, акустической и электромагнитной обработки, трения, высоких локальных давлений. В результате действия акустических волн на поверхности частиц твердой фазы (в том числе ферромагнитных элементов, помещенных в реакционную камеру) возникает кавитация. Как следствие – появление в жидкой среде ударных волн, вызванных захлопыванием кавитационных пузырьков в фазе сжатия акустической волны, возникновение давления (до нескольких тысяч мегапаскалей) [3]. Установ-

лено, что образующиеся при кавитации газовые пузырьки (а также пузырьки газа, введенного в жидкую среду извне) под действием ультразвуковых волн совершают резонансные колебания с частотой 10-100 кГц. Вокруг ферромагнитных элементов в вихревом слое возникают локальные электромагнитные поля, которые носят импульсный характер. Выделяющейся за счет перечисленных факторов энергии достаточно для ослабления и разрушения химических связей в молекулах органических соединений.

В работе [4] в аппарате с вихревым слоем обрабатывали в течение 10-30 с остаточные компоненты Астраханского газового конденсата. Показано, что под действием электромагнитного поля и ферромагнитных элементов происходит существенное изменение структуры дисперсной системы нефтепродукта, а также его углеводородного и фракционного составов.

Цель настоящей работы – исследование в аппарате с вихревым слоем влияния компонентов магнитно-импульсной кавитации (только переменного электромагнитного поля и в присутствии ферромагнитных элементов) на скорость реакции переэтерификации триглицеридов карбоновых кислот растительных масел одноатомными спиртами C_1-C_3 . В качестве модельного сырья использовали подсолнечное и кукурузное (рафинированные и нерафинированные) масла. Катализатором служил гидроксид калия (0.5% от массы масла). Соотношение масло/спирт составляло 1:1 и 1:6 (мольн.).

Эксперименты проводили в реакторе, выполненном из немагнитного материала (нержавеющая сталь) в форме цилиндра и снабженным запорной арматурой. Реактор помещали в индуктор вращающегося электромагнитного поля – статор асинхронного электродвигателя (мощность 2,2 кВт, напряжение питания 380 В переменного тока). Магнитная индукция в рабочей зоне реактора составляла 0.08-0.095 Тл (по высоте) и 0.093-0.095 Тл (по сечению). В качестве ферромагнитных элементов использовали выполненные из углеродистой стали цилиндры длиной 15 мм и диаметром 1.5 мм. Реактор заполняли расчетным количеством реагентов, предварительно растворив гидроксид калия в спирте. При выявлении влияния собственно магнитного поля ферромагнитные элементы в реактор не загружали. В этом случае температура реакционной массы в течение 2 мин воздействия электромагнитного поля поднималась от 18-20 до 28-30°C. Во второй серии экспериментов в реактор добавляли ферромагнитные элементы. Последние под воздействием вращающегося магнитного поля совершали сложное

движение – поступательное с частым и резким изменением скорости и направления и вращательное с переменной угловой скоростью. Выявлено [3], что радиальная и тангенциальная составляющие скорости движения ферромагнитных элементов подчинены закону нормальному распределения. Направление вектора радиальной составляющей скорости частиц равновероятно, тангенциальная составляющая – преимущественно направлена в сторону вращения поля, т.е. имеет место вращение всего слоя в целом. Во второй серии экспериментов за 2 мин температура обрабатываемой среды достигала 68-70°C.

После завершения эксперимента реактор охлаждали, смесь жидких продуктов помещали в делительную воронку. После расслаивания удаляли нижний слой (глицерин), смесь эфиров промывали водой до нейтральной реакции, отделяли от воды, высушивали от следов влаги; оба продукта взвешивали. По количеству выделившегося глицерина судили о полноте протекания реакции.

Результаты двух серий экспериментов отражены в табл. 1.

Таблица 1. Выход эфиров жирных кислот растительных масел.

Молярное соотношение используемых масел и спиртов	Выход эфиров, % от теоретического при воздействии	
	магнитного поля	ферромагнитных элементов в магнитном поле
Рафинированное подсолнечное масло/метанол 1:6	99.5	99.5
Рафинированное подсолнечное масло/метанол 1:1	97.4	98.6
Нерафинированное подсолнечное масло/метанол 1:6	95.0	97.3
Нерафинированное подсолнечное масло/метанол 1:1	92.0	97.8
Рафинированное кукурузное масло/метанол 1:6	99.5	99.6
Рафинированное кукурузное масло/метанол 1:1	96.8	98.5
Нерафинированное кукурузное масло/метанол 1:6	95.0	96.3
Рафинированное подсолнечное масло/этанол 1:6	60.0	65.2
Рафинированное подсолнечное масло/изопропанол 1:1	55.0	58.6

Как видно из представленных результатов, выход эфиров из рафинированных и нерафинированных масел при 6-ти кратном избытке метанола во всех случаях практически одинаков и превышает 95%. При соотношении масло/метанол 1:1 наличие ферромагнитных элементов позволяет иметь несколько более высокий выход, чем при воздействии только магнитного поля.

Что касается получения этиловых и изопропиловых эфиров карбоновых кислот растительных масел, то, как и в традиционных реакторах смешительного типа, их низкий выход связан, вероятно, с повышенным (4-5%) содержанием воды в спир-

тах, не позволяющей достичь высоких результатов за короткий промежуток времени.

Смеси метиловых эфиров карбоновых кислот, полученных из нерафинированного подсолнечного масла, анализировали на хроматомасс-спектрометре Finnigan MAT 95XL (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, режим работы: температура инжектора 270°C, начальная температура печи хроматографа – 30°C, затем изотерма в течение 5 мин с последующим нагревом со скоростью 10°C/мин до 300°C). Для идентификации компонентов использовались референсные масс-

спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 08. Расчет содержания компонентов проводился, исходя из площадей хроматографических пиков на хроматограмме по полному ионному току без коррекции по эффективности ионизации. Результаты анализов, а также состав смеси метиловых эфиров кислот

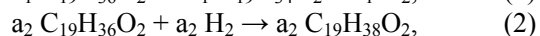
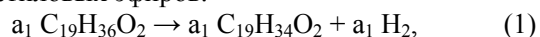
подсолнечного масла, полученных традиционным методом [5], приведены в табл. 2. В этих экспериментах анализировали и состав газовой фазы (пробу отбирали до вскрытия охлажденного реактора). Методом газоадсорбционной хроматографии (на окиси алюминия) установлено наличие в газе водорода.

Таблица 2. Состав метиловых эфиров карбоновых кислот подсолнечного масла.

Метиловые эфиры кислот	Содержание метиловых эфиров, %		
	по данным [5]	только магнитное поле	магнитное поле + ферромагн. элементы
Гексадекановой (пальмитиновой)	6.8	10.45	11.54
Гексадеценовой	-	-	0.01
Гептадекановой (маргариновой)	-	-	0.01
Октадекановой (стеариновой)	3.7	5.88	6.61
Октадеценовой (олеиновой)	26.0	-	-
Октадекадиеновой (линолевой)	58.8	82.23	80.57
Эйкозановой (арахиновой)	-	0.44	0.23
Эйкозеновой	-	0.40	0.08
Докозановой (бегеновой)	-	0.36	0.66
Тетракозановой	-	-	0.15
Не идентифицировано	4.7 (условный остаток)	0.24	0.14
Всего	100.0	100.00	100.00
Σ эфиров кислот C ₁₈	88.50	88.11	87.18
Σ эфиров кислот:			
-насыщенных	10.5	17.13	19.20
-ненасыщенных	84.8	82.63	80.66

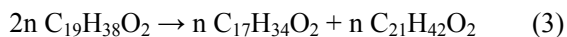
Выяснение специфики реакций, происходящих под воздействием компонентов магнитно-импульсной кавитации в аппарате с вихревым слоем по сравнению с традиционным методом осуществления переэтерификации, можно провести на основании данных табл. 2. Однако нагляднее, по нашему мнению, это сделать, если, приняв массу смесей равной 100 г, оперировать при анализе концентрациями идентифицированных компонентов, выраженными в молях (см. табл. 3).

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что основным отличием при проведении переэтерификации в аппарате с вихревым слоем является наличие реакций дегидрирования и гидрирования, приводящие к полному исчезновению метилового эфира октадеценовой кислоты. Вероятно, эти реакции происходили с расщеплением кислоты, образовавшейся при разрушении триглицеридов. Мы же, основываясь на имеющихся данных, рассмотрим их на примере метиловых эфиров.



где $a_1 > a_2$.

Увеличение (частично) концентрации эфира гексадекановой кислоты (C₁₇H₃₄O₂) и появление эфиров эйкозановой (C₂₁H₄₂O₂) и эйкозеновой (C₂₁H₄₀O₂) кислот, возможно, связано с протеканием классической реакции диспропорционирования (по аналогии с диспропорционированием *n*-алканов):



и дегидрированием:



причем, судя по данным табл. 3, $n > m$.

Основная масса эфира гексадекановой кислоты, а также другие эфиры (с числом атомов углерода в молекуле больше и меньше 19) являются, по нашему мнению, компонентами остатка МЭПР (метиловых эфиров подсолнечного масла), не идентифицированными в [5], или продуктами их превращения.

Присутствие в магнитном поле ферромагнитных элементов приводит к снижению в смеси доли метиловых эфиров C₁₉ и, соответственно, к увеличению содержания эфиров с числом атомов углерода меньше 19, возрастает содержание эфиров насыщенных кислот.

Таблица 3. Сравнительные данные по составу метиловых эфиров кислот подсолнечного масла по идентифицированным компонентам.

Метиловые эфиры кислот	Формула	Молек. масса	Содержание метиловых эфиров, моль·10 ³			Эффект вихревого слоя Δ, моль·10 ³	
			[5]	только магнитное поле	магнитное поле+фер. элементы	магнитное поле	маг. поле + фер. элементы
Гексадекановой (пальмитиновой)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.5	25.1	38.6	42.7	+13.5	+17.6
Гексадеценовой	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268.5	-	-	0.04	-	+0.04
Гептадекановой (маргариновой)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.5	-	-	0.04	-	+0.04
Октадекановой (стеариновой)	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.5	12.4	19.7	22.1	+7.3	+9.7
Октадеценовой (олеиновой)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.5	87.7	-	-	-87.7	-87.7
Октадекадиеновой (линолевой)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.5	199.7	279.2	273.6	+79.5	+73.9
Эйкозановой (арахиновой)	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326.5	-	1.3	0.7	+1.3	+0.7
Эйкозеновой	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324.5	-	1.2	0.2	+1.2	+0.2
Докозановой (бегеновой)	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354.6	-	1.0	1.9	+1.0	+1.9
Тетракозановой	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382.5	-	-	0.4	-	+0.4
Всего			324.9	341.0	341.68	-87.7/ +103.8	-87.7/ +104.48
Сумма эфиров C ₁₈			299.8	298.9	295.7	-0.9	-4.1
Сумма эфиров насыщенных кислот			37.5	60.6	67.84	+23.1	+30.34
Сумма эфиров ненасыщенных кислот			287.4	280.4	273.84	-7.0	-13.56
Сумма других (не C ₁₉) эфиров			25.1	42.1	45.98	+17.0	+20.88
Сумма эфиров с числом атомов углерода:							
-меньше 19			25.1	38.6	42.78	+13.5	+17.68
-больше 19			0	3.5	3.2	+3.5	+3.2

Таким образом, проведенные исследования показали возможность существенного сокращения времени процесса переэтерификации триглицеридов карбоновых кислот растительных масел в аппарате с вихревым слоем. Установ-

лено, что при получении метиловых эфиров карбоновых кислот подсолнечного масла кроме основной имеют место реакции перераспределения водорода и деструктивные превращения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Беренблум А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подошлева Т.А., Флид В.Р. Получение моторных топлив из непищевых растительных масел и жиров // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 317–323.
2. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Шляхтицев Д.С., Варфоломеев С.В., Вольева В.Б., Никифоров Г.А. Синтез компонентов моторных топлив на основе возобновляемого сырья: тенденции и перспективы // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 339–345.
3. Логвиненко Д.Д., Шеликов О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. – Харьков: Техніка, 1976. 144 с.
4. Страхова Н.А., Розенталь Д.А., Кортюченко Л.П. Механохимическое воздействие на остаточные компоненты Астраханского газоконденсата // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 1. С. 55–59.
5. Семенов В.Г., Зинченко А.А. Альтернативные топлива растительного происхождения // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 1. С. 29–34.