Анализ на факторите на влияние, целящ оптимизиране на условията при алкално-катализираната трансестерификация на триацилглицериди (ТАГ)

Васил Копчев, Станислав Байрямов, Петър Копчев

Analysis of the influencing factors for the optimization of conditions in the alkali-catalyzed transesterification of triacylglicerols: *In the paper we describe the analysis of influencing factors for the optimization of the reaction conditions – to achieve the synthesis of pure product (FAME, biodiesel) from the unrefined feedstock (raw materials). It was proved, that the synthesis would being carried out in a reasonable rate and yields, using the unpurified sources with high acid number. The combination of optimal factors will allow the successful carrying out of the kinetically-controlled synthesis by stopping of reaction and product isolation, supporting the production of biodiesel for industrial purposes. This optimization of the reaction conditions having as a goal – carrying out of the kinetically-controlled synthesis, will allow the preparation of biodiesel, using unrefined feedstock and leading to independence and evasion (avoiding) the conflict with food industry.*

Key words: *Biodiesel, Multifactor analysis, FAME (fatty acid methyl esters), kinetically-controlled synthesis, alkali-catalyzed transesterification.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Получаването на биодизелово гориво (БДГ) от евтини суровини е едно предизвикателство в търсенето на нови източници за промишлено производство на метилови естери на растителни мастни киселини [3]. Една от насоките в търсенето за това производство е използването на нерафинирани растителни масла. Самото получаване на БДГ може да се каже, че включва и процес на рафиниране, или самият синтез и пречистване на получения продукт е своего рода процес на рафиниране (пречистване), в резултат на което се получава чист биодизел. Високото киселинно число обаче, което присъства при непречистените растителни масла, силно затруднява алкално-катализираната трансестерификация [7]. Това налага търсенето на оптимални условия за протичане на синтезната реакция с добра скорост от една страна, а от друга – за да се намали влиянието на хидролизните процеси, които водят до понижаване в добива и затрудняват пречистването на крайния продукт. Оптимални условия се постигат с провеждането на анализ на факторите, влияещи върху скоростта и добива на получения продукт като е засегнат и въпросът с избягването на нежеланата странична реакция на осапунване (хидролиза) [1]. Това са киселинно число, температура, количество катализатор, реакционно време, както и молните (еквивалентни) съотношения между изходните триацилглицериди (ТАГ) и метанол. Комбинацията от фактори би позволила оптимизиране на условията, благодарение на което би могло да се постигне едно производство на качествено биодизелово гориво от суровини със сравнително неголямо отклонение в нормалните параметри по отношение на чистотата и качеството им [5].

ИЗЛОЖЕНИЕ

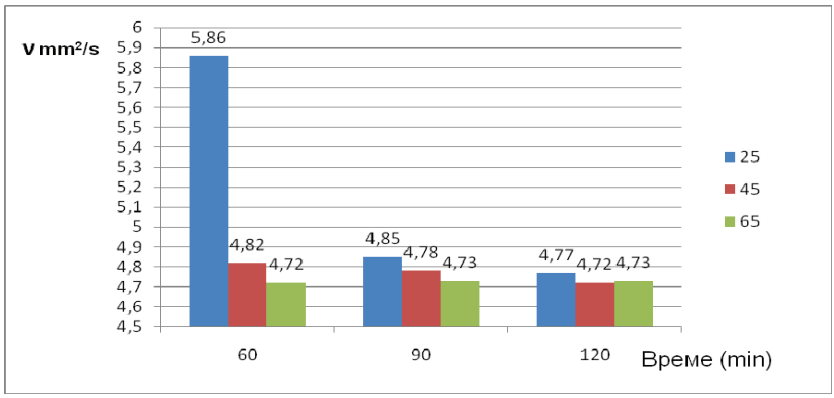
Алкално-катализирана трансестерификационна реакция е един от основните методи за трансформация на растителните масла в метилови естери на висши мастни киселини (FAME) при производството на биодизелово гориво [4]. Тази реакция изключително много се влияе от наличието на свободни мастни киселини, т.е от киселинното число, което определя скоростта на реакцията и добива на получения продукт. При наличието на голям процент свободни мастни киселини (високо киселинно число) процесът се забавя, поради образуването метални сапуни на ВМК, като голяма част от катализатора (КОН) се дезактивира именно поради тези причини, а освен това се затруднява и пречистването на получения продукт [6].

Това налага използването на по-голямо количество катализатор. Повишаването на температурата ускорява реакцията, а освен това и способства за по-добра деемулгация на образуваните сапуни, които да не пречат на процеса. От друга страна това води до увеличаване на възможността от протичане на странична реакция на хидролиза, която взима превес при наличието на вода, както и при повишаване на температурата. Заедно с увеличаване на % сапуни се повишава риска от наличие на вода в системата, тъй като неутрализацията на растителните мастни киселини води до образуване на вода като съпродукт, а сапуните способстват за задържането й благодарение на солватационните взаимодействия [2]. Знаем, че солите на висшите мастни киселини са термодинамично по-стабилни от естерите им, като с хода на реакцията делът на тези соли расте, което се благоприятства именно при наличие на вода и високи температури. Поради тази причина е необходимо да се подберат такива условия, че да може да бъде изваден целевият продукт (МЕ) на определен етап (или да се спре реакцията), когато добивът му е оптимален, т. е. да се осъществи кинетично-контролиран синтез.

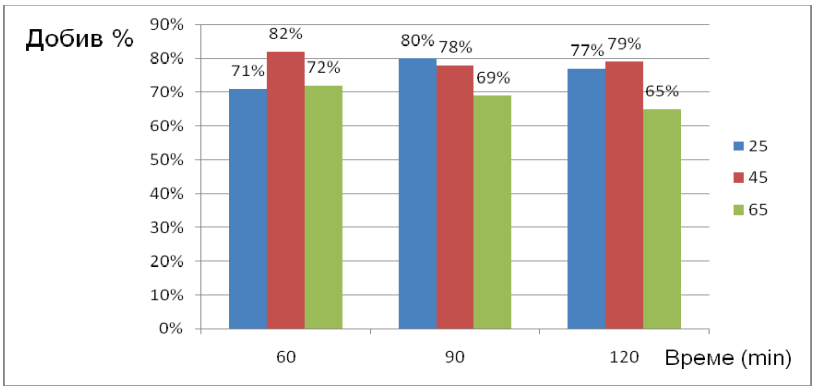
В тази връзка бяха проведени опити с промяна на някои от параметрите на алкална трансестерификация на рапично масло с високо киселинно число (6,81 mgKOH/g) за постигане на оптимални условия по отношение на вискозитет и добив на краен продукт.

За целта бе направена трансестерификация на рапично масло с киселинно число 6,81 mgKOH/g при излишък метилов алкохол (6:1 молно съотношение метанол/масло) 60, 90 и 120 min реакционно време, 1 и 1,2% катализатор спрямо масата на маслото и 25˚C, 45˚C и 65˚C, като бе проследено и изменението във вискозитета и добива на краен продукт при различните условия. За най-подходящи бяха отчетени най-ниските стойности на вискозитета, отгговарящ на най-голям процентен добив на метилови естери.

На фиг. 1 и 2 са показани измененията на вискозитета и добива на метилови естери при използване на 1 % катализатор КОН за преестерификация на рапично масло с киселинно число 6,81 в присъствие на метанол, като стехиометрично е добавено допълнително количество КОН за компенсация (неутрализация чрез образуване на соли на свободните мастни киселини) на високото киселинно число.



Фиг. 1 Изменение на вискозитета на метиловите естери получени от рапично масло с високо киселинно число в зависимост времетраенето на процеса при различни температури.



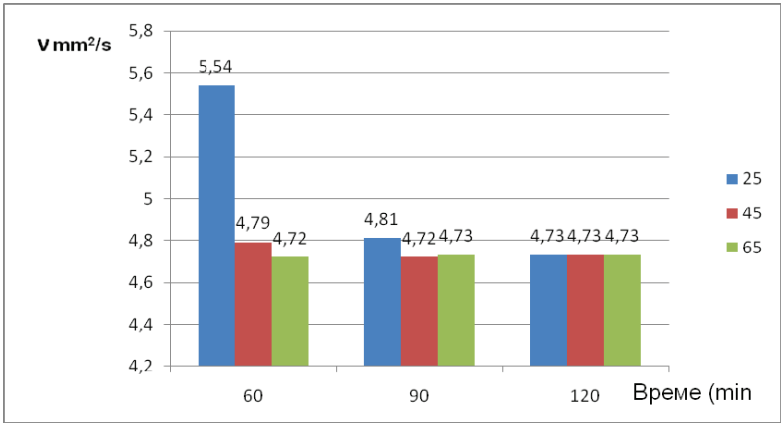
Фиг. 2 Изменение на добива на метиловите естери получени от рапично масло с високо киселинно число в зависимост времетраенето на процеса при различни температури.

Както е видно от фиг. 1 и 2 температурата повлиява скоростта на процеса и минималният отчетен вискозитет 4,72 mm^2/s се наблюдава още на 60 min при 65˚C с добив 72 %. Комбинацията кратко времетраене и ниски температури показва бавно протичане на реакцията съответно голям вискозитет (5,86 mm^2/s) при 25˚C за 60 min Интересен е фактът, че и добивът е сравнително нисък, което се дължи вероятно на по-голямото количество моноацилглицероли, част от които са преминали в глицериновата фаза. Най-висок добив е отчетен за 60 min и 45˚C, но вискозитет от 4,82 mm^2/s показва наличие на непълна преестрификация и на моно- и диацилглицероли съответно. Моно- и диацилглицеролите влияят на вискозитета, като повишават неговите стойности, което се дължи на наличието на свободни хидроксилни групи на глицерина, образуващи водородни връзки помежду си, а също така и със свободните мастни киселини и техните соли. При така проведения експеримент най-подходящи се явяват параметри на процеса: 120 min. при 45˚C, тъй като добивът 79% е постигнат при вискозитет 4,72 mm^2/s.

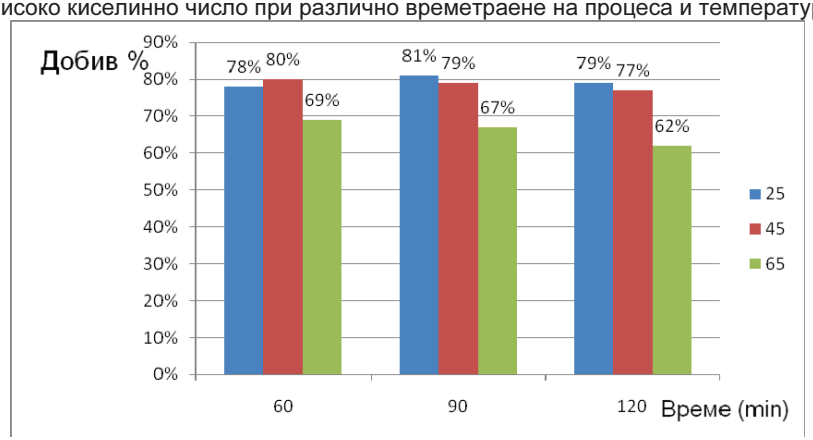
Описаните по горе опити бяха проведени отново като променено количеството катализатор на 1,2 % от масата на маслото.

Минимален вискозитет (4,72 mm^2/s) е постигнат при 65˚C за 60 мин., при 45˚C за 90 min и при 25˚C за 120 min, като добив са 69%, 79% и 79% съответно. Отчетеният добив, при 65 ˚C и 120 min, показва големи загуби в резултат на осапунване. Минималният вискозитет при 25˚C за 120 min и 45˚C за 90 min е следствие от пълно протичане на реакцията в рамките на избрания период. При 45˚C и 120 min се наблюдава лек спад на добива, което може да се дължи на загуба вследствие на протичането на странични реакции (образуване на сапуни и хидролиза), но е 2 %, което е в рамките на статистическата грешка.

По този начин чрез различна комбинация на факторите на влияние се постигат оптимални условия, позволяващи протичането на реакцията с добра скорост, постигане на оптимални добиви и намаляване на дяла на нежеланите странични продукти. На базата на направените изследвания се установява, че търде високата температура не е желателна за протичане на реакцията, поради провокиране на хидролизната реакция (конкурентна реакция, водеща до получаването на термодинамично по-стабилен продукт).



Фиг.3 Изменение на вискозитета на метиловите естери получени от рапично масло с високо киселинно число при различно времетраене на процеса и температури.



Фиг. 4 Изменение на добива на метиловите естери получени от рапично масло с високо киселинно число при различно времетраене на процеса и температури.

По същият начин не е желателно внасянето на прекомерно голямо количество катализатор. Тъй като активиращата енергия на хидролизната реакция е по-голяма от тази на реакцията на трансестерификация (алкохолизната), тази енергия се осигурява с повишаване на температурата в системата. В резултат на хидролизата образуваните сапуни са термодинамично по-стабилни (термодинамичен контрол), като при повишаване на температурата скоростта на реакцията става с конкурентни стойности на алкохолизната реакция. От своя страна алкохолизната реакция изисква по-малка активираща енергия, в резултат на което образуваните продукти на тази трансестерификационна реакция са термодинамично по-нестабилни, но при по-ниска температура по-бързо се получават (кинетичен контрол). Именно оптимизирането на условията цели осъществяване на този кинетично-контролиран синтез чрез спиране на реакцията при оптимални добиви на метиловите естери на РМК, преди да започне нежелан хидролизен процес, или изтегляне на целевия продукт, като по този начин се провокира и изместване на равновесието по посока на правата реакция на образуване на метилови естери (FAME) от триглицериди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На база на проведените изследвания могат да бъдат направени следните изводи:

1. Възможно е да бъде проведена алкална катализа на масла с високо киселинно число, при което да бъде постигнати висока чистота на крайният продукт и висок добив, в следствие на провеждане на кинетично контролиран синтез;

2. Оптималтимални условия за процеса се явяват както следва:

- висока температура за кратко време и възможно по-малко количество катализатор (60 min 65˚C с 1 % катализатор)
- по-ниска температура с по-голяма продължителност (45˚C за 90 и 120 min в зависимост от количеството катализатор 1 и 1,2 % съответно).
- ниска температура с голяма продължителност и по-голямо количество катализатор (25 ˚C за 120 min и 1,2 % катализатор)

3. Посредством висока ефективност на синтеза са спестени етапи на пречистване и рафиниране на изходните суровини, което би довело до допълнителни разходи и технологични загуби;

4. Подбора на оптимални условия дава възможност за максимално превръщане не триацилглицеролите в метилови естери на висши мастни киселини, което удовлетворява изискванията за висока чистота на метиловите естери изплозвани като алтернативно дизелов гориво (биодизел).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Aroua M.K. et al., Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 3275– 3285 (3)

[2] Aroua M.K. et al., The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 3456–3470 (7)

[3] Demirbas A., Progress and recent trends of biodiesel fuels, Energy Conversion and Management 50 (2009) 14-34 (1)

[4] Dorado M.P. et al., Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production, Energy&Fuel 2004, 18, 77-83. (5)

[5] Ferella F. et al., Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production, Fuel 89 (2010) 36–42 (4)

[6] Hirata S., H.J., Berchmans, Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids, Bioresource Technology 99 (2008) 1716–1721 (6)

[7] Meng X. et al., Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test, Fuel Processing Technology, 89 (2008), 851-857

За контакти:

Гл. ас. Васил Копчев, Катедра “Ремонт, надеждност и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 228, 082-888 459, e-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

Гл. ас. д-р Станислав Байрямов, Катедра “Ремонт, надеждност и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 228, 082-888 459, e-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

Доц. д-р инж. Петър Копчев, Катедра “Ремонт, надеждност и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 228, 082-888 459, e-mail: pkopchev@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран.