

Т.В. Чайківський, Т.І. Червінський, К.М. Жердєва
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ОДЕРЖАННЯ БІОПАЛИВА З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ У ПРИСУТНОСТІ ГЕТЕРОГЕННОГО ЦЕОЛІТВИСНОГО КАТАЛІЗАТОРА

© Чайківський Т.В., Червінський Т.І., Жердєва К.М., 2012

Вивчено процес одержання біодизельного палива з рослинної сировини та метилового або етилового спиртів у присутності різних за природою каталізаторів. Встановлено вплив природи сировини та каталізатора, температури й тривалості процесу переестерифікації на експлуатаційні характеристики отриманого біопалива. За встановлених оптимальних умов одержано біодизельне паливо, визначено його техніко-експлуатаційні характеристики та проведено їх порівняння з європейськими стандартами на біопаливо.

Ключові слова: біодизель, каталізатор, рослинна олія.

The biodiesel obtaining from phylogenous raw material and methyl or ethyl alcohols has been studied in the presence of different catalysts. The effect of raw material and catalyst natures, as well as temperature and process time on the operational properties of obtained biofuel has been established. The biodiesel has been obtained under optimum conditions, operational characteristics have been determined and compared with European standards.

Keywords: biodiesel, catalyst, raw material.

Постановка проблеми

Процес розвитку конструктивних рішень двигунів внутрішнього згорання повинен бути підпорядкований сучасним вимогам норм охорони довкілля. Ці вимоги стосуються не тільки самих двигунів, а й застосовуваних палив. У цьому випадку маємо справу зі сучаснішими технологіями переробки нафти, новими додатками до палива й альтернативними паливами. У результаті необхідно прагнути до того, щоб новітні технології відповідали нормам з охорони довкілля від токсичних продуктів згорання, зберігаючи водночас економічні показники двигуна, його ресурс й швидкісні характеристики. Транспортні засоби, що мають дизельні двигуни, є не тільки джерелом емісії шкідливих речовин, що загрожує довкіллю, але і джерелом вібрації та шуму [1]. У Європі розвиток двигунів внутрішнього згорання в минулому та сьогодні визначають стандарти: EURO I, EURO II, EURO III та EURO IV, котрі регламентують допустимі значення емісії токсичних компонентів відпрацьованих газів. Саме ці проблеми, що стосуються забруднення довкілля викидами двигунів внутрішнього згорання, є повсякдень актуальними, над якими постійно працюють науковці багатьох університетів, дослідних інститутів, державних підприємств тощо [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

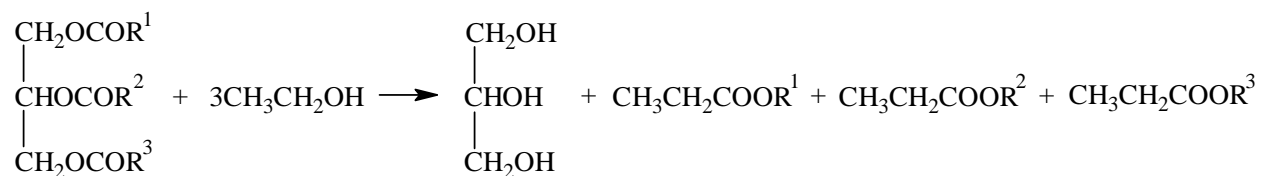
Говорячи про перспективи розвитку виробництва і споживання біопалива, варто визнати, що факторами, які стимулюють розвиток світової біопаливної індустрії, є прагнення знайти розумну альтернативу джерелам нафтового палива, високі світові ціни на енергоносії, залежність більшості країн від імпорту й екологічного характеру – необхідність зменшення емісії парникових газів, щоб

запобігти глобальним змінам клімату на нашій планеті та екологічній катастрофі. Біопаливо широко використовується у вигляді біоетанолу, біогазу й біодизелю [3]. Однак недоліки сучасних технологій виробництва біодизельного палива пов'язані з використанням гомогенних лужних каталізаторів, багатостадійністю й періодичністю процесів, значними енергозатратами та накопиченням значної кількості відходів, зокрема гліцерину, який не використовується в етерифікації за цих умов. В останній час науковці розробляють нові способи одержання біодизельного палива у присутності гетерогенних твердокислотних каталізаторів – цеолітів, індивідуальних оксидів або їх сумішей, активованих глин, органічних сульфокатіонітів. Використання твердих гетерогенних каталізаторів відкриває перспективу створення одностадійних енергоощадливих процесів одержання біопалива та етерифікацію гліцерину навіть з використанням технічного етилового спирту, який виробляється у достатній кількості у нашій державі. Встановлено, що у реакцію переетерифікації з етиловим спиртом вступають не тільки жирні кислоти, але й утворюваний гліцерин, що, своєю чергою, вирішує проблему утилізації останнього та створення безвідходної технології [4–6].

Мета роботи. Розробити метод одержання біодизельного палива з рослинної сировини та етилового спирту у присутності гетерогенних каталізаторів. Вивчити вплив природи рослинної сировини та каталізатора, температури й тривалості процесу на техніко-експлуатаційні характеристики отриманих біодизельних палив.

Експериментальна частина

Процес одержання біодизельного палива з рослинної сировини та етилового спирту можна подати таким рівнянням реакції [4]:



де R^1 – залишок лінолевої, R^2 – олеїнової, R^3 – пальмітинової жирних кислот.

Вихідні речовини

У роботі як вихідну рослинну сировину було використано ріпакову олію (РО) вітчизняного виробництва. Для неї було знайдено кислотне число (к.ч.) 0,1007; йодне число (й.ч.) 3,175; число омилення (ч.о.) 262,64; етерне число (е.ч.) 262, 55 та вміст гліцерину 14,36% [7]. Як гомогенні каталізатори було використано KOH, NaOH, а як гетерогенні – MgO, Al₂O₃, CaO і ZnO, нанесені на аеросил, TiO₂, силікагель та цеоліт (клиноптилоліт). Вихідними спиртами процесу переетерифікації слугували метиловий (МС) та етиловий (ЕС) спирти вітчизняного виробництва без додаткового очищення.

Методика проведення процесу переетерифікації

Досліджували процес одержання біодизельного палива з рослинної сировини й метилового або етилового спирту у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром і зворотним холодильником. У реактор завантажували ріпакову олію та каталізатор, після чого реакційну суміш термостатували до потрібної температури (313, 323 або 333 К) та після її досягнення через ділільну лійку при безперервному перемішуванні додавали метиловий або етиловий спирт із швидкістю 1 мл. за хв. Тривалість процесу становила 60 хв. Після закінчення процесу вміст реактора фільтрували від каталізатора та переносили у колбу для видалення залишків непрореагованого спирту дистиляційним методом. Для одержаного продукту визначали рН середовища, показник заломлення, температуру застигання, густину, кінематичну в'язкість за [8]; кислотне, йодне й етерне числа та число омилення за методиками, описаними у [9].

Результати досліджень та їх обговорення

Відомо, що реакція взаємодії естерів зі спиртами відбувається із низькою швидкістю за кімнатної температури, водночас збільшення швидкості реакції можна досягти за рахунок підвищення температури процесу та введення каталізатора. Однак здійснювати процес переетерифікації жирів за високих температур недоцільно, оскільки можуть мати місце небажані побічні реакції, зокрема утворення значної кількості ізоолеїнової кислоти, полімеризація тощо. Тому процес переетерифікації

завичай здійснюють у присутності каталізаторів, які різко зменшують енергетичний бар'єр активації та процес відбувається за низьких температур (30–100° С). Для розроблення методики одержання біодизельного палива з рослинної сировини й спирту за реакцією переетерифікації необхідно було встановити вплив природи каталізатора, температури та тривалості процесу.

З табл. 1 видно, що реакція переетерифікації РО має місце у випадку використання МС або безводного ЕС. Водночас при використанні технічного ЕС (з незначним вмістом води) відбувалась реакція омилення з утворенням солей жирних кислот.

Зростання температури сприяє незначній інтенсифікації процесу та отриманню продукту з подібними значеннями кислотного та йодного чисел. Отож, з результатів, поданих у табл. 1, можемо констатувати, що використання гомогенних каталізаторів у процесі переетерифікації можливе лише у випадку застосування безводних спиртів для запобігання перебігу реакції омилення.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості біодизельного палива, отриманого на основі РО у присутності гомогенних каталізаторів

Т, С	Тривалість, год.	Каталізатор	Спирт	Характеристика біодизеля			Примітка
				Т _{заст.} , С	К.ч.	Й.ч.	
40	6	КОН	МС	-3,5	0,206	3,9	
		NaOH		-5,4	0,234	3,4	
	0,4	КОН	ЕС	-	-	-	Омилення
	0,5	NaOH					
50	5	КОН	МС	-3,9	0,254	4,2	
		NaOH		-5,6	0,265	4,0	
	4	КОН	ЕС _{абс.}	-11,2	0,187	5,1	
		NaOH		-11,3	0,179	4,9	
	0,3	КОН	ЕС _{абс.}	-	-	-	Омилення
		NaOH					
60	4	КОН	МС	-3,6	0,254	4,4	
		NaOH		-3,6	0,265	4,2	
		КОН	ЕС _{абс.}	-12,2	0,140	5,1	
		NaOH		-12,5	0,169	5,2	
	0,2	КОН	ЕС	-	-	-	Омилення
		NaOH					

Застосування гетерогенних кислотних каталізаторів не призводять до утворення мила, а тому у процесі одержання біодизельного палива можна використовувати не зневоднені РО та ЕС. Про це свідчать результати проведених досліджень процесу переетерифікації РО у присутності різних гетерогенних кислотних каталізаторів (табл. 2).

Таблиця 2

Експлуатаційні властивості біодизельного палива, отриманого з ріпакової олії у присутності різних гетерогенних кислотних каталізаторів

Вихідна сировина	каталізатор	Деякі хімічні властивості біодизельного палива				
		К.ч.	Й.ч.	Ч.о.	Е.ч.	Вміст гліцерину, %
РО	–	0,10	3,2	262,6	262,5	14,4
	MgO	0,02	3,6	225,5	225,5	12,3
	Al ₂ O ₃	0,04	3,8	206,8	206,7	11,3
	Kat* 119	0,02	5,2	174,6	174,5	9,5
	Kat* 119+TiO ₂ (1:1)	0,02	6,3	161,0	161,0	8,8
	TiO ₂	0,11	15,9	172,4	172,3	9,4
	Силікагель (t _p =100° С)	1,43	29,3	136,0	134,63	7,4
	Силікагель (t _p =150° С)	1,44	24,8	104,0	102,6	5,6
	Цеоліт (t _p =80° С)	0,35	18,0	138,8	138,46	7,6
	Цеоліт (t _p =100° С)	0,42	25,4	69,4	68,96	3,8
	Цеоліт (t _p =150° С)	0,42	26,1	67,1	67,6	3,7
	Цеоліт (t _p =200° С)	0,43	30,6	67,2	66,8	3,7

Примітка. * – CaO і ZnO нанесені на аеросил; співвідношення РО:ЕС = 3:1; тривалість процесу – 60 хв.

Аналізуючи результати, подані у табл. 2, можна побачити те, що найнижче значення числа омилення й екерного числа має переетерифікована РО у присутності цеолітного каталізатора. Водночас, порівнюючи результати з вмісту гліцерину бачимо, що найменший його вміст 3,7 % є у переетерифікованій РО у присутності як каталізатора цеоліту. Це вказує на те, що застосування цього каталізатора за певних температур сприяє розкладу тригліцериду на етери. Значення йодного числа РО, отриманої за реакції переетерифікації у присутності цеоліту, свідчить про значний вміст ненасичених жирних кислот, що значно впливатиме на експлуатаційні характеристики біодизельного палива: густину, в'язкість, температуру застигання, розчинність та стабільність при зберіганні.

Дослідження з вивчення впливу температури та тривалості процесу переетерифікації у присутності цеолітного каталізатора на в'язкісно-температурні властивості біодизельного палива здійснювали за методикою, описаною вище, а отримані результати зображено на рис. 1 та 2.

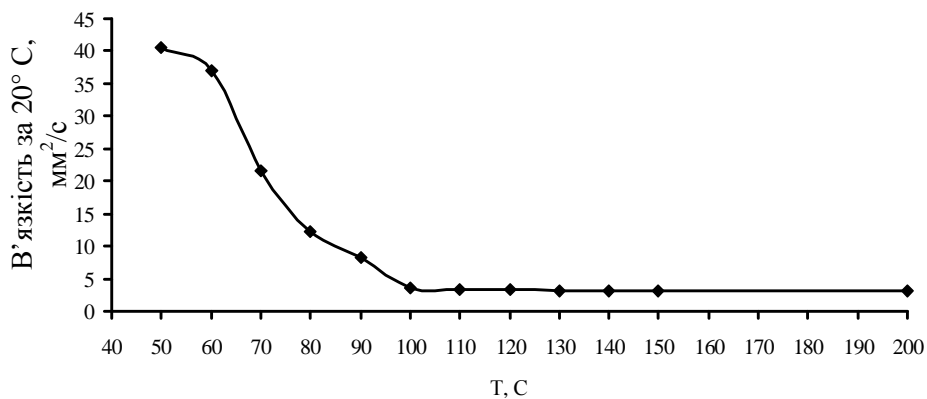


Рис. 1. Залежність в'язкості переетерифікованої РО у присутності цеолітного каталізатора від температури процесу

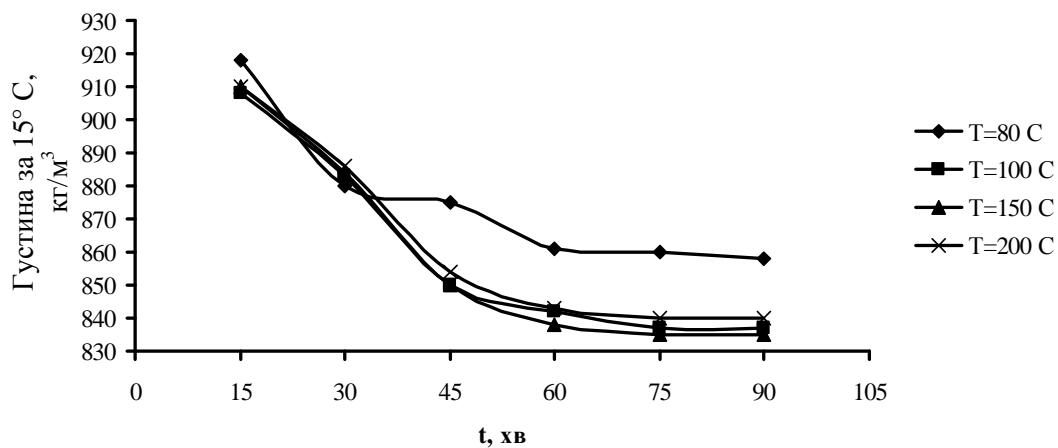


Рис. 2. Залежність густини переетерифікованої РО у присутності цеолітного каталізатора від температури й тривалості процесу

Як бачимо з рис. 1, значення в'язкості переетерифікованої РО зменшується із зростанням температури та набуває незмінного значення вже за 100° С. Подібне можемо спостерігати й у зміні значення густини біодизельного палива. Із зростанням тривалості процесу переетерифікації густина продукту зменшується та вже за 60 хв набуває сталого значення. Водночас збільшення тривалості за температури нижче 100° С є економічно невигідним, оскільки процес триватиме у 2–3 рази довше. Значення густини і в'язкості отриманого біодизельного палива є близьким до стандартів ргEN 14214.

Результати проведених досліджень було використано для розроблення методики одержання біодизельного палива з рослинної сировини та етилового спирту у присутності цеолітвмісного гетерогенного каталізатора. За розробленою методикою було отримано низку біодизельних палив на основі різних рослинних олій, а їх характеристику подано у табл. 3.

Таблиця 3

Фізичні властивості біодизельних палив, отриманих на основі різних рослинних олій та етилового спирту у присутності цеолітвмісного каталізатора

Олія	Властивості до переетерифікації			Властивості після переетерифікації		
	Густина за 15° С, кг/м ³	В'язкість за 20° С, мм ² /с	T _{заст.} , °С	Густина за 15° С, кг/м ³	В'язкість за 20° С, мм ² /с	T _{заст.} , °С
Соняшникова не очищена	919	55	-16	840	3,7	-22
Соняшникова не очищена випарена	916	55	-14	847	3,9	-19
Ріпакова рафінована	905	53,7	-10	825	3,5	-20
Ріпакова рафінована випарена	907	53,9	-8	831	3,5	-20

Примітка. Температура процесу – 100° С; тривалість – 60 хв.

За результатами, поданими у табл. 3, можемо констатувати, що біодизельне паливо на основі різних рослинних олій та етилового спирту має інші фізичні властивості порівняно з властивостями вихідних олій та зіставимі з європейськими стандартами на біодизельне паливо prEN 14214.

Висновки

Переетерифікацією рослинних олій з етиловим спиртом у присутності цеолітового гетерогенного каталізатора отримано біодизельне паливо з техніко-експлуатаційними характеристиками, що відповідають встановленому Європейському стандарту prEN 14214 та може бути використане як компонент нафтових дизельних палив [1–4, 10].

1 Кириллов Н.Г. Альтернативные моторные топлива XXI века // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо. — 2003. — № 3. — С. 58–63. 2. Иващенко Н.А., Марков В.А., Ефанов А.А. Работа дизеля с разделенной камерой сгорания на рапсовом масле // Известия ВУЗов. Машиностроение. — 2007. — № 3. — С. 26–40. 3. Производство и применение биодизеля: Справочное пособие / А.Р. Аблаев, Ф.М. Гумеров, И.Ф. Левин и др. — М.: АПК и ППРО, 2006. — 80 с. 4. Лютко В., Луканин В.Н., Хачиян А.С. Применение альтернативных топлив в двигателях внутреннего сгорания. — М.: Изд-во МАДИ (ТУ), 2000. — 311 с. 5. Чайківський Т.В., Нікітішин Є.Ю., Івасів В.В., Сарабун О.Я. Одержання біопалива із соняшникової олії та етилового спирту // Науковий вісник НЛТУ України: збірник науково-технічних праць. — Львів: НЛТУ України. — 2009. — Вип. 19.2, —312 с., -С. 114-118. 6. Одержання біодизеля на гетерогенних каталізаторах / О.В. Чайківський, Т.В. Чайківський //Восьма відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук. Львів, 12–13 листопада 2009 р. : Тези доп. — Львів: Вид-во Нац. ун-ту "Львівська політехніка", 2009. — 120 с. — С. 117–118. 7. Кулиев Р.Ш., Ширинов Ф.Р., Кулиев Ф.А. Физико-химические свойства не которых растительных масел // Химия и технология топлив и масел. — 1999. — № 4. — С. 36–37. 8. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1962. — 635 с. 9. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1972. — 416 с. 10. Грехов Л.В., Иващенко Н.А., Марков В.А. Топливная аппаратура и системы управления дизелей. — М.: Изд-во «Легион-Автодата», 2004. — 344 с.