УДК 662.754:547.27

Ющенко С.Л.

Столяренко Г.С.

Орлов С.П.

Фоміна Н.М.

(Черкаський державний технологічний університет)

Овчаренко М.В.

(ТзОВ «Нітробос», м. Золотоноша)

Грушицький М.І.

(САТ ДПА України в Тернопільській області)

Семенов В.Г.

(Національний технологічний університет «Харківський політехнічний інститут»)

ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОМИСЛОВОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ ЕТАНОЛІЗУ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ПРИ ОТРИМАННІ БІОДИЗЕЛЮ

Приведены результаты лабораторных исследований процесса трансэстерификации растительных масел этиловым спиртом с целью разработки технологии получения этиловых эфиров в качестве биодизеля.

Shows the results of laboratory studies of the transesterification of vegetable oils with ethyl alcohol in order to develop technology for production of ethyl esters as biodiesel

Проблема

Впровадження технологій виробництва різних біопалив є досить актуальною проблемою для нашої держави, оскільки Україна належить до енергодефіцитних країн і має порівняно незначні запаси нафти та газу.

Досить поширеним видом біопалив сьогодні є біодизель, який дозволяє замінити звичайне дизельне пальне вироблене з нафти. У якості біодизелю використовують естери жирних кислот та спиртів (метилового чи етилового), які отримані із рослинної олії та спирту внаслідок реакції переестерифікації під дією лужного каталізатора.

Як сировину для виробництва біодизелю використовують головним чином рослинні олії та метиловий спирт. Етиловий спирт майже не використовується тому, що він зараз дорожчий ніж метиловий спирт і є менш ефективним реагентом для реакції переестерифікації, що ускладнює процес виробництва біодизелю [1].

Виробництво біодизелю з етилового спирту має перспективу особливо для нашої держави. Зараз існує тенденція до здешевлення етилового спирту, що пов’язано із зростанням виробництва біоетанолу, як замінника бензину. Біоетанол може бути гарною сировиною для виробництва біодизелю з етилового спирту, оскільки він не містить води. Собівартість біоетанолу нижча від етилового спирту, який використовується у харчових цілях (через відсутність необхідності глибокого очищення спирту від домішок). Також його можна виробляти із значно дешевої сировини (відходи харчової та деревообробної промисловості, різна біомаса, що містить целюлозу тощо.). В той же час, для метилового спирту існує тенденція до подорожчання, оскільки його виробляють із природного газу. Західноєвропейські експерти прогнозують, що найближчим часом собівартість виробництва метанолу може перевищити собівартість виробництва етанолу [1]. Зараз спиртові заводи України працюють не на повну потужність. Використання етилового спирту у якості пального (біоетанол) та використання його у якості сировини для виробництва біодизелю

дозволить завантажити спиртові заводи України на повну потужність та створити нові робочі місця.

Проблема виробництва біодизелю є досить актуальною для України, тому що після затвердження постановою Кабінету Міністрів України від 22 грудня 2006 р. № 1774 «Програми розвитку виробництва дизельного біопалива» дедалі більша частина наших орних земель почала виділятися під посіви озимого ріпаку, олія якого в основному зараз використовується як сировина для виробництва біодизелю. Проте біодизель в нашій державі виробляється в дуже невеликій кількості, а основна частина виробленого ріпакового насіння експортується за кордон. Це може призвести до скорочення посівів пшениці та інших харчових культур і перетворення України в сировинний придаток Європи у плані постачання сировини для виробництва біопалива. В той же час, в наведеній вище програмі сказано, що якщо виділяти 7-8 % орних земель під посіви ріпаку, та виробляти біодизель з його олії у нашій державі, то за умов середнього врожаю можна повністю задовольнити потреби сільгоспвиробників України у дизельному пальному.

Фізико-хімічні основи отримання естерів з метилового та етилового спиртів

Перетворення олії у естери здійснюється за рахунок реакції переестерифікаці, яка з метиловим спиртом відбувається наступним чином: $C_3H_5(COOR)_3 + 3CH_3OH \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} C_3H_5(OH)_3 + 3CH_3OCOOR$, де R – вуглеводневі радикали жирних кислот, що входять до складу молекули олії.

Переестерифікація олії етиловим спиртом відбувається за рахунок наступної реакції:

$$C_3H_5(COOR)_3 + 3C_2H_5OH \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} C_2H_5(OH)_3 + 3C_2H_5OCOOR$$

Ці реакції відбувається у три стадії (з послідовним відщепленням залишків жирних кислот), на кожній із яких відбувається утворення молекули спиртового (метилового чи етилового) естеру жирної кислоти, та, спочатку бігліцериду, потім моногліцериду, далі гліцерину.

Кожна стадія реакції переестерифікації олії відбувається у три проміжних стадії: утворення алкоголят-іону при взаємодії молекули спирту із гідроксид- чи гліцерат- іоном; взаємодія алкоголят-іону з молекулою моно-, ди- чи тригліцериду з утворенням перехідної сполуки; розпад перехідної сполуки з утворенням гліцерат-іону.

Реакція переестерифікації методом лужного каталізу протікає з різними одноатомними спиртами по різному. Ефективність процесу переестерифікації зменшується при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу в молекулі спирту [2]. Найкращим реагентом для проведення процесу переестерифікації є метиловий спирт, оскільки він має найнижчий показник константи кислотності (pKa=15,5), який навіть менший за показник константи кислотності води (pKa=15,7), тому він легше вступає у взаємодію із лугом з утворенням алкоголят-іону.

Етиловий спирт є менш ефективним, оскільки його показник константи кислотності більший ніж у метилового спирту та води (15,9), тому навіть незначний вміст води у реакційній масі суттєво впливає на процес переестерифікації, оскільки різко зменшується вміст алкоголят-іонів. Тому звичайний каталізатор (KOH) є менш ефективним для етилового спирту, бо його застосування збільшує втрати біодизелю з гліцериновою фракцією, і для більш повного проходження процесу переестерифікації потрібен більший надлишок спирту. Для підвищення ефективності процесу отримання естерів необхідно збільшити концентрацію алкоголят-іонів у реакційному середовищі, для цього необхідно використовувати, наприклад, алкоголяти лужних металів замість гідроксидів у якості каталізаторів [1-3].

Для нормального проведення реакції синтезу біодизелю із використанням звичайного лужного каталізатора (KOH, NaOH) необхідно, щоб вміст води у реакційній масі не перевищував 0,5% [1], а олія була очищена від жирних кислот і фосфоліпідів.

Існує ряд проблем, які необхідно вирішити для створення досконалої технології виробництва біодизелю з етилового спирту. Однією з проблем є те, що перетворення олії в естер при використанні етилового спирту (навіть абсолютного), та звичайного каталізатора (КОН чи NaOH) відбувається з меншою ефективністю, і тому готовий продукту має нижчу якість. При використанні спирту-ректифікату, що містить воду, ступінь перетворення взагалі не перевищує 80% [2,3], тоді як при отриманні біодизелю він досягається в межах 90 – 99%. Крім того, навіть при достатньому ступені перетворення олії у біодизель, часто виникають проблеми з відділенням гліцеролової фракції від реакційної маси. Це пов'язано з кращою розчинністю етилового спирту у спиртових естерах порівняно з метиловим та більшою інтенсивністю процесу утворення мила (омилення) [1].

Нами було встановлено що при підвищенні температури отримання біодизелю з використанням етилового спирту у якості реагенту при підвищенні температури синтезу різко зростає об'єм гліцеролової фракції, а при нагріванні реакційної маси вище 35-45ºС гліцеринова фракція взагалі не відділяється.

Більш ефективні каталізатори для проведення процесу переестерифікації рослинних олій етиловим спиртом - алкоголяти лужних металів дозволяють усунути проблеми, що виникають з використанням етилового спирту, проте вони дорожчі за звичайні лужні каталізатори, та не завжди доступні.

Було вивчено технології отримання спеціальних каталізаторів, а також досліджені умови їх використання у вигляді спиртово-каталізаторних сумішей при синтезі етилових естерів.

Проведення досліджень з використання етилового спирту

Проведено ряд досліджень процесу переестерифікації рослинних олій етиловим спиртом при використанні каталізатора на основі КОН та деяких інших компонентів, які дають підвищену концентрацію алкоголят-іонів у спиртово-каталізаторній суміші.

Було проведено дослідження по визначенню оптимальної кількості етилового спирту для синтезу біодизелю з ріпакової олії. Для проведення досліджень було взято по 100 $см^3$ ріпакової олії для кожної проби та різну кількість етилового спирту. При цьому було використано розроблений нами каталізатор. Після проведення процесу отримання біодизелю визначено об'єм біодизелю та гліцеролової фракції; визначено їх густину та розраховано масу, об'ємний та масовий вміст гліцеролової фракції в біодизелі.

Отримані експериментальні дані наведено у таблиці 1, а на рисунку 1 показано залежність об'ємів отриманого біодизелю, гліцеролової та естерної фракції, а також сумарного об'єму реакційної маси від надлишку спирту відносно стехіометричної кількості. На рисунку 2 наведено залежність об'ємного вмісту гліцеролової фракції від надлишку спирту відносно стехіометричної кількості.

З наведених вище даних видно, що оптимальна кількість етилового спирту є на 50-55% вищою від стехіометричної кількості. При меншій чи більшій його кількості починає зростати об'ємний вміст гліцеролової фракції, що свідчить про зростання втрат біодизелю.

Визначено оптимальну температуру отримання біодизелю з етилового спирту та ріпакової олії. Синтез проводили при оптимальному надлишку спирту (50%) та при різних температурах. Результати досліджень наведено в таблиці 2, а на рисунку 3 наведено залежність часу відділення гліцеролової фракції від температури проведення процесу. На рисунку 4 наведено залежність об'ємного вмісту гліцеролової фракції від температури проведення процесу.

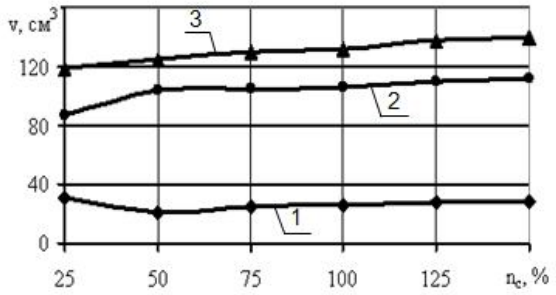
З експериментальних даних видно, що при використанні етилового спирту, час проведення процесу зменшується при зростанні температури, проте різко зростає об'ємний вміст гліцеролової фракції, що знижує вихід біодизелю, тому оптимальна температура проведення процесу – 30-40ºС

Проведено визначення ступеню переестерифікації рослинної олії метиловим та етиловим спиртом при використанні каталізатора КОН, а також з етиловим спиртом при використанні спеціального комплексного каталізатору лужного типу на основі КОН що значно збільшують концентрацію алкоголят-іонів у спиртово-каталізаторній суміші.

Таблиця 1

Експериментальні дані по визначенню оптимальної кількості етилового спирту

Найменування параметру	№ досліду					
	1	2	3	4	5	6
Надлишок етилового спирту, %	25	50	75	100	125	150
Об'єм гліцеринової фракції, $см^3$	31,5	21	25	26,5	28	28,5
Об'єм біодизелю, $см^3$	87,5	104	105	106	110	112
Об'ємний вміст гліцерину, % (об.)	26,47	16,80	19,23	20,00	20,28	20,3
Густина гліцеринової фракції, $г/см^3$	0,958	1,025	0,995	0,981	0,957	0,963
Густина біодизелю, $г/см^3$	0,841	0,831	0,830	0,849	0,848	0,857
Маса гліцеринової фракції, г	30,18	21,50	24,87	25,99	26,79	25,52
Маса біодизелю, г	73,61	86,45	87,13	90,03	93,25	98,53
Масовий вміст гліцерину, % (мас.)	29,07	19,91	22,21	22,40	22,31	20,57



1- для гліцеролової фракції; 2 – для естерної фракції (біодизелю); 3 – для загального об'єму реакційної маси

Рис. 1 – Залежність об'єму фракцій що утворюються внаслідок отримання біодизелю від надлишку етанолу

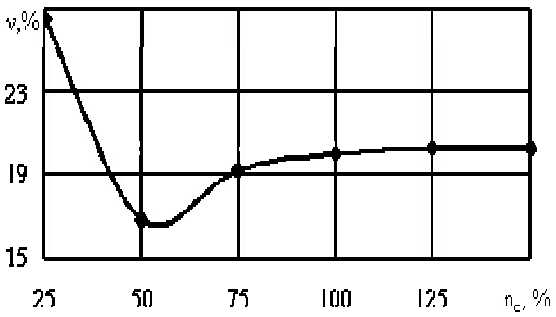


Рис. 2 – Залежність об'ємного вмісту гліцеролової фракції що утворюються внаслідок отримання біодизелю від надлишку етанолу

Таблиця 2

Експериментальні дані по визначенню оптимальної температури для синтезу біодизелю з етилового спирту

Температура проведення дослідження, ºС	20	30	40	50	60
Час відділення гліцеролової фракції, хв	110	85	70	65	65
Об'ємний вміст гліцеролової фракції	17,2	17,1	17,8	19,2	21,9

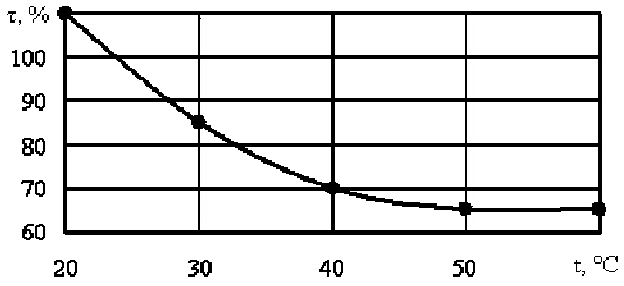


Рис. 3 - Залежність часу відділення гліцеролової фракції від температури проведення процесу

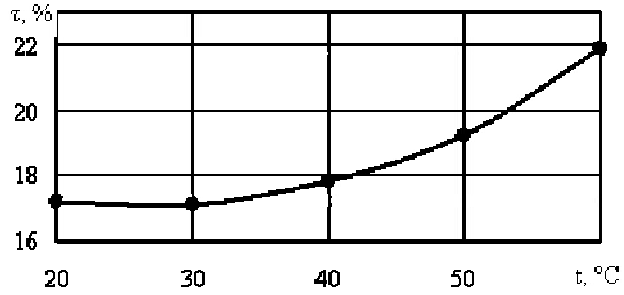


Рис. 4 - Залежність об'ємного вмісту гліцеролової фракції від температури проведення процесу

Таблиця 3

Результати визначення ступеню переестерифікації

№ досліду	Спирт, який було використано	Тип каталізатору	Надлишок спирту від стехіометричної кількості, %	Ступінь перетворення, %
1	етиловий	КОН	65	96,31
2	етиловий	розроблений каталізатор	65	99,3
3	метиловий	КОН	25	99,5

Каталізатор запропонований нами досить ефективний. Проте через наявність значної кількості OH^- груп, підвищується інтенсивність процесу омилення олії з утворенням мил, особливо при підвищених температурах. Це сприяє зростанню відносного вмісту гліцеролової фракції після відстоювання реакційної маси. Тому ми розробили спосіб

отримання спиртово-каталізаторної суміші для синтезу біодизелю з етилового спирту, що має значно більшу концентрацію алкоголят-іонів в розчині. Під час проведення процесу отримання біодизелю, відносний вміст гліцеролової фракції в реакційній масі зростає в незначній мірі. Так при переестерифікації соняшникової олії етиловим спиртом при 20ºС об'ємний вміст гліцеринової фракції в реакційній суміші становить 11,6% а при температурі 65 ºС, відповідно, 13,7%.

Для прискорення в промислових масштабах процесів переестерифікації розроблено та випробувано на стендах технології з кавітаційними апаратами [4-6] та попередньою обробкою електричним полем. Досягнуто відповідно 2-3 кратне прискорення синтезу біодизелю без зниження його якості.

Впровадження цих розробок дозволяє поєднати технології отримання біоетанолу та біодизелю, що сприяє підвищенню енергетичної безпеки нашої держави.

Висновки

1. Наведені вище дослідження свідчать про те, що етилові естери жирних кислот можна синтезувати з рослинних олій та етилового спирту при використанні розроблених каталізаторів з такою ж ефективністю, як і метилові естери з метилового спирту та рослинних олій при використанні звичайного каталізатору (КОН чи NaOH).

2. Каталізатори, що були використані в дослідженнях, отримані із порівняно дешевих компонентів.

3. Процес отримання спиртово-каталізаторної суміші легко реалізується, як в промислових, так і в напівпромислових технологіях виробництва біодизелю з етилового спирту. Це дає можливість уникнути використання більш дорогих та дефіцитних алкоголятів лужних металів.

Література

1. Carlo Hamelinck, Sigurd Schober, Martin Mittelbach, Julien Verolet, Julien Verolet. – Fatty acid ethyl esters. Final report for Lot 3a of the Bioscopes project. – BIOScopes (Biodiesel Improvement On Standards, Coordination of Producers and Ethanol Studies). –2007

2. Тютюнников Б.Н., Бухштаб З.И., Гладкий Ф.Ф. и др., Химия жиров - М.: 3-е изд., перераб". и доп. - Колос, 1992. – 448 с.

3. Roger A. Korus, Dwight S. Hoffman Narendra Barn, Charles L. Peterson, and David C. Drown. – transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil. – Department of Chemical Engineering University of Idaho Moscow, ID 83843

4. Патент України № 19494, С 10 L 1/00. Спосіб одержання біопалива для дизелів / Столяренко Г.С., Мислюк Є.В., Кривоорот В.А., Демченко О.М., Щуров О.М. Опубл. 15.12.2006, Бюл.№12.

5. Патент України № 19495, С 10 L 1/00, F 24 H 4/00. Установка для одержання біопалива для дизелів / Столяренко Г.С., Мислюк Є.В. Опубл. 15.12.2006, Бюл.№12.

6. Патент України на корисну модель №26814, кл. С10L 1/00. Спосіб одержання спиртових ефірів (біодизелю) / Столяренко Г.С., Мислюк Є.В., Ющенко С.Л., Фоміна Н.М. Опубл.10.10.2007, Бюл. №16, 2007.