

МИНИ-УСТАНОВКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ БИОДИЗЕЛЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА И ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

Л.И. Ринк, Ю.А. Собченко

Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства (ВИЭСХ)
109456 Москва, 1-й Вешняковский проезд, д. 2
Тел.: 8 (499) 174 87 72, e-mail: yuri217@rambler.ru

Заключение совета рецензентов: 18.04.15 Заключение совета экспертов: 23.04.15 Принято к публикации: 28.04.15

В статье рассмотрены вопросы перевода сельского производителя на самообеспечение электроэнергией за счет производства биодизельного топлива из произведенного растительного масла (или отработанного масла) и изопропилового спирта. Описывается сравнительно недорогая небольшая установка, использующая СВЧ-энергию в качестве основного источника изготовления биотоплива. Применение электромагнитного поля сантиметрового диапазона позволяет многократно ускорить реакцию переэтерификации растительных масел в эфиры жирных кислот, составляющих основу биотоплива. Добавление наноактиватора приводит к повышению энергетических характеристик биотоплива на 10-20%.

Ключевые слова: биотопливо, наноактиваторы, СВЧ-поле.

MINIPLANT ON PRODUCTION OF THE BIODIESEL FROM VEGETABLE OIL AND ISOPROPYL ALCOHOL

L.I. Rink, Yu.A. Sobchenko

All-Russian Research Institute for Electrification of Agriculture (VIESH)
2, 1st Veshnyakovskii str., Moscow, 129128, Russia
Tel.: 8 (499) 174-87-72, e-mail: yuri217@rambler.ru

Referred: 18.04.15 Expertise: 23.04.15 Accepted: 28.04.15

The article proposes the transfer of small-scale agriculture to self-sufficiency in electricity production of biodiesel grown vegetable oil (or waste oil) and isopropyl alcohol. Is inexpensive and a small microwave plant as a major producer of biofuels. There are application of an electromagnetic field of microwave frequency range greatly speeds up the process of obtaining biodiesel. Adding nanoactivators improves the efficiency of fuel on 10-20%.

Keywords: biodiesel, nanoactivator, microwave field.



Леонид Игоревич
Ринк
Leonid I. Rink

Сведения об авторе: д-р хим. наук, зав. лаборатории нанотехнологий ВИЭСХ.
Образование: Ленинградский Технологический институт им. Ленсовета (1970).
Область научных интересов: альтернативная энергетика, восстановление качества воды, создание лекарственных препаратов для людей и животных.
Публикации: 260.

Information about the author: doctor of chem. sciences, head of nanotechnology lab VIESH.
Education: Leningrad Technological Institute named after Lensovet (1970).
Research area: alternative energy, restoration of water quality, the creation of medicines for people and animals.
Publications: 260.



Юрий Александрович
Собченко
Yuri A. Sobchenko

Сведения об авторе: научный сотрудник лаборатории нанотехнологий ВИЭСХ.
Образование: Московский Электротехнический институт связи (1974).
Область научных интересов: СВЧ-энергетика, производство биодизельного топлива.
Публикации: 8.

Information about the author: researcher, laboratory of nanotechnologies VIESH.
Education: Moscow Electrotechnical Institute of Communications (1974).
Research area: microwave energy, production of biodiesel.
Publications: 8.

Введение

Количество сельского населения в РФ в последнее время стабилизировалось и составляет 26,3% от общей численности населения, то есть 37,6 млн человек [1]. В основном оно проживает в населенных пунктах до 100 человек – 67,3% [1]. Подобные населенные пункты почти всегда экономически невыгодно электрифицировать и газифицировать.

Жители таких населенных пунктов:

- заинтересованы в самообеспечении электроэнергией, теплом и горючим;
- имеют возможность получать растительное масло из собственного сырья, например, методом холодного отжима;
- имеют возможность использовать отработанные масла как от домашнего использования, так и от общественного (например, сеть закусочных, столовых и т.д.). Биотопливо из растительного сырья является возобновляемым и экологичным [2]. Биодизель наносит меньше вреда окружающей среде [3], чем дизельное топливо.

Представляем установку, созданную учеными ВИЭСХ. Создатели мини-установки (в дальнейшем МИНИ-1) надеются, что в связи с низкой стоимостью, надежностью и простотой в эксплуатации она займет достойное место в арсенале российского селянина.

Основная часть

Установка МИНИ-1 является логическим продолжением конструкций, разработанных в ВИЭСХ в 2012-2013 годах [4], а именно, установок для приготовления биодизельного топлива в СВЧ-поле для лабораторий вузов, применяемых в учебных целях. Главное отличие новой установки от лабораторной в том, что в составе исходного сырья вместо этилового спирта применяется изопропиловый спирт, а также в проведении процесса при высокой (до 100 °C) исходной температуре. Значительно изменена конструкция установки.

Обоснование конструкции реактора

Принципы построения установки обосновываются на основе уравнений Максвелла и прохождения реакции получения биотоплива с использованием СВЧ-энергии.

Вопрос распространения СВЧ-излучения в волноводах, то есть волн с дисперсией граничных условий, вытекает из рассмотрения следующих уравнений:

$$\text{rot}_x \mathbf{E} = -j\omega\mu_0 H_x; \quad (1)$$

$$\text{rot}_y \mathbf{E} = -j\omega\mu_0 H_y; \quad (2)$$

$$\text{rot}_z \mathbf{E} = -j\omega\mu_0 H_z; \quad (3)$$

$$\text{rot}_x \mathbf{H} = -j\omega\epsilon_0 E_x; \quad (4)$$

$$\text{rot}_y \mathbf{H} = -j\omega\epsilon_0 E_y; \quad (5)$$

$$\text{rot}_z \mathbf{H} = -j\omega\epsilon_0 E_z. \quad (6)$$

Из этих уравнений следует, что СВЧ-поле может распространяться внутри металлических поверхностей, какой и является наш реактор.

Конструкция реактора соединяет в себе две функции:

- обеспечить режим проведения заданной химической реакции;
- создать благоприятные условия для совместного прохождения реакции и СВЧ-воздействия на смесь.

Остановимся более подробно на второй.

С точки зрения физических процессов в реакторе, он прежде всего является резонатором для СВЧ-волн. Конструкции резонаторов бывают различными, мы остановились на **цилиндрическом полой резонаторе**. Резонансная длина в нем:

$$\lambda < \lambda_{\text{крит.}} = 2,62R_{\text{цилиндра}}, \quad (7)$$

где λ – длина волны, излучаемой генератором СВЧ-волн; $R_{\text{цилиндра}}$ – радиус реактора.

Длина волны при $f = 2450$ МГц в свободном пространстве равна 12,2 см, следовательно, радиус реактора $> R = 4,66$ см.

Однако в нашем случае реактор заполняется реакционной смесью. В этом случае

$$\lambda_{\text{реак. крит.}} = \lambda_{\text{крит.}} \cdot \epsilon^{1/2}, \text{ так как } \mu = 1, \quad (8)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость, а μ – магнитная.

Из приложения 4 [11] находим $\epsilon_{\text{ипс}} = 18,7$, а $\epsilon_{\text{масло раст.}} = 3,0$, следовательно, $R_{\text{min}} = 6,49$ см. Поэтому диаметр реактора должен быть больше 12,98 см. Выбираем 15 см. А структура электромагнитного поля волны H_{01} , которое формируется в цилиндрическом резонаторе, не зависит от длины резонатора L . Поэтому, уменьшая L , мы не изменяем структуру электромагнитного поля, а только увеличиваем плотность энергии.

Большую роль играет такой физический параметр, как глубина проникновения электромагнитного поля в реакционную смесь. Опираясь на нее, можно определить оптимальные размеры реактора. Из [5] следует:

$$D_p = \frac{\lambda_0}{\pi \sqrt{2\epsilon' \sqrt{(1 + \epsilon''/\epsilon')^2 - 1}}}; \quad (9)$$

$$\lambda_0 = c/f_0, \quad (10)$$

где λ_0 – длина волны СВЧ-генератора в свободном пространстве; D_p – глубина проникновения СВЧ-поля в исследуемое вещество; c – скорость света; f_0 – частота генератора, у нас 2450 МГц; ϵ' – относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ'' – диэлектрические потери.

Расчеты показывают, что для смеси 1000 мл рапсового масла и 300 мл изопропилового спирта $D_p = 14,07$ см, то есть на этом расстоянии рассеется 63% энергии генератора **независимо** от его мощности.

Следовательно, экономически невыгодно делать реактор порционного типа с линейными размерами больше 25 см. Максимальный объем получаемого биодизеля в этом реакторе, если он куб, составит 15 625 мл, а вес около 14 кг. А если нам надо получить 100 литров, то лучше на расстоянии 20-25 см поставить три генератора, при этом высота бочки должна быть менее 50 см.

Используемые материалы и их характеристики

Для получения биодизеля необходимы два компонента: растительное (животное) масло и спирт – метиловый, этиловый или любой другой, который выбирает производитель. Метиловый спирт самый дешевый и наиболее эффективный при реакциях переэтерификации из спиртов. Но он же самый опасный для здоровья человека и окружающей среды. Использование метилового спирта на селе недопустимо, на взгляд авторов.

Этиловый спирт широко используется в мире для приготовления биодизеля [6], но существуют специфические для России особенности, которые заставляют отказаться от этилового спирта:

1. Весьма высокая цена для рядового покупателя. В окружающем РФ мире государства стремятся сохранить природу, человека, оказывают поддержку производителю биотоплива, для чего снижают цену на спирт и масла для производителя экологичного топлива – у нас, к сожалению, этого нет.

2. Даже если вы приобрели обычный этиловый спирт – медицинский 70% (30% воды), ректификат или гидролизный 96% (4% воды), вы не получите биодизель, т.к. скорость реакции гидролиза масел (триглицеридов высших органических кислот) очень велика и превосходит скорость реакции алкоголиза (переэтерификации) масел. Для получения биодизеля необходим дорогой абсолютизированный спирт с содержанием воды менее 0,5%.

3. Этиловый спирт весьма дорогой, с учетом акцизов на сырье, введенных в России на спирт, предназначенный для получения алкоголя.

4. Кроме того, этанол в России входит в перечень прекурсоров наркотического направления, что делает невозможным для сельского жителя грамотно проводить технологический процесс, осуществляя учет и взаимодействие с представителями наркоконтроля.

Изопропиловый спирт сравнительно недорог, содержание воды $< 0,1\%$. Расход изопропанола около 200 г на 1 кг биодизеля. По литературным данным [7], изопропиловый спирт этерифицирует триглицериды не полностью. Есть сведения о конверсии всего в 11%. Для более полного прохождения реакции авторы предлагают использовать высокое давление и температуру до 200 °C [3]. Эти требования удорожают процесс производства биодизеля – растет цена оборудования, необходимы соответствующая техника безопасности, подбор специалистов и т.д.

В этой связи авторами статьи было принято решение сделать получение биодизеля недорогим для фермера. Для этого:

- применяется изопропиловый спирт (ИПС).
- процесс проводится при атмосферном давлении и начальной температуре до 100 °C.
- используется катализатор «наноактиватор» НА-1 в концентрации 0,00001%.
- обогрев осуществляется греющей лентой, намотанной на реактор, что весьма доступно для непрофессионала.

Для реализации этой идеи авторами изучены кинетика реакции, полнота протекания процесса, состав реакционной смеси. Для этого были использованы современные физико-химическими методы (ГЖХ, высокоэффективная хроматомакс-спектрометрия).

В результате работы нами создана установка МИНИ-1, использующая СВЧ-энергию в качестве основного источника энергии для получения биодизеля.

Не теряя общности, мы вводим функцию

$$C = F(P_{\text{свч}}, t_{\text{реакции}}, m, V_{\text{пер}}, T_{\text{реакции}}),$$

где C – конверсия, %, выход эфиров ИПС от количества растительного масла, участвовавшего в реакции; $P_{\text{свч}}$ – плотность электромагнитного поля в реакторе, который выполнен в виде цилиндра с изменяющейся высотой; $t_{\text{реакции}}$ – время воздействия СВЧ-поля на сырье; m – количество катализатора – вес «наноактиватора», г; $V_{\text{пер}}$ – производительность насоса, смешивающего сырье в реакторе; $T_{\text{реакции}}$ – температура сырья в реакторе.

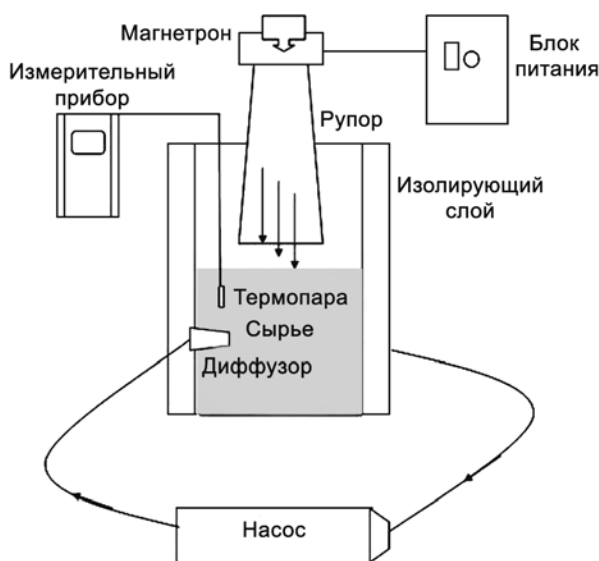


Рис. 2. СВЧ-установка МИНИ-1
Fig. 2. Microwave heating system МИНИ-1

Таким образом, были успешно изучены цели исследования, поставленные авторами. А именно:

1. Изучены кинетические и физические параметры процесса получения биодизеля с изопропиловым спиртом. Полученные слои: биодизеля (верхний) и глицерина (нижний) – легко разделяются при хранении в прозрачной (пластмассовой или стеклянной) таре.

2. Создан и изучен волновой механизм протекания реакции переэтерификации в виде модели случайного процесса разрыва химических связей в триглицеридах под воздействием СВЧ-поля.

3. Рассчитана и создана геометрия реактора, при которой выход биодизеля ($C_{\text{свч}}$) максимален.

4. При фиксированной геометрии удалось в ходе опыта изменять параметры функции $C_{\text{свч}}$ и получить информацию о $C_{\text{макс}}$ как функции вышеприведенных изменяемых параметров.

На рис. 2 приводится внешний вид установки МИНИ-1 и ее схема.

Изучение действия наноактиваторов на процесс получения и свойства биодизеля

Для исследования были изготовлены образцы нанопринадок и нанокатализаторов и изучены вопросы их эффективности в повышении качества биотоплив и улучшению их сгорания. Гидрофобные наноактиваторы «НА-2,3» были обследованы нами в процессе получения биодизеля, т.к. ранее они нашли применение как катализаторы процессов горения разных видов топлива, показав улучшение эффективности горения всех видов топлива на 10-20%.

Нами были найдены эффекты от добавления наноактиватора НА-2 в топливо (бензин марки 92 и солярку):

- снижение удельного расхода топлива от 8 до 15%;
- увеличение мощности двигателя и крутящего момента на валу на 10-12%;
- снижение расхода масла на 15-30%;
- увеличение моторесурса двигателя на 30-40%;
- уменьшение эмиссии оксидов азота на 20-30%, монооксида углерода на 20-30%, углеводов на 15-20%;
- очистка топливной системы и камер сгорания.

Разработаны математические и кинетические основы создания биотоплива из различных видов сырья с применением нанокатализаторов. Изучены методы и ТЭО процессов приготовления нанокомпозитных материалов на основе полимерных смол, алюмосиликатов, полисахаридов. На основе полученных результатов синтезированы образцы наноактиваторов «НА-1», «НА-2», «НА-3» для гидрофобных и гидрофильных (водных) систем.

Показано, что заметного катализирующего действия созданных наноактиваторов на скорость или конверсию процесса переэтерификации растительных масел изопропанолом не отмечено. Созданные наноактиваторы при добавлении их в

исходную смесь растительного масла и спирта практически не влияли:

- на снижение начальной температуры процесса;
- на выход биотоплива;
- на снижение энергии активации процесса;
- на снижение вязкости реакционной смеси.

Объяснение этому может быть только одно: в присутствии и влиянии СВЧ-поля, которое заметно усиливает колебания связей в молекулах и деформационные колебания, ослабляя эфирные связи в триглицеридах (растительных маслах) и способствуя перэтерификации, тогда как наноактиватор организует резонансные межмолекулярные комплексы, снижая энергию активации эфирных связей и снижая вязкость системы, что заметно ускоряет скорость химических процессов. Но СВЧ-поле уничтожает эти резонансные структуры, действуя как кавитационная система. В связи с этим мы предположили, что положительный эффект действия созданных нами наноактиваторов будет происходить после выключения СВЧ-генератора и охлаждения биодизеля. Это предположение успешно подтвердилось.

Способ применения и дозировка наноактиваторов

Применение наноактиваторов «НА-2,3» может осуществляться путем добавления препаратов в топливо, или в емкости (канистру, бочку, цистерну топливозаправочной техники, емкость АЗС), или непосредственно в топливный бак автомобиля. Требуется соблюдение точной пропорции из расчета 10 мл препарата на 1000 л бензина. Относительная погрешность дозировки не должна превышать $\pm 5\%$. В случае нарушения дозировки – топливо выработать в рабочем режиме до нулевой отметки и при повторной заправке добавлять препарат по инструкции.

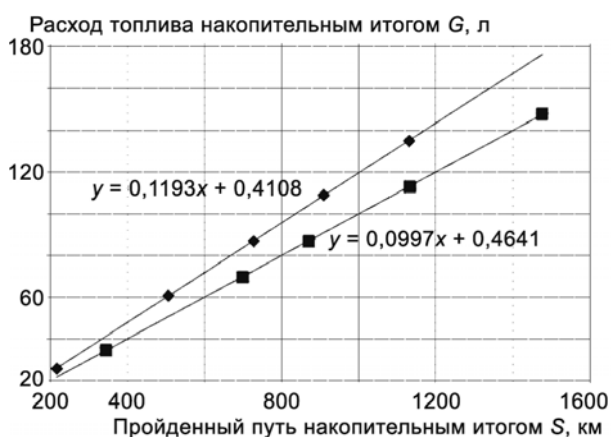


Рис. 3. Графики зависимости расхода солярки с добавкой 15% биодизельного топлива без наноактиватора «НА-3» (верхняя линия) и с его добавкой (нижняя линия) от пройденного пути

Fig. 3. Plotted versus diesel with the addition of 15% biodiesel without nanoactivator HA-3 (top line) and its supplement (bottom line) of the distance traveled

Как видно из уравнений на рис. 3, средний удельный расход топлива без «НА-3» составил 0,1193 л/км, или 11,93 л/100 км, а с использованием препарата расход топлива уменьшился до 0,0997 л/км, или 9,97 л/100 км.

Экономический эффект в виде снижения удельного расхода топлива составил:

$$(11,93 - 9,97) / 11,93 \cdot 100\% = 16,4\%.$$

Для биодизельного топлива, полученного из подсолнечного масла и изопропилового спирта, на установке МИНИ-1 получена пока одна характеристика – экономия топлива на 16% (рис. 3).

В стадии патентования находятся способ приготовления наноприсадок, на рис. 3 приведены материалы проверки их эффективности. Формируются технологический регламент и инструкция применения. Наблюдается повышение энергетических и экологических характеристик биотоплив не менее чем на 10-20%.

Разработаны математические и кинетические основы создания биотоплива из различных видов сырья с применением нанокатализаторов. Получены результаты изучения воздействия катализаторов и наноактиваторов на кинетику процессов, оптимизации оборудования и состава активаторов процесса.

Результаты проведенных исследований

Образцы полученного биодизеля были исследованы на хроматографе «Agilent Technologies» модели 6890 и масс-спектрометре той же фирмы модели 5973. Спектры обработаны программой «MSD Chemstation», версия Д.01.00.

Если первые испытания дали средний уровень конверсии порядка 86% (от 15.04.14 г.), то при следующей, более точной настройке аппаратуры удалось получить выход изопропилового биодизеля $C = 94,9\%$. Характеристики полученного биотоплива:

1. Удельный вес $\rho = 0,885 \text{ г/см}^3$, для сравнения в [9] $\rho = 0,886 \text{ г/см}^3$.
2. Теплотворная способность 39000 Дж/г.
3. Температура вспышки 146 °С.

Все данные получены при атмосферном давлении, частота генератора 2450 МГц, мощность генератора 1000 Вт.

Выводы

1. Изучены кинетические и физические процессы, протекающие в системе получения биодизеля растительное масло – изопропанол.
2. Изучен волновой механизм протекания реакции перэтерификации в виде модели случайного процесса разрыва химических связей в триглицеридах под воздействием СВЧ-поля.
3. Рассчитана и создана геометрия реактора, при которой выход биодизеля максимален.

4. При фиксированной геометрии удалось в ходе опыта регулировкой изменять параметры функции $C_{свч}$.

5. Создана установка получения «изопропилового биодизеля», пригодная для тиражирования и применения в индивидуальных хозяйствах и фермах.

6. При наличии собственной установки получения растительных масел (например, прессов холодного отжима) фермер имеет возможность с помощью установки «МИНИ-1» производить дешевый биодизель для снабжения собственной техники [10], что снимает большую долю затрат для выпуска сельскохозяйственной продукции.

Список литературы

1. Всероссийская перепись населения – 2010 г.
2. Измайлов А.Ю. и др. Современные возможности использования рапсового масла в качестве топлива в дизельных двигателях // Сельскохозяйственные машины и технологии. 2009. № 5.
3. Будько М.А., Василькевич А.И. Исследование реакции переэтерификации в реакторах периодического действия // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2012. Вып. 03(111).
4. Патент РФ №139141. Установка для приготовления биодизельного топлива в СВЧ-поле / Стребков Д.С., Собченко Ю.А. и др. // БИ. 2014. № 10.
5. Mujumdar A.S. Handbook of industrial drying CRC. London, Teylor and Frensis, 2007.
6. Стребков Д.С., Ринк Л.И. и др. Разработка установки для получения биодизеля и наноактиваторов для повышения эффективности работы установки. Труды международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве». Часть 5. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2014. С. 258-260.
7. Pranjali D. Muley. Thesis: Experimental and numerical investigation... Louisiana State University, May 2012.
8. Barnard T.M., Leadbeater N.F., Boucher M.B. (2007) Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating // Energy and Fuels 21:1777-1781. DOI:10 1021.
9. Satyanarayana N.G., Mariano A.B., Vargas N.C.: A review on microalgae // Int. J. Energy Res, 2011. 35.
10. Стребков Д.С., Ринк Л.И., Собченко Ю.А. и др. Использование наноактиваторов в сельском хозяйстве. Труды 9-й Международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве». Часть 5. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2014. С. 197-200.
11. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. М.: Высшая школа, 1972.

References

1. Vserossijskaâ perepis' naseleniâ – 2010 g.
2. Izmajlov A.Û. i dr. Sovremennye vozmožnosti ispol'zovaniâ rapsovogo masla v kačestve topliva v dizel'nyh dvigatelâh // Sel'skohožâjstvennye mašiny i tehnologii. 2009. № 5.
3. Bud'ko M.A., Vasil'kevič A.I. Issledovanie reakcii pereèsterifikacii v reaktorah periodičeskogo dejstviâ // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2012. Vyp. 03(111).
4. Patent RF №139141. Ustanovka dlâ prigotovleniâ biodizel'nogo topliva v SVČ-pole / Strebkov D.S., Sobčenko Û.A. i dr. // BI. 2014. № 10.
5. Mujumdar A.S. Handbook of industrial drying CRC. London, Teylor and Frensis, 2007.
6. Strebkov D.S., Rink L.I. i dr. Razrabotka ustanovki dlâ polučeniâ biodizelâ i nanoaktivatorov dlâ povyšeniâ èffektivnosti raboty ustanovki. Trudy meždunarodnoj naučno-tehničeskoj konferencii «Ènergoobespečenie i ènergosbereženie v sel'skom hozâjstve». Čast' 5. M.: GNU VIÈSH, 2014. S. 258-260.
7. Pranjali D. Muley. Thesis: Experimental and numerical investigation... Louisiana State University, May 2012.
8. Barnard T.M., Leadbeater N.F., Boucher M.B. (2007) Sontinuous-flow preparation of biodiesel using micro-wave heating // Energy and Fuels 21:1777-1781. DOI:10 1021.
9. Satyanarayana N.G., Mariano A.B., Vargas N.C.: A review on microalgae // Int. J. Energy Res, 2011. 35.
10. Strebkov D.S., Rink L.I., Sobčenko Û.A. i dr. Ispol'zovanie nanoaktivatorov v sel'skom hozâjstve. Trudy 9-j Meždunarodnoj naučno-tehničeskoj konferencii «Ènergoobespečenie i ènergosbereženie v sel'skom hozâjstve». Čast' 5. M.: GNU VIÈSH, 2014. S. 197-200.
11. Lebedev I.V. Tehnika i pribory SVČ. M.: Vysšaâ škola, 1972.

Транслитерация по ISO 9:1995

