



В. С. Крук, З. А. Антонова,
Ю. В. Максимук, В. В. Смирский

ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ И ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАПСА

Основным источником дизельного биотоплива из возобновляемого сырья являются растительные масла. Полученные в результате переэтерификации масел их метиловые или этиловые эфиры жирных кислот (ЭЖК) могут использоваться в качестве топлива для двигателей и котлов как в чистом виде, так и в смеси с нефтяным дизельным топливом [1, 2]. Преимущества использования такого топлива в экологической сфере обусловлены высокой биоразлагаемостью, практическим отсутствием в продуктах сгорания оксидов серы, а также снижением эмиссии парниковых газов по сравнению с топливом нефтяного происхождения. При сжигании биотоплива выделяется количество диоксида углерода, равное поглощенному растением в процессе роста.

Внедрение новых технологий требует проведения оценок, определяющих экономический, энергетический и экологический эффекты. Главным показателем при производстве нового вида энергетического сырья является энергоэффективность, представляющая собой соотношение энергии и химической эксергии в сырье и получаемых продуктах. При любом преобразовании энергии она не исчезает, а лишь переходит в другие виды, но при этом необратимо теряется ее качество. Эти потери качества энергии характеризует эксергия. По сравнению с энергией, эксергия расходуется во всех реальных процессах, протекающих с увеличением энтропии. Таким образом, в эксергетическом анализе учитываются свойства энергии. Эксергия веществ — это максимальное количество полезной работы, которое может быть получено при достижении системой состояния равновесия с окружающей средой [3]. Методы эксергетического анализа широко используются для оценки потенциальных возможностей энергетических ресурсов.

Энергетические и экономические аспекты производства и использования ЭЖК на основе рапсового масла, а также расход энергии на производство сельскохозяйственного сырья рассмотрены в работах [4—8]. Энергетическая оценка производства биотоплива выражена в значениях энергетического коэффициента полезного действия (отношение полезной энергии, полученной из переэтерифицированного рапсового масла, к энергии, затраченной на его производство и переработку в энергоноситель): 1,8 [7]; 2,7 [6]; 2,5—3,5 и 5 с учетом энергетической составляющей, обусловленной использованием рапсовой соломы в качестве топлива [8].

В работе [9] выполнен эксергетический анализ культивации шведского озимого рапса. Показано, что эффективность использования эксергии этого процесса в 1,16 раза выше эффективности использования энергии. С целью увеличения эффективности производства метиловых ЭЖК этими же авторами [10] выполнен эксергетический анализ и исследовано влияние изменений основных входных параметров процесса на величину эксергии процесса. Потери эксергии для двухстадийного процесса производства метиловых ЭЖК переэтерификацией отработанных пищевых масел с использованием на 1-й стадии кислотного, а на 2-й щелочного катализаторов рассчитаны в работе [11]. Эксергетический анализ получения биомассы рапса выполнен в [12, 17] на основании значений стандартных химических эксергий компонентов биомассы, полученных для «термохимической модели окружающей среды».

Для оценки эффективности получения ЭЖК в Республике Беларусь нами выполнен эксергетический анализ их производства, включая все этапы от посева семян рапса до получения товарного продукта. Расчеты базировались на классической модели окружающей среды, предложенной Шаргудом [3]. Методика выполнения такого анализа достаточно подробно описана в литературе [13—15].

По Шаргуду эксергия (E) — «максимально полезная работа, которая может быть получена, когда некоторое вещество переходит в состояние полного термодинамического равновесия с компонентами окружающей среды в результате обратимых процессов, в которых участвуют упомянутые компоненты окружающей среды» [3]. Она может быть выражена следующим общим уравнением:

$$E = U - U_{eq} + p_0(V - V_{eq}) - T_0(S - S_{eq}) + \sum n_i(\mu_{ieq} - \mu_{i0}),$$

где индекс eq соответствует равновесному состоянию с окружающей средой; U , V , S и n_i — экстенсивные параметры системы (внутренняя энергия, объем, энтропия, количество моль различных химических элементов); T_0 , p_0 и μ_{i0} — интенсивные параметры системы (температура, давление, химический потенциал компонента i в обычном состоянии, т. е. в равновесии с окружающей средой).

Различают механическую, термическую и химическую составляющие эксергии. Механическая эксергия газа представляет собой работу расширения от давления P до давления окружающей среды: $A = RT_0 \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$. Эксергия тела,

температура которого отличается от температуры окружающей среды, выражается уравнением $E = \int_{T_0}^T C_p(T) \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT$.

Химическая эксергия вещества при постоянных давлении и температуре может быть рассчитана следующим образом:

$$E = n \left[\mu^0 - \mu_0^0 + RT_0 \ln \frac{c}{c_0} \right],$$

где μ^0 — химический потенциал элемента в начальном состоянии; μ_0^0 — химический потенциал элемента в окружающей среде в начальном состоянии; R —

универсальная газовая постоянная; T_0 — температура окружающей среды; c — концентрация элемента; c_0 — концентрация этого элемента в окружающей среде.

Для выполнения эксергетического анализа использовались значения стандартных химических эксергий, рассчитанные на основании наших экспериментальных калориметрических измерений: нефтяное дизельное топливо — 47 790 кДж/кг; рапсовая солома с влажностью 15 % — 16 410 кДж/кг; маслосемена рапса с масличностью 38,6 % и влажностью 7,5 % — 27 450 кДж/кг, а с влажностью 14 % — 25 530 кДж/кг; рапсовый жмых с остаточным содержанием масла 13 % и влажностью 10 % — 20 300 кДж/кг; рапсовое масло — 39 900 кДж/кг; смесь метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла — 39 770 кДж/кг, смесь этиловых эфиров жирных кислот рапсового масла — 40 020 кДж/кг (для расчетов принято значение энтропии, полученное из величины энтропии метиловых эфиров и вклада в энтропию на CH_2 -группу, $32,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, рассчитанного из экспериментальных значений энтропий сложных эфиров в гомологических рядах с алкильным радикалом $\text{C}_4\text{—C}_{12}$).

Для проведения эксергетического анализа весь процесс получения ЭЖК был разделен на пять составных частей: 1) культивация рапса — содержит сведения по затратам эксергии на посадку, выращивание и сбор урожая маслосемян; 2) сушка собранных маслосемян; 3) прессование маслосемян; 4) переэтерификация масла в ЭЖК; 5) переработка основного побочного продукта переэтерификации — глицериновой фракции. В отдельную часть выделены затраты эксергии на транспортные нужды. Постройка и техническое обслуживание установок, аппаратов и техники в эксергетическом балансе не учитывались. Схема получения ЭЖК представлена на рис. 1.

При выполнении расчетов было принято, что производство ЭЖК базируется на яровом рапсе, культивируемом при среднестатистических погодных условиях в центральной части Беларуси (Минская область). Почва дерново-подзолистая супесчаная, развивающаяся на пылевато-песчаной супеси и подстилаемая с глубины более 1 м песками. Мощность пахотного горизонта 20—25 см. Агрохимическая характеристика почвы: содержание гумуса — 1,6—1,7 %; P_2O_5 — 128—189 и K_2O — 172—210 мг/кг почвы; pH — 6,5—6,8. По многолетним наблюдениям сотрудников лаборатории крестоцветных культур под руководством Я. Э. Пилюк (Республиканский научно-практический центр по земледелию НАН Беларуси, г. Жодино) было установлено, что для засева 1 га рапсового поля необходимо следующее:

маслосемена	— 8,5 кг;
удобрения	— 497 кг;
химикаты (гербициды, инсектициды и т. п.)	— 3,25 кг;
топливо	— 98,2 кг.

В результате с 1 га получается:
маслосемян — 2200 кг;
соломы — 4700 кг.

1. Затраты эксергии на культивацию ярового рапса.

Эксергетические затраты на культивацию ярового рапса на 1 га приведены в табл. 1.

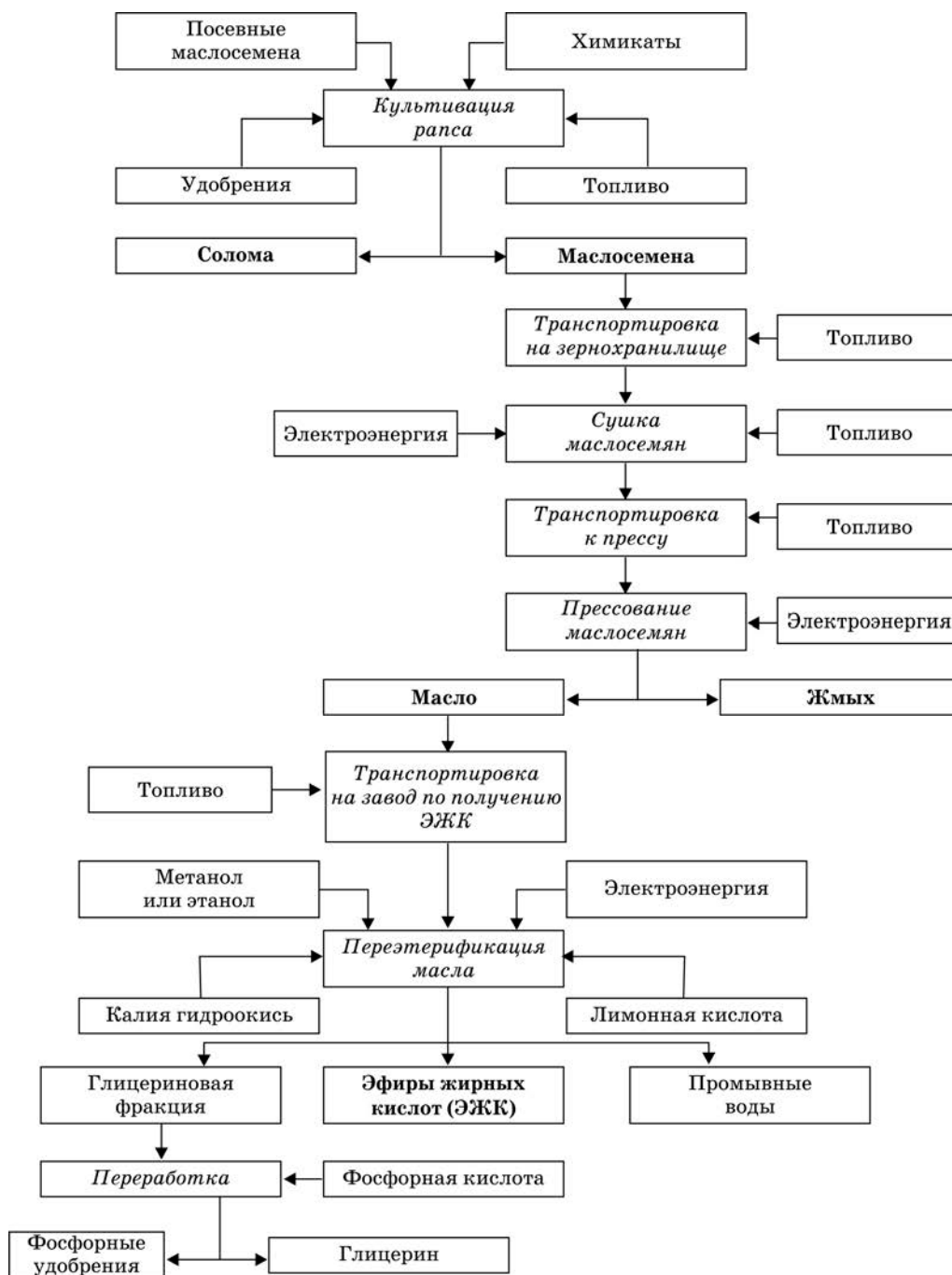


Рис. 1. Блок-схема производства эфиров жирных кислот из рапса

Таблица 1

Затраты эксергии на культивацию ярового рапса

Наименование затрат	Расход на 1 га, кг	Стандартная химическая эксергия, кДж/кг	Общее количество эксергии на 1 га, МДж
Семена	8,5	27 450	233,3
Удобрения:			
азотные (в пересчете на мочевины)	257	11 424	2936,0
фосфорные (в пересчете на дигидрофосфат аммония)	97	3108,8	301,6
калийные (в пересчете на хлорид калия)	143	258,36	36,9
Гербициды (бутизан 400, трофи 90, трефлан)	2,7	25 000*	67,5
Инсектициды (карате, фастак, децис)	0,55	25 000*	13,8
Топливо	98,2	47 790	4693
Электроэнергия	21,18 кВт · ч	—	76,2
Всего затрат			8358

* Оценочное значение по известным термодинамическим данным для структурных аналогов.

Общий урожай рапса составляет 2200 кг маслосемян с влажностью 14 % и 4700 кг соломы с влажностью 15 %. Затраты топлива на культивацию рапса составляют 98,2 кг, согласно нормам расхода топлива [16], электроэнергии — 21,18 кВт · ч. В результате культивации ярового рапса с 1 га земли получается 56 170 МДж химической эксергии с маслосеменами и 77 130 МДж — с соломой.

2. Затраты эксергии на транспортировку маслосемян в зернохранилище и сушку.

Расходы эксергии на транспортировку оценивались по расходу топлива для перевозки семян с поля в зернохранилище, исходя из средней удаленности зернохранилища 30 км, и составили 42,0 МДж.

Маслосемена высушивают от естественной влажности 14 % до 7,5 %. По данным, приведенным в [18], на сушку 1 т зерна необходимо 8 кг печного топлива и 5 кВт · ч электроэнергии. Таким образом, затраты эксергии на сушку 2200 кг маслосемян составят 880,7 МДж.

3. Затраты эксергии на извлечение масла из маслосемян методом холодного прессования.

Затраты эксергии на доставку высушенных маслосемян на маслозавод для извлечения масла при средней удаленности зернохранилища 30 км составили 39,3 МДж.

Отжим масла производится холодным прессованием маслосемян. Затраты эксергии включают в себя только расходы электроэнергии на привод механизмов. При использовании пресса мощностью 15 кВт и производительностью 1000 кг/ч потребляется 30,855 кВт · ч электроэнергии. Общие затраты эксергии в этом случае составляют 111,1 МДж.

В результате прессования маслосемян получаем 770 кг рапсового масла, что составляет 28 730 МДж химической эксергии и 1337 кг рапсового жмыха с химической эксергией 27 140 МДж. Рапсовый жмых является ценной кормовой продукцией, поэтому значение его химической эксергии учитывается при составлении эксергетического баланса.

4. Затраты эксергии на переэтерификацию масла.

Для расчета затрат эксергии на транспортировку масла принято, что средняя удаленность маслозавода от предприятия по получению ЭЖК (на примере Гродненской области) составляет 30 км. В этом случае для перевозки 720 кг рапсового масла потребуется 0,3 кг топлива или 13,8 МДж эксергии.

Для эксергетического расчета синтеза ЭЖК весь технологический цикл был разделен на ряд условных операционных потоков, которые характеризуются составом, весовым количеством компонентов, температурой.

Синтез ЭЖК представляет собой реакцию переэтерификации триглицеридов жирных кислот растительного масла метиловым или этиловым спиртом в присутствии катализатора (гидроокиси калия). Реакция с метанолом протекает при температурах 30—40 °С, с этанолом — при 75—80 °С.

Производственный узел синтеза ЭЖК представляет собой компактную автоматизированную установку. На первом этапе проводится переэтерификация масла в две ступени, далее смесь отстаивается и отделяется глицериновая фракция. Затем рабочая смесь нейтрализуется лимонной или уксусной кислотой для удаления щелочи, после чего дважды промывается водой и сушится при 80 °С и небольшом разрежении.

5. Затраты эксергии на переработку глицериновой фракции.

Основным отходом синтеза ЭЖК является глицериновая фракция. Она представляет собой, в зависимости от условий получения, 30—50 % водный раствор глицерина с незначительным содержанием других органических и неорганических примесей.

Процесс извлечения глицерина осуществляется в пять последовательных стадий: нейтрализация глицериновой фракции, фильтрование смеси, отстаивание глицерина, выделение глицерина вакуумной ректификацией. Для эксергетических расчетов принимаем, что переработка глицериновой фракции проводится в одном условном аппарате, на вход которого подается глицериновая фракция и необходимые реагенты, теплоноситель, а на выходе получается товарный глицерин. При составлении эксергетического баланса учитывались образующиеся в результате нейтрализации фосфаты калия, которые могут быть использованы в качестве минеральных удобрений.

Результаты эксергетического баланса стадии переэтерификации представлены в табл. 2—4.

Обсуждение результатов.

Полученные нами значения стандартных химических эксергий компонентов значительно отличаются от приведенных в работе [10]. Различия в значениях E_0 для рапсового масла составляют ~10 %, для метиловых эфиров рапсового масла ~25 %. Возможная причина таких расхождений состоит в том, что для расчетов E_0 в работе [10] использовались некорректные данные по элементному составу (С, Н, О и N). Например, содержание водорода в рапсовом масле, согласно данным [18], составляет 12,2 %, в [10] — 8,2 %. Различие в содержании водорода в растительных маслах и в полученных из них метиловых эфирах незначительно (0,4 % по данным [19]), в то время как в работе [10] оно

Таблица 2

Эксергетический баланс стадии синтеза метиловых эфиров жирных кислот

Наименование	Количество	Стандартная химическая эксергия, кДж/кг	Общее количество эксергии, МДж
Рапсовое масло, кг	720,0	39 900	28 730
Метиловый спирт, кг	78,2*	22 340	1747
Калия гидроокись, кг	5,66	1911,7	10,8
Лимонная кислота, кг	0,78	11 323	8,3
Электроэнергия, кВт · ч	80,7	—	290,5
Пар (6 бар, 155 °С)	202,2	796,9	161,1
Промывные воды, кг	231,4	3600	833,0
Глицериновая фракция, кг	98,0	18 644	1827
Метиловые ЭЖК, кг	670,0	39 770	26 650

* С учетом рециркуляции метилового спирта.

Таблица 3

Эксергетический баланс стадии синтеза этиловых эфиров жирных кислот

Наименование	Количество	Стандартная химическая эксергия, кДж/кг	Общее количество эксергии, МДж
Рапсовое масло, кг	720	39 900	28 730
Этиловый спирт, кг	134,8*	29 413	3965
Калия гидроокись, кг	5,66	1911,7	10,8
Лимонная кислота, кг	0,73	11 323	8,3
Электроэнергия, кВт · ч	90,5	—	325,8
Пар (6 бар, 155 °С)	265,7	796,9	211,7
Промывные воды, кг	231,4	3600	833,0
Глицериновая фракция, кг	98,0	18 644	1827
Этиловые ЭЖК, кг	700	40 020	28 010

* С учетом рециркуляции этилового спирта.

Таблица 4

Эксергетический баланс стадии переработки глицериновой фракции

Наименование	Количество	Стандартная химическая эксергия, кДж/кг	Общее количество эксергии, МДж
Глицериновая фракция, кг	98,0	18 644	1827
Фосфорная кислота (85 %), кг	13,9	681,6	9,5
Масляная фракция, кг	1,3	38 700	50,3
Глицерин, кг	62,7	18 444	1156
Дигидрофосфат калия, кг	12,2	254,3	3,1
Электроэнергия, кВт · ч	2,5	—	9,0
Пар (6 бар, 155 °С)	26,5	796,9	21,1

составляет ~30 % отн. Содержание азота в рапсовом масле и соответствующих метиловых эфирах (по данным [10] — 2,76 и 2,65 % соответственно) не может превышать его количества в исходных маслосеменах — 2,55 %. Такое количество азота в растительных маслах и соответствующих метиловых эфирах может быть обусловлено только присутствием азотсодержащих примесей. Приведенное в [10] значение низшей теплоты сгорания метиловых эфиров рапсового масла, равное 43 500 кДж/кг, является, на наш взгляд, ошибочным, поскольку соответствует аналогичному значению для нефтяного дизельного топлива. Для метиловых эфиров высших жирных кислот рапсового масла низшая теплота сгорания, полученная в результате экспериментальных калориметрических измерений [19, 20], составляет 37 500 кДж/кг. Кроме того, согласно литературным данным [21, 22], расхождения в величинах теплоты сгорания растительных масел и соответствующих метиловых эфиров не превышают ~2 %. В работе [10] это расхождение составляет ~15 % отн.

Обобщенные результаты выполненного в данной работе эксергетического анализа полного цикла получения ЭЖК представлены на рис. 2.

Как следует из диаграммы, самое большое потребление эксергии (71 % всей эксергии) происходит при культивировании рапса. При этом основные расходы приходятся на удобрения, химические средства защиты растений и топливо. Они почти в 35 раз превосходят эксергию посевных маслосемян. На подготовку маслосемян и их прессование затрачивается 8,5 % эксергии. Для перезертификации полученного масла необходимо около 19,5 % эксергии. А затраты эксергии на транспортные нужды составляют менее 1 %, причем они могут быть скомпенсированы за счет получаемого биотоплива.

Обобщенная схема затрат эксергии процесса получения метиловых ЭЖК представлена на диаграмме Грассмана (рис. 3), иллюстрирующей потери эксергии в системе, места их появления и перераспределения между технологическими составляющими. Следует отметить значительную долю химической эксергии соломы, которая может перерабатываться в твердое топливо. Также велико количество эксергии, уходящее с рапсовым жмыхом, используемым для получения комбикормов.

Значительные затраты эксергии при культивировании рапса связаны с вносимыми минеральными удобрениями. Из них на долю азотных удобрений приходится 89,7 %, фосфорных — 9,2 % и калийных — 1,1 %. Высокие затраты эксергии, связанные с азотными удобрениями, обусловлены высокой нулевой химической эксергией последних, что в свою очередь определяется искусственной природой их происхождения. Так, химическая эксергия хлорида калия значительно ниже, что связано с его природным происхождением. Но простая замена высококонцентрированных синтетических удобрений природными минералами не приведет к существенному изменению эксергетического баланса культивирования рапса. Например, кальциевая селитра имеет нулевую химическую эксергию, равную 4563 кДж/кг, а мочевины — 11 424 кДж/кг, т. е. в 3 раза меньшую, но расход ее будет в 3 раза выше, поскольку содержание азота в ней примерно втрое меньше.

Общие затраты эксергии при синтезе метиловых ЭЖК составляют 30 990 МДж, а этиловых — 33 290 МДж. Выход химической эксергии с целевыми продуктами (эфиры, глицерин и дигидрофосфат калия) равен в первом случае 27 810 МДж, во втором — 29 170 МДж. Затраты эксергии на получе-

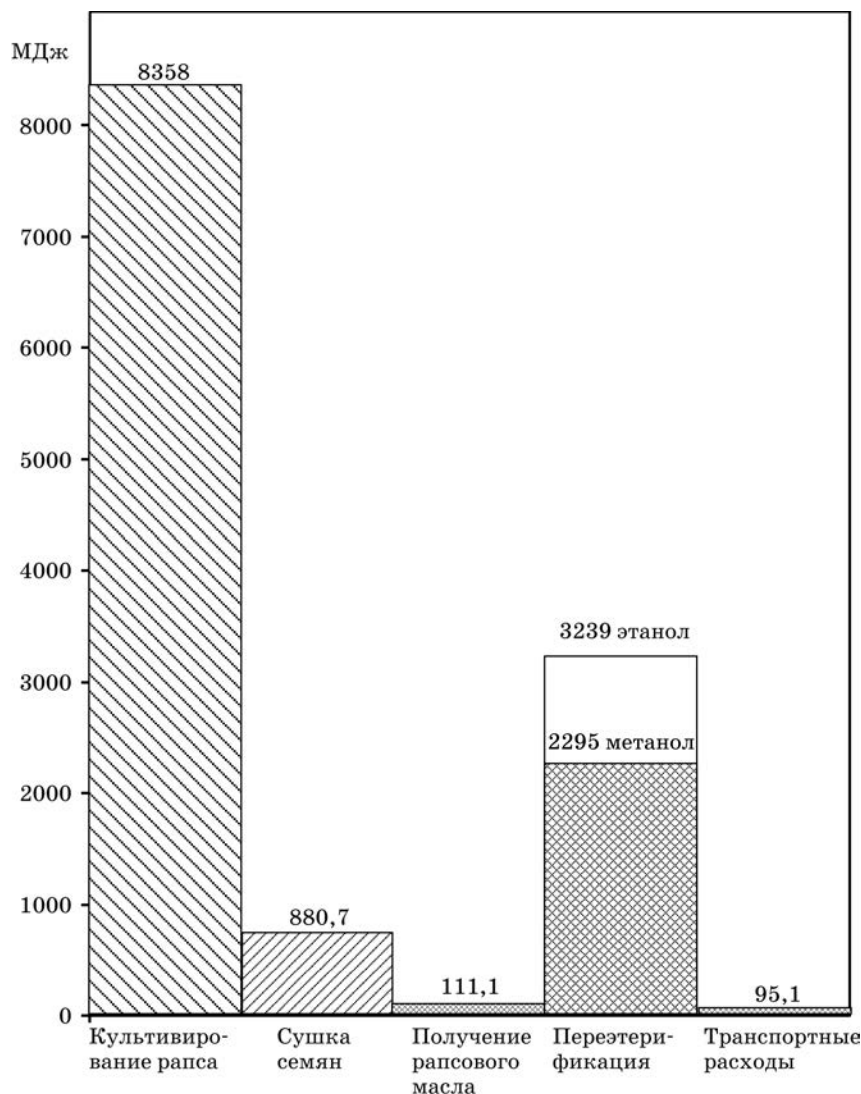


Рис. 2. Диаграмма распределения затрат эксергии при получении эфиров жирных кислот из рапса

ние этиловых ЭЖК выше на 7,4 %, а получаемая общая химическая эксергия выше на 5 %, т. е. дополнительные затраты при производстве этиловых эфиров, связанные с необходимостью вести процесс при более высокой температуре, не компенсируются в полной мере. Также следует отметить незначительные потери эксергии с побочными продуктами (промывные воды, масляная фракция) 833,3 МДж, что составляет около 3 % от общих затрат.

В целом результаты проведенного анализа свидетельствуют о высокой эксергетической эффективности производства ЭЖК из рапса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Технические требования и методы испытаний: СТБ 1657-2006 (EN 14214:2003). Введ. 01.02.2007; Топливо для отопления. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Требования и методы испытаний: EN 14213:2003. Введ. 01.12.2003.
2. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Топливо дизельное. Технические требования и методы испытаний: СТБ 1658-2006 (EN 590:2004). Введ. 01.02.2007.
3. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М., 1968.
4. Sturmer H. Biomass energy // Ind. Proc. Int. Conf. Orlean, 11—15 May, 1987. L.; N. Y., 1987. P. 1279—1283.
5. Gaya J. C. A., Patel M. K. Biodiesel from rapeseed oil and used frying oil in European Union / Universiteit Utrecht: Rep. Utrecht, 2002—2003; Austmeyer K. E. // VDI-Ber. 1988. № 675. P. 13—34.
6. Гжыбек А., Рогульска М., Висневский Г. Энергетическая оценка производства этерифицированного рапсового масла // Межведомственный тематический сборник. Вып. 35. Минск, 1996. С. 363—368.
7. Arnas P. O., Blinge M., Backstrom S. et al. Life cycle assessment on motor fuels / Chalmers University of Technology Department Transportation and Logistics: Rep. № 95. Gothenbourg, 1997.
8. Cveugros J., Povanzanec F. // Bioresource Technol. 1996. Vol. 55. P. 145—150.
9. Hovelius K. Energy, exergy and exergy analysis of biomass production // Swedish University of Agricultural Science: Eng. Rep. № 222. Oslo, 1997.
10. Hovelius K., Hansson P. A. // Biomass and Bioenergy. 1999. Vol. 17, Is. 4. P. 279—290.
11. Talens L., Villalba G., Gabarrell X. // Resources Conservation and Recycling. 2007. Vol. 51. P. 397—407.
12. Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Блохин А. В. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 4. С. 37—40.
13. Бродянский В. М., Фратшер В., Михалек К. Эксергетический метод и его приложения. М., 1988.
14. Кабо Г. Я., Govin O. V., Kozuro A. A. // Energy. 1998. Vol. 23, № 5. P. 383—391.
15. Лейтес И. Л., Сосна М. Х., Семенов В. П. Теория и практика химической энерготехнологии. М., 1988.
16. Нормы расхода топлива: Сб. актов законодательства / Ин-т экономики НАН Беларуси. Минск, 2003.
17. Кабо Г. Я., Карпушенкова Л. С., Блохин А. В. Химическая эксергия компонентов биомассы рапса // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Материалы VI Междунар. науч.-техн. конф.: В 2 ч. Ч. 1 / ГрГУ. Гродно, 2006. С. 106—108.
18. Левданский Э. И., Левданский А. Э. // Энергоэффективность. 2006. № 1. С. 19—20.
19. Schmidt A., Heger F., Kefer K. // Erdol Erdgas Kohle. 1992. Vol. 108. P. 318—321.
20. Семенов В. Г., Петик П. Ф., Федякина З. П. // Масложировая промышленность. 2005. № 6. С. 22—23.
21. Семенов В. Г., Семенова Д. У., Слипущенко В. П. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 46—49.
22. Maksimuk Y. V., Kursevich V. N., Syschenko A. F. Thermochemistry diesel biofuels // Abstr. of XVI Int. Conf. Chem. Thermodyn. In Russia. Suzdal, 1—6 July, 2007. Ivanovo, 2007. P. 4/S-477.