Влияние на киселинното число върху алкално-катализираната преестерификация на рапично масло

Васил Копчев

Abstract: *This paper aims to follow the influence of the acid value on the alkaline-catalyzed transesterification. Three types of oils with low, intermediate and high acid number were studied. The parameters of the reaction were as follow: 5,4:1 molar ratio of alcohol / rapeseed oil, reaction time 90 minutes, 1.8% KOH catalyst by weight of the used oil and temperature 45 ˚C. The results were analyzed on the basis of the viscosity, yield and quantity of soap. Based on the studies, it was found that despite the negative impact of the high acid value, it could be carry out successful alkaline-catalyzed transesterification, even with rapeseed oil with 8,92 mgKOH/g*

Key words: *Biodiesel, FAME (fatty acid methyl esters), high acid value, alkali-catalyzed transesterification.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Икономическото развитие в световен мащаб изисква използването на все повече минерални горива като източник на енергия. Това води до изчерпване на залежите от нефт от една страна и повишаване цената на този тип продукт от друга. Ето защо погледите са насочени към търсене на алтернативни източници на енергия. Едно от направленията е замяна на конвенционалния дизел с алтернативно дизелово гориво (биодизел). Биодизелът представлява алкилови естери на висши мастни киселини получени при преестерификация на триацилглицероли (основна съставна част на растителните масла и животинските мазнини) или естерификация на свободни мастни киселини с алкилови алкохоли (метилов, етилов и др.) Метиловите естери имат близки свойства с тези на конвенционалното дизелово гориво и могат да бъдат използвани директно и/или под формата на смеси с дизелово гориво в конвенционалните дизелови двигатели без това да се отразява на работата на двигателите.

Използване на алкиловите естери като гориво крие и някой рискове. Така например някой растителни масла се ползват и в хранително-вкусовата промишленост и бита (слънчогледово, палмово и др.). По тази причина производството и потреблението на този тип масла за производство на биодизел би довело до увеличаване на тяхната цена. По тази причина търсенето на суровини за производство на биодизел е насочено към масла от технически култури, отпадни масла и такива с ниско качество, които са неприложими в хранително-вкусовата промишленост.

Високото съдържание на свободни мастни киселини (високо киселинно число) е една от причините маслата да бъдат с ниско качество. Това затруднява процесите на рафиниране и намалява значително ефективността на процеса и крайния добив.

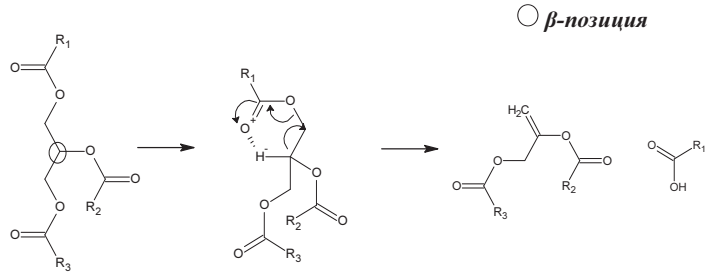
Направените от нас изследвания бяха именно върху този тип суровини. Проследено е влиянието на високото киселинно число върху ефективността на процеса на преестерификация и крайният добив от целеви продукт, а именно алкилови естери на висши мастни киселини.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Директното използване на растителни масла като гориво за дизелови двигатели се ограничава поради ред причини: голям вискозитет, ниска летливост, слаба окислителна стабилност, лоши нискотемпературни свойства и др. [7] Основен компонент в растителните масла са естерите на висши мастни киселини с глицерол (триацилглицероли, ТАГ). В състава на нерафинираните масла има известно количество свободни мастни киселини, фосфолипиди и други мастно разтворими компоненти, като токофероли, каротени и др. При по-продължително съхранение

качеството на маслата се влошава поради процес на автоокисление представен на фиг.1 това води до натрупване на сводни мастни киселини и затруднява, както процесите на рафиниране, така и преработката на маслата до съответните алкилови естери, използвани като алтернативно дизелово гориво (биодизел). [6]

Като цяло процеса на откъсване на мастни киселини от молекулата на триацилглицеролите се дължи на силната поляризация в β-позиция на въглеродния атом на глицерола в молекулата на триацилглицерола 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 (фиг. 1) [4]. Процесът се нарича ***β***-елиминиране.

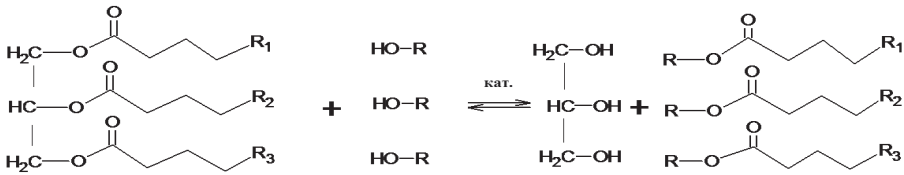


Фиг. 1 Процес на β-елиминиране на водородния атом в молекулата на триацилглицерола.

За да бъде възможно приложението на растителните масла като горива за дизелови двигатели те трябва да бъдат подложени на допълнителна обработка с цел редуциране на вискозитета, подобряване на стабилността на окисление и възможностите за употреба като гориво при ниски температури. За целта най-често се използват процеси на преестерификация с низши едновалентни алкохоли (метанол, етанол, пропанол и др.).[5]

За преестерификация на растителните масла с едновалентни алкохоли най-често се използват два метода: киселинен и алкален. За суровини с високо киселинно число някой автори предлагат и комбиниран метод: предварителна киселинно катализирана естерификация, за неутрализация на свободните мастни киселини и втори етап на алкално катализирана преестерификация [2].

Начинът на протичане на процеса на преестерификация е показан на схема 2:



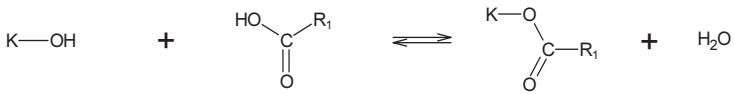
Триацилглицерол Алкилов алкохол Глицерол Алкилови естери

Фиг.2 Преестерификация на триацилглицерол с едновалентен алкилов алкохол

Предпочитаният метод е алкално-катализираният, поради по-меките условия и по-краткото времетраене на процеса (25-60˚C, 0,5-1% катализатор, 6:1 молно съотношение алкохол/растително масло, времетраене 1-2 h) [3], но за суровини с високо киселинно число се използва и процес на кисела преестрификация (65-80 ˚C, 3-5 % катализатор, 25- 40 :1 молното съотношение, за 24-48 h) [1].

Ефективността на процеса на преестерификация до голяма степен зависи от количеството свободни мастни киселини в състава на маслото.

Високото съдържание на свободни мастни киселини ограничава приложението на алкалните катализатори при преестерификацията поради протичането на нежеланата реакция на образуване на соли на РМК (сапуни) (схема 6):



Фиг. 3 Образуване на соли на свободните мастни киселини (сапуни)

При тази странична реакция става натрупване на сапуни и вода, което влияе негативно на реакцията и очистването на крайните продукти по ред причини: дезактивация на катализатора, образуване на сапуни, хидролиза, редуциране на добива, емулгиране и др.

В същото време практически е невъзможно да се предотврати окислението на триацилглицеролите в маслодайните семена и в пресованото масло при преработка или съхранение.

В направените от нас изследвания беше проследено влиянието на високото киселинно число върху ефективността на преестерификацията въз основа на получения добив на краен продукт, количество сапуни и вискозитет на получените естери, което показва степента на протичане на процеса и неговата ефективност.

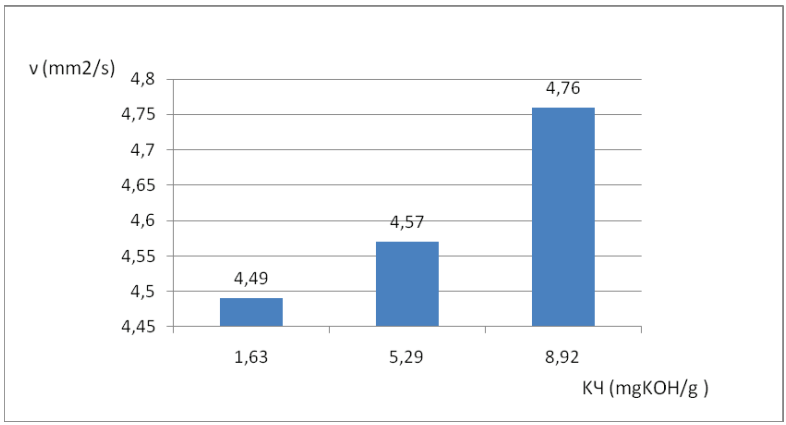
За целта за провеждане на процеса на преестерификация бяха използвани рапични масла с различно киселинно число (1,63, 5,29 и 8,92 mgKOH/g) и метилов алкохол в присъствие на алкален катализатор.

Таблица 1 физико-химични показатели на използваните масла:

КЧ (mgKOH/g)	ОЧ (mgKOH/g)	Плътност при 20˚C g/cm^3	Рефракция (n_D^{20})	Вискозитет при 40 ˚C mm^2/s	Свободна и свързана киселинност (%)	Неосапуняеми (%)
1,63	193	0,919	1,4715	35,9	88,5	1,2
5,29	188	0,915	1,4714	35,77	92,0	1,04
8,92	189	0,915	1,4720	35,9	93,5	1,07

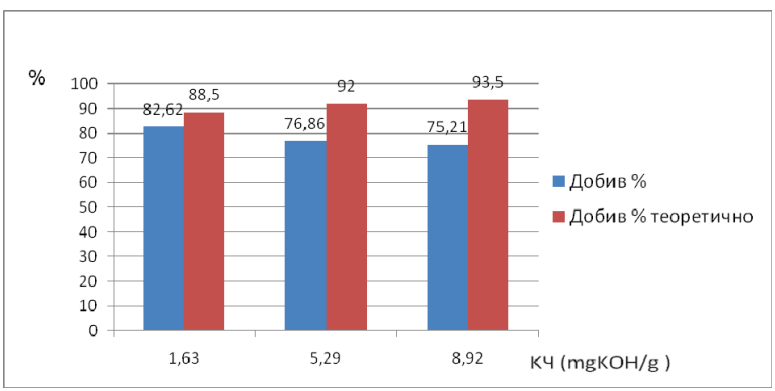
Реакционните условия бяха както следва: 5,4:1 молно съотношение алкохол/рапично масло, 90 минути реакционно време, 1,8 % катализатор спрямо масата на използваното масло и температура 45˚C. Преестерификацията бе проведена в колба от 1000 cm^3 снабдена с механична бъркалка, хладник и водна баня за поддържане на постоянна температура (±2˚C).

Резултатите от изследванията са посочени на фигури 4, 5 и 6. По отношение на добива и количеството сапуни получените резултати са съпоставени спрямо теоретично очакваните (фиг. 5 и 6). Теоретично очакваните сапуни са изчислени на база проценти олеинова киселина, която според теоретичните данни е в най-голям процент в състава на рапичното масло.



Фиг. 4 Вискозитет на метиловите естери

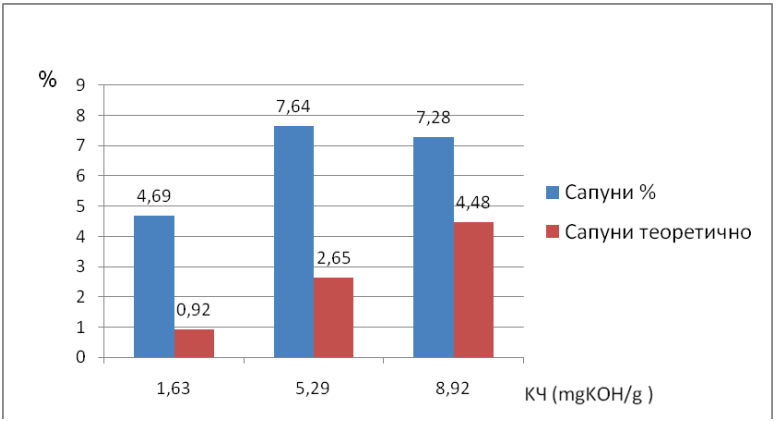
Както е видно от фиг. 4 с повишаване на киселинното число нараства и вискозитета. Това се дължи на пречещото влияние на страничните реакции на образуване на сапуни и хидролиза, които дезактивират катализатора. Вследствие на това реакцията се забавя. Това води до непълно протичане на реакцията или повишено времетраене на процеса.



Фиг. 5 Добив на естер експериментален и теоретичен

Най-голяма разлика между експериментално получения добив и теоретичния такъв се получава при маслото с най-високото киселинно число. Загубите са около 18 %, при междинното са около 15 %, а при маслото с най-ниското установено киселинно число са едва около 6 %. Тази разлика се получава, вероятно поради повишаване на количеството на водата в системата, което засилва поляризацията, а от там и скоростта на страничните реакции на хидролиза и получаване на сапуни, както на моно- ди и триглицеридите така и на крайните продукти – съответните метилови естери.

Това твърдение се доказва с проследяване на количеството сапуни, които се получават (фиг.6)



Фиг.6 Количество сапуни експериментално и теоретично получени

Прави впечатление, че получените сапуни при маслото с междинно и високо кислинно число са сходни. Това вероятно се дължи на факта, че и в двата случая катализаторът се влияе по един и същи начин от наличието на вода и свободни мастни киселини, но при този с високо киселинно число дезактивацията става по-бързо, а от там и по-високият вискозитет (непълна преестерификация), докато при маслото с междинно киселинно число превръщането става в по-голяма степен, макар че и в този случай вискозитетът (4,57 mm^2/s) е по-висок от измерения при маслото с ниско киселинно число (4,49 mm^2/s), което вероятно е свързано с наличието на моноглицериди в естерната фаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• На база на проведените изследвания бе установено, че въпреки негативното влияние на високото киселинно число е възможно да бъде проведена алкална преестерификация на масла с високо киселинно число;

• Получените добиви при директна преестерификация (75-82%) са съпоставими с добивите след предварително рафиниране, което дава възможност да бъдат спестени няколко етапа на рафиниране на този тип масла;

• Получените метилови естери на висши мастни киселини имат вискозитет отговарящ на изискванията в стандарта за биодизел EN 14 214

• Повишаването на киселинното число засилва влиянието на страничните реакции, а оттам намалява добива. При недостатъчно количество катализатор това може да доведе до непълно превръщане;

• Необходимо е параметрите на процеса да бъдат оптимизирани за постигане на максимален добив с високо качество.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Berrios et al., A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil, Fuel 86 (2007) 2383-2388. (7)

[2] Canakci M., J. Van Gerpen, Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Transact. ASAE, 2001, 44(6), 1429-1436 (5)

[3] Dorado M.P. et al., Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production, Energy&Fuel 2004, 18, 77-83. (6)

[4] Gryglewicz S., W. Piechocki, G. Gryglewicz, Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, Bioresource Technology 87 (2003) 35–39 (3)

[5] Ma. F, M.A.Hanna, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70 (1999), 1-15. (4)

[6] Marchetti J.M. , A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties, Process Safety and Environmental Protection 90 (2012) 157–163 (2)

[7] Nguyen Q.D., Z. Franco, Flow properties of vegetable oil–diesel fuel blends, Fuel 90 (2011),pp. 838–843 (1)

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

Докладът е рецензиран.