

KINETICS OF THE NaOH – CATALYZED METHANOLYSIS OF RAPE SEED OIL FOR BIODIESEL PREPARATION

BIODĪZEĻA IEGŪŠANAS KINĒTIKA NO RAPŠU EĻĻAS IZMANTOJOT NaOH KATALIZĒTU METANOLĪZI

Kristaps Malins, *Mg. Chem.*

Riga Technical University, Institute of Applied Chemistry

Address: Azenes St 14/24, LV 1048, Riga, Latvia

E-mail: kristaps@ktf.rtu.lv

Tatjana Rusakova, *Scientific Assistant*

Riga Technical University, Institute of Applied Chemistry

Address: Azenes St 14/24, LV 1048, Riga, Latvia

E-mail: tavinja@inbox.lv

Valdis Kampars, *Dean of Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Professor, Dr. Hab. Chem.,*

Riga Technical University, Institute of Applied Chemistry

Address: Azenes St 14/24, LV 1048, Riga, Latvia

E-mail: kampars@ktf.rtu.lv

Ilo Dreyer, Dr.sc.ing.

Riga Technical University, Chemical Engineering Department

Address: Azenes St 14/24, LV 1048, Riga, Latvia

E-mail: ilo@ktf.rtu.lv

Atslēgas vārdi: biodīzeļdegviela, rapšu eļļas metilesteris, pāresterificēšana, kinētika, optimizācija

Ievads.

Biodīzeļdegviela ir viens no perspektīvākajiem enerģijas avotiem. To iespējams iegūt no biomasas, kas satur augstākās taukskābes, vai to esterus. Rapšu eļļa Latvijā ir populārākā biodīzeļdegvielas izejviela. To ir iecienījuši tādēļ, jo rapšu sēklu audzēšanai Latvijā ir piemēroti klimatiskie apstākļi un iegūtās biodīzeļdegvielas kvalitātes rādītāji ir ļoti tuvi dīzeļdegvielai. Pašreiz biodīzeļdegvielas cena salīdzinājumā ar dīzeļdegvielu ir samērā augsta un patērētāju interese lietot šo labai draudzīgo transporta līdzekļu degvielu ir samērā zema.

Latvijas tirgū cena 100% biodīzeļdegvielai ir augstāka nekā daudzās ES valstīs. Lai piesaistītu patērētājus lietot biodīzeļdegvielu, 100% biodīzeļa cenai ir jābūt par vismaz 20% zemākai, nekā tīram dīzelim, rēķinot pēc pašreizējās cenas. Šis faktors ir izskaidrojams ar zemāku biodīzeļdegvielas enerģētisko vērtību. Ražošanas izmaksu samazināšanu var panākt optimizējot biodīzeļa sintēzes tehnoloģiju. Lai to realizētu šajā darbā veikta Latvijā iegūtās rapšu eļļas pāresterificēšanas reakcijas kinētikas izpēte, izmantojot rūpnieciskajiem procesiem raksturīgus temperatūras režīmus un izejvielu koncentrācijas.

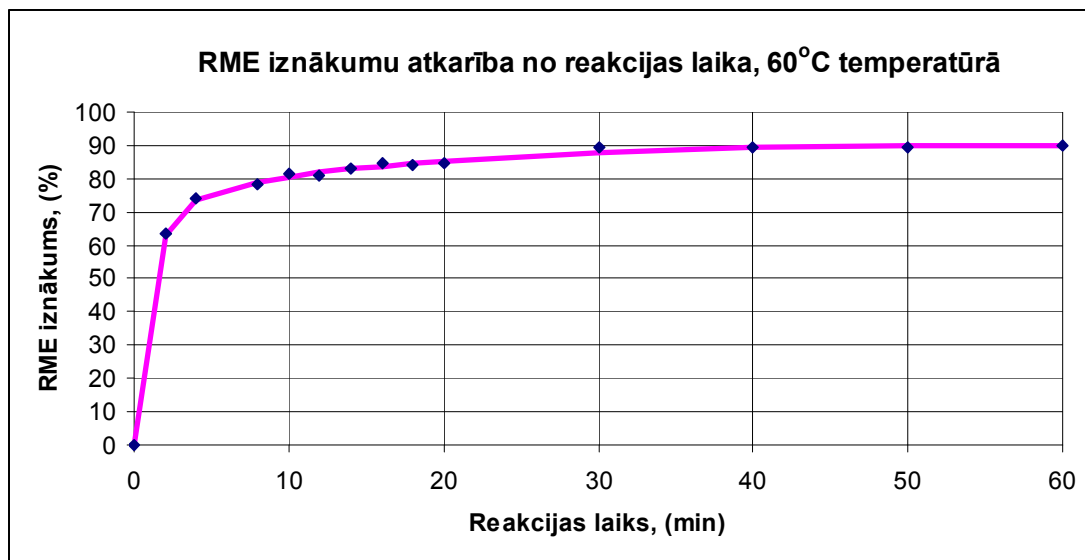
Eksperimentālā daļa.

Biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu realizējam ar Latvijā izaudzētu rapšu eļļu (no SIA „Iecavnieks”), kura rafinēta Igaunijā. Rafinēta rapšu eļļa satur aptuveni 100 dažādas vielas, bet nerafinēta pat vairākus simtus (atkarībā no šķirnes, klimatiskajiem apstākļiem, eļļas spiešanas un attīrīšanas tehnoloģijām), ieskaitot dabīgos polimērus, kas traucē iegūt atkārtojamus rezultātus [1, 2]. Rūpniecībā biodīzeļdegvielu parasti iegūst 40 - 70°C temperatūrā, veicot reakciju 1/3 - 3h laikā. Lietojot par katalizatoru nātrija hidroksīdu to ņem ~0,5 – 2,5% no eļļas masas (atkarībā no skābes skaitļa vērtības), bet metanolu no 3.5 līdz 6 moliem attiecībā pret 1 molu eļļas. Vadoties no šiem un literatūrā aprakstītiem raksturīgiem reakcijas apstākļiem [2, 3, 4], tika izvēlētas konstantas izejvielu koncentrācijas (metanols 4.0 moli uz 1 molu eļļas un NaOH 0,45 svara % no eļļas) un darbā izmantota līdzīga publicētajai [5] pāresterificēšanas reakcijas kinētikas pētīšanas metode. Pirms kinētikas pētījumiem tika pārbaudīts, vai izmantojot minētās izejvielas dotajās attiecībās un veicot reakciju 1 - 2 stundas 40 - 70°C un pēc reakcijas beigām 24h nostādinot rapšu eļļas metilesteri (RME) no glicerīna, iespējams sasniegt iznākumu, kas pārsniedz 96%. Izrādījās, ka izvēlētie apstākļi ir atbilstoši un tālāka metanola koncentrācijas samazināšana, kā arī sārma daudzuma palielināšana noved pie RME iznākuma samazināšanas.

Kā mainīgie faktori tika izvēlēti – temperatūra un reakcijas laiks, bet kā reakcijas norises kontroles parametrs pēc - RME saturs reakcijas maisījumā pēc glicerīna atdalīšanas [5]. Lai noskaidrotu temperatūras un reakcijas laika ietekmi uz biodīzeļdegvielas iznākumu, kinētika tika izpētīta pie trim temperatūras režīmiem - 40, 50 un 60°C. Pie katra temperatūras režīma tika realizēta virkne eksperimentu ar reakcijas laiku – 2, 4, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50, 60 minūtes. Pie 40°C tika veikts arī eksperiments 90 minūšu laikā, jo īsākā reakcijas laikā vēlamais reakcijas līdzsvars 60 minūšu laikā neiestājas. Katras reakcijas laiks tika mērīts ar hronometru un tā atskaite tika ieturēta, tad, kad reakcijas masai tika pievienota 1/3 no kopējā sārma un metanola šķīduma. Laika kļūda nepārsniedz 7 sekundes, bet maksimālā temperatūras svārstība $\pm 1^{\circ}\text{C}$ (Tika izmantots termoregulators ar precizitāti $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Reakcija nepieciešamajā laikā tika apstādināta reakcijas masu atšķaidot ar divkārtu ūdens daudzumu (rēķinot pēc eļļas masas), kurā izšķīdināta sālsskābe tādā koncentrācijā, lai noneitralizētu sārma paliekas līdz neitrālai videi. Pēc neitralizēšanas ūdens, eļļas, metanola, RME un NaCl maisījums 10 minūtes tiek centrifugēts ar 8000apgr/min. Pēc tam ar pipeti atdala RME un eļļas maisījumu, tad ar rotācijas ietvaicētāju 9mbar spiedienā 90°C 10 minūšu laikā atdestilē ūdens un metanola paliekas. RME saturu nosaka ar kompānijas *Thermo Electron Company* infrasarkanā spektrometru Nicolet 5700 FT-IR ar daudzkārtējās atstarošanas aksesuāru *Smart multi bounce HATR*. Noteikšanas metode tika izstrādāta RTU MĶF Lietišķās ķīmijas institūtā. Iegūtos datus apstrādā ar programmu *TableCurve*, lai būtu iespējams iegūt parametru vidējās līknes, kas ilustrētas 1., 2. un 3. attēlā. Izstrādātā metodika ļauj iegūt produktu, kurā RME satura maksimālās vērtības nepārsniedz 90%. Tas nenozīmē, ka lietojot citu izdalīšanas metodiku nevar tikt iegūts biodīzelis ar RME saturu virs 96,5%.

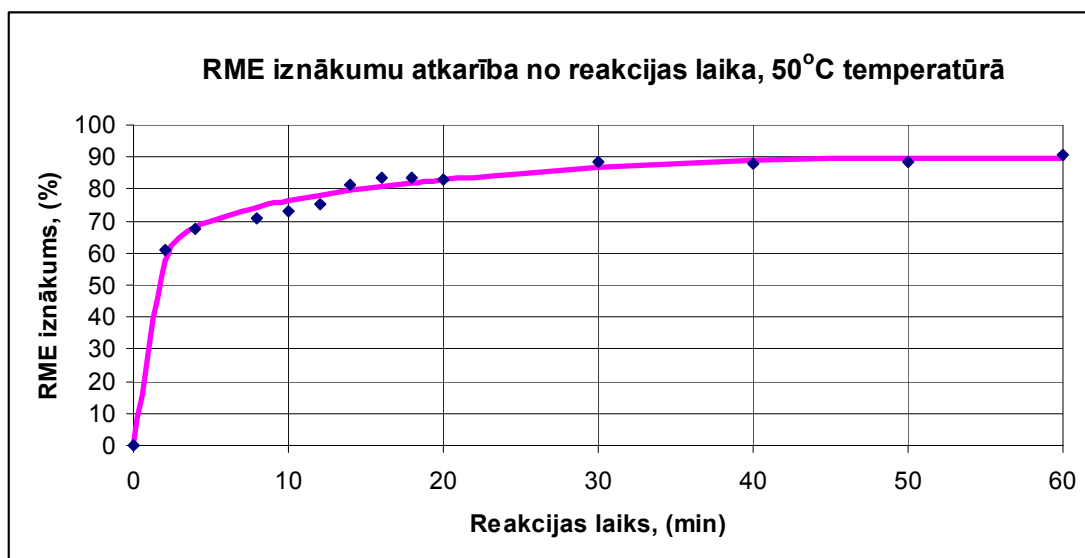
Rezultāti un to iztirzājums.

Iegūtās un ar programmu *TableCurve* palīdzību aproksimētās kinētiskās līknes dotas attēlos 1-3. Saskaņā ar 1. att. dotajos apstākļos 60°C temperatūrā jau 2 minūšu laikā 63,42% eļļas pāriet biodīzeļdegvielā, bet līdzsvara iestāšanās ir novērojama aptuveni 35 minūšu laikā. Šajā temperatūrā optimālais reakcijas laiks ir 35 - 40 minūtes ar RME saturu ap 90%.



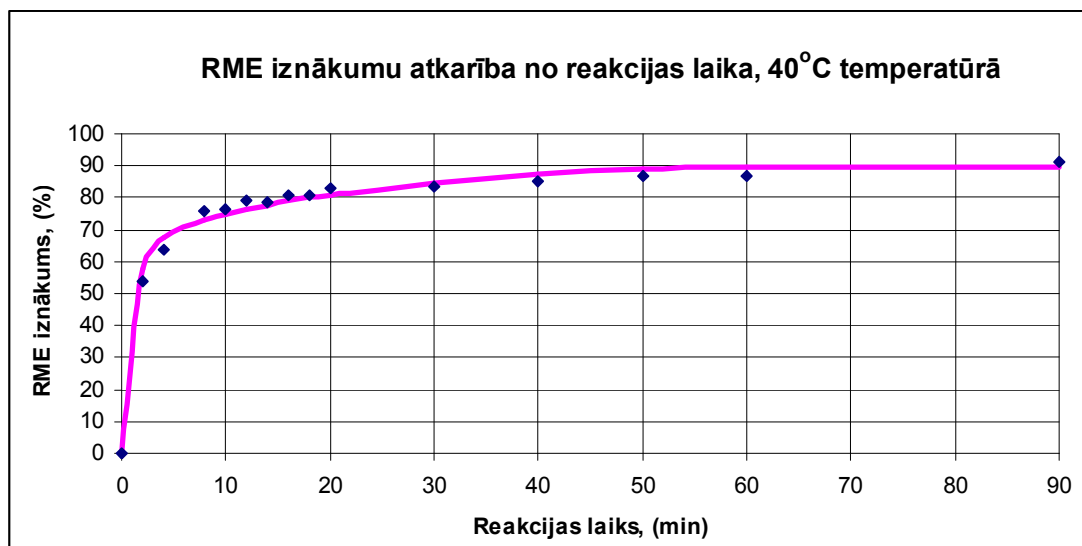
1. attēls. RME satura atkarība no reakcijas laika 60°C temperatūrā

Saskaņā ar 2. att. biodīzeļdegvielas iegūšana 50°C ir nedaudz lēnāka nekā 60°C, jo 2 minūtēs iespējams iegūt RME un eļļas šķīdumu ar estera saturu 61,20 %, kas ir par ~3,5% mazāk. Līdzsvara iestāšanās, iegūstot RME saturu eļļā ap 90%, var novērot nedaudz lielākā reakcijas laikā (aptuveni 45 min) nekā 60°C temperatūrā.



2. attēls. RME satura atkarība no reakcijas laika 50°C temperatūrā

40°C temperatūrā (skat. 3. att.) 2 minūtēs tikai 53,76% eļļas iespējams pāresterificēt par biodīzeļdegvielu, kas ir par ~15% mazāk, nekā 60°C. Līdzsvara iestāšanās laiks ir ap 60 minūtēm ar RME saturu ap 90%. Īsākā laikā par 60 minūtēm RME saturs ir zemākas par 86,5%.



3. attēls. RME satura atkarība no reakcijas laika 40°C temperatūrā

Galvenie secinājumi no iegūtajām kinētiskajām līknēm apkopoti 1. tab. Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem jāsecina, ka temperatūras paaugstināšana paātrina gan reakcijas sākuma stadiju, gan līdzsvara iestāšanos sistēmā, tomēr maz ietekmē pašu līdzsvaru. Atsevišķi eksperimenti gan rāda, ka zemākās temperatūrās ilgākā laika periodā iespējams sasniegt pat nedaudz augstāku RME saturu līdzsvara maisījumā nekā augstākā temperatūrā. Lai precizētu temperatūras ietekmi uz līdzsvara stāvokli jāveic papildus pētījumi. Pašreiz mūsu rīcībā esošie rezultāti ļauj apgalvot, ka temperatūras samazināšana zem 40 °C būtiski palielinās reakcijas laiku, kamēr temperatūras paaugstināšana virs 60 °C turpinās to samazināt, kas var būt svarīgi nepārtrauktu procesu tehnoloģijai. Savukārt 50 - 60°C temperatūru intervāls liekas optimāls periodiska procesa realizācijai.

Tabula 1.

Reakcijas norises raksturojumi dažādās temperatūrās

Temperatūra, °C	Līdzsvara iestāšanās laiks, min	Sasniegtā RME koncentrācija, %
60	35	90
50	45	90
40	60	90

Secinājumi.

1. Izstrādātā biodīzeļa sintēzes kinētikas pētīšanas metode, kura ietver reakcijas apstādināšanu ar skābes-ūdens šķīdumu, centrifugēšanu un metanola un ūdens atdestilēšanu ar sekojošu FTIR kontroli ir darbietilpīga, bet dod atkārtojamus rezultātus.
2. Periodisku procesu realizācijai ieteicamais temperatūru intervāls ir 50 - 60°C, kamēr nepārtrauktu procesu realizācija efektīvāk varētu tikt veikta augstākā temperatūrā.

Literatūra

1. K. Komers, J. Machek, R. Stloukal. Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH 2. Composition of solution of KOH in methanol as reaction partner of oil. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 103, **2001**, 359–362.
2. N. Akgün, E. Socan. Effects of process variables for biodiesel production by transesterification. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 109, **2007**, 486–492.
3. J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 11, **2005**, 1300-1311.
4. Adam P Harvey,* Malcolm R Mackley and Thomas Seliger. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78, **2003**, 338–341
5. K. Komers, F. Skopal, R. Stloukal, J. Machek. Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, **2002**, 728–737

Māliņš K., Rusakova T., Kampars V., Dreijers I. Biodīzeļa iegūšanas kinētika no rapšu eļļas izmantojot NaOH katalizētu metanolīzi. Biodīzeļdegviela ir viens no perspektīvākajiem enerģijas avotiem. To iespējams iegūt no biomasas, kas satur augstākās taukskābes, vai to esterus. Rapšu eļļa Latvijā ir populārākā biodīzeļdegvielas izejviela. To ir iecienījuši tādēļ, jo rapšu sēklu audzēšanai Latvijā ir piemēroti klimatiskie apstākļi un iegūtās biodīzeļdegvielas kvalitātes rādītāji ir ļoti tuvi dīzeļdegvielai. Pašreiz biodīzeļdegvielas cena salīdzinājumā ar dīzeļdegvielu ir samērā augsta un patērētāju interese lietot šo dabai draudzīgo transporta līdzekļu degvielu ir samērā zema. Latvijas tirgū cena 100% biodīzeļdegvielai ir augstāka nekā daudzās ES valstīs. Lai piesaistītu patērētājus lietot biodīzeļdegvielu, 100% biodīzeļa cenai ir jābūt par vismaz 20% zemākai, nekā tīram dīzeļdegvielai, rēķinot pēc pašreizējās cenas. Šis faktors ir izskaidrojams ar zemāku biodīzeļdegvielas enerģētisko vērtību. Ražošanas izmaksu samazināšanu var panākt optimizējot biodīzeļa sintēzes tehnoloģiju. Lai to realizētu šajā darbā veikta Latvijā iegūtās rapšu eļļas pāresterificēšanas reakcijas kinētikas izpēte, izmantojot rūpnieciskajiem procesiem raksturīgus temperatūras režīmus un izejvielu koncentrācijas.

Malins K., Rusakova T., Kampars V., Dreyer I. Kinetics of the NaOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel preparation. Biodiesel is one of the most perspective sources of energy. It can be obtained from biomass containing long chain fatty acids or their esters. Rapeseed oil is the most popular raw material for biodiesel in Latvia. It is popular because the weather conditions in Latvia are appropriate for rapeseed cultivation and the qualitative indices of obtained biodiesel are very close to diesel. At present the price of biodiesel in comparison with diesel is relatively high and the interest of consumers in using this environmentally friendly vehicle fuel is relatively low. In Latvian market the price of 100% biodiesel is higher than in many other EU countries. To involve consumers in using biodiesel the price of 100% biodiesel should be at least 20% lower than of pure diesel, calculating according to the current price. This factor is attributed to lower energy value of biodiesel. Production costs can be reduced by optimizing the technology of synthesis of biodiesel. To put this into practice, the research of kinetics of transesterification reaction of rapeseed oil obtained in Latvia is carried out in this paper, using temperature conditions and concentrations of raw materials typical for manufacturing processes.

Малиныш К., Русакова Т., Кампарс В., Дреерс И. Кинетика получения биодизеля из рапсового масла, используя NaOH как катализатор метанолиза.

Биодизель - один из перспективных источников энергии. Его возможно получить из биомассы, содержащей жирные кислоты или их сложные эфиры. В Латвии популярным сырьем биодизеля является рапсовое масло, потому что для выращивания рапсовых зерен подходят климатические условия. Показатели качества биодизеля очень похожи на показатели дизельного топлива. В настоящее время цена на биодизель по сравнению с дизельным топливом высокая, поэтому интерес потребителя к использованию менее вредного для природы топлива сравнительно низкий. На Латвийском рынке цена на 100% биодизель выше, чем во многих странах ЕС. Для привлечения потребителей использовать 100% биодизель, цену необходимо снизить как минимум на 20% по отношению к чистому дизелю, рассчитывая по данной цене. Этот фактор обусловлен пониженной энергетической ценностью биодизеля. Снижения затрат в производстве можно достичь разработав оптимальную технологию синтеза биодизеля. Для этого были проведены исследования кинетики трансэстерификации из полученного в Латвии рапсового масла, используя характерные для промышленных процессов режимы температуры и концентрации сырья.