

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СВЧ-НАГРЕВА

Д.С. Дворецкий, С.А. Нагорнов,  
А.А. Ермаков, С.В. Неизвестная

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический  
университет»; ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии, г. Тамбов*

*Рецензент д-р техн. наук, профессор С.И. Дворецкий*

**Ключевые слова и фразы:** абсолютизированный этиловый спирт; биодизельное топливо; блочные мезофазные мезопористые материалы; гетерофазный катализатор переэтерификации; СВЧ-нагрев.

**Аннотация:** Рассмотрена технология получения биодизельного топлива путем переэтерификации растительных масел в присутствии гетерофазных кислотных катализаторов и абсолютизированного этилового спирта. Процесс переэтерификации осуществляется в условиях СВЧ-нагрева в течение 6–8 минут. Показана возможность обеспечения выхода этиловых эфиров высших жирных кислот на уровне 98 %.

### Введение

В настоящий момент на долю биотопливного сегмента приходится незначительная часть энергетического рынка. Например, в США уровень потребления альтернативного автомобильного горючего составляет всего 4–5 %, приблизительно такой же показатель в Европе. Максимальная удельная цифра представлена в Бразилии, располагающей значительными запасами дешевого растительного сырья. Прогнозные же оценки развития рынка свидетельствуют об однозначном росте биотопливного сегмента при сохранении приоритета за традиционным горючим. К 2030 году в зависимости от региона биотопливо может занять от 10 до 30 % совокупного энергетического потребления. При этом на сегодняшний день около 90 % мирового потребления биотоплива приходится на биоэтанол и биодизель-

---

Дворецкий Дмитрий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, исполняющий обязанности заведующего кафедрой «Технологии продовольственных продуктов»; Нагорнов Станислав Александрович – доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии, профессор кафедры «Технологии продовольственных продуктов»; Ермаков Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии продовольственных продуктов»; Неизвестная Светлана Вячеславовна – аспирант кафедры «Технологии продовольственных продуктов», e-mail: neisvetlana@yandex.ru, ТамбГТУ, г. Тамбов.

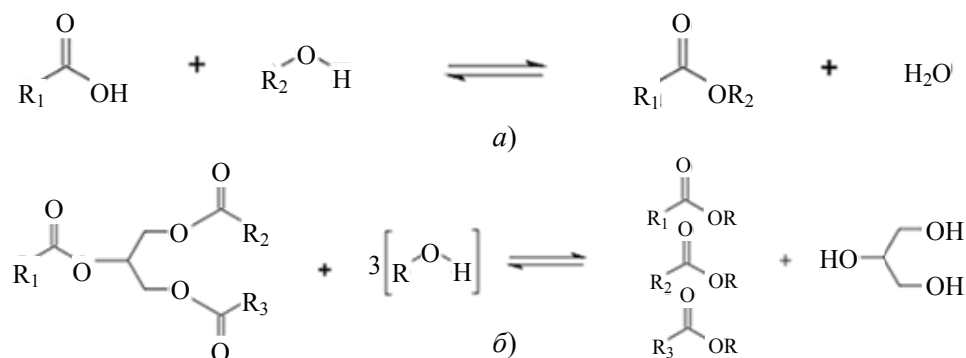
ное топливо. Другие альтернативные варианты характеризуются низкой конкурентоспособностью ввиду высокой себестоимости производства.

В России наиболее интенсивно идут разработки в области производства биодизельного топлива из растительного масличного сырья [1–3]. Товарное биодизельное топливо может производиться более чем из 50 видов масличных культур. Для получения биодизельного топлива, как свидетельствует мировой и отечественный опыт, можно применять подсолнечное, рапсовое, соевое, хлопковое, льняное, пальмовое, арахисовое и многие другие растительные масла [4, 5], которые при взаимодействии со спиртами образуют смеси сложных эфиров высших алифатических кислот – биодизельное топливо. В основе процесса синтеза биодизельного топлива лежат каталитические реакции переэтерификации растительных жиров или этерификации жирных кислот, полученных при гидролизе масел. Обобщенная схема протекания этих реакций представлена на рис. 1.

При этом среди возможных вариантов реализации реакций переэтерификации растительных масел и этерификации жирных кислот в промышленном производстве, как правило, используются только две технологии получения биодизельного топлива. Первая – по реакции переэтерификации с использованием основного гомогенного катализатора. Вторая – по реакции этерификации с использованием гомогенного кислотного катализатора. В обоих случаях в качестве этерифицирующего агента используется метанол.

Данные технологии можно использовать на линиях производства биодизельного топлива любой производительности и принципа организации процесса. Однако ввиду несовершенства существующих технологий и высокой себестоимости биотоплива экономически выгодными становятся лишь масштабные производства со значительной производительностью, а значит, – большими капиталовложениями. Все эти обстоятельства отрицательно сказываются на формировании биоэнергетического рынка как в РФ, так и за рубежом.

В этой связи особенно актуальным становится проведение исследовательских работ в области технологий получения биотоплива для масштабной коммерческой реализации в рамках малых фермерских хозяйств и локальных теплоэнергетических пунктов. Данный подход позволяет увеличить коммерческую привлекательность и доступность биотопливных технологий.



**Рис. 1. Общий механизм реакций:**

*a* – этерификации в гомогенной среде; *б* – переэтерификации в гомогенной среде

Поэтому в рамках данной работы нами рассматривается новая энерго- и ресурсосберегающая технология получения биодизельного топлива из растительных масел, которая может быть реализована в рамках малых предприятий по производству биотоплива.

### **Современные тенденции в технологии получения биодизельного топлива**

На сегодняшний день практически все биодизельное топливо, производимое в мире, получают путем переэтерификации или этерификации растительных масел в присутствии гомогенных щелочных катализаторов, таких как NaOH и KOH.

Однако в последнее время резко возрос интерес к гетерогенным катализаторам для процессов получения биодизельного топлива как основного, так и кислотного типа, что, прежде всего, связано с возможностью исключения из технологии производства стадии нейтрализации. Так, в работе [6] сообщается об использовании катализаторов на основе Na/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для переэтерификации соевого масла в биодизельное топливо с 94%-м выходом. Имеются сведения об использовании таких гетерогенных катализаторов, как MgO, BaO, CaO, PbO и MnO<sub>2</sub> [7], Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CaO [8, 9]. В ряде работ [10] также оценивалась возможность применения оксидов редкоземельных металлов в качестве основных гетерогенных катализаторов, в частности алюминатов, титанатов, цирконатов, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ZrO<sub>2</sub>, все они показали высокую активность, обеспечивая выход реакции на уровне 90 %.

Рассматривая вопрос использования кислотных катализаторов в процессе переэтерификации, прежде всего, следует отметить такие недостатки гомогенных кислотных катализаторов, как более низкие скорости реакции, чем у щелочных, необходимость поддержания более высокой температуры процесса, значительный коррозионный износ оборудования и необходимость решения экологических вопросов при использовании концентрированных кислот [11]. Все это обусловило интерес к процессам переэтерификации в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов. Одними из таких катализаторов являются цеолиты, основные достоинства которых высокая механическая прочность и возможность варьирования кислотных свойств в широких пределах путем процедуры ионного обмена [12]. Однако, так как цеолиты являются микропористыми материалами, для них характерны значительные диффузионные сопротивления в ходе осуществления процесса переэтерификации, что приводит к необходимости увеличения времени реакции, при этом наблюдается незначительное повышение выхода продукта в среднем на 1–4 % по сравнению с гомогенным кислотным катализом.

Другими перспективными гетерогенными кислотными катализаторами являются сульфатированные окиси металлов. Прежде всего следует упомянуть о сульфатированном оксиде циркония SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> и сульфатированном оксиде олова SO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>, которые успешно использовались для переэтерификации растительных масел [11]. Об использовании в качестве катализатора переэтерификации сульфатированного оксида алюминия со-

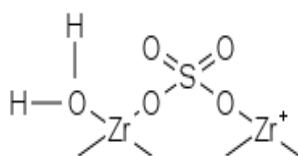
общается в работе [13]. Сульфатированные оксиды обладают высокой кислотностью, превышающей уровень кислотности 100%-й серной кислоты, и содержат в своем составе как брэнстедовские, так и льюисовские кислотные центры. Структурная схема таких высокоактивных кислотных участков на примере сульфатированного оксида циркония представлена на рис. 2.

Силикагели также использовали в качестве катализаторов переэтерификации, при этом для увеличения кислотности поверхности силикагелей их модифицировали такими элементами, как алюминий, цирконий, титан и олово. Наилучшие результаты были получены для силикагеля с размером пор 5 нм и модифицированного бензолсульфоновой кислотой, получаемый при этом катализатор по своей активности соответствовал концентрированной серной кислоте. В литературе [14] также имеются сведения об использовании в качестве катализатора мезопористых силикатов семейства MSU-41, модифицированных гетерополиокислотами состава  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ . Данный катализатор обеспечивал высокую степень и скорость конверсии растительных масел и соответствовал по данным показателям основным гомогенным катализаторам. Так, данный катализатор обеспечивал 99%-й выход продуктов реакции при продолжительности взаимодействия 45 мин, температуре 55 °С и мольном отношении масло : метанол 1 : 5,3, при этом расход катализатора составил 0,2 масс. % от массы реакционной смеси. Эффективность данного катализатора была повышена авторами за счет добавления в реакционную смесь тетрагидрофурана (ТГФ), который выступал в качестве соразтворителя и повышал гомогенность реакционной смеси. В конце реакции, ТГФ вместе с метанолом удалялись посредством возгонки, а катализатор оседал в глицериновой фракции. Катализатор на основе  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  характеризуется высокой стабильностью и хорошо катализирует реакцию переэтерификации даже в присутствии значительного количества воды в реакционной смеси.

Несмотря на достигнутый прогресс в области получения биодизельного топлива, следует отметить, что на сегодняшний день не решены такие вопросы, как:

- возможность организации непрерывной технологии производства биодизельного топлива;
- сокращение времени реакции переэтерификации растительных масел до нескольких минут;
- снижение энерго- и ресурсоемкости технологического процесса получения биодизельного топлива.

Брэнстедовский  
кислотный центр



Льюисовский  
кислотный центр

**Рис. 2. Структурная схема высокоактивных кислотных центров сульфатированного оксида циркония**

Вышеозначенные вопросы решаются нами в новой технологии получения биодизельного топлива с использованием мезо- и макроструктурированных блочных алюмосиликатных катализаторов и СВЧ-нагрева.

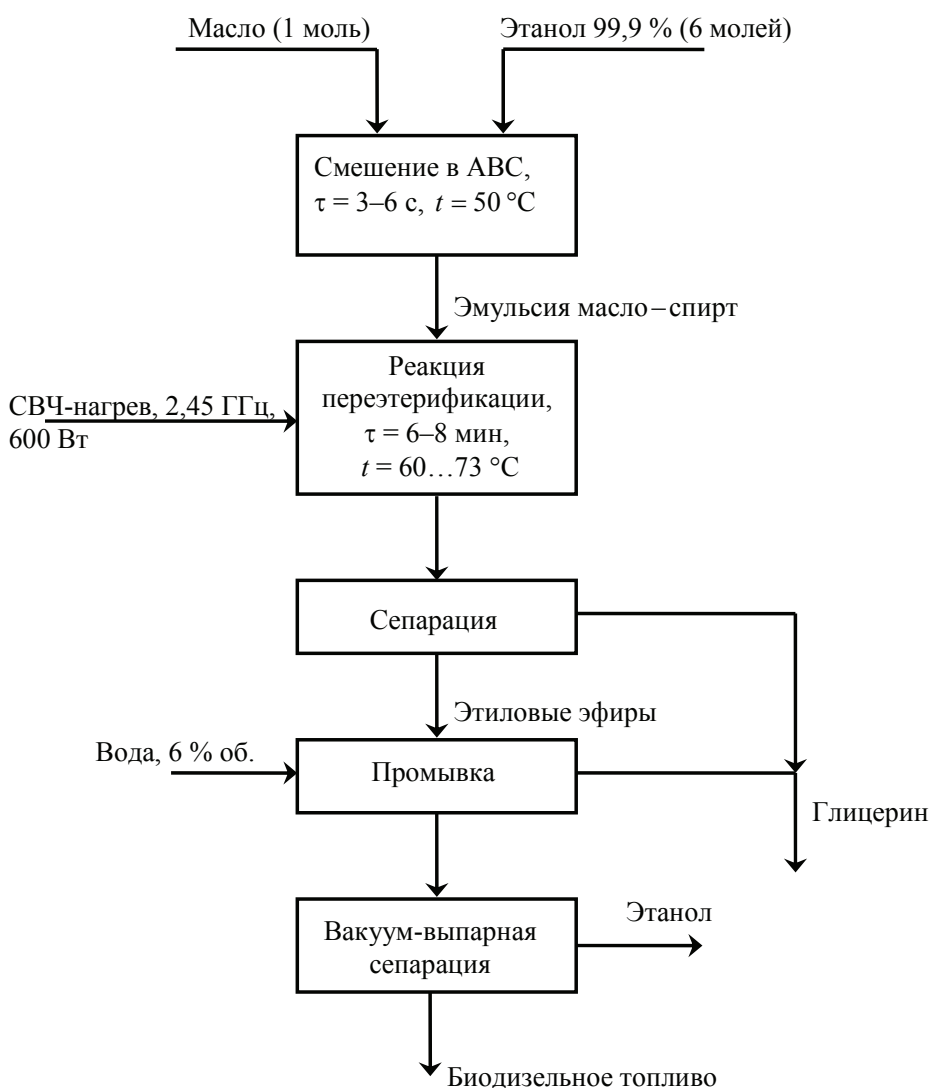
### **Новая технология получения биодизельного топлива**

Особенностью предлагаемой технологии является использование в ней новых мезо- и макроструктурированных блочных алюмосиликатных катализаторов. Данные катализаторы характеризуются высокоразвитой пористой структурой бимодального распределения на нано- и макроуровнях. В отличие от традиционных гетерофазных катализаторов, как правило представляющих таблетированные изделия, полученные путем компактирования с инертными вяжущими веществами, новые катализаторы на 100 % состоят из каталитически активного компонента. На молекулярном уровне данные катализаторы представляют собой мезопористые мезофазные алюмосиликатные материалы с характерной площадью поверхности на уровне 800...1000 м<sup>2</sup>/г, с контролируемым преимущественным размером пор в диапазоне от 3,8 до 50 нм [15] и высокоактивными кислотными каталитическими центрами, представленными в виде сульфата алюминия. Макропористая структура данных катализаторов представляет собой высокопористое ячеисто-арочное образование, морфологически аналогичное структуре пенополиуретана (ППУ). Данные катализаторы получают путем темплатного синтеза из мезофазной системы. Некоторые особенности технологического процесса получения таких катализаторов были нами рассмотрены ранее в работе [16].

Принципиальная технологическая схема получения биодизельного топлива с использованием новых гетерофазных катализаторов представлена на рис. 3.

Исходное сырье, растительное масло и абсолютизированный этиловый спирт (биоэтанол) поступают в мольном соотношении 1:6 на смешение в аппарат вихревого слоя ферромагнитных частиц (АВС). В результате кратковременного комплексного воздействия на обрабатываемые вещества в АВС – интенсивного перемешивания и диспергирования; акустической и электромагнитной обработки, трения; высоких локальных давлений; электролиза – образуется высокоустойчивая масло-спиртовая эмульсия, содержащая в своем составе капельки дисперсной фазы, размером менее 50 мкм. Полученная эмульсия с объемным расходом 100 мл/мин поступает в реакционный аппарат для осуществления реакции переэтерификации. Внутренний объем реакционного аппарата заполнен блочным изделием на основе нового кислотного катализатора. Нагрев осуществляется за счет облучения электромагнитными волнами сверхвысокой частоты (СВЧ), частота облучения 2,45 ГГц, мощность магнетрона 600 Вт. Реакционная смесь в реакторе находится в течение 6–8 мин, за это время температура реакционной смеси поднимается с 50 до 60...73 °С и осуществляется реакция переэтерификации.

Прореагировавшая реакционная смесь поступает на сепарацию в сепаратор, где отделяется основная часть глицериновой фракции. Оставшаяся смесь этиловых эфиров высших жирных кислот поступает на дальнейшую промывку. Промытая этиловая фракция подвергается вакуум-выпарной сепарации с отделением непрореагировавшего этанола. Этанол может



**Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения биодизельного топлива из растительных масел с применением новых гетерофазных катализаторов и СВЧ-нагрева**

быть повторно использован в технологическом процессе после стадии адсорбционного абсолютизирования посредством цеолитовых адсорбентов (на рисунке данная стадия не указана). Конечный выход эфирной фракции по данной принципиальной технологической схеме составляет 98 % от теоретически возможного.

Дополнительным преимуществом данной технологии является возможность использования в качестве сырьевого компонента не метанола, а другого вида биотоплива – биоэтанола. Кроме того, сокращение времени реакционного взаимодействия до 6–8 мин позволяет уменьшить габаритные размеры технологической линии и создать малогабаритные установки непрерывного действия по производству биодизельного топлива.

## Выводы

Предложена технология получения биодизельного топлива путем переэтерификации растительных масел с абсолютизированным этиловым спиртом (биоэтанол) в присутствии новых гетерофазных кислотных катализаторов. Установлено, что при длительности реакции переэтерификации 6 мин, температуре 60 °С, мольном отношении масло : спирт 1 : 6, выход этиловых эфиров высших жирных кислот (биодизельного топлива) по данной технологии достигает 98 % от теоретически возможного.

*Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)» по проекту № 3.4403.2011 «Исследование комплексной переработки растительного сырья в биотопливо с использованием новых макро- и мезоструктурированных гетерофазных катализаторов».*

### Список литературы

1. Девянин, С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей / С.Н. Девянин, В.А. Марков, В.Г. Семенов. – М. : Изд. центр ФГОУ ВПО МГАУ, 2007. – 340 с.
2. Результаты испытаний и перспективы эксплуатации дизелей на биотопливе / В.Ф. Федоренко [и др.]. – М. : Росинформагротех, 2008. – 133 с.
3. Инновационные технологии производства биотоплива второго поколения / В.Ф. Федоренко [и др.]. – М. : Росинформагротех, 2009. – 68 с.
4. Demirbas, A. Biodiesel: a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines / A. Demirbas. – London : Springer-Verlag London Limited, 2008. – 209 p.
5. Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов [и др.] // *Вопр. соврем. науки и практики*. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 10 (24). – С. 55–60.
6. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst / K. Hak-Joo [et al.] // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 93–95. – P. 315–320.
7. Singh, A.K. Reaction Kinetics of Soybean Oil Transesterification Using Heterogeneous Metal Oxide Catalysts / A.K. Singh, S.D. Fernando // *Chemical Engineering & Technology*. – 2007. – Vol. 30 (12). – P. 1716–1720.
8. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using Cao as a Solid Base Catalyst / X. Liu [et al.] // *Fuel*. – 2008a. – Vol. 87. – P. 216–221.
9. Calcium Methoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Methanol / X. Liu [et al.] // *Fuel*. – 2008b. – Vol. 87. – P. 1076–1082.
10. Russbueltdt, B.M.E. New Rare Earth Oxide Catalysts for the Transesterification of Triglycerides with Methanol Resulting in Biodiesel and Pure Glycerol / B.M.E. Russbueltdt, W.F. Hoelderich // *Journal of Catalysis*. – 2010. – Vol. 271 (2). – P. 290–304.
11. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis / E. Lotero [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005a. – Vol. 44 (14). – P. 5353–5363.

12. Rothenberg, G. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production – Towards Sustainable Energy / G. Rothenberg, A.A. Kiss, C.A. Dimian // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2005. – Vol. 348. – P. 75–81.

13. Furuta, S. Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure / S. Furuta, H. Matsuhahashi, K. Arata // *Catalysis Communications*. – 2004. – Vol. 5. – P. 721–723.

14. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using a Heteropolyacid Solid Catalyst / F. Chai [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2007. – Vol. 349. – P. 1057–1065.

15. Неизвестная, С.В. Получение и применение мезофазных мезопористых материалов в процессах получения биодизельного топлива с использованием СВЧ-излучения / С.В. Неизвестная // *Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития : сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2011. – Вып. 3. – С. 215–218.*

16. Ермаков, А.А. Прочностные свойства блочных изделий с высокопористой ячеистой макроструктурой, синтезированных на основе нанопериодических силикатных и алюмосиликатных материалов / А.А. Ермаков, С.В. Неизвестная // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 2. – С. 535– 541.*

---

### **Technology of Producing Biodiesel Using Heterophase Catalysts and Microwave Heating**

**D.S. Dvoretzky, S.A. Nagornov,  
A.A. Ermakov, S.V. Neisvestnaya**

*Tambov State Technical University, Tambov*

**Key words and phrases:** absolutized ethyl alcohol; biodiesel; block mesophase mesoporous materials; heterophase catalyst of transesterification; microwave heating.

**Abstract:** The technology for producing biodiesel by transesterification of vegetable oils in the presence of acid heterophase catalysts and absolutized ethanol is considered. The process of transesterification is carried out under microwave heating for 6–8 minutes. The possibility of providing yield of ethyl esters of fatty acids at 98 % is shown.

---

© Д.С. Дворецкий, С.А. Нагорнов,  
А.А. Ермаков, С.В. Неизвестная, 2012