

Получаване на метилови естери на висши мастни киселини от отпадни продукти при рафиниране на растителни масла

Васил Копчев

***Free fatty acid methyl esters obtaining from waste products of vegetable oil refining:** The paper examines possibilities of free fatty acid methyl esters production from waste products of vegetable oil refining. In present work have been carry out esterification with acid catalyts (1%,3% H₂SO₄ and 1%,3% p-TSA, different reaction time (2-12h), 10:1 methanol/ FFA molar ratio and 65°C reaction temperature. Reaction products have properties close to requirements for biodiesel usage. There are possibilities to utilize around of 98% of used resources also products have low cost and there don't have waste products of the reaction.*

***Key words:** FFA, methyl esters, esterification, acid catalyst*

ВЪВЕДЕНИЕ

Едно от основните приложения на растителните масла е в хранително-вкусовата промишленост. След като бъдат извлечени от маслодайните семена маслата преминават няколко етапа на рафиниране. Това се налага, за да се получат продукти с желаните вкусови качества, които са подходящи за консумация от потребителите и са химически стабилни при продължително съхранение. Суровите масла, в зависимост от начина на извличане съдържат известно количество свободни мастни киселини (до 1%), фосфатни съединения, пигменти и други нежелани компоненти. Те се отстраняват с няколко последователни етапа на обезслизване, неутрализация, обезцветяване и обезмирисяване. На всеки един от тези етапи част от мастните киселини на растителното масло биват отделяни като отпадни продукти.

От друга страна растителните масла са суровина за получаване на възобновяемо гориво на база алкилови естери на висши мастни киселини (ВМК). Това прави отпадните продукти от масло преработващата промишленост потенциална суровина за получаване на метилови естери на ВМК.

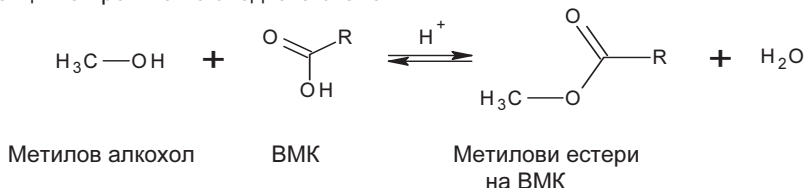
В настоящото изложение се разглеждат възможностите за оползотворяване на отпадните ВМК от преработката на растителните масла чрез превръщането им в метилови естери с последващо използване като биодизелово гориво.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Един от най-често използваните заместители на дизеловото гориво в двигателите с вътрешно горене е т.нар. биодизел, който представлява алкилови естери на ВМК. Той се получава след преестерификация на растителни масла с едновалентни алкилови алкохоли (метилов, етилов, пропилов), като обикновено се използва метиловия алкохол, поради високата си реактивоспособност и ниска цена. Този тип алтернативно дизелово гориво е удобен, поради това че лесно може да замести частично или напълно дизеловото гориво без да се налагат конструкционни изменения на двигателя [5, 10]. Проблем обаче се явяват суровините и тяхната цена, тъй като растителните масла са суровини и за хранително-вкусовата промишленост. Ето защо оползотворяването на всички възможни отпадни продукти, съдържащи ВМК, е от голямо значение.

Съвременните методи за получаване на метилови естери на ВМК най-често включват преестерификация на растителни масла с алкален катализатор. Този метод се предпочита поради краткото си времетраене, висока ефективност на процеса и сравнително меките си условия (20-50°C, 1-2 h, 1-2% катализатор и 6:1 молно съотношение алкохол/растително масло). Отпадните продукти от неутрализацията на маслата са основно метални сапуни на ВМК (обикновено соли на ВМК и натрий). Това изключва използването на алкалния тип катализа [6,7,8].

Значително по-приемлив в този случай е процесът на получаване на метилови естери с използване на киселинни катализатори например сярна киселина (H₂SO₄), p-толуенсулфонова киселина (p-TSA) или алуминиев трихлорид (AlCl₃) и др. [1,9]. Реакцията протича по следната схема:

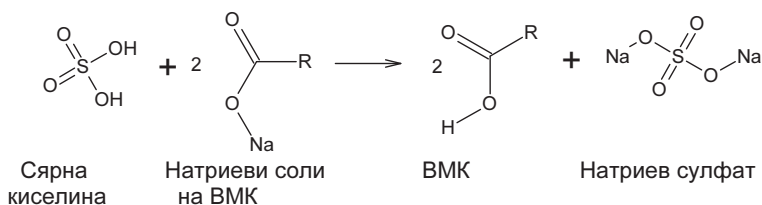


Фиг.1 Естерификация на ВМК с метилов алкохол.

Условията за провеждане на реакцията според различните автори варират както следва: от 10:1 до 60:1 съотношение метилов алкохол/ВМК, 1-5% катализатор и от 2 h до 48 h времетраене на процеса [2,3,4,11].

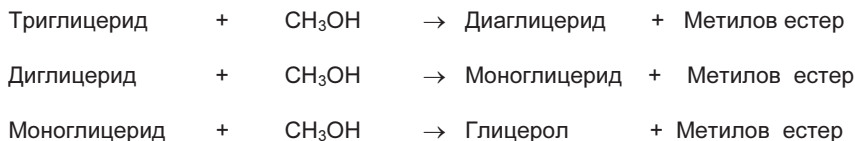
Особено при използването на отпадни продукти от неутрализацията на растителни масла т. нар сапшчок, е че ВМК в тях са под формата на натриеви соли (сапуни) и че съдържат известни количества глицериди и вода.

Това налага преди естерификацията да се извърши обработка на суровината с киселина, например H₂SO₄, за да се хидролизират металните сапуни и отделяне на свободни ВМК (фиг.2).



Фиг.2 Получаване на свободни ВМК от натриеви соли на ВМК

Процесът най-често се извършва при молно съотношение 1:1,1 соли/киселина. След завършването му реакционната смес отстоява и се разделя на два слоя. Свободни ВМК и глицериди се отдекантират от горния слой промиват се с вода и се подлагат на естерификация (фиг.1). Следва да се отбележи, че при тези условия освен естерификация на ВМК се получава частична или пълна поетапна преестерификация на глицеридите (фиг.3) [12]:

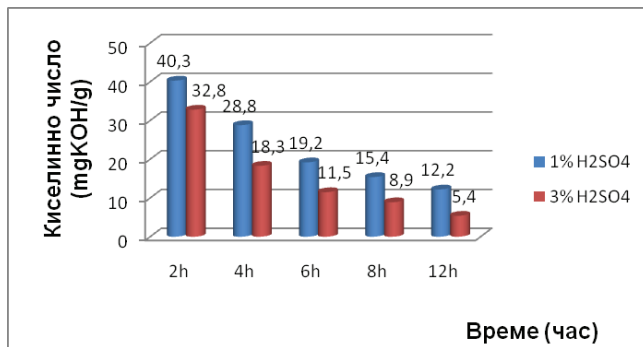


Фиг.3 Етапи на протичане на преестерификацията на моно-, ди- и триглицериди до метилови естери на ВМК.

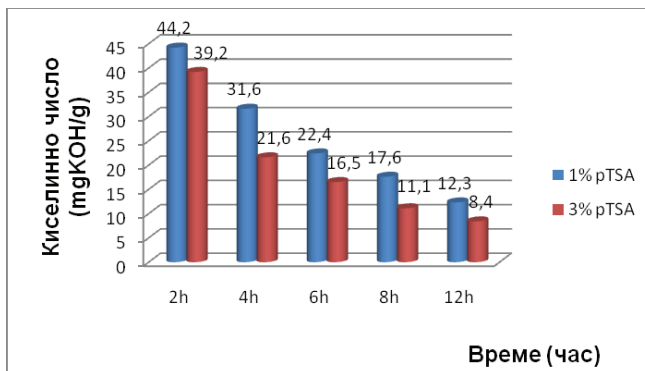
За целите на настоящия труд са използвани ВМК, получени от сапшчок след обработка с H₂SO₄, с киселинно число 143,14 mgKOH/g, плътност 0,915 g/cm³ и вискозитет 28,51 mm²/s. Молното съотношение е метилов алкохол/ ВМК е 10:1, а

количеството катализатор 1% и 3% H₂SO₄ и p-TSA съответно. Естерификацията е проведена в облодънна колба снабдена с обратен хладник и механична бъркалка при температура 65° С. Степента на протичане на реакцията е проследена въз основа на промяната в киселинното число на реакционната смес.

На Фиг.4 и Фиг.5 са представени измененията на киселинните числа при естерификация с 1% и 3 % H₂SO₄ и p-TSA съответно.



Фиг.4 Изменение на киселинното число на реакционната смес при използване на 1% и 3 % H₂SO₄ в зависимост от реакционното време.



Фиг.5 Изменение на киселинното число на реакционната смес при използване на 1% и 3 % p-TSA в зависимост от реакционното време.

Както е видно от фиг. 4 и фиг. 5 в рамките на първите 2 часа става най-интензивно намаляване на киселинното число, след което постепенно процеса на превръщане на ВМК в метилови естери се забавя. Използването на по-голямо количество катализатор ускорява значително процеса, но поради наличието на ненаситени ВМК повишаването на концентрацията на катализатора води и до потъмняване на продукта. Това показва окислителни процеси, което е нежелан страничен ефект на киселинно катализирания процес на естерификация. Сярната киселина е сравнително по-ефективен катализатор в сравнение с р-толуенсулфоната киселина, но се забелязва потъмняване на реакционната смес дори и при ниски концентрации на катализатора. Така или иначе в рамките на 8-12 часа и в двата случая не се постига пълна естерификация. Това се дължи вероятно

на присъствието на вода, като количествата и нарастват в хода на натрупване на метилови естери и засилват интензивността на обратната реакция. На практика след 12 час промените в киселинното число на реакционната смес е минимално.

Продуктите получени след 12 часа естерификация се поставят в делителна фуния и се отдекантират естерната и алкохолната фаза. В естерната фаза попадат получените метилови естери на ВМК и остатъчните свободни мастни киселини, а в алкохолната фаза метиловия алкохол и отделения глицерол в следствие на преестерификацията на моно-, ди, и триглицеридите, както и вода и катализатор.

Естерната фаза се дестилира под вакуум за отстраняване на остатъчните вода и метилов алкохол и се промива няколкократно с NaHCO_3 за редукция на свободните ВМК. Сапуните, които се получават при неутрализацията могат отново да бъдат естерифицирани след подкисляване с киселина за отделяне на ВМК (фиг.2) . Неутрализираната естерна фаза се подлага на вакуум дестилация за отстраняване остатъците вода. Получените по гореописания начин продукти, представляващи в основната си час метилови естери на ВМК имат свойства представени в таблица 1.

Таблица 1. Характеристики на метиловите естери на ВМК

Показател	Мерни единици	1% H_2SO_4	3% H_2SO_4	1% p-TSA	3% p-TSA	Стойности EN14214	Тест-метод
Плътност при 15°C	g/cm ³	0,895	0,889	0,903	0,897	0,860 - 0,900	EN ISO3675/ EN ISO12185
Вискозитет при 40°C	mm ² /s	5,12	4,86	5,53	4,91	3,5 – 5,0	EN ISO 3104
Киселинно число	mg KOH/g	0,72	0,44	0,86	0,53	<0,5	EN 14104

Анализът на данните от таблица 1 показват обнадеждаващи резултати на получените метилови естери по отношение на основните показатели като киселинно число и вискозитет, което ги приближава до изискванията за биодизел по EN 14214. Най-вече това се отнася за продуктите, получени с използване на по-голямо количество катализатор (3%) Това дава основание да се счита, че отпадните ВМК от неутрализацията на растителни масла успешно могат да се използват за получаване на метилови естери на ВМК, които да се използват за заместител на дизелово гориво, след прецизиране на условията за протичане на реакцията.

От икономическа гледна точка цената на отпадните ВМК е значително по ниска от тази на маслата (около 1000 – 1200 лв./т). Трябва да се има в предвид, че метиловият алкохол и катализаторът могат да се използват няколкократно преди да се рециклират, тъй като водата не оказва решаващо значение при естерификацията на ВМК. Алкалните сапуни, които се получават след промиването на естерната фаза също се използват отново в процеса, което прави загубите на суровини изключително малки. Предимство е и липсата на отпаден глицерин, който изисква допълнителна преработка. На практика себестойността на 1 тон метилови естери на ВМК от сапшчок е около 1800 лв. за сравнение на тези от растителни масла 2000 - 2500 лв./т.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Естерификацията на ВМК, отпадни от неутрализацията на растителни масла, с метилов алкохол в присъствие на киселинен катализатор дава възможност в рамките на 8-12 h да получим приблизително 80% метилови естери. След промиване и неутрализиране на свободните ВМК се получава продукт, метилови естери на ВМК с експлоатационни свойства близки до изискванията за биодизелово

гориво. Възможностите за рециклиране на страничните продукти от процеса и липсата на отпадни продукти позволява приблизително 98% усвояване на суровината. При това себестойността на получения продукт е значително по-ниска от тази на метилови естери получени от растителни масла. Необходимо е прецизиране на условията на синтез за увеличаване на ефективността на процеса без да се променят качествата на получавания продукт.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Доцева М., С. Георгиева, Технология на производството на растителни масла и сапуни. Земиздат, С., 1990г.

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

[3] Chongkhong S. et al., Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, Biomass and Bioenergy 31 (2007) 563–568.

[4] De Jong M.C. et al., Reaction kinetics of the esterification of myristic acid with isopropanol and n-propanol using p-toluene sulphonic acid as catalyst, Applied Catalysis A: General 365 (2009) 141–147.

[5] Demirbas. A., Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, Progress in Energy and Combustion Science 31 (2005) 466–487.

[6] Freedman B. et al., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, JAOCS, Vol. 61, No 10 (1984) 1638-1634.

[7] Qiu F. et al., Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil, Applied Energy 88 (2011) 2050–2055.

[8] Rashid U., F.Anwar, Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, Fuel 87 (2008) 265–273.

[9] Soriano N.U. et al., Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification, Fuel 88 (2009) 560–565.

[10] Srivastava R., A.Prasad, Triglycerides-based diesel fuels, Renewable and Sustainable Energy Reviews 4 (2000) 111-133.

[11] Su C.-H., Recoverable and reusable hydrochloric acid used as a homogeneous catalyst for biodiesel production Applied Energy 104 (2013) 503–509.

[12] Wang Y. et al., Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 252 (2006) 107–112.

За контакти:

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

Докладът е рецензиран