

УДК 621.039.4/6:66.095.134
ББК 31.46
С-92

Схаляхов А.А., Блягоз Х.Р., Кошевой Е.П., МГТУ, г. Майкоп

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

В статье приведено обоснование применения мембранного реактора при организации процесса переэтерификации. Авторы стремились рассмотреть труднодоступные для российских исследователей источники, обратились к самым авторитетным журналам и материалам международных конгрессов, изучили ранее изданные обзоры и работы, которые оказали существенное влияние на развитие исследований в данной области.

Применение мембранного реактора, в котором ионный обмен выполнен непосредственно мембраной, является более сложным и инновационным подходом при процессе переэтерификации. Это устройство позволяет провести почти полную этерификацию олеиновой кислоты с метанолом при комнатной температуре, перемещая равновесие реакции к формированию эфиров.

Мембранный реактор - устройство, в котором мембранное разделение и химические реакции объединены. Переэтерификация триглицеридов - классическая обратимая химическая реакция, которая может также быть объединена с мембранной реакторной технологией. Также мембранная реакторная технология применяется в производстве биодизеля. Установлено, что в микропористом неорганическом мембранном реакторе происходило селективное проникновение эфиров (FAME), метанола, катализатора и глицерина в течение процесса переэтерификации. Мембранный модуль - ключевой компонент реакторной системы (рисунок 1). Он состоит из пористой мембранной трубы, помещенной в кожух, образуя конфигурацию «труба в трубе».

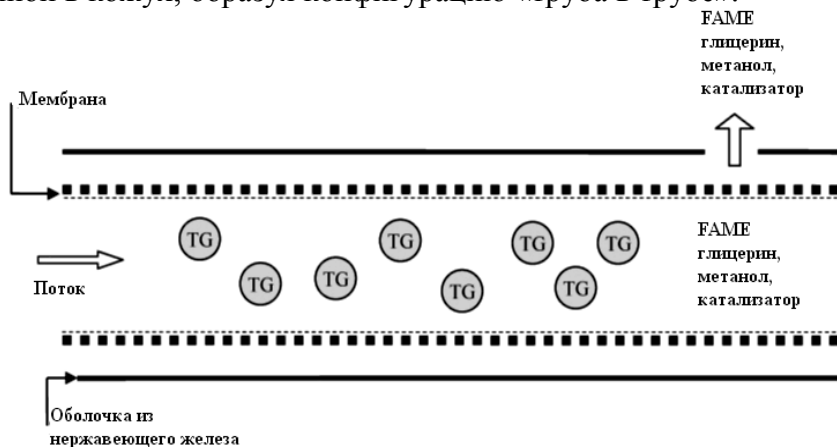


Рис. 1. Схема мембранного модуля для производства биодизеля

Переэтерификация происходит на поверхности масляных капелек, суспендированных в метаноле. Продукты переэтерификации, а именно эфиры (биодизель) и глицерин, а также катализатор (щелочь или кислота), растворимый в метаноле. По мере того, как эфиры образуются в ходе реакции, они диффундируют в фазу метанола. Несмешиваемость промышленного сырья триглицеридов в метаноле и смешиваемость эфиров в метаноле позволяют легко отделить продукты от реагентов. Из-за положительного различия давления поперек мембраны, фаза эфира/алкоголя/глицерина/ катализатора проходит через мембрану в проникающийся поток. Масло и алкоголь являются несмешивающимися при температуре реакции (например, 65°C), и совокупность молекул масла, сформированных в капельки, диспергированы в алкоголе как эмульсия. Масляные капельки не могут пройти через поры мембраны из-за их большого размера относительно размера пор мембраны.

Для производства высококачественного биодизеля также предложен новый полунепрерывный мембранный реактор (рисунок 2).

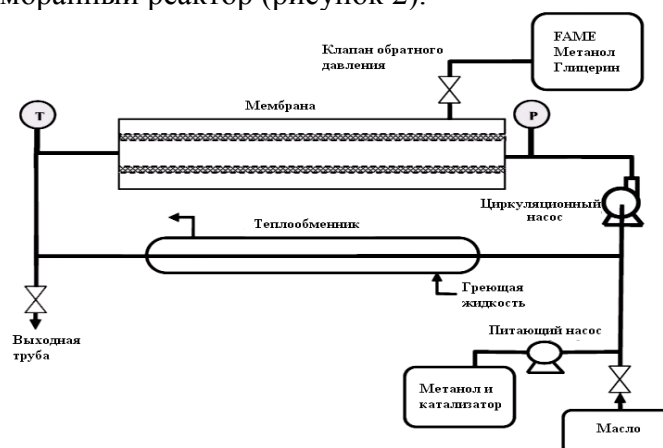


Рис. 2. Схема полунепрерывного мембранного реактора

В данной установке насос циркуляции, мембранный модуль и теплообменная система составляют циркуляционный контур, в пределах которого реакция переэтерификации происходит при управляемой температуре и давлении. Насос и обратный клапан для регулирования противодействия отделяют этот контур под давлением и от атмосферных условий.

Выбор мембран с соответствующим размером пор зависит от размера диспергированных масляных капелек в непрерывной фазе алкоголя. Размер частиц в эмульсии масло - метанол может быть оценен - средний размер капли для этой эмульсии – 44 мкм, с нижним и верхним пределами размера 12 и 400 мкм, соответственно. Выбрана мембрана с наибольшим размером пор 1,4 мкм, что почти на один порядок величины меньше, чем более низкий предел размера капли 12 мкм.

Важным является поддержание гетерогенного состояния в пределах реактора. Смешиваемость реагентов и разделения продуктов, полученных из мембранного реактора, оценивалась используя октанол-водные коэффициенты разделения. По этим данным можно ожидать, что диглицериды (DG) и триглицериды (TG) будут сохранены в дисперсной фазе, тогда как моноглицериды (MG) и глицерин будут присутствовать в мобильной фазе метанола и фактически проникают через мембрану. Однако, также известно, что MG настолько непостоянны, что они будут быстро преобразованы в эфиры. Таким образом, не смотря на то, что MG могли бы проникать через мембрану, но так как они будут вступать в реакцию, то никакие следы MG не будут найдены в проникающемся потоке продукта.

Качественно, фаза с большей долей объема имеет тенденцию быть непрерывной для двух несмешивающихся жидкостей. Однако, непрерывность фазы зависит от вязкости. Фаза, имеющая более низкую вязкость, будет иметь тенденцию течь вокруг фазы более высокой вязкости. Для точки инверсии фаз в системе с двумя фазами использовали соотношение, учитывающее вязкости и доли объема компонентов

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = 1,22 \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{0,29} \quad (1)$$

где μ_1 и μ_2 представляют вязкости чистых элементов и ϕ_1 и ϕ_2 - соответствующие доли объема элементов при инверсии фаз.

Для системы масло и метанол при 65°C установлено, что самая низкая начальная доля объема метанола, при которой метанол представлен как непрерывная фаза в эмульсии - 0.31.

В опытах масло канолы было успешно переэтерифицировано с использованием метанола и NaOH в мембранном реакторе. Все проверенные углеродистые мембраны с различными размерами пор (а именно, 0,05; 0,2; 0,5 и 1,4 мкм) сохраняли масло канолы в реакторе. Установлено, что самая низкая допустимая доля объема метанола - 0,29, соответствует теоретическим расчетам.

Ни TG, ни MG не присутствовали в проникающемся потоке и поддержание концентрации эфиров менее, чем 25% могли устранить DG из проникающегося потока, чтобы произвести более высокое качество биодизеля. Разделение фаз проникающегося потока произошло при комнатной температуре: богатая эфирами фаза практически не содержала глицерин, что упрощает очистку биодизеля и полярная, богатая метанолом фаза, может рециркулировать в реакторе и позволить непрерывное производство биодизеля.

Литература

1. Antolm G., Tinaut F.V., Briceno Y., Castano V., Perez C. and Ramirez A.I., 2002. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification *Bioresource Technol* 83:111-114.
2. Cao P., Tremblay A.Y., Dube M.A., Morse K., 2007. Effect of Membrane Pore Size on the Performance of a Membrane Reactor for Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 52-58
3. Chemseddine, B.; Audinos, R., 1996. Use of ion-exchange membranes in a reactor for esterification of oleic acid and methanol at room temperature. *J. Membr. Sci.*, 115, 77-84.
4. Dube, M. A.; Tremblay, A. Y.; Liu, J., 2007. Biodiesel Production Using a Membrane Reactor. *Bioresour. Technol.*, 93, 639.
5. Hilal N., Kochkodan V., Nigmatullin R., Goncharuk V., Al-Khatib L., 2006. Lipase-immobilized biocatalytic membranes for enzymatic esterification: Comparison of various approaches to membrane preparation. *J Membrane Sci* 268:198-207.
6. Hilal N., Nigmatullin R., Alpatova A., 2004. Immobilization of crosslinked lipase aggregates within microporous polymeric membranes. *J Membrane Sci* 238:131.