

СОНЯШНИК І ПРОБЛЕМА АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА В УКРАЇНІ

І.М. Демидов, Н.С. Ситнік, В.С. Мазаєва

Український науково-дослідний інститут олій та жирів НААН

Запропоновано використання вторинних продуктів та відходів жирних виробництв, зокрема сапостоку, в якості джерела для виробництва альтернативного дизельного палива. Розглянуто різні методи його попередньої обробки для виділення жирних кислот. Кращим визнано метод при якому зразок сапостоку доомілювався, промивався розчином солі і після цього оброблявся кислотою. Досліджено можливість використання різних видів каталізаторів для отримання жирнокислотних ефірів низькомолекулярних спиртів. Встановлено, що гетерогенні каталізatori сульфат заліза та гідрофосфат алюмінію зумовлюють значне зменшення кінцевого кислотного числа та спричиняють зменшення часу реакції з 10 до 8 годин. Досягнуті значення виходу цільових речовин в цій реакції вже дозволять переробляти сапостоки в компоненти біодизельного палива.

Ключові слова: жирнокислі ефіри низькомолекулярних спиртів, олія, каталізатор, сапосток, біодизель, жирні відходи, технологія, жирна кислота, низькомолекулярний спирт, умова процесу.

Вступ. Останнім часом актуальним є питання щодо можливості використання поновлюваної сировини з метою одержання палива для двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ). Це пов'язано з інтенсивним використанням покладів нафти і газу і, як наслідок, загрозою їх вичерпання [1].

В цей час в світі, а також в Україні, розроблено технології виготовлення альтернативних оксигенних компонентів для бензинів, та замість бензинів. Лідером в цій області є Бразилія, де ступень заміщення бензину для ДВЗ сягає 70 % - 80 %. В США, Канаді та в країнах Євросоюзу також реалізуються програми заміни бензину на пальне з поновлюваної сировини, зокрема, на етанол. Якщо говорити про альтернативу нафтовому пальному для двигунів з іскровим запаленням, то в Україні вона пов'язана з цукровим буряком, виробництвом цукру і спирту.

Поряд з цим існує необхідність і можливість розробки технології виготовлення альтернативних дизельних палив з поновлюваної сировини. До таких джерел поновлюваної сировини належать жири рослинні і тваринні та вторинні продукти їх переробки.

Матеріал та методи досліджень. Пошук промислово значущих жирних сировинних компонентів для одержання біодизельного палива. З інформаційних джерел, наприклад [2, 3] відомо, що рослинні олії як біопаливо можуть використовуватись у вигляді чистих олій холодного пресування та переетерифікованих (реакція алкоголізу з низькомолекулярними спиртами). У першому випадку пальне підходить для двигунів із вихровою камерою, дообладнаних додатковою апаратурою для використання олії. На переетерифікованій олії (а саме на жирнокислих ефірах низькомолекулярних

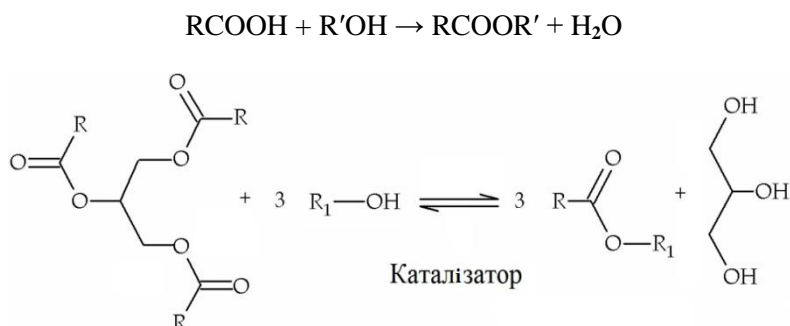
спиртів – ЖЕНС), доданих до дизельного пального в кількості до 20 % можуть працювати звичайні двигуни без переобладнання [4] і, таким чином, це пальне на теперішній момент є більш універсальним.

Важливе значення також має той факт, що токсичність вихлопу двигуна, що працює з використанням сумішевого пального, значно зменшується. Таке пальне (біодизель) в країнах ЄС вже досить давно широко застосовується для покращення екологічного стану довкілля.

Разом з тим використання в Україні рослинних олій і тваринних жирів, потенційно призначених для харчових цілей, є економічно недоцільним. Вже понад 7 років на світовому ринку ціни на олії, в тому числі і на найбільш дешеві з них тропічні, відслідковують ціну на нафту і підтримуються вище за неї [5]. Таким чином, виробництво палива для дизельних двигунів з олій та жирів може існувати лише за підтримки з боку держави (прямі дотації, або податкові преференції), чого в Україні нема і не передбачається в близькому майбутньому.

Аналіз жирової сировини, що могла б служити джерелом для виробництва альтернативного дизельного палива, показав, що таким джерелом можуть бути вторинні продукти та відходи жирових виробництв. Найбільш перспективною та багатотоннажною сировиною для одержання біодизельного пального можна вважати соапсток. Соапсток – вторинний продукт рафінації жирів, а в Україні, перш за все, соняшnikової олії, яка за обсягами переробки перевищує 80 % всіх жирів [5]. Соапсток, який містить солі жирних кислот та нейтральні жири, безпосередньо не може бути використаний для одержання складних ефірів жирних кислот і низькомолекулярних спиртів (ЖЕНС), для цього необхідна його попередня обробка.

Оскільки при одержанні ефірів жирних кислот і низькомолекулярних спиртів – біодизеля протікають наступні реакції:



потрібно перетворити соапсток у суміш жирних кислот і ацилгліцеролів.

Для визначення впливу методу обробки соапстоку на вихід ЖЕНС під дією кислотного каталізатора проведено експериментальні дослідження з використанням соапстоків, одержаних за трьома методами.

Результати досліджень та їхнє обговорення. Попередня обробка соапстоку. Нами було визначено вплив методів попередньої обробки соапстоків на виході ЖЕНС, а також експериментальні дослідження щодо встановлення найбільш ефективних гомогенних та гетерогенних кислотних каталізаторів для одержання етилових та бутилових ефірів, визначення раціональних умов здійснення цих процесів при використанні різних зразків сировини.

Існує три основні методи обробки сапостоку. Продукти, які одержано відповідно до них, містять різну кількість жирних кислот, тригліцеридів, володіють різним ступенем чистоти. Для встановлення найбільш ефективного методу попередньої обробки сапостоку було взято зразок сапостоку, який представляв собою суміш різних сапостоків з різних заводів. На цих заводах переробляють як рідкі олії, так і тверді рослинні жири. З таким зразком сапостоку проведено дослідження з вибору найбільш ефективного методу його обробки. Зразок сапостоку піддавався обробці за різними технологіями. Характеристики отриманих продуктів представлено в табл. 1. Зразок № 1 оброблявся тільки сірчаною кислотою, зразок № 2 піддавався доомиленню і після цього оброблявся кислотою, а зразок № 3 доомилювався, промивався розчином солі і після цього оброблявся кислотою.

Таблиця 1

Характеристики продуктів переробки сапостоку

Показники	Зразки жирних кислот, отриманих із сапостоку		
	№1	№2	№3
КЧ, мгКОН/г	90,5	161,2	177,4
ЕфЧ, мгКОН/г	72,3	7,9	7,6
Вміст кислот в перерахунку на лінолеву, %	45,5	81,0	89,1

Як видно з таблиці 1, зразок № 1 містить всього 45,5 % мас. жирних кислот і характеризується великим ефірним числом, що може свідчити про великий вміст нейтральних жирів, фосфоліпідів та інших жирових домішок. Однак, оскільки подальші дослідження показали, що кількість фосфоліпідів в отриманих зразках є близькою до нуля, можна стверджувати, що ці продукти містять, крім жирних кислот, переважно ацилгліцероли.

Найбільша кількість жирних кислот міститься в зразку, який оброблявся за третім методом, і, крім того, слід зазначити, що жирні кислоти, отримані за цим методом, мають світліший колір, ніж продукти, отримані за першими двома методами.

Також в лабораторних умовах були одержані жирні кислоти з інших зразків сапостоку. Це був сапосток, що походив з заводу, який переробляв лише соняшникову олію. Цей зразок сапостоку перетворювали в сировину для одержання ЖЕНС за першим методом. Визначені показники обробленого сапостоку, найважливішими з яких для цілей одержання біодизельного пального є КЧ = (120 - 140) мг КОН/г та ЕфЧ = (70 - 50) мг КОН/г.

Досліджено реакцію взаємодії жирних кислот сапостоку, отриманого за першим методом, в присутності гомогенного кислотного каталізатора (алкілбензолсульфо кислота). Глибина перетворення кислот в етилові та бутилові ефіри жирних кислот сягає 85 % - 88 %, але при цьому залишаються у значній кількості триацилгліцероли.

Досліджено також взаємодію зразка сировини для одержання ЖЕНС, що була підготована до реакції за другим способом з сапостоку (доомилення сапостоку концентрованим розчином гідроксиду натрію, а потім обробка

сірчаною кислотою, промивка, сушка). Головні показники сировини після такої обробки: КЧ = (158 – 162) мгКОН/г; ЕфЧ = (7,8 – 8,5) мгКОН/г; вміст жирних кислот у перерахунку на лінолеву кислоту = 78 % ÷ 82 %.

Крім того, потрібно було дослідити можливість застосування різних каталізаторів для одержання ЖЕНС.

Проведення досліджень впливу каталізаторів на протікання реакції алкохолізу ефірів та етерифікації жирних кислот. У літературі [6] є відомості про використання в якості гетерогенного каталізатора реакції отримання біодизельного пального гідрофосфату алюмінію. Тому було досліджено реакцію бутанолізу зразків соапстоку з використанням цього каталізатора. Гідрофосфат алюмінію брали в кількості 5 % мас. від суміші бутанолу та продукту обробки соапстоку. Температура підтримувалася така, щоб забезпечити безперервне кипіння реакційної маси.

В табл. 2 представлено результати досліджень з визначення найбільш ефективного методу попередньої обробки соапстоку, який дозволяє одержувати найбільші кількості ефірів жирних кислот.

Таблиця 2

Кислотне число та виходи ефірів жирних в залежності від часу реакції та способу попередньої обробки соапстоку

Час реакції, год	Зразок №1		Зразок №2		Зразок №3	
	КЧ, мг КОН/г	Вихід ефірів, %	КЧ, мг КОН/г	Вихід ефірів, %	КЧ, мг КОН/г	Вихід ефірів, %
1	2	3	4	5	6	7
0	90,5	-	161,2	-	177,4	-
4	24,7	72,6	53,9	66,6	54,7	69,2
6	17,0	83,0	44,7	72,3	44,9	74,7
8	15,4	84,6	38,8	75,9	34,0	80,8
10	14,8	85,2	33,9	79,0	28,2	84,1
12	14,7	85,3	27,3	83,1	21,8	87,7
14	14,7	85,3	23,8	85,2	17,6	90,1
16	-		18,1	88,8	16,6	90,6
17	-		17,9	88,9	16,5	90,7
18	-		17,8	89,0	16,5	90,7

Встановлено (табл. 2), що найбільше значення глибини реакції спостерігається для зразка жирних кислот, отриманого за третім методом обробки соапстоку. На ~ 2 % менше значення глибини реакції спостерігається для зразка № 2 і всього 85 % - для зразка № 1.

Однак, враховуючи те, що при промиванні дооміленого соапстоку розчином солі згідно з третім методом обробки втрати жирової сировини можуть досягати 12 %, то в такому випадку вихід ефірів для зразка № 3 буде складати лише 76 %. Слід також зазначити, що при використанні зразка соапстоку №1 час реакції складає 14 годин, а при використанні зразків №2 і №3 – 18 годин. Виходячи з проведених досліджень встановлено, що найкращим методом обробки соапстоку є метод № 2, тобто метод з дооміленням.

Можна також застосовувати схему двостадійної переробки соапстоку, обробленого за першим методом. Так, на першій стадії застосовувати кислотні катализатори і досягати перетворення жирних кислот в ЖЕНС, а потім піддавати перетворенню в ЖЕНС ацилгліцероли з використанням лужних катализаторів.

Доцільно було випробувати також гетерогенні катализатори, які мають цілу низку переваг порівняно з гомогенними. Нами було визначено найбільш ефективні лужні гетерогенні катализатори, які дозволяють переробляти залишки триацилгліцеролів, які присутні у продуктах переробки соапстоку. Для цього експериментальні дослідження проведено спочатку на моделі триацилгліцеролів соняшникової олії.

Для контролю за ходом реакції з реакційних мас відбирались проби, в яких визначалась концентрація гліцеролу, на базі якої потім розраховувався вихід ефірів.

У табл. 3 представлено виходи ЖЕНС, одержаних взаємодією триацилгліцеролів з бутанолом в присутності різних кількостей лужних гетерогенних катализаторів оксидів магнію та кальцію при мольному співвідношенні реагентів 9:1 та температурі кипіння реакційної суміші.

Видно, що оксид кальцію є більш ефективним катализатором для одержання бутилових ефірів з триацилгліцеролів.

Таблиця 3

Виходи бутилових ефірів жирних кислот в реакції триацилгліцеролів з бутанолом при мольному співвідношенні 9:1 у присутності лужних катализаторів

Час реакції, хв	Вихід бутилових ефірів при концентрації катализатора CaO			Вихід бутилових ефірів при концентрації катализатора MgO		
	0,5%	1%	1,5%	0,5%	1%	1,5%
0	0	0	0	0	0	0
15	0,8	6	23	0,5	3,3	18,3
30	16,4	37,5	58,5	8,4	34	54,7
60	30,6	67	86	23,5	63,2	81,5
90	51,5	73	-	45	70	-
120	64	-	-	57,5	-	-

Найбільш ефективна концентрація катализатора становить 1,5 % мас., використання якої дозволяє одержати бутилові ефіри з 86 % виходом вже після 60 хвилин. На жаль, це значення не може забезпечити одержання бутилових ефірів високої якості, які можна було б використовувати як біодизельне паливо. Для підвищення виходу бутилових ефірів проведено дослідження з більшим мольним співвідношенням реагентів.

У табл. 4 представлено виходи ефірів, одержаних взаємодією триацилгліцеролів з бутанолом в присутності різних кількостей лужних гетерогенних катализаторів (оксидів магнію та кальцію) при мольному співвідношенні реагентів 12:1.

Виходи бутилових ефірів жирних кислот в реакції триацилгліцеролів з бутанолом при мольному співвідношенні 12:1 у присутності лужних каталізаторів

Час реакції, хв	Вихід бутилових ефірів при концентрації каталізатора CaO			Вихід бутилових ефірів при концентрації каталізатора MgO		
	0,5%	1%	1,5%	0,5%	1%	1,5%
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	0	0
15	2,5	9,5	25,3	1	6	20
30	19	40	62	10,3	36,7	56,5
60	33,5	69,5	88,7	25	66,5	83
90	54	75	-	45,8	72	-
120	66,5	-	-	58	-	-

Визначено, що збільшення мольного співвідношення реагентів спричиняє збільшення виходів бутилових ефірів.

Так, при використанні оксиду кальцію в концентрації 1,5 % мас. вихід ефірів після години реакції становить 88,7 %. Такий вихід ЖЕНС не можна визнати задовільним для подальшої переробки сировини у компоненти біодизельного пального.

Нами були досліджені також гетерогенні каталізатори кислотного типу. Найбільш ефективними з них виявились сульфат заліза (III) та розроблений нами гідрофосфат алюмінію.

На рис. 1 представлено залежності змін кислотного числа реакційних мас від часу реакції при використанні цих каталізаторів.

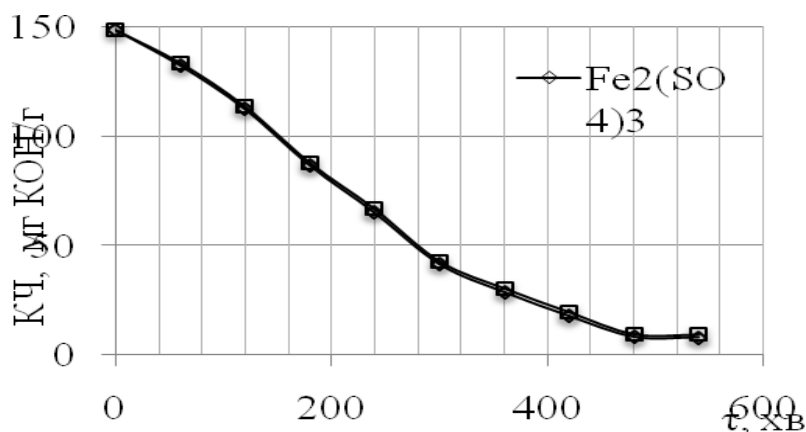


Рис. 1. Залежність кислотного числа реакційних мас, одержаних при взаємодії етанолу та жирних кислот соапстоку при мольному співвідношенні реагентів 6:1 в присутності 15 % мас. каталізаторів, від часу реакції

Встановлено, що ефективність запропонованих каталізаторів майже однакова, про що свідчить однакова форма представлених залежностей.

Також встановлено, що застосовані гетерогенні каталізатори зумовлюють значне зменшення кінцевого кислотного числа. Так, кінцеві кислотні числа реакційних мас складають 11,3 мгКОН/г та 9,6 мгКОН/г, для гідрофосфату алюмінію та сульфату заліза (III) відповідно, що в два рази менше порівняно з гомогенним каталізатором.

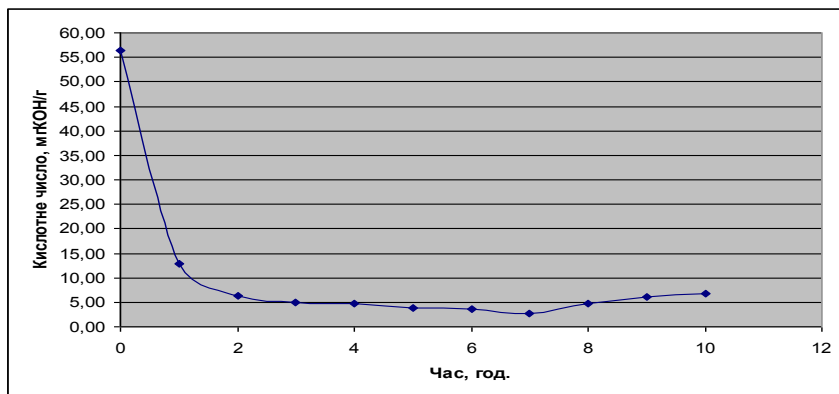
Крім того, слід зазначити, що використання зазначених гетерогенних каталізаторів спричиняє зменшення часу реакції з 10 до 8 годин.

Досягнуті значення виходу цільових речовин в цій реакції вже дозволять переробляти соапстоки в компоненти біодизельного палива.

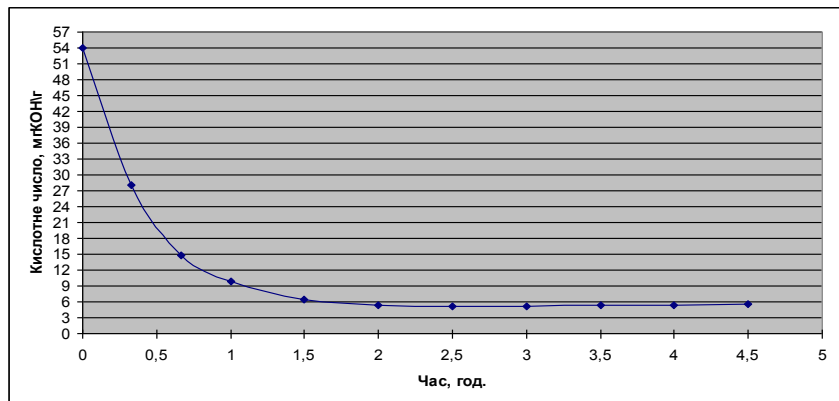
Незважаючи на це, одержані значення кислотного числа реакційних мас майже в 5 разів більше за бажане значення цієї величини, яке забезпечить суттєве спрощення подальшого процесу переробки.

Також було встановлено динаміку процесу утворення бутилових ефірів жирних кислот, отриманих з інших промислових зразків соапстоку, у присутності алкілбензолсульфокислоти, сірчаної кислоти, сульфату заліза та без каталізатора.

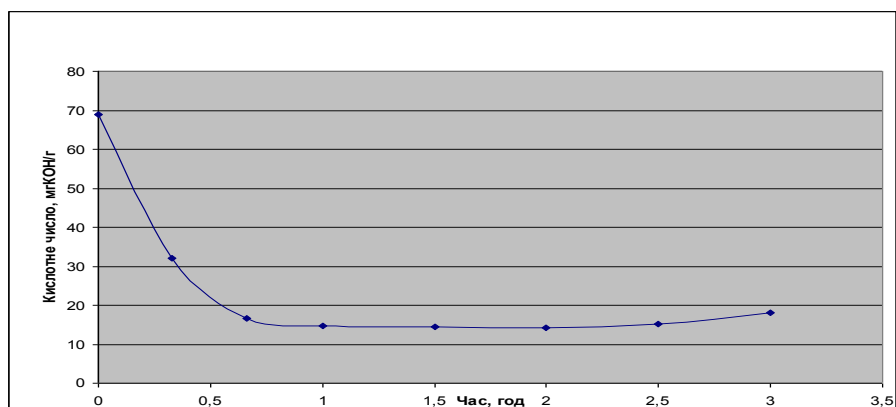
На рис. 2 (а, б, в, г) наведено графік залежності кислотного числа реакційних мас, одержаних при взаємодії бутанолу та жирних кислот соапстоку у присутності вищенаведених каталізаторів.



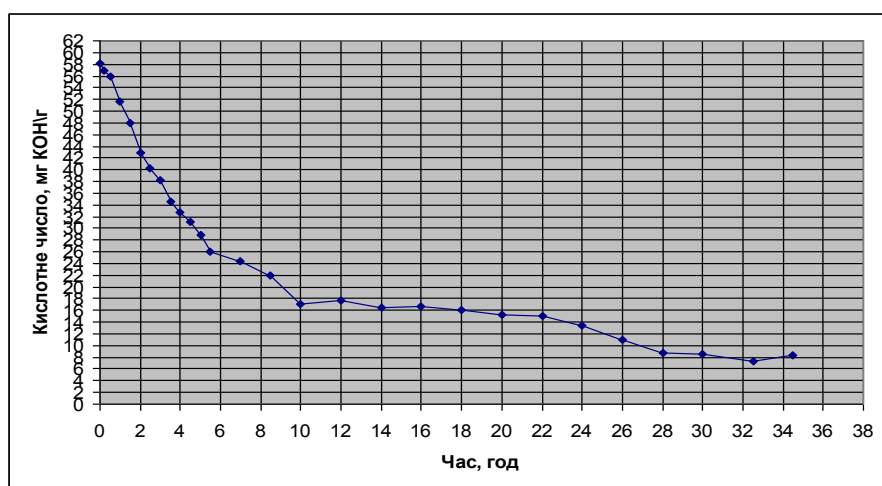
а



б



В



Г

Рис. 2. Залежність кислотного числа реакційних мас, одержаних при взаємодії бутанолу та жирних кислот соапстоку в присутності: а – алкілбензолсульфокислоти (2 % мас. від маси жирних кислот); б – сірчаної кислоти; в – сульфату заліза (10 % мас. від маси суміші жирних кислот та бутанолу); г – без каталізатора

Висновки

Таким чином, з соапстоків від переробки соняшникової олії впевнено можна отримувати ЖЕНС – біодизель. Дане виробництво буде достатньо рентабельним. Залежно від вихідної сировини та обраного каталізатора час протікання реакції може змінюватися від 2 до 18 годин.

Література

1. Soetaert, Wim. Biofuels / W. Soetaert, Erik J. Vandamme. John Wiley & Sons Ltd. – 2009. – P. 242.
2. С. Ikilic, Н. Yucesu. Investigation of the Effect of Sunflower Oil Methyl Esther on the Performance of a Diesel Engine // Energy Sources. – 2006. – Vol. 27. – № 13. – P. 1225-1234.

3. Tat, M.E., and J.H. Van Gerpen, The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel, J. Am. Oil Chem. Soc. 76: 1511–1513 (1999).

4. Девянин С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей / С.Н. Девянин, В.А. Марков, В.Г. Семёнов. – Х.: Новое слово, 2007. – 452 с.

5. Олійно-жирова галузь України // Інформаційно-аналітичний бюлетень олійно-жирової галузі України та Російської Федерації. - 2013. - № 4. УкрНДІОЖ НААН.

6. Демидов И.Н. Этаноллиз вторичных продуктов жировой промышленности – путь получения биодизеля. Химия и технология жиров. Перспективы развития масло-жировой отрасли: 2-я Межд. н/техн. конф. 21-25 сентября 2009 г. / И.Н. Демидов, Е.В. Ничипорук. – 2009.

ПОДСОЛНЕЧНИК И ПРОБЛЕМА АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА В УКРАИНЕ

И.М. Демидов, Н.С. Сытник, В.С. Мазаева

В данной статье предлагается использование вторичных продуктов и отходов жировых производств, в частности соапстока, в качестве источника для производства альтернативного дизельного топлива. Рассмотрены различные методы его впереди обработки для выделения жирных кислот. Лучшим признано метод при котором образец соапстока доомиливался, промывался растворе соли и после этого обрабатывался кислотой. Исследована возможность использования различных видов катализаторов для получения жирнокислотных эфиров низкомолекулярных спиртов. Установлено, что гетерогенные катализаторы сульфат железа и фосфат алюминия обуславливают значительное уменьшение конечного кислотного числа и к уменьшению времени реакции с 10 до 8:00. Достигнутые значения выхода целевых веществ в этой реакции уже позволят перерабатывать соапсток в компоненты биодизельного топлива.

Ключевые слова: жирнокислые эфиры низкомолекулярных спиртов, масло, катализатор, соапсток, биодизель, жировые отходы, технология, жирная кислота, низкомолекулярный спирт, условие процесса.

SUNFLOWER AND PROBLEM ALTERNATIVE FUEL IN UKRAINE

I. Demidov, N. Sytnik, V. Mazaeva

This paper proposes the use of secondary products and waste fat production, including Soap stock, as a source for the production of alternative diesel fuel. Different methods of treatment for selection ahead of fatty acids. Considered as the best method in which the sample Soap stock doomylyuvavsvya, promyvavsvya rozchinom salt and then processed acid. The possibility of using different types of catalysts for fatty acid esters of low alcohols. Established that heterogeneous catalysts and hydrogen sulphate of aluminum cause a significant decrease in the final acid number and cause a decrease reaction time from 10 to 8 hours. The achieved output value of target substances in this reaction will have to process the components biodizelnoho Soap stock of fuel.

Keywords: fat oil esters of low molecular weight alcohols, oil, catalyst, Soap stock, biodiesel, waste fats, technology, fatty acid, low molecular weight alcohol, process condition.

Рецензент: К.В. Ведмедєва, канд. біол. наук, зав. лаб. генетичних ресурсів, селекції високоолеїнового та кондитерського соняшнику Інституту олійних культур НААН.