

ПРОИЗВОДСТВО БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ ПУТЕМ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

А.А. Степачёва, А.В. Густова, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева

По прогнозам специалистов в ближайшие десятилетия ожидается дальнейшее снижение производства традиционных источников энергии, в том числе и добычи нефти. В связи с этим возникла необходимость в перестройке энергетического баланса, в развитии полиэнергетики, т. е. системы, базирующейся на использовании нескольких источников энергии, ни один из которых не играет определяющей роли.

Возобновляемые виды биотоплива можно широко использовать не только в автотракторных дизельных двигателях, но и в дизелях, используемых на железной дороге или в водном транспорте. Например, актуальной задачей для железнодорожного транспорта на данный момент является улучшение экологических показателей тепловозов в соответствии с требованиями международных норм и стандартов. Анализ методов оценки и путей снижения отрицательного экологического воздействия дизелей на окружающую среду показывает, что в настоящее время основным направлением является использование альтернативных видов топлива [1].

Среди множества изученных видов биотоплива, метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), полученных из триглицеридов растительных масел и жиров путем переэтерификации с метанолом, получили значительное распространение. Они имеют высокое цетановое число и относительно чисто сгорают. Однако растет сомнение в выгоде этого вида топлива по сравнению с нефтяным дизелем из-за окислительной и температурной нестабильности. Увеличение содержания кислорода влияет на стабильность биодизельного топлива и впоследствии на возможность его утилизации [2].

Кроме того, необходимо отметить, что биодизель наилучшего качества должен содержать соединения определенной степени ненасыщенности, которая характеризуется йодным числом (оптимальное йодное число не должно превышать 120 г I₂/100 г). Производство биодизеля путем переэтерификации триглицеридов приводит к получению продукта с относительно высоким уровнем ненасыщенных углеводородных цепей по сравнению с петродизелем.

Различные процессы, включая гидрогенолиз, декарбонилирование и декарбоксилирование, дают возможность трансформировать биодизель в углеводородное топливо [2].

Наиболее распространенным методом получения биотоплива в форме насыщенных углеводородов с числом углеродных атомов 15 – 22 является деоксигенирование жирных кислот и их производных. Топливо, полученное таким путем, называют вторым поколением биодизеля или Green дизелем.

Сравнение топливных характеристик нефтяного дизеля, классического дизеля и Green дизеля представлено в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение топливных характеристик дизельного и биодизельного топлива

Показатель	Дизельное топливо	Биодизель (МЭЖК)	Green дизель
Содержание кислорода, %	0	11	0
Плотность топлива, г/см ³	0.84	0.88	0.78
Содержание серы, частей на млн.	<10	<1	<1
Теплотворность, МДж/кг	43	38	44
Температура помутнения, °С	-5	-5 – +15	-30 – -10

Цетановое число	40	50 – 60	70 – 90
Стабильность	хорошая	плохая	хорошая

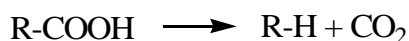
Из таблицы видно, что второе поколение биодизельного топлива имеет топливные характеристики схожие с нефтяным дизелем. С точки зрения производителя топлива, Green дизель является премиальным дизельным компонентом смешения, так как обладает интервалом кипения, сопоставимым с типичными дизельными продуктами, существенно высоким цетановым числом и более низкой плотностью [3].

Каталитическое деоксигенирование ЖК, полученных в результате гидролиза ТГ и их алкиловых эфиров – новый метод получения биодизеля в форме углеводородов дизельного топлива.

Суть деоксигенирования состоит в удалении кислорода карбоксильной группы жирных кислот с получением предельных или непредельных углеводородов [4].

Существует несколько возможных механизмов деоксигенирования жирных кислот для производства биодизеля второго поколения:

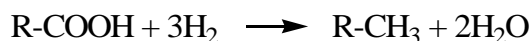
- 1) прямое декарбоксилирование с получением диоксида углерода и углеводородов.



- 2) декарбонилирование с получением монооксида углерода, воды и олефинов.



- 3) гидрирование, заключающееся в связывании кислорода с образованием воды [5].



Деоксигенирование модельной смеси жирных кислот проводилось в течение трех часов в реакторе для проведения процесса гидрирования под давлением PARR-4307 (USA) при температуре 300°C, давлении водорода 600 кПа. Состав модельной смеси жирных кислот представлен в табл. 2.

Таблица 2. Состав модельной смеси жирных кислот

Название	Формула	Содержание, % (масс.)
Пальмитиновая кислота	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	0.26
Стеариновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	2.40
Олеиновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	43.08
Линолевая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	54.26

Для уменьшения вязкости сырья использовался растворитель – н-додекан. Концентрация раствора субстрата составляла 0.1 М в пересчете на линолевую кислоту.

Проводилось сравнение некаталитического (термического) и каталитического процессов деоксигенирования смеси жирных кислот. В качестве катализатора использовался Pd/C с содержанием Pd 2%.

Образцы жидкой фазы анализировались с помощью ГХ-МС.

Результаты термического и каталитического деоксигенирования модельной смеси жирных кислот представлены на рис 1 и рис. 2.

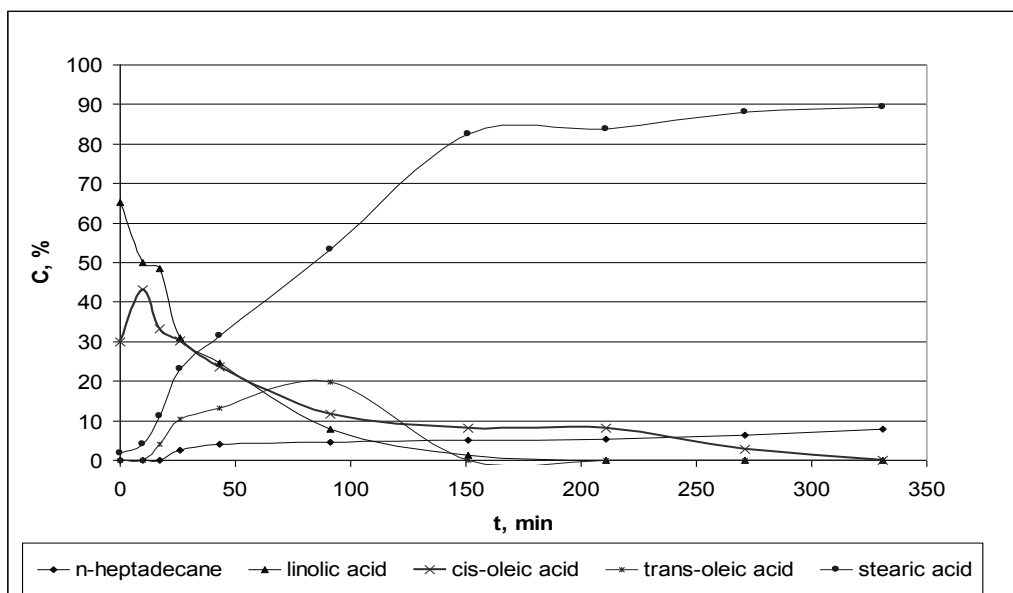


Рис. 1. Термическое деоксигенирование модельной смеси

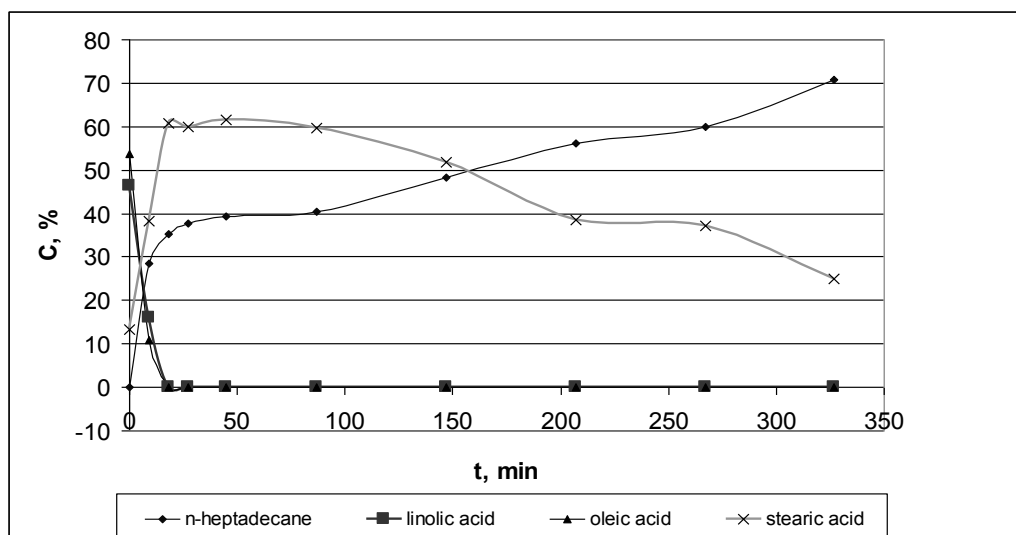


Рис. 2. Каталитическое деоксигенирование модельной смеси

В случае каталитического деоксигенирования основным продуктом реакции был н-гептадекан, селективность по гептадекану достигала 99.8%, при конверсии стеариновой кислоты – 100%. Помимо целевого продукта наблюдалось образование незначительного количества углеводородов с меньшим числом углеродных атомов.

При термическом деоксигенировании происходит накопление стеариновой кислоты, тогда как н-гептадекан образуется в незначительных количествах. Таким образом, было найдено, что в случае некаталитического процесса основным механизмом является гидрирование ненасыщенных компонентов смеси.

Благодарим Российский Фонд Фундаментальных Исследований (грант 09-08-00517-а) за финансовую поддержку.

Библиографический список

1. Биодизельное топливо (биотопливо) [Текст] / Электрон. дан. [Б.м. 2010]. Режим доступа: http://www.biodiesel.ru/?Biodizelmznoe_toplivo_%28biotoplivo%29.

2. Tawan Sooknoi Deoxygenation of methylesters over CsNaX [Текст] / Tawan Sooknoi, Tanate Danuthai, Lance L. Lobban, Richard G. Mallinson, Daniel E. Resasco / Journal of Catalysis 2008. № 258 pp. 199–209.
3. Kalnes, T. Green Diesel: A Second Generation Biofuel [Текст] / T. Kalnes, T. Marker, D.R. Shonnard // International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2007. Vol. 5. Article A48. p. 9.
4. Kubickova, I. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils [Текст] / I. Kubickova, M. Snare, K. Eranen, P. Maki-Arvela, D. Yu. Murzin/Catalysis Today. 2005. № 106. pp.197-200
5. Snare, M. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel [Текст] / M. Snare, I. Kubickova, P. Maki-Arvela, K. Eranen, D. Yu. Murzin/Ind. Eng. Chem. Res. 2006. № 16. pp.5708–5719.