

Възможности за използване на различни растителни масла като суровина за получаване на биодизелово гориво

Васил Копчев Станислав Байрямов

Possibilities of various vegetable oil usage as source for biodiesel fuel production: The paper examines some physical and chemical properties of various vegetable oils and shows problems in direct application of vegetable oils as diesel fuel. In present work have been carry out transesterification of various vegetable oil with methyl alcohol in presents of alkali catalyst to produce methyl esters of fatty acids suitable for diesel engine direct usage.

Key words: fatty acids, methyl esters, biodiesel, transesterification

ВЪВЕДЕНИЕ

Увеличаването на консумацията на енергия и ресурси в световен мащаб прави търсенето на нови източници на енергия е все по актуален проблем. Нефтът е основна суровина за получаването на горива днес, но освен това той е източник на суровини и за химическата и фармацевтичната промишлености. На практика изгарянето му с цел добиване на енергия е най-неефективното му приложение. Това налага замяната на горивата от нефтен произход с алтернативни такива. За съжаление консумацията на нефтени горива е толкова голяма, че замяната на този тип горива се оказва не лека задача. Още повече, че за да се промени източникът на енергия се налага цялостна промяна на автомобилния парк.

Макар и частично горива получени от растителен произход биха могли да заместят използването на горива от нефтен произход. Растителните и животински мазнини са естествено депо за енергия в природата. След подходяща преработка те биха могли да бъдат превърнати в подходящи съединения, които да са годни за употреба като гориво за дизелови двигатели т. нар. биодизел, без при това да се налагат конструкционни изменения на конвенционалните дизелови двигатели.

По настоящем в Европейският съюз се регламентира използването на 6 % биодизел (БДГ) като добавка към дизеловото гориво, като тенденцията е процента БДГ да се увеличава. Това е свързано с повишаване консумацията на растителни масла, а от там до възможното повишаване на цената на тези продукти. Това би се отразило, както на цената на горивото така и на цената на различни хранителни продукти, което е нежелателно. Ето защо се налага максималното оползотворяване всички възможни растителни и животински мазнини в търсене на евтини и качествени продукти.

Основните източници на растителни масла за производството на БДГ са рапично масло (Европейски съюз) и соево масло (САЩ). В по малка степен се използват палмово масло, слънчогледово масло и зехтин.

В настоящият труд са проследени физикохимичните свойства на различни растителни масла и възможностите има да бъдат преестерифицирани до съответните метилови естери на висши мастни киселини, които да отговарят на изискванията за приложение ката алтернативно дизелово гориво.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Основните проблеми за директно използване на растителните масла като алтернативно дизелово горива са свързани с:

- голям вискозитет на растителните масла и животинските мазнини – отразява се на работата на горивната помпа и геометрията на горивния факел, а от там и на ефективността на изгаряне на горивото и степента на образуване на отложения [1];
- ниска летливост - оказва влияние върху скоростта на образуване на гориво-въздушната смес, а от там и на пълнотата на изгаряне на горивото [3];

- лоши нискотемпературни свойства – растителните и животинските мазнини имат висока температура на помътняване и застиване, което ги прави трудно приложими за експлоатация при зимни условия [7];

- нестабилност на окисление – създава проблеми по отношение на съхранението, както и създава възможности за полимеризация и лакови отложения при експлоатация при високи температури [10].

Наред с това растителните масла и животинските мазнини имат и редица предимства, като:

- отлични смазочни качества – това са естествени лубриканти в природата [5];

- висока калоричност – изгарянето им е свързано с голямо количество отделена топлинна енергия [9];

- биоразградимост – при изтичане от горивната система и разливи не замърсява околната среда [6];

- възобновяемост – на практика неизчерпаем ресурс, тъй като е продукт от растителен или животински произход [2].

След подходяща преработка растителните масла биха могли да се превърнат в продукти, при които притежават свойства много близки до тези на дизеловото гориво.

Един от най-подходящите и ефективни методи за синтез на БДГ е алкалната преестерификация на триацилглицеролите на растителните масла с низши алкилови алкохоли (метанол, етанол, пропанол, изпорпанол и др.) [4]. Схемата на процеса е следната:

Триацилглицерол	↔	Диацилглицерол;	1 етап
Диацилглицерол	↔	Моноацилглицерол;	2 етап
Моноацилглицерол	↔	Глицерол.	3 етап

Получаваните алкилови естери имат нисък вискозитет, повишена летливост и стабилност на окислени и значително по-добри нискотемпературни свойства, като при това запазват качествата на растителните масла по отношение на смазочни свойства, биоразградимост и са възобновяем ресурс. Като алкални катализатори се ползват NaOCH₃, NaOH или KOH. Това са високо ефективни алкални катализатори, които осигуряват бърз и ефективен процес при сравнително „меки“ условия [8].

В настоящият труд бяха изследвани 7 различни вида масла. Данните за физикохимичните им свойства са представени в табл. 1

Таблица 1.
Свойства на растителните масла

Показател	Мерни единици	Растително масло						
		Соя	Слънчо глед	Зехтин	Рапица	Памук	Бял трън	Палма
Плътност 15 °C	kg/m ³	921,4	922	910	918,4	924	922,2	924,1
Кинематичен вискозитет 40 °C	mm ² /s	37,2	36,8	34,7	36,32	35,3	36,1	40,05
Киселинно число	mg KOH/g	0,38	0,52	2,61	5,16	8,27	8,67	0,35
Киселинност	%	89,11	88,18	89,4	89,17	88,54	89,17	89,13
Неуасопняеми вещества	%	0,79	1,061	1,08	1,06	0,96	0,82	0,88
Осапунително число	mg KOH/g	197,3	198,7	190,9	183,7	198,8	196,3	199,8

НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ - 2013, том 52, серия 10.1

Ср. молекулна маса		853	847	881	916	847	856	822
Йодно число	gJ/100g	119,6	123	79,1	98,3	100,4	117,2	55,2
Рефракция 20°C		1,4742	1,4740	1,4692	1,4718	1,4745	1,4743	0,4589

Те са подложени на преестерификация с метилов алкохол в присъствие на алкален катализатор при следните условия: молно съотношение метилов алкохол/масло 6:1, температура 60-65°C, продължителност 120 min., количество катализатор (KOH) 1% от масата на маслото и допълнително количество за неутрализация на свободните ВМК.

След последващо отдекантиране на естерната и глицериновата фаза, промивка и сушене на естерната фаза с цел отстраняване на нежеланите съпътстващи продукти, метанол, вода и катализатор, бяха проследени физикохимичните свойства на получените естери. В таблица 2 са посочени някои от основните физикохимични свойства на получените метиловы естери на висши мастни киселини и сравнени с изискванията на стандарт EN 14 214 за биодизелови горива.

Таблица 2.

Свойства на метиловите естери на растителни масла

Показател	Мерни единици	МЕ на растителни масла							Биодизел EN14 214
		Соя	Слънчоглед	Зехтин	Рапица	Памук	Бял трън	Палма	
Плътност 15°C	kg/m ³	881	886	887	885	883	885	884	860 - 900
Кинематичен вискозитет 40°C	mm ² /s	4,25	4,34	4,88	4,58	4,31	4,57	4,43	3,5 - 5,0
Киселинно число	mg KOH/g	0,24	0,2	0,16	0,23	0,27	0,21	0,28	<0,5
Пламна температура	°C	168	160	166	167	168	164	163	> 101
Съдържание на вода	mg/kg	170	195	180	100	250	183	120	<500
Естерно съдържание	%	97	96,7	97,3	98	96,8	96,7	97,1	< 96,5
Коксов остатък (10% остатък от дестилация)	%	0,160	0,28	0,72	0,24	0,310	0,27	0,155	<0,3
Гранична температура на филтруемост	°C	-3	-7	-11	-13	0	-6	+2	Не се регламентира

Анализът на данните от таблици 1 и 2 дава основание за следните изводи:

- На директна алкална преестерификация може да се подложи широк набор от растителни масла. Това разширява суровинната база за производството на естери с потенциални възможности за употреба като гориво за дизелови двигатели;

- Преестерификация на растителни масла може да се извърши чрез сравнително простия и евтин метод на алкална катализа без предварително рафиниране на маслата;

- Метиловите естери на всички разгледани в изследването масла отговарят на изискванията на изследваните показатели от стандарта за биодизелово гориво.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Използването на различни масла като суровина за получаване на биодизел дава възможност за по-добро оползотворяване на възобновяемите ресурси източник на енергия. Маслата от растителен произход имат сходен маслено-кисел състав, което прави метиловите естери получавани след преестерификация близки по

свойства и замяната на едно масло с друго не се отразява значително на качеството на крайните продукти. Това дава възможност за по-голям избор при набавянето на суровини за производство, а от там и избор на по-евтини суровини, което намалява цената на този тип алтернативно гориво.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Agarwal D., A. K. Agarwal, Performance and emissions characteristics of Jatropha oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine, Applied Thermal Engineering 27 (2007) 2314–2323.

[2] Blin J. et al., Use of crude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines state of the art: Literature review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 2748–2759.

[3] Delgado M.A. et al, Low-temperature flow behaviour of vegetable oil-based lubricants, Industrial Crops and Products 37 (2012) 383–388.

[4] Demirbas A., Progress and recent trends in biodiesel fuels / Energy Conversion and Management 50 (2009) 14–34.

[5] Erhan S.Z. et al., Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants, Industrial Crops and Products 24 (2006) 292–299.

[6] Erhan S.Z., S. Asadauskas, Lubricant basestocks from vegetable oils, Industrial Crops and Products II (2000) 277-282.

[7] Fasina O.O. et al., Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition, LWT 41 (2008) 1501–1505.

[8] Freedman B. et al., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, JAOCS, Vol. 61, No 10 (1984) 1638-1634

[9] Kleinová A. et al., Vegetable oils and animal fats as alternative fuels for diesel engines with dual fuel operation, Fuel Processing Technology 92 (2011) 1980–1986.

[10] Wagner H. et al., Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 429–442.

За контакти:

Гл. ас. Васил Копчев, Катедра “Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 228, e-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран