

SAT-LCR-P-2-CT(R)-15

BIODIESEL SYNTHESIS FROM LOW QUALITY RAW MATERIALS USING SULFOMASS AS A CATALYST

Assist. Prof. Stanislav Bayryamov, PhD

Assist. Prof. Vasil Kopchev, PhD

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms,

Machines, Logistic and Chemical Technologies,

Agrarian and Industrial Faculty, "Angel Kanchev" University of Ruse

E-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

E-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

Master Student Stefano Danev

Department of Organic Synthesis and Fuels,

Faculty of Chemical Technologies,

University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia

Abstract: As is known, for food and industrial purposes, high-quality vegetable oils obtained by special processing, for example refining, are used. Waste products, as well as oils after use, are thrown away or fed to animals. The same applies to fats with deteriorated qualities acquired as a result of improper storage or processing. However, these products are valuable sources of energy when properly processed. This necessitates the expansion of research for more efficient utilization of this type of raw materials, in particular, to optimize and expand the processes for their conversion into low-viscosity, potential fuel materials such as biodiesel. The aim of the present study is to obtain higher fatty acids methyl esters (FAME) from low-quality waste vegetable oils with high fatty acids content in order to optimize the esterification and transesterification process with sulfomass as an acid catalyst and to establish the possibilities of their application as fuels for diesel engines.

Keywords: Biodiesel, FAME, Fatty acids, Natural oils, Sulfomass, Low quality raw materials, Acid catalysis.

ВЪВЕДЕНИЕ

Проблемът с оползотворяването на отпадните и нискокачествени продукти, получени вследствие процеса на рафиниране на основните суровини или при неправилното им съхранение, винаги е бил актуален. Такива са например растителните масла с голямо съдържание на свободни мастни киселини (високо киселинно число: КЧ), чието превръщане в метилови естери на мастни киселини се явява едно голямо предизвикателство. Конвенционалният процес на алкално-катализирана преестерификация не е ефективен, точно поради наличието на голям брой свободни мастни киселини, които освен че остават в крайния продукт, влошавайки неговото качество, пречат както на самия процес на трансформация в биодизелово гориво, така и на неговото пречистване. Поради тази причина единствената алтернатива е провеждането на киселинно-катализиран процес на превръщане, като начините са използването на хомогенни или хетерогенни киселини катализатори. Използването на стандартни хомогенни катализатори (Брьонстедови киселини), като сярна киселина (H_2SO_4), солна киселина (HCl), пара-толуенсулфонова киселина (pTSA) и др. има ред недостатъци. Един от тях е потъмняването на крайния продукт и вследствие на това влошаване на неговото качество. В тази връзка, се търсят начини за предотвратяване на това потъмняване, като същевременно това не трябва да бъде за сметка на добива и другите характеристики на крайния продукт. Прилагането на сулфомаса е едно от решенията в тази насока.

Настоящата работа изследва получаването на биодизелово гориво от нискокачествени растителни масла с високо съдържание на свободни мастни киселини, използвайки сулфомаса

като достатъчно ефективен и сравнително евтин хомогенен кисел катализатор. Този катализатор е приложен за протичане едновременно на два процеса: преестерификация на изходното растително масло и естерификация на съпътстващите го свободни мастни киселини в краен продукт – метилови естери на мастни киселини. Сулфомасата представлява междинен продукт при синтеза на катализатор за фуранови смоли, съдържащ около 50 % р-толуенсулфонова киселина, 50% смес от H_2SO_4 , гликолсулфонати и вода.

ИЗЛОЖЕНИЕ

1. Използване на нискокачествени растителни масла с високо киселинно число като суровина за получаване на биодизелово гориво

Използването на растителни масла като гориво, в частност в дизелови двигатели с вътрешно горене, е започнало отдавна с дирекното му приложение още в края на 19-ти век в дизелов двигател, изобретен от Рудолф Дизел. По-късно растителни масла се използват като горива в кризисни ситуации в средата на 20-ти век. Значително по-високите стойности на физикохимичните показатели на растителните масла като: плътност, вискозитет, пламна температура, температура на помътняване, съчетани с ниска летливост и стабилност на окисление в сравнение с конвенционалните горива, ги прави трудно приложими в съвременните дизелови ДВГ. Още повече, че съвременните дизелови двигатели исторически са претърпели значителни конструкционни промени, в сравнение с базовия модел, с цел адаптация към експлоатационните характеристики на конвенционалното нефтено дизелово гориво (Blin, J. et al., 2010).

Таблица 1. Мастно-киселинен състав на някои растителни масла

Растително масло	Съдържание на мастни киселини в %				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Слънчогледово масло	3-10	1-10	14-50	42-75	<0.7
Соево масло	7-14	1.4-5.5	19-30	44-62	4-11
Рапично масло	2.5-6	0.9-2.1	50-66	18-30	6-14
Палмово масло	32-59	1.5-8	35-52	5-14	<1.5
Памучно масло	17-31	2.1-2.4	13-44	33-59	0.7

Прясно пресованите и рафинирани масла се отличават с ниско съдържание на свободни висши мастни киселини (ВМК). Критерият, по който се определя количеството на свободни ВМК е киселинното число (КЧ). За прясно пресованото масло, киселинното число е от порядъка на 0,5-2 mgKOH/g., а за рафинираното масло допустимите стойности са до 0,2 mgKOH/g).

При триацилглицеролите (ТАГ), под влияние на различни фактори от околната среда (светлина, топлина, влага, въздух) и най-вече при неправилното съхранение на растителните масла, настъпват необратими промени, които влошават експлоатационните им качества (Wagner, H. et al., 2001).

Една от тези промени, които протичат под влияние на температурата и молекулния кислород, засяга двойните връзки, при което се образуват пероксиди и радикали. Образуваните по този начин съединения, водят до деструкция на молекулата ТАГ и откъсване на съответната ВМК, вследствие на протичащо окисление по верижно-радикалов механизъм. Подобни деструкции на ТАГ протичат и под въздействието на други неблагоприятни условия от околната среда.

Процесът на откъсване на ВМК от молекулата на ТАГ е свързан със силната поляризация в молекулата на ТАГ. Това се наблюдава при β -позицията на въглеродния атом

и прилежащия към него водороден атом в молекулата на глицерола, при което протича преразпределение на електронна плътност, което от своя страна увеличава възможността за разкъсване на естерната връзка (Gryglewicz, S. et al., 2003). Поляризацията в ТАГ се засилва при наличието на полярни или амфифилни съединения като вода или свободни ВМК, което спомага за ускоряване процеса на откъсване на мастни киселини. По тази причина нежеланите промени, които се наблюдават при пречистените масла са значително по-мудни в сравнение с непречистените. Скоростта на тези неблагоприятни странични реакции се повишава допълнително и с нарастване на температурата. Всички споменати процеси влияят негативно върху качеството на маслата при тяхната неефективна преработка, както и при недоброто им съхранение, както беше споменато по-горе (Gryglewicz, S. et al., 2003; Fox, N. J., & Stachowiak, G. W., 2007).

Други проблеми при съхранението и преработката на растителни масла са свързани с лошите нискотемпературни свойства на маслата с високо съдържание на наситени ВМК. Причините за това са свързани със структурата на въглеводородната верига при различните ВМК.

Таблица 2. Физико-химични свойства на растителните масла

Показател	Мерни единици	Слънчогледово масло	Рапично масло
Киселинно число	mgKOH/g	80,14	15,82
Осапунително число	mgKOH/g	189,4	190,3
Вискозитет	mm ² /s	41,95	40,76
Плътност	g/cm ³	0,925	0,920

При по-високо съдържание на наситени ВМК, правите дълги въглеводородни вериги са по-склонни към агрегация и температурите на помътняване и застиване са доста по-високи. Обратно, наличието на ненаситени ВМК с една или две двойни връзки възпрепятства агрегацията, поради това че *цис*-структурата на повечето ненаситени ВМК, които са основна съставна част на маслата, променят геометрията на молекулата.

Въпреки добрите си нискотемпературни свойства, при ненаситените ВМК трябва да се има предвид, че високото йодно число (показател, отчитащ степента на ненаситеност в мастно-киселия състав на маслото) на крайния продукт, т.е големия брой двойни връзки, може да окаже негативно влияние върху термичната стабилност и стабилността на продуктите към оцветяване, както и склонност към образуване на отложения.

Прегледът на литературните данни показва голям избор на суровини за получаване на МЕ (Kumar N. et al., 2013). Въпреки това, изборът на подходящи растителни масла зависи от много причини. Различните автори посочват като основание за приложение на едни или други масла следните аргументи: подходящ маслено-кисел състав на маслата и висока маслодайност на семената, достъпност на суровините, употребата на маслата за хранителни цели, възможности за получаване на масла от маслодайни култури, отглеждани в неблагоприятни климатични зони и почви. Важни са също ниската себестойност на продукта и достатъчното количество на суровините.

Основните суровини, които се използват за МЕ са следните видове растителни масла: рапично, соево, памучно, палмово, слънчогледово (Таблица 1) (Popov, A. & Ilinov, P., 1986). Допълнителен източник на суровини са също така масла с влошени показатели. Известно е, че за хранителни и индустриални цели се използват растителни масла с високо качество, получени след подходящо рафиниране (Lee, K. T, et al., 2008). Отпадните продукти след използване на маслата в различни области се изхвърлят или се използват като храна за животните. Същото се наблюдава и при влошаване качеството на суровините при неправилно съхранение или обработка. В интерес на максималното и ефективно оползотворяване на растителните масла, тези отпадни продукти също биха могли да бъдат

използвани като горива за дизелови двигатели след съответната преработка. Освен това използването на суровини с ниско качество редуцира в значителна степен и цената на крайния продукт, което е търсен ефект при производството на алтернативно гориво за дизелови двигатели (Amin, N. A. S et al., 2013; Mohammad, M. et al., 2013; Diya'uddeen, B. H. et al., 2012; Lee, K. T. et al., 2010).

Както се вижда от Таблица 2, рапичното и особено слънчогледовото масла са с много високи КЧ. По литературни данни, за да протече нормално преестерификацията, суровината трябва да е с не по-високо КЧ от 3-4 mgKOH/g.

2. Методи за анализ на суровините.

- БДС EN ISO 3657:2004 Животински и растителни мазнини и масла. Определяне на осапунително число;
- БДС EN ISO 6320:2000 Животински и растителни мазнини и масла. Определяне на рефракционен индекс;
- БДС EN ISO 660:2000 Животински и растителни мазнини и масла. Определяне на киселинно число и киселинност;
- БДС EN ISO 3596-1:2000 Животински и растителни масла и мазнини. Определяне на неосапуняеми вещества. Част 1: Метод, използващ екстракция с диетилов етер;
- БДС EN ISO 3675:1998 Суров нефт и течни нефтопродукти. Лабораторно определяне на плътност или относителна плътност. Ареометричен метод;
- БДС EN ISO 3104:2001 Нефтопродукти. Прозрачни и непрозрачни течности. Определяне на кинематичния вискозитет и изчисляване на динамичния вискозитет;
- СТ на СИВ 1496:1979 Нефтопродукти. Определяне на пламната температура в отворен тигел по Маркусон.

3. Методика за получаване на метилови естери.

Киселинно катализирана естерификация на свободните мастни киселини и преестерификация на изследваните растителни масла с високи киселинни числа

Като катализатор на реакцията е използвана сулфомаса, представляваща междинен продукт при синтеза на катализатор за фуранови смоли, съдържащ около 50 % р-толуенсулфонова киселина, 50% смес от H_2SO_4 , гликолсулфонати и вода в количество 5 % от масата на маслото. Естерификацията и преестерификацията е проведена с метилов алкохол с еднакво молно съотношение масло/ $CH_3OH=1/6$ при всички експерименти. Количеството на растително масло в реакционната смес при всички експерименти е 500 g. Температурата на преестерификация: 68-70°C.

В двугърлена облодънна колба, снабдена с механична бъркалка, обратен хладник и водна баня, за поддържане на постоянна температура, се поставят разчетното количество растително масло, което се темперира до желаната температура. Към него се добавя предварително подготвен разтвор на катализатор в метилов алкохол като количествата масло, алкохол и катализатор са съобразени с предварително зададени за съответния експеримент молни съотношения между реагиращите вещества и необходимото количество катализатор. Процесът на естерификация и преестерификация протича при постоянно разбъркване, като се спазват предварително зададените време и температура.

След приключване на реакцията продуктите се прехвърлят в делителна фуния и се оставят в покой 24 h за разделянето им на две фази. В горната фаза се намират хидрофобни продукти (основно естерите на висши мастни киселини), а долната фаза представлява смес от глицерол, излишъкът от алкохол, катализатор и странични хидрофилни продукти на реакцията. Известни количества странични продукти като моно-, ди-, и триглицериди, алкални сапуни и неосапуняеми продукти, при алкална катализа може да се съдържат и в естерната фаза, от която се отстраняват чрез промивка. Двете фази се отдекантират, като долната фаза, която съдържа основно глицерол, излишък от метанол, катализатор и други хидрофилни продукти на реакцията се отделя и при нужда се подлага на анализ за количество свободен глицерол, сапуни и нереагирани триглицериди.

Фазата, съдържаща метилови естери, преминава в коничен съд за първична промивка с вода. Промивката става внимателно, без интензивно разбъркване като водата се подава на капки върху повърхността на фазата. Количеството на водата е не повече от 15 об.% спрямо обема на естерната фаза. Следва отдекантиране на естерната фаза от водния слой, като последния също може да се анализира за сапуни и непреестерифицирани глицериди. Получените метилови естери се промиват отново с 0,03 % разтвор на H_3PO_4 , като целта е рН на промивните води да е около 3. Следва трета промивка с вода и отстояване 24 часа за пълно фазово разделяне. Промитата естерна фаза се изсушава върху сушител безводен Na_2SO_4 за 24 часа, филтрува се и се анализира.

4. Методи за анализ на метиловите естери.

За определяне пригодността на получените метилови естери да бъдат използвани като алтернативно дизелово гориво, те бяха подложени на анализ, съгласно стандарт за качество на биодизеловото гориво EN 14214, както следва:

- БДС EN14103:2003 Производни на мазнини и масла. Метилови естери на мастни киселини (FAME). Определяне съдържанието на естер и метилов естер на линоленова киселина;

- БДС EN ISO 660:2000 Животински и растителни мазнини и масла. Определяне на киселинно число и киселинност;

- БДС EN ISO 3675:1998 Суров нефт и течни нефтопродукти. Лабораторно определяне на плътност или относителна плътност. Ареометричен метод;

- БДС EN ISO 3104:2001 Нефтопродукти. Прозрачни и непрозрачни течности. Определяне на кинематичния вискозитет и изчисляване на динамичния вискозитет;

- БДС EN ISO 2719:2004 Определяне на пламната температура. Метод на Pensky-Martens със затворен тигел;

- БДС EN ISO 20846:2006 Нефтопродукти. Определяне на съдържанието на сяра в автомобилни горива. Метод чрез ултравиолетова флуоресценция;

- БДС EN ISO 10370:2001 Нефтопродукти. Определяне на коксов остатък. Микрометод;

- БДС EN 14111:2003 Производни на мазнини и масла. Метилови естери на мастни киселини (FAME). Определяне на йодното число;

- БДС EN ISO 12937:2003 Нефтопродукти. Определяне на вода. Метод на кулонометрично титриране на Karl Fischer;

- БДС EN ISO 2160:2004 Нефтопродукти. Корозионна агресивност спрямо мед. Изпитване с медна пластина;

- БДС EN ISO 116:2002 Горива за дизелови двигатели и за отопление. Определяне на граничната температура на филтруемост през студен филтър.

При продължително съхранение на растителни масла, както и при екстремни условия (температура, влажност, механични въздействия), се наблюдава постепенно увеличаване на свободните ВМК, в следствие на ускореното β -окисление. Като резултат се получава покачване на стойностите на киселинното число (КЧ) на растителните масла. Това затруднява преестерификацията им, поради протичане на нежелани странични реакции, особено при преестерификацията им с алкален катализатор.

Рафинирането на маслата не е решение на този проблем, тъй като при висока киселинност, при този процес се образуват големи количества сапуни и като следствие - загуби на маслена фаза.

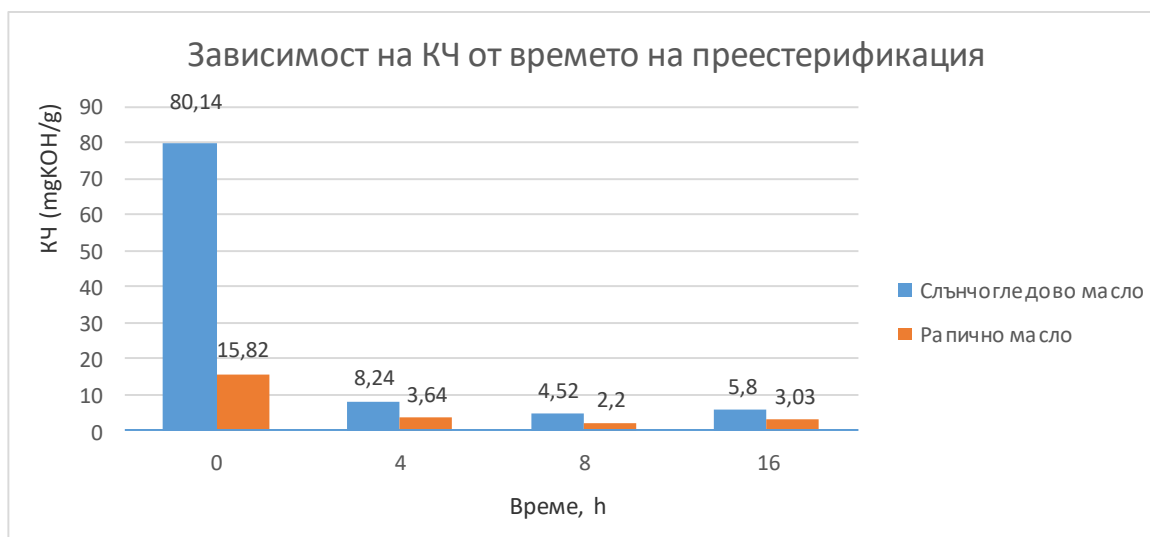
Киселинно-катализирана естерификация и преестерификация на растителни масла с високо КЧ. Анализ на получените резултати.

В хода на изследванията е проследено изменението на киселинното число, вискозитета, плътността и цвета на получените продукти. Резултатите от анализите на крайните продукти на преестерификацията са представени в Таблица 3.

Таблица 3. Изменение на физико-химични показатели на растителни масла при различно време на процеса с катализатор сулфомаса.

№	Показател	Мерни единици	Слънчогледово масло				Рапично масло			
			Време на преестерификацията				Време на преестерификацията			
			0	4	8	16	0	4	8	16
1.	Вискозитет	mm ² /s	41,45	17,62	14,66	10,14	40,76	25,82	18,79	11,19
2.	Киселинно число	mgKOH/g	80,14	8,24	5,37	5,8	15,82	3,64	2,2	3,03
3.	Плътност	g/cm ³	0,925	0,914	0,910	0,910	0,920	0,905	0,902	0,902
4.	Цвят	бал	3,0	4,0	-	5,0	1,5	3,0	3,5	3,5

Данните от Таблица 3 позволяват да се изрази графично преходът от глицериди към метилови естери на ВМК чрез изменението на най-чувствителните към това параметри на продуктите на синтез - вискозитет и киселинно число. Получените зависимости са представени на Фиг.1 и Фиг.2.



Фиг. 1. Зависимост на КЧ от времето на преестерификация (катализатор сулфомаса)



Фиг. 2. Зависимост на вискозитета от времето на преестерификация (катализатор сулфомаса)

Данните от Фиг.1 и Фиг.2 показват тенденция към рязко намаляване на КЧ и вискозитета на маслената фаза още в първите 4h на процеса на преестерификацията. Това особено се отнася за слънчогледовото масло, при което освен естерификацията протича вероятно интензивно паралелната ѝ реакция - преестерификация на триглицеридите с метиловия алкохол. Увеличаване на продължителността на процеса не води до пропорционално намаляване на стойностите на КЧ, а напротив, до тяхното макар и незначително повишаване, което може да се обясни с протичане на странични реакции на хидролиза, на вече образуваните се в първите 4 h метилови естери. Съвсем очаквано вискозитетът на продуктите спада рязко след първите 4h и намалява плавно през останалото време на преестерификацията.

Въпреки, че данните от Фиг.1 и Фиг.2 показват малко по-ниска активност на катализатора *сулфомаса* при преестерификацията на рапично масло в сравнение с тази при използване *p-TSA*, при използване на последния обаче, се наблюдава повишена степен на потъмняване на метиловите естери, особено при по-продължителна преестерификацията, което е нежелателно с оглед употребата им като биодизел, тъй като влошава качеството на крайния продукт.

ИЗВОДИ

1. Проведените изследвания разширяват суровинната база за производство на метилови и др. естери чрез включване на растителни масла с влошени качества в частност, масла с много висока киселинност (КЧ).

2. Установено е, че за извършване на достатъчно дълбока преестерификация на масла с високи КЧ е необходимо да се осъществи както преестерификация, така и естерификация с катализатор киселина, при нашия случай използвайки сулфомаса, която дава добри резултати по отношение на добив, малко по-нисък в сравнение с използването на *p-TSA*, но по-добро качество на крайния продукт в сравнение с последната.

3. За получаване на метилови естери на мастни киселини (MEMK) с необходимите качества е задължително използването на „по-меко“, действащ киселинен катализатор както и максимално съкращаване времето на първия етап от преестерификацията, за да се избегне потъмняване на получените МЕ и загубите на маслена фаза.

4. Метиловите естери на мастни киселини (MEMK), получени от масла с висока киселинност не отстъпват по своите показатели на такива, получени от стандартни масла, и са годни да се използват като биодизелово гориво в ДВГ. Употребата им би допринесла за намаляване на цената на биодизеловото гориво и разширяване на асортимента от суровини за производството му.

Докладът отразява резултати от работата по проект № 2022-АИФ-02, финансиран от фонд "Научни изследвания" на Русенския университет.

REFERENCES

Amin, N. A. S et al., (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Energy*, 104, 683–710.

Blin, J. et al.. (2010). Use of crude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines state of the art: Literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2748–2759.

Diya'uddeen B. H. et al., (2012). Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 90, 164–179.

Fox, N. J., Stachowiak, G. W. (2007). Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation. *Tribology International*, 40, 1035–1046.

Gryglewicz, S. et al. (2003). Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats. *Bioresource Technology*, 87, 35–39.

Hadjiyski, Ts. 1987. Technology of the production of vegetable oils, Plovdiv HIFI press. (**Оригинално заглавие:** Хаджийски, Ц. 1987. *Технология на производството на растителни масла*, Пловдив, Издателство „ВИХП“.)

- Hoekman, S. K. et al. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 143–169.
- Knothe, G., (2007). Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88, 669–677.
- Kumar, N. et al., (2013). Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 633–658.
- Lee, K. T et al., (2008). Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy*, 33, 1646–1653.
- Lee, K. T. et al., (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances*, 28, 500–518.
- Mohammad M. et al., (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil Renewable and Sustainable, *Energy Reviews*, 18, 184–193.
- Muñoz, M. et al. (2011). Biodiesel improves lubricity of new low sulphur diesel fuels, *Renewable Energy*, 36, 2918–2924.
- Попов, А. & Илинов, П. 1986. Chemistry of lipids. Sofia: "Science and Art" Publishing press. (**Оригинално заглавие:** Попов, А. & Илинов, П. 1986. Химия на липидите. София: Издателство "Наука и изкуство".)
- Silitonga, A. S. et al. (2013). Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 346–360.
- Smith, P. C. et al. (2010). Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. *Renewable Energy*, 35, 1145–1151.
- Shahid, E. M. & Jamal, Y. (2011). Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4732–4745.
- Tutunnikov, B. N. 1966. Chemistry of Fats, Moskow: Food industry press. (**Оригинално заглавие:** Тютюнников, Б. Н. 1966. Химия Жиров. Москва: Издательство „Пищевая промышленность”.)
- Wagner, H. et al. (2001). Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. *Applied Catalysis A: General*, 221, 429–442.