

Алтернативни масла и смазочни продукти на база растителни масла – получаване, свойства и приложение

Васил Копчев, Петър Копчев

Abstract: Vegetable oils are a good alternative of conventional fuels and lubricant materials. They have excellent lubricant properties and are ecological, but there is a problem with their direct industry application, because of their low thermal and oxidation stability. In this study we discuss possibilities of different fatty acid esters synthesis, which have improved exploitation properties. Its provided a few stages alkali transesterification with mono-, di- and polyhydroxylic alcohols and vegetable oils fatty acids and as a result have been obtained some products which have good viscosity, viscosity index, acid value also improved low temperature properties and thermal and oxidation stability and could be used as fuels and lubricant materials.

Key Words: vegetable oils, transesterification, alkyl esters, biolubricants, biofuel

ВЪВЕДЕНИЕ

С изчерпване на залежите от петрол и повишаване на изискванията за природосъобразност се търсят алтернативи на конвенционалните нефтени продукти. Растителните масла са една добра алтернатива като базова суровина за получаване на алтернативни експлоатационни материали. Основните предимства, които притежават в сравнение с нефтените деривати се състои, в това че те са нетоксични, биоразградими и възобновяеми [3]. По отношение на физикохимичните свойства растителните масла притежават вискозитет, плътност, смазочни качества и т.н., които биха удовлетворили изискванията за работа на някои машини в определени условия, но основните проблеми с директното им приложение обикновено са свързани с ниските им окислителна и термостабилност и лошите нискотемпературни качества. Ето защо за да станат пригодни за директна употреба, без да се налагат сериозни конструкционни изменения на машините, се налага да бъдат подлагани на модификация [4].

Добри резултати се получават при модифициране на карбооксилните групи на масните киселини, двойните и тройните връзки при ненаситените масни киселини или други структурни промени. Един от най-ефективните методи за постигане на експлоатационни качества, близки до тези на нефтените продукти, е преестерификациите на карбооксилните групи на масните киселини с различни едно- и многовалентни алкохоли [1].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Растителните масла се получават чрез пресоване и екстракция от различни маслодайни култури и съдържат различни по състав от масни киселини (табл.1)

	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C22:1	Общо ненаситени
Слънчогледово масло	6%	-	3,6	35%	54%	0,2%	-	89,2%
Соево масло	14,6%	-	4,9%	20,6%	50,5%	7,8%	0,3%	79,2%
Рапично масло	6,9%	-	2,9%	54,4%	19%	13%	2%	88,4%
Палмово масло	26%	1,7%	12%	35,5%	12,7%	2,3%	1,5%	53,7%
Памучно масло	18,6%	1,6%	6,5%	34,7%	25,9%	5,1%	1,1%	68,4%

Таблица 1. Маслено-кисел състав на масла от основни видове маслодайни култури

Най-подходящ метод за получаване на масла с добри физикохимични показатели е студено пресоване на маслодайни семена, тъй като при горещо пресоване и екстракция остават голямо количество фосфолипиди и протеолипиди,

чиито полярни групи затрудняват пречистването и намаляват добива на продукта след рафиниране.

Мастните киселини в растителните масла са под формата на триацилглицероли и съдържанието на свободните мастни киселини в тях е минимално. Критерият, по който се определя количеството на свободни мастни киселини е киселинното число (КЧ). За прясно пресовано масло е от порядъка на 0,5-2 mgKOH/g., а за рафинираното масло допустимите стойности са до 0,2 mgKOH/g.

Общата структурна формула на триацилглицеролите е дадена на схема 1:

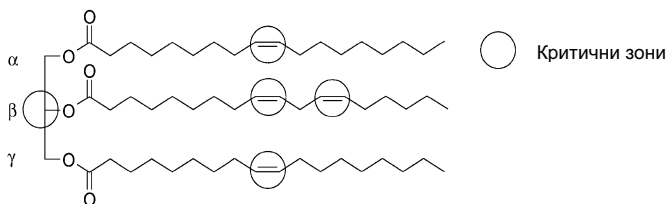


Схема 1: Структура и критични зони на триацилглицеролите

В състава на триацилглицеролите могат да присъстват както еднакви така и различни по вид мастни киселини (наситени и ненаситени). Растителните масла имат по-високо съдържание на ненаситени мастни киселини, предимно с една и две двойни връзки. Именно тази ненаситеност определя относително ниските им температури на застиване и помътняване от една страна, но и засилва неустойчивостта им на окисление и при високи температури, от друга.

В молекулата на триацилглицеролите се наблюдават няколко критични зони, при които под влияние на различни фактори (светлина, топлина, влага, въздух), най-вече при неправилно съхранение на растителните масла, настъпват необратими промени, при които се влошават експлоатационните качества на маслото (схема1) [5].

При двойните връзки под влияние на температурата и молекулния кислород се образуват съответните прекиси и радикали, които по нататък водят до следващо окисление по радикало-верижан механизъм и деструкция на мастната киселина. Подобни явления се наблюдават при по-продължително въздействие на факторите или екстремни условия.

Основният проблем ограничаващ приложението на триглицеридите идва от силната поляризация на молекулата на триацилглицерола в β-позиция на въглеродния атом на глицерола и водородния атом прилежащ към него. Вследствие на това става преразпределение на електронната плътност и е възможно разкъсване на естерната връзка. Наличието на полярни или частично полярни съединения, като вода или свободни мастни киселини, засилва поляризацията в триацилглицерола и спомага процеса на откъсване на мастните киселини. Ето защо промените, които настъпват при рафинираните масла са значително по-бавни в сравнение с нерафинираните. Температурата също засилва тези процеси. Всички тези явления оказват негативно влияние върху физикохимичните показатели на растителните масла при употребата им директно в промишлеността.

За редуциране на вредното въздействие на средата и за запазване и дори подобряване на полезните качества на растителните масла е възможно те да бъдат подложени на допълнителна обработка. Най-често се използва преестерификацията с моно-, ди-, три- и полихидроокисилни алкохоли, което променя от една страна свойствата им, а от друга се постига по-голяма стабилност при съхранение и работа в по-екстремни условия [7].

В зависимост от вида на алкохола, с който е проведена преестерификацията на растителните масла, се получават продукти с различни сфери на приложение. Така например метиловите, етиловите и пропиловите естери на мастни киселини успешно се използват като алтернатива или в комбинация с конвенционалните дизелови горива [6]. Получените след преестерификация с многовалентни алкохоли (триметилолпропан, пентаеритрол и т.н.) естери се използват като смазочни масла за двутактови двигатели, за смазване на вериги на дърворежещи машини, масла за леярски форми, в козметиката и др. [8].

Процесът на преестерификация с многовалентни алкохоли, като правило, преминава през преестерификация до съответния метилов естер (МЕ), с последваща втора преестерификация с многовалентен алкохол.

За преестерификация на растителните масла с едновалентни алкохоли най-често се използват два метода: киселинен и алкален. Предпочитаният метод е алкалният поради по-меките условия и по-краткото времетраене на процеса [10]. Механизмът на протичане на процеса е показан на схема 2

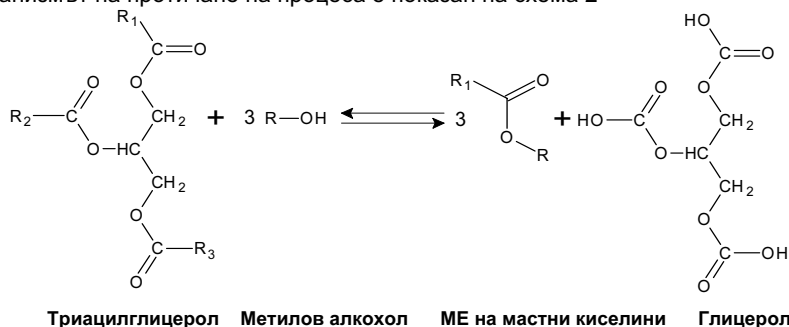


Схема 2: Алкална преестерификация на триацилглицероли с метилов алкохол с катализатор алкална основа

За катализатор най-често се използват различни алкохолати на натрия или алкални основи. Върху процеса съществено влияние оказват наличието на вода и/или полярни съединения, както и високото съдържание на свободни мастни киселини, в реакционната смес, тъй като при взаимодействие с алкалния катализатор се образуват сапуни, които пречат на процеса и дезактивират катализатора. От едновалентните алкохоли за преестерификация на растителни масла най-често се използват метанол, етанол, пропанол, изопропанол и др. т.е. алкохоли с къса въглеродна верига. При процеса се получават алкилови естери на мастни киселини и се отделя глицерин [3,6]. Тази модификация до повишава стабилността на мастните киселини, вискозитетът рязко спада и естери притежават отлични смазочни характеристики. Температурите на застиване и помътняване също се редуцират, до степен, която зависи от мастнокиселинния състав на маслото. Най-често този тип естери се прилагат самостоятелно или в смеси с минерално дизелово гориво в дизеловите двигатели с вътрешно горене. По отношение на вискозитет, плътност, дестилационни характеристики, цетаново число и т.н. тези естери имат сходни показатели с тези на дизеловото гориво. Безспорни предимства са липсата на токсичност, възобновяемост и биоразградимост, но нискотемпературните свойства, сравнително високата цена и необходимостта от огромни количества растителни масла за тяхното производство ограничават по-широкото им приложение като заместител на дизеловото гориво.

Метиловите естери на мастни киселини получени след преестерификация на растителни масла могат да служат и за получаване на различни естери на мастни киселини с две-, три и многовалентни алкохоли. Това става като метиловите естери

на мастни киселини получени от растителни масла вторично се преестерифицират с многовалентни алкохоли като триметилпропан (ТМП), неопентилгликол (НПГ) и др. по следната схема [6,7,11]:

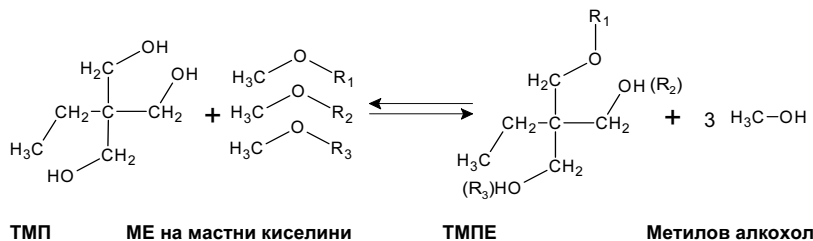


Схема 3: Преестерификация на ТМП с МЕ на мастни киселини до моно-, ди- и три-триметилпропанови естери

Тези процеси на практика са необратими, тъй като температурата, при която се извършва преестерификацията е много над 64 °С (температурата на дестилация на метиловия алкохол), поради това че за да се избегне деструкцията при високите температури (над 200 °С) на мастните киселини се използва и вакуум. Така метиловият алкохол се извежда от системата и няма възможност за протичане на обратната реакция. Процесът на вторична преестерификация на метилови естери с многовалентни алкохоли протича в няколко етапа, като това зависи от броя на хидроксилните групи на алкохола използван за целта (например: ТМП - три етапа; НПГ – два етапа). Като катализатор се използват най-често алкални метилати. Приложение на алкални основи като катализатор се избягва поради образуването на известни количества вода, която и в минимални количества тя оказва силно инхибиращо влияние върху процеса [12].

Първият етап от преестерификацията протича значително по-лесно в сравнение с втория, третия и т.н. Причина за това е затруднения масообмен с натрупване на моно и ди – естери и пространствените пречки за протичане на пълно преестерифициране. Ето защо времетраенето на процеса до голяма степен зависи от използвания алкохол и понякога е доста продължителен (12-24) часа [11, 12].

Получените продукти удовлетворяват експлоатационните характеристики за смазочни масла по вискозитет, вискозитетен индекс, нискотемпературни свойства и т.н. (табл. 2) [9].

Таблица 2 Някои физикохимични показатели на рапично масло и продукти от първичната и вторичната му преестерификация с различни алкохоли

Растителни масла и естери	Вискозитет 40°С	Вискозитетен индекс	Температура на застиване °С	Киселинно число (mgKOH/g)	Термоокислителна стабилност	
					Промяна на вискозитета %	Промяна на КЧ (mgKOH/g)
Рапично масло	36,4	200,1	- 21,0	0,2	+153,2	+8,06
МЕ рапично масло	4,51	-	- 23,0	0,2	-	-
ТМПЕ рапично масло	35,34	209,2	- 15,5	0,24	+142,6	+3,29
НПГЕ рапично масло	15,6	208,7	- 17,5	0,57	+100,7	+6,25
ТМП рапично масло	40,3	-	- 12	3,2	-	-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Направеният преглед показва нарастващата възможност растителните масла чрез подходяща обработка, например, преестерификация с алкохоли (едно- и многовалентни) да се използват като енергийни източници и смазочни материали с изключително ценни екологични качества – биоразградимост, нетоксичност, възобновяемост, природосъобразност и т.н. Усъвършенстването процесите за тяхното получаване би разширило асортимента и сферата на приложение в различни отрасли на селскостопанската дейност.

ЛИТЕРАТУРА

- [1.] Abolle' A., L. Kouakou, H. Planche, The viscosity of diesel oil and mixtures with straight vegetable oils: Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower, *Biomass and bioenergy* 33 (2009) 1116 – 1121
- [2.] Adhvaryu A., S.Z. Erhan, Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants, *Industrial Crops and Products* 15 (2002) 247–254
- [3.] Altön R., et al., The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines, *Energy Conversion and Management* 42 (2001) 529-538
- [4.] Demirbas A., Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels, *Fuel* 87 (2008) 1743–1748
- [5.] Fox N.J., G.W. Stachowiak, Vegetable oil-based lubricants - a review of oxidation, *Tribology International* 40 (2007) 1035–1046
- [6.] Freedman B., E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *JAOCS*, Vol. 61, no. 10 (1984)
- [7.] Gryglewicz S., W. Piechocki, G. Gryglewicz, Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, *Bioresource Technology* 87 (2003) 35–39
- [8.] Erhan S.Z., S. Asadauskas, Lubricant basestocks from vegetable oils, *Industrial Crops and Products*, 11 (2000) 277–282
- [9.] Kim J., D. N. Kim, S. H. Lee, S.H. Yoo, S. Lee, Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake, *Food Chemistry*, Volume 118, Issue 2, 15 January 2010, Pages 398-402
- [10.] Schucardt, U., R. Sarcheli, R.M. Vargas, Transesterification of Vegetable Oil: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No 1, pp. 199-210, 1998.
- [11.] Wagner H., R. Luther, T. Mang, Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 429–442
- [12.] Yunus.R., A. Fakhru'l-Razi, T.L. Ooi, D.R.A. Biak, S.E. Iyuke, Kinetics of Transesterification of Palm Based Methyl Esters with Trimethylolpropane, *JAOCS*, Vol. 81, no. 5 (2004) 497-503

За контакти:

Маг.биотехн. Васил Копчев, кат.Ремонт, надеждност и химични технологии, Русенски университет "Ангел Кънчев", Тел: 082 888 459, E-mail: vkopchev@ru.acad.bg
 Доц.д-р.инж. Петър Копчев, кат.Ремонт, надеждност и химични технологии, Русенски университет "Ангел Кънчев", Тел: 082 888 228, E-mail: pkopchev@ru.acad.bg

Докладът е рецензиран.