

**COMPARATIVE ANALYSIS OF BIODIESEL PRODUCTION
TECHNOLOGIES USING SUITABLE RAW MATERIALS**

Ch. Asst. Prof. eng. Evgeniy Ganev, PhD

Process Systems Engineering Laboratory,

Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Sciences of Sofia

E-mail: evgeniy_ganev@iche.bas.bg

Prof. Venko Beschkov, DSc

Chemical & Biochemical Reactors Laboratory,

Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Sciences of Sofia

E-mail: vbeschkov@iche.bas.bg

***Abstract** This paper draws attention to the technological feasibility of biodiesel production from various raw materials. It examines both the stages of pre-processing of raw materials as well as the possibilities for transesterification and the combination of individual technologies for obtaining quality biodiesel in an environmentally friendly way. Conclusions for optimal selection of raw materials and technologies are made on the grounds of analysis and comparison..*

***Keywords:** Biodiesel, Biomass, Transesterification.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Биодизелът е възобновяем, нетоксичен и биоразградим. Известен е като въглеродно неутрално гориво, тъй като при неговото изгаряне се отделя толкова въглероден диоксид, колкото е бил взет от атмосферата при фотосинтезата и растежа на растението. Също така използването му би довело до намаляване на вредните емисии като SO_x, CO, CO₂ и сажди. Биодизелът може да се счита за алтернативно, възобновяемо гориво и най-добър кандидат за заместване на дизеловото гориво по ред предимства: по-високо цетаново число, подобрява работата на двигателя, увеличава мощността му, намалява разхода на гориво и има по-гладко горене от петролния дизел.

Химически биодизелът представлява смес от моно-алкилови естери, получени от растителни масла, чрез процеса известен като трансестерификация. Той може да бъде произведен също така и от други източници като: животински мазнини, отпадно олио и масла.

Тази разработка се фокусира върху технологиите за производство на биодизел, оценката им и перспективите за развитието на индустрията в тази област.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Суровини за производства на биодизел

При производството на биодизел могат да бъдат използвани суровини с различен произход (Таблица 1). Най-често използвани в промишлен мащаб са растителните масла, масла от водорасли, животинските мазнини, както и отпадъчни мазнини и масла (Digambar Singh et al. 2019).

Обработка на суровините

При използване на суровини от първо и второ поколение, семената трябва предварително да се смелят чрез следните методи: смачкване, стриване, разрязване или чрез удар. Изборът на метод или комбинация от методи зависи от физикохимичните свойства на семената и тяхната масленост.

Поради факта, че различните маслодайни семена имат различни размери, форма и външна обвивка, за смилането им се използват различни по конструкция машини. Най-

широко приложение намират валцовите мелници. Полученото мливо след това се изпича чрез водно-термичната обработка.

Извличането на маслото се осъществява по химичен или механичен начин.

Механичното извличане се извършва, като полученото мливо се подава в екструдер, който го затопля и компресира. (Kartika I.A. et al. 2005)

Химичното извличане на маслото от биомасата се осъществява с помощта на разтворители. Използваните разтворители са: n-хексан (Nash A.M. et al 1986), минерален терпентин, трихлоретилен, въглероден сулфид (Virot M. et al 2008). Инсталациите обикновено работят непрекъснато и процесите представляват: потапяне, просмукване или смесена система от потапяне-просмукване.

След процеса на отделяне, маслото се подлага на допълнителна обработка като: филтруване за отстраняване на нежеланите компоненти (протеини, клей кетони, фосфати, алдехиди), неутрализация, обезцветяване и обезмирисяване.

При суровините от трето поколение, като микроводорасли, отработени масла и животински мазнини, извличането на маслото става по различен начин от тези при първо и второ поколение.

За водораслите е характерно високото маслено съдържание (30-70%). В началото при тях биомасата се отделя чрез физични методи (изгребване, флотация, центрофугиране и др.) от водната среда, сушаи се на слънчева светлина за 48 часа. Смила се и се прекарва през поредица от фини сита, за да се получи биомаса с минимален размер на частиците. Извличането на масло се извършва чрез екстракция с хексан. Разтворителят се смесва с така обработената суровина, сместа отстоява 24 часа и следва разслояване в коничен съд. Екстракта се филтрува и се подлага на изпаряване за отделяне на разтворителя от маслото. (G. Baskar & R. Aiswarya 2016)

При отпадъчните готварски мазнини, се прилага филтруване и рафиниране със свързаните с него процеси.

Таблица 1 Видове биомаса за получаване на биодизел

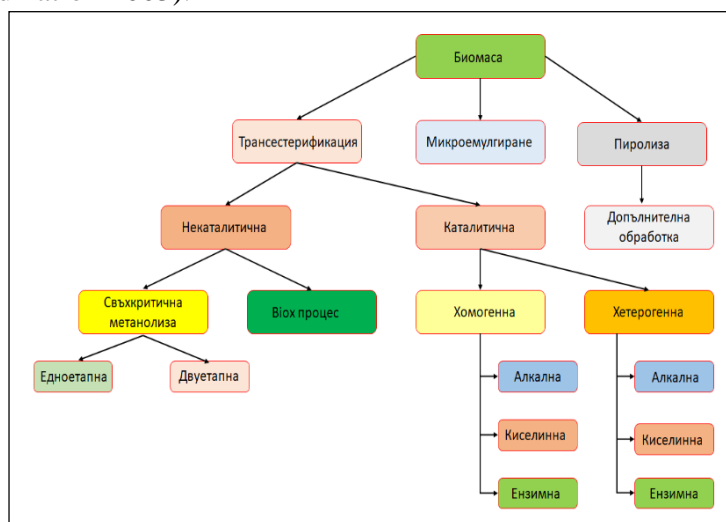
Суровини 1-во поколение (Конкументни на хранително-вкусовата промишленост)	Суровини 2-ро поколение (Неконкументни на хранително-вкусовата промишленост)	Суровини 3-то поколение	Суровини 4-то Поколение
Слънчогледово масло	Ятрофа	Отпадни мазнини	Фотобиологичен слънчев биодизел
Рапично масло	Рициново масло	Животински мазнини	Електробиогорива
Соево масло	Каранджа	Водорасли	Синтетична клетка
Сусамово масло	Памучно масло	Утайки от отпадъчни води	
Ленено масло	Масло от жожоба		
Масло от канола	Тютюново масло		
Палмово масло	Масло от нийм		
Фъстъчено масло			
Маслиново масло			
Кокосово масло			
Царевичен зародиш			

Технологии за производство на биодизел

Най-често срещаните технологии (Balat M. & Balat H. 2010) за производство на биодизел (Фиг. 1) в зависимост от съдържанието на свободни мастни киселини (СМК) са:

микроемулгиране (Salvi B.L.& Panwar N.L. 2012), трансестерификация (Knothe G. et al. 2005) и пиролиза (термичен крекинг) (Maher KD & Bressler DC. 2007).

В края на производствения процес, полученият биодизел трябва да отговаря на Европейския стандарт, гарантиращ качеството на произведения биодизел - EN 14124 (Committee for Standardization 2003).



Фиг. 1 Технологии за производство на биодизел

Микроемулгиране

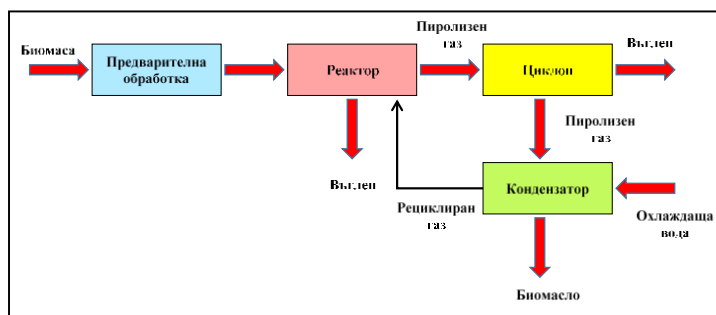
Микроемулгирането е процес, при който чрез смесване на растителни масла с подходящи разтворители се получават микроемулсии, представляващи потенциални разтвори за решаване на проблема с високия вискозитет на растителните масла. Микроемулсиите са прозрачни, термодинамични стабилни колоидни дисперсии, в които диапазонът на разпределените частици е много малък, в границите 1–150nm . (Abbaszaadeh A. et al. 2012).

Разтворителите изследвани и използвани до сега са: метанол, етанол и 1-бутанол. Твърди се, че *N*-бутанолът е най-подходящ в сравнение с етанол и метанол, защото получената емулсия е по-стабилна и с по-нисък вискозитет.

Микроемулсиите на растителните масла от една страна понижават вискозитета на маслото, но от друга водят до тежки въглеродни отлагания и непълно изгаряне.

Пиролиза

Този процес (Фиг. 2) представлява термично разлагане на органична биомаса при силен кислороден дефицит, при което се получават пиролизно масло, пиролизни газове, пепел и въглища. Съотношенията на тези продукти зависят от редица фактори: състав на биомаса, параметрите на процеса, съдържание на вода, температура и др. Пиролизата може да се осъществява и чрез загряване в присъствието на катализатор (каталитична пиролиза), водещо до разкъсване на връзките и образуване на разнообразие от по-малки молекули (Larri H. & Alén R. 2011). Остатъкът от процеса е активен въглен, който също може да се оползотвори.



Фиг. 2 Блок схема на процес пиролиза

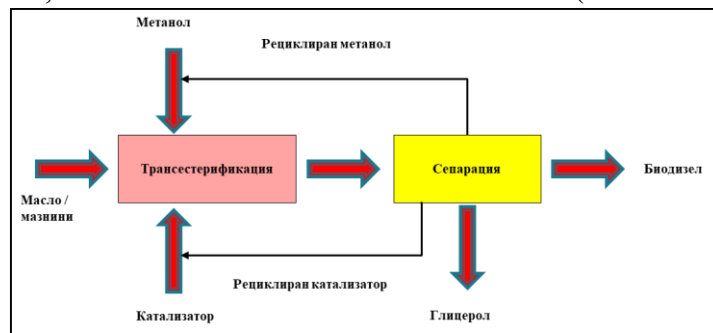
Трансестерификация

Процесът трансестерификация (Фиг. 3) е един от най-популярните методи за получаване на биодизел. Като термин тя се използва за описание на важен клас органични реакции, където един естер се преобразува в друг чрез обмен на алкокси група. Трансестерификацията представлява равновесна реакция между триглицериди и алкохол (Fukuda H. et al. 2001).

Най-често използваните алкохоли са метилов и етилов. Метанолът е предпочитан поради ниската си цена, неговите физични и химични свойства. По-късата му верига допринася за по-простото и по-бързо реагиране.

Крайните продукти при процес на трансестерификация на триглицериди са нискомолекулни естери (метилови, етилови и т.н. в зависимост от използвания алкохол) на висши мастни киселини и глицерин, представляващ страничен продукт с по-висока плътност от естерите. (Googin J.M. et al. 1983).

При процеса на трансестерификация обикновено алкохолът се използва в излишък с цел да се постигне по-висок добив на естери и да се съкрати времето на реакция. Използваното моларно съотношение алкохол/триглицериди зависи от вида на трансестерификацията. Тя може да протича с или без наличието на катализатор, в зависимост от което тя се определя, като каталитична или некаталитична (Ahmad M et al. 2009).



Фиг. 3 Блок схема на процеса трансестерификация

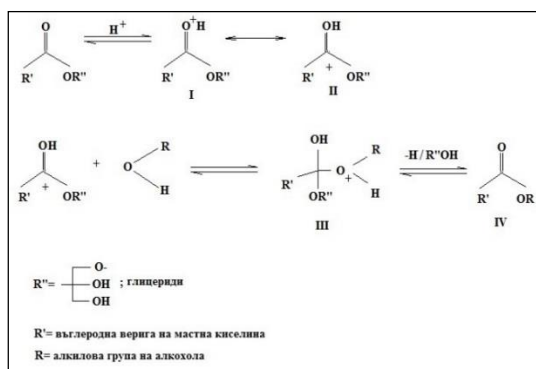
Некаталитичната трансестерификация протича без наличието на катализатор. Получаването на биодизел без присъствието на катализатор се извършва по два начина: чрез свръх критична алкохолиза и чрез Віох процес.

Каталитичната трансестерификация протича в присъствието на катализатор, като неговото наличие води до намаляване времето на реакция, подобряване на контактната повърхност, увеличаване добива на биодизел, намалява енергийните потребности и капиталовите разходи. От съществено значение, предвид спецификите на суровините и технологичните възможности, да се обърне внимание на определяне на вида катализатор (алкален или киселинен), моларното съотношение алкохол/растително масло, температурата, чистотата на реагентите (водно съдържание), както и съдържанието на СМК. Това би внесло яснота за определяне технологията, по която ще се проведе оптимална трансестерификация.

Киселинна трансестерификация:

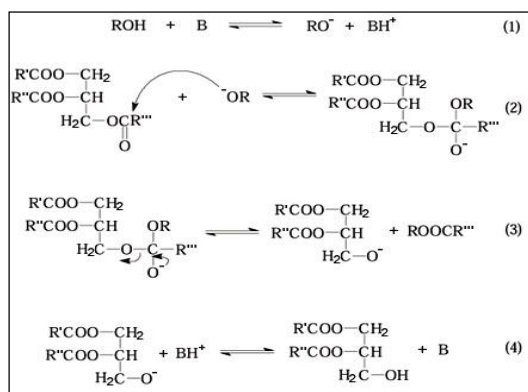
Механизмът на киселинната катализа е показан на (Фиг. 4). Той може да се доразвие до ди- и триглицериди. Протонирането на карбонилната група на естера води до карбокатион (II), който след нуклеофилната атака на алкохола се преобразува в междинно съединение (III) с тетраедрична конфигурация, отделяйки глицериден остатък до образуването на нов естер (IV) и регенериране на катализатора (H^+) (Schuchardt U. et al. 1998).

Съгласно този механизъм, карбоксилните киселини могат да бъдат получени чрез взаимодействие на карбокатионите (II) с водата в реакционната смес. Поради тази причина киселинната трансестерификация трябва да се извърши без наличие на вода, за да се избегне образуването на карбоксилни киселини, които от своя страна водят до намаляване на добивите на алкилови естери.



Фиг. 4 Механизъм на киселинна трансестерификация (Schuchardt U. et al. 1998)

Алкална трансестерификация:



Фиг. 5 Механизъм на алкална трансестерификация (Schuchardt U. et al. 1998)

Механизмът на алкална катализа може да се опише със следната последователност. Първият етап (1), (Фиг. 5) представлява реакция на основата с алкохола, при което се получава алкоксид и протониран катализатор. Нуклеофилната атака на алкоксида на карбонилната група (на триглицерида) генерира четиристенно междинно съединение (2), от което се формира алкилов естер и съответния анион на диглицерида (3). След това депротонираният катализатор (4) реагира с втора молекула алкохол и започва друг каталитичен процес. По същия механизъм диглицеридите и моноглицеридите се превръщат в смес от алкилови естери и глицерол (Schuchardt U. et al. 1998).

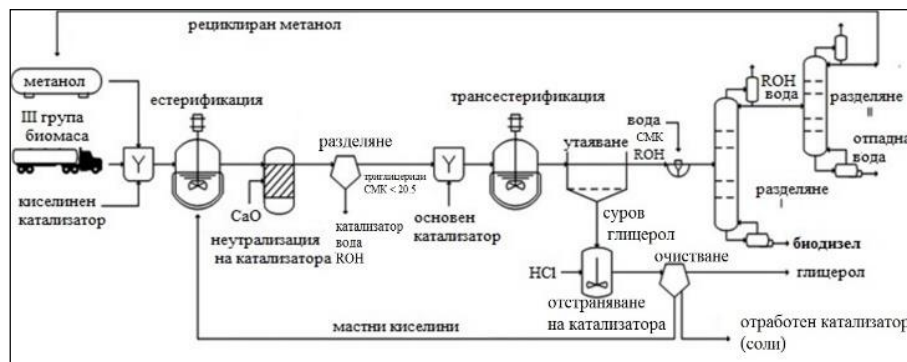
Реакционните условия при които протичат киселинната и алкалната трансестерификации са показани в Таблица 2.

Реакционни условия при киселинната и алкална трансестерификации

Тип на естерификационния процес	Киселинна трансестерификация	Алкална трансестерификация
Суровина	Масла и мазнини с високо съдържание на СМК (обикновено животински и отпадни мазнини) и алкохол (обикновено метанол)	Рафинирани масла (СМК <0.5%, H ₂ O<0.06% и безводни късоверижни алкохоли (често използван метанол)
Моларно съотношение алкохол / масло	30:1 – 50:1	3:1 – 9:1 (обикновено 6:1)
Температура	50 - 150 °C	20 - 75 °C (обикновено 60 - 65 °C)
Налягане	0,4 МПа	0.14 – 0.41 МПа
Катализатор	H ₂ SO ₄	NaOH или KOH
Превръщане	97 % след 4 h	>98 % 1-4 h (обикновено 1 h)

Киселинно-алкална двустепенна трансестерификация

Първият етап представлява процес на естерификация с киселинен катализатор за намаляване количеството на СМК в суровината, а през втория етап се извършва процес на трансестерификация с алкален катализатор (Фиг. 6).



Фиг. 6 Процес на киселинно-алкална трансестерификация (Juan A. Melero et al. 2009)

ИЗВОДИ

- От трите базови технологии за получаване на биодизел - пиролиза, микроемулгиране и трансестерификация, най-използваема и перспективна се оказва трансестерификацията.
- Алкалната и киселинната трансестерификации са най-предпочитани за производство на биодизел, поради сравнително ниските разходи.
- Алкалната трансестерификация е най-ефективна при масла с ниско съдържание на СМК. При високо съдържание на СМК в мазнините е за предпочитане киселинната трансестерификация.
- Метанолът е предпочитан алкохол за трансестерификацията, поради ниската си цена, както и поради физичните му и химични свойства, като по-късата верига водеща до по-просто и по-бързо реагиране.
- Използването на суровини от трета група, като отпадни мазнини и масла от една страна води до намаляване цената на получения биодизел, от друга се решава важен екологичен проблем, свързан с утилизацията им.
- Отпадните мазнини и масла имат високо съдържание на СМК и процесът на алкална трансестерификация при тях не може да бъде използван за получаване на биодизел. Киселинната трансестерификация е приложим вариант, поради нечувствителността ѝ към съдържанието на вода и СМК, но от друга страна тя е твърде бавен процес.
- Киселинно-алкалната, двустепенна трансестерификация е удачен вариант, тъй като съчетава предимствата на киселинната естерификация и алкалната трансестерификация.
- Използването на маслодайни водорасли като суровина е перспективно направление, от една страна заради качеството (съдържа предимно триглицериди) и добивите на маслото, а от друга поради възможността инсталациите за култивиране да използват като суровина отработени газове от промишлените горивни процеси. Това се явява предпоставка за едновременното решаване на икономическите и екологичните проблеми свързани с производството на биодизел.

Acknowledgements: The authors would like to thank grant D01-214/2019, program Eplus, by the Ministry of Education and Science, Republic of Bulgaria.

REFERENCES

Abbaszaadeh A., Ghobadian B., Omidkhah M.R., Najafi G. (2012), Current biodiesel production technologies: a comparative-review, Energy Convers Manage, 63, 2012, 138-148

- Ahmad M., Rashid S., Ajab A.K., Zafar M., Sultana S., Gulzar S. (2009), Optimization of base catalyzed transesterification of peanut oil biodiesel, *Afr J Biotechnol*, 2009, 8, 441-6
- Balat M., Balat H. (2010), Progress in biodiesel processing, *Applied Energy*, 87, 2010, 1815-1835
- Committee for Standardization (2003), Automotive fuels—fatty acid FAME (FAME) for diesel engines - requirements and test methods. European Committee for Standardization, Brussels, 2003
- Digambar Singh, Dilip Sharma, S.L. Soni, Sumit Sharma, Pushpendra Kumar Sharma, Amit Jhalani (2020), A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel, *Fuel*, Volume 262, 15 February 2020, 116553
- Fukuda H, Kondo A, Noda H. (2001), Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *J Biosci Bioeng*, 92, , 405-16
- G. Baskar, R. Aiswarya (2016), Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks, *Renewable Sustain Energy Rev*, 57, 2016, pp. 496-504, 10.1016/j.rser.2015.12.101
- Googin J.M., Compere A.L., Griffith W.L. (1983), Technical considerations in choosing alcohol fuels for less-developed countries, *Energy Res.*, 1983, 3, 173-186
- Juan A. Melero, Jose Iglesiasa and Gabriel Moralesa (2009), Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges, *Green Chem.*, 11, 9, 2009, 1285-1308
- Kartika I.A., Pontalier P.Y., Rigal L. (2005), Oil extraction of oleic sunflower seeds by twin screw extruder: influence of screw configuration and operating conditions, *Ind Crops Products*, 22, 2005, 207-222.
- Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. (2005), *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, IL, 2005
- Lappi H., Alén R. (2011), Pyrolysis of vegetable oil soaps—palm, olive, rapeseed and castor oils, *J Anal Appl Pyrol.*, 2011, 91, 154-8
- Maher KD, Bressler DC. (2007), Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, *Bioresour Technol*, 2007, 98, 2351-68
- Nash A.M., Frankel E.N. (1986), Limited Extraction of Soybeans with Hexane, *JAOCS*, 63, 1986, 244-246.
- Salvi B.L., Panwar N.L. (2012), Biodiesel resources and production technologies - A review, *Energy Conversion and Management* 63, 2012, 138-148
- Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M. (1998), Transesterification of vegetable oils: a review, *J. Braz. Chem. Soc.* 9, 1998, 199-210
- Virost M, Tomao V, Ginies C, Visinoni F, Chemat F. (2008), Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation., *J Chromatogr A*, 2008, 147-52.