

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СПИРТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОАПСТОКА

У статті описано перспективний метод одержання етилових ефірів жирних кислот з соапстоку з високими виходами. Використання гетерогенного каталізатора дозволяє досягти значний економічний ефект при мінімальному впливі на навколишнє середовище

Ключові слова: біодизель, кислотне число (КЧ), етанол, каталізатор, соапсток

В статье описан перспективный метод производства этиловых эфиров жирных кислот из соапстока с высокими выходами. Использование гетерогенного катализатора позволяет достичь высокого экономического эффекта при минимальном влиянии на окружающую среду

Ключевые слова: биодизель, кислотное число (КЧ), этанол, катализатор, соапсток

Садик Мунир Шавкат

Аспирант*

Контактный тел.: 093-060-39-04

Email: sadeq.muneer@yahoo.com

И. Н. Демидов

Доктор технических наук, профессор*

Контактный тел.: 095-185-32-67

Email: demigon@rambler.ru

*Кафедра Технологии жиров и продуктов брожения
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

1. Постановка проблемы в общем виде и её связь с важными научными и практическими заданиями

В настоящее время перспективы применения жиров, которые потенциально могут быть использованы для пищевых целей, при получении дизельного горючего – весьма туманны, а потому нереалистичны. Использование жирового сырья, в виде жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов (ЖЭНС), при получении биодизельного горючего призвано решать не столько энергетические, сколько экологические задачи. Это квалифицированное использование жировых отходов различных отраслей хозяйствования. Это, также, снижение токсичности выхлопа дизельных двигателей при добавлении к нефтяному дизельному горючему ЖЭНС в количестве 2% -5%. Особенность жирового сырья из отходов состоит в том, что оно содержит большое количество жирных кислот в свободном состоянии. Такое сырьё требует использования кислотных катализаторов и более высоких температур для проведения реакции получения ЖЭНС. Для решения этих задач необходимо дальнейшее изучение особенностей технологического применения как жирового сырья из отходов и вторичных продуктов, так и использование других низкомолекулярных спиртов (кроме метанола, получаемого из невозобновляемых источников сырья).

2. Анализ последних исследований и публикаций

В основном количестве публикаций, посвящённых процессу получения эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов (в основном метилового спирта)[1-4], речь идёт о получении этих эфиров из жиров (триацилглицеролов). Однако, как уже отмечалось нами в [5], наиболее перспективным путем получения биодизельного горючего можно считать путь его получения из отходов масложировой промышленности и жировых отходов предприятий общественного питания. При этом в организационном аспекте сбор отходов масложировой промышленности (МЖП) осуществить гораздо проще; фактически он уже налажен. Наиболее многотоннажным отходом МЖП является соапсток [6],

Тем не менее работы, посвящённых переработке отходом МЖП, в частности соапстока в ЖЭНС, встречаются очень редко, а многие аспекты такой переработки остаются не изученными.

3. Формулировка целей статьи

Основная цель проведенных исследований – изучение возможности получения ЖЭНС – компонента биодизельного горючего из соапстока, а также получение количественных данных о выходе целевого про-

дукта в различных условиях проведения технологического процесса.

4. Выделение нерешённых ранее частей общей проблемы, которым посвящается данная статья

Поскольку soapstock, после разложения мыла, представляет собою смесь жирных кислот, триацилглицеролов и перешедших в эту смесь примесей жиров, то переработка его в ЖЭНС с помощью щелочных катализаторов фактически невозможна. Кислотные катализаторы не очень эффективны при реакции алкоголиза ацилглицеролов и требуют для своего осуществления повышенных температур, а в случае использования для реакции алкоголиза низкомолекулярных спиртов и повышенных давлений, чтобы сохранить реагирующие вещества в жидкофазном состоянии. Предложенная нами ранее схема предварительной подготовки soapstocka [5], с получением из него смеси, состоящей в основном из жирных кислот, позволяет более эффективно осуществлять реакцию получения ЖЭНС. Однако, необходимо изучить конкретные условия поведения реакции и выхода целевого продукта при переработке такого предварительно подготовленного soapstocka и использовании в качестве спиртовой компоненты этанола.

5. Изложение основного материала исследований

Для исследований использовали soapstock доомыленный, с последующим разложением мыла серной кислотой, промывкой и сушкой, промышленного производства. В результате этих операций получился продукт, называемый на рынке жирными кислотами. Интересующие нас показатели такого продукта имели следующие значения: КЧ – 156 мгКОН/г; ЭФЧ = 27мгКОН/г; влага и летучие вещества – 0,2% масс. Этот продукт использовали в качестве жирового компонента для получения ЖЭНС. Следует отметить, что жировой компонент был такого плохого качества, какое достаточно редко встречается на рынке аналогичных продуктов. Жировой компонент столь низкого качества был выбран нами сознательно, для оценки эффективности процесса получения ЖЭНС на плохом сырье.

В качестве спиртового компонента использовали этанол абсолютный с содержанием основного вещества 99,5%; циклогексана – 0,4%, воды – 0,1% также промышленного производства.

В ходе исследования испытывали как гомогенные катализаторы так и гетерогенные. В качестве гомогенных катализаторов променяли алкибензолсульфокислоту (АБСК) промышленного производства. Число атомов углерода в алкильной части молекулы АБСК по данным производителя составляло 10-12. Ещё одним катализатором служили промышленные отходы про-

изводства адипиновой кислоты, состоявшие на 60% из адипиновой кислоты и на 96% - 98% из смеси дикарбоновых кислот $C_5 - C_9$. Концентрация катализатора, по результатам предварительных опытов, составляла 5% по отношению к жировой компоненте сырьевой смеси (или ~ 2,9% на всю реакционную массу). Отношение soapstock: спирт (также с учётом данных предварительных экспериментов) составляло 1:0,7, что отвечает мольному отношению кислота:спирт $\approx 1:6$. Реагенты и катализатор загружали в реактор. Реактор был снабжён нагревателем и обратным холодильником для возвращения в реактор кипящего этанола (при этом в реактор возвращалась и реакционная вода), что не способствовало увеличению глубины реакции. Реакция осуществлялась при кипении, за счёт чего осуществлялось перемешивание реагентов. Реакционная масса кипела при температуре $t \approx 85^\circ\text{C}$. Кинетика расходования жирных кислот представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1. Время, в течение которого расходование жирных кислот прекращается (т.е. реакция фактически достигает равновесного состояния) составляет ~ 10 часов.

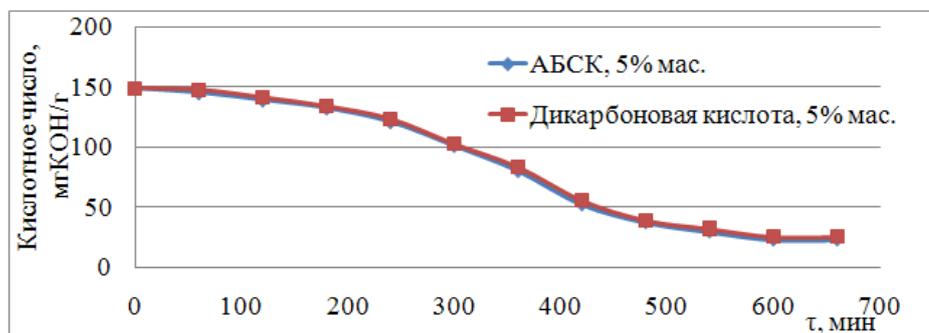


Рис. 1. Кривые расходования кислот в реакции этерификации в присутствии катализаторов, $t \approx 85^\circ\text{C}$

Для увеличения скорости реакции и сдвига равновесия в сторону конечных продуктов – ЖЭНС, нужно было увеличить температуру процесса и удалить реакционную воду из сферы реакции. Увеличение температуры реакции потребовало бы проведения её при избыточном давлении. Однако, нами специально изучался процесс получения ЖЭНС в описанных условиях, для того чтобы не усложнять аппаратное оформление процесса, что дает возможность его реализации в условиях малых предприятий и фермерских хозяйств.

Известно, что применение гомогенного катализатора требует после завершения реакции этерификации отделения катализатора от реакционной массы. Этот процесс, по нашим данным, можно осуществить либо промывкой водой продуктов реакции, с последующей сушкой от воды, либо адсорбционной очисткой реакционной массы. Для того, чтобы упростить процесс очистки реакционной массы от катализатора применяют гетерогенные катализаторы, от которых очищают продукты реакции путём обычного фильтрования. Нами изучалось влияние известных [7] гетерогенных катализаторов на реакцию получения ЖЭНС, в приведенных выше условиях. Были исследованы такие катализаторы: $Al(PO_4)$, $Al_2(HPO_4)_3$, $Fe(SO_4)$, кислая

ионообменная смола (Амберлит-15). Все катализаторы в концентрации 5% (по отношению к реакционной смеси) показали свою эффективность, которая не уступала эффективности гомогенных катализаторов. Для примера на рис. 2 и 3. представлены кинетические кривые расходования кислот в ходе этерификации их этанолом (5% катализатора, $t \approx 85^\circ\text{C}$).

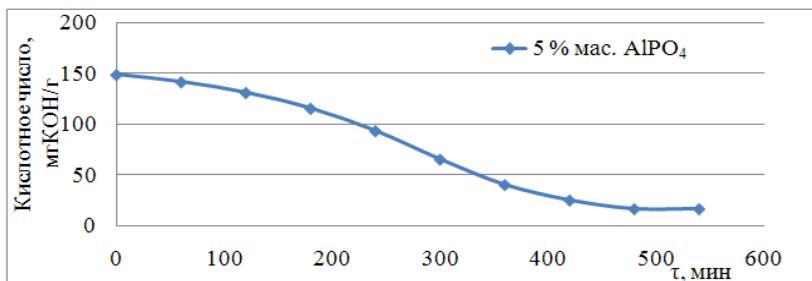


Рис. 2. Кинетика расходования жирных кислот в присутствии катализатора Al(PO₄), $t \approx 85^\circ\text{C}$, массовое отношение кислоты:спирт = 1:0,7

Как видно из рис. 2 и 3 (эта закономерность соблюдается для всех исследованных катализаторов) гетерогенные катализаторы в количестве 5% могут обеспечить глубину реакции этерификации жирных кислот этанолом в аналогичных условиях несколько большую, чем исследованные гомогенные катализаторы и за меньший промежуток времени. При этом, время выхода в состояние равновесия (завершение реакции) снизилось с ~ 10 часов до ~ 8 часов. Следует отметить, что количество гомогенных катализаторов, необходимых, для протекания процесса на ту же (на незначительно меньшую) глубину составляло 2,9% мас. Повторное и трехкратное применение катализаторов (за исключением ионообменной смолы) не показало снижения их каталитической активности.

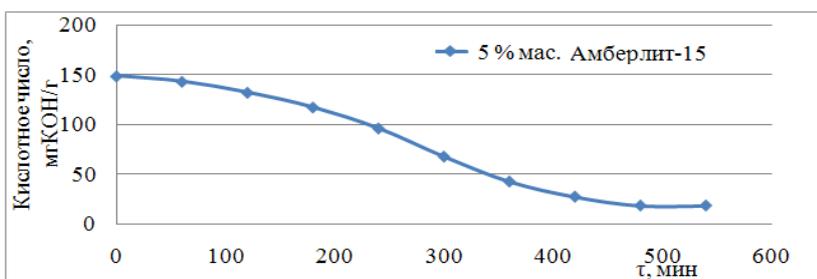


Рис. 3. Кинетика расходования жирных кислот в присутствии катализатора Амберлит-15, $t \approx 85^\circ\text{C}$, массовое отношение кислоты:спирт = 1:0,7

Величины кислотного числа (глубина реакции), при которых достигалось равновесное состояние системы, для исследованных катализаторов, в приведенных выше условиях, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Кислотное число системы соапсок-этанол в состоянии равновесия. $t \approx 85^\circ\text{C}$, массовое отношение кислоты:спирт = 1:0,7, катализатор – 5% мас.

Катализатор	Al(PO ₄)	Al ₂ (HPO ₄) ₃	Fe(SO ₄)	Амберлит-15
КЧ, мгКОН/г	16,5	15,4	14,5	18,3

Как видно из табл. 1, из гетерогенных катализаторов, которые показали очень близкую эффективность, наиболее эффективны оказались Al₂(HPO₄)₃ и Fe(SO₄). Для этих катализаторов изучалась концентрационная зависимость глубины реакции от концентрации катализатора. Данные об этой зависимости представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2 наилучшей концентрацией для обоих катализаторов является концентрация 15%. При этом остаточное содержание кислот в % составляет: для Al₂(HPO₄)₃ $(11,2/156) \times 100\% = 7,2\%$; для Fe(SO₄) $(9,6/156) \times 100\% = 6,1\%$. Как видим, из изученных катализаторов наиболее эффективным оказался сульфат двухвалентного железа, он к тому же и наиболее дешевый. Таким образом, в реакции получения ЖЭНС, с применением гетерогенных катализаторов в условиях достаточно простых, для организации процесса в условиях малого

предприятия, может быть достигнут выход целевого продукта на уровне 93% - 94%. Вероятнее всего, для получения качественного конечного продукта – этиловых эфиров жирных кислот потребуются их отгонка, от продуктов не вступивших в реакцию, в вакууме. В этом случае выход чистого конечного продукта составит ~ 90% или несколько более.

Оценим экономическую эффективность такого процесса. Цена на соапсток (в пересчёте на жиры) составляет около 3,5 тыс грн/т; цена на абсолютный этанол (без акциза) составляет ~ 4 тыс грн/т. Расход этанола по отношению к жирным кислотам составляет ~ 10%. Тогда цена основных сырьевых компонентов составит $3,5 \times 0,9 + 4 \times 0,1 = 3,55$ тыс грн/т готовой продукции.

Примем, что цена на вспомогательные реактивы, материалы и катализатор (с учетом его многократного использования) составит ~ 50% по отношению к основному сырью (хотя эта оценка явно завышена). Тогда цена всего сырьевого набора составит: $3,55 + 3,55 \times 0,5 = 5,325 \approx 5,32$ тыс грн/т готовой продукции. Цена на проведение технологического процесса (расходы на все виды затраченной энергии, трудозатраты и т.д.) в аналогичных расчётах для пищевого и химической промышленности принимается равной 20% - 30% от стоимости сырья и материалов. Для уверенности, в нашем грубом расчёте, примем эту цифру за 35%, хотя он также определённо завышен. Тогда себестоимость готовой продукции (этиловых эфиров жирных кислот) составит $5,325 + 5,325 \times 0,35 = 7,19$ тыс грн/т. Оптовая цена на рынке дизельного топлива составляет от 7,8 до 9,5 тыс грн/т. и более. Возьмём сначала самую низкую рыночную цену - 7,8 тыс грн/т, при этом рентабельность производства биодизельного компонента горючего составит: $[(7,8 - 7,19)/7,19] \times 100\% = 8,5\%$. Для более высокой рыночной цены 9,5 тыс грн/т рентабельность составит: $[(9,5 - 7,19)/7,19] \times 100\% \approx 32\%$. Т.е. при весьма завышенной нами показателе «себестоимость», рентабельность

процесса получения компонента биодизельного горючего – ЖЭНС, с использованием в качестве спиртовой компоненты этанола, находится в пределах 8,5% - 32%. Это очень неплохой показатель для производства, которое в Западной Европе без дотаций и предпочтений нерентабельно.

Таблица 2

Кислотное число системы соапсок-этанол в состоянии равновесия. $t \approx 85^\circ\text{C}$, массовое отношение кислоты: спирт = 1:0,7, для разных концентраций катализаторов

Катализатор и его концентрация, % мас.	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$				$\text{Fe}(\text{SO}_4)$			
	5	10	15	20	5	10	15	20
КЧ, мгКОН/г	15,4	13,6	11,2	11,8	14,5	12,1	9,6	10,3

6. Выводы

1. Показано, что из жировых отходов масложировой промышленности, соапстока весьма низкого качества, можно получать этиловые эфиры жирных кислот - компонент биодизельного горючего достаточно высоким выходом, который составляет более 90% .
2. Технологический процесс можно осуществлять на простом оборудовании с использованием гетерогенных катализаторов $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ и $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$.
3. Оценочный расчёт экономической эффективности процесса показал, что он может быть прибыльным (рентабельность 8,5% - 32%).

Литература

1. Davy V.P. editorial article / Davy V.P. Alternative fuel. 2008 - № 3 (7). - pp. 3-8.
2. Hull, A. Prospective diesel fuel from renewable raw materials // A. Hull, T. Marandzheva // Proceedings of the II International Scientific-Practical Conference "Fuels and Fuel Additives" – S. Petersburg: Academy of applied research. - 2002
3. Mikkonen, S. The advantages of second generation of renewable diesel fuel / S. Mikkonen // Oil and gas technology. - 2008 - № 6. - pp. 76-80.
4. Hodge, C. The prospects for renewable diesel fuel / C. Hodge // Oil and gas technology. - 2008. - № 7. - pp. 90-93.
5. Demidov I. N. The prospects for obtaining biodiesel in Ukraine / I. N. Demidov, Muneer Shawkat Sadeq // Gazette National Technical University "KhPI" - 2012. - № 39. – pp. 108 - 116.
6. Oil and fat industry of Ukraine and the Russian Federation. Indicators work for 2010/2011 MR. / Kharkov, ukroilprom NAAS, 2011, № 4.
7. Chervakov V.O. The methods of transesterification feedstock containing of fat by alcoholysis / V.O. Chervakov, TG Filinskaja, V.O. Kapiton // Problems of Chemistry and Chemical Technologies - 2009. - № 4. - pp. 72 -79.

Abstract

Biodiesel is an environmentally attractive alternative to conventional petroleum diesel fuel (petrodiesel). Synthesized via the transesterification of lipid feedstocks with a monohydric alcohol, usually methanol or ethanol, biodiesel has many important technical advantages over petrodiesel, such as inherent lubricity, low toxicity, derivation from a renewable and domestic feedstock, superior flash point and biodegradability, negligible sulfur content, and lower exhaust emissions. Important disadvantages of biodiesel include high feedstock cost, inferior storage and oxidative stability. This paper has been studied an environmental and practical method for utilization of soapstock as feedstock into high yield of fatty acid ethyl esters, by using heterogeneous catalysts. A corrosion problems associated could be avoided and product purification protocols reduced, significantly simplifying biodiesel production and reducing cost.

Keywords: *biodiesel, acid value (AV), ethanol, catalyst, soapstock*