

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Мунір Шавкат Садік Дхея Мунір



УДК 665.22.004.8:622.756.2

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ БІОПАЛИВА З
ВИКОРИСТАННЯМ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ ОЛІЄЖИРОВОЇ
ПРОМИСЛОВОСТІ**

Спеціальність 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і
парфумерно-косметичних продуктів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Демидов Ігор Миколайович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технології жирів
та продуктів бродіння

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шляпников Володимир Олександрович,
Інститут сільського господарства Криму,
головний науковий співробітник

кандидат технічних наук, доцент
Левчук Ірина Володимирівна,
ДП «Укрметртестстандарт»,
зам. начальника науково-методичної лабораторії
хроматографічних досліджень

Захист відбудеться «21» червня 2013 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розіслано «20» травня 2013 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради
Д 64.050.05



Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останнім часом у багатьох країнах Європи та світу існує задача збільшити виробництво альтернативних видів пального, які отримують з відновлювальної сировини. Перспективним видом відновлювального дизельного палива вважаються ефіри жирних кислот та спиртів, здебільшого метилового, набагато рідше етилового. Основною сировиною для виробництва такого палива вважаються рослинні та тваринні олії та жири.

Доцільно розглядати таке паливо не як повну заміну нафтовому дизельному пальному, а скоріше як компонент, який значно зменшує токсичність вихлопу дизельних двигунів. Другим дуже важливим аспектом виробництва біодизельного палива є питання сировини. Олії та жири є дуже дорогими та не можуть забезпечити рентабельність виробництва такого виду палива. Це спонукає дослідників до пошуків, альтернативних та більш дешевих видів сировини для виробництва ефірів жирних кислот. Серед різноманіття доступної сировини, найбільш перспективним є соапсток, який містить нейтральний жир та зв'язані жирні кислоти. Такий продукт є побічним продуктом рафінації олій та жирів та виробляється в Україні у досить великих кількостях. Виробництво біодизельного пального з жирової суміші соапстоків дозволить не тільки зменшити вартість сировини для його виробництва, але й вирішити проблему кваліфікованого використання великої кількості відходів олієжирового виробництва, що також позитивно впливає на екологічну ситуацію у навколишньому середовищі.

Таким чином дослідження, спрямовані на розробку технологій одержання альтернативних видів дизельного пального з відходів олієжирової промисловості є актуальними та складають наукове завдання, яке вирішує дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП» у відповідності з програмою НААН України, план наукових досліджень №22 «Біоенергетичні ресурси», завдання 22.01.03.01 П «Дослідження реакції алкоголізу жирів з олійних культур з нетрадиційним жирнокислотним складом та розробка технології етилових ефірів жирних кислот для біодизелю»(№ ДР 0112U 00414), де здобувач був виконавцем окремих етапів робіт.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – науково-практичне обґрунтування і розробка технології отримання біопалива на основі етилових та бутилових ефірів жирних кислот з відходів олієжирової промисловості.

Для досягнення мети поставлено наступні задачі:

- довести, що з відходів олієжирової промисловості можна одержувати етилові та бутилові ефіри жирних кислот;
- на базі експериментальних досліджень визначити найбільш ефективні кислотні та лужні каталізатори, а також визначити раціональні технологічні параметри процесу одержання ефірів жирних кислот;

- створити математичну модель процесу етерифікації жирних кислот бутанолом з використанням каталізаторів;

- розробити технологію та технологічну схему одержання бутилових чи етилових ефірів жирних кислот та провести дослідні випробування розробленої технології;

- оцінити основні фізико-хімічні властивості одержаних бутилових ефірів у порівнянні з існуючими стандартами на біопаливо, та визначити економічну ефективність виробництва біопалива за розробленою технологією.

Об'єктом дослідження є технологія одержання бутилових та етилових ефірів з відходів олієжирової промисловості для виробництва біопалива.

Предмет дослідження – технологічні параметри каталітичних процесів етерифікації жирних кислот і алкоголізу триацилгліцеринів соапстоку; фізико-хімічні властивості бутилових ефірів жирних кислот.

Методи дослідження. Склад продуктів етерифікації та алкоголізу встановлено з використанням методів газорідної хроматографії, хроматографії в тонкому шарі, титрометричними методами. Дослідження основних фізико-хімічних показників одержаних продуктів – стандартними методами згідно ДСТУ та ГОСТів. Планування експерименту, обробку експериментальних даних, математичне моделювання процесів етерифікації та алкоголізу здійснено з використанням програмних пакетів Microsoft Excel, Mathcad. Експериментальні дослідження проведено на обладнанні кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП».

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше:

- сформульовано науковий погляд на технологію біопалива, яка передбачає, насамперед, кваліфіковане використання вторинних продуктів олієжирової промисловості, а також спрямована на зменшення шкідливих викидів в атмосферу від роботи дизельних двигунів;

- експериментально одержані наукові дані по синтезу бутилових ефірів жирних кислот з суміші ацилгліцеролів і жирних кислот соапстоку із застосуванням кислотних та лужних каталізаторів;

- розроблено високоефективні кислотні та лужні гетерогенні каталізatori і вперше доведено, що їх можна використовувати під час виробництва будь яких ефірів жирних кислот зі складної суміші органічних сполук, якою є соапсток;

- відзначено, що з відходів олієжирової промисловості (соапстоку) можна одержувати бутилові ефіри жирних кислот – біодизель з застосуванням двостадійного каталітичного процесу алкоголізу та етерифікації;

- створено статистичну математичну модель процесу одержання бутилових ефірів жирних кислот з жирних компонентів соапстоку, яка адекватно описує процес.

Практичне значення одержаних результатів для олійножирової галузі полягає у визначенні технологічних умов одержання бутилових та етилових ефірів жирних кислот з соапстока, в розробці технології переробки відходів олієжирової промисловості в біодизельне пальне, в розробці статистичної моделі, яка дозволяє прогнозувати виходи бутилових ефірів жирних кислот та

керувати технологічним процесом та у визначенні основних фізико-хімічних властивостей одержаних бутилових ефірів жирних кислот.

Розроблена технологія процесу одержання бутилових ефірів пройшла дослідні випробування в умовах УкрНДІОЖ НААН України (м. Харків), за якою виготовлено 150 л. бутилових ефірів жирних кислот на основі відходів олієжирової промисловості.

Особистий внесок здобувача. Основні положення дисертації, які винесено на захист, одержано здобувачем самостійно, серед яких: планування та виконання експериментальної частини роботи з одержання бутилових та етилових ефірів жирних кислот, математична обробка одержаних експериментальних даних, виконання необхідних експериментальних досліджень з визначення основних характеристик продуктів реакції, формулювання основних висновків дисертації. Постановка мети та задач дослідження, обговорення та аналіз одержаних результатів виконано разом з науковим керівником.

Апробація результатів роботи. Основні положення і результати дисертації оприлюднено і обговорено на: : XX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2012 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, оліє жирової та молочною галузей» (м. Київ, 2012 р.), Міжнародній науковій конференції «Наукова періодика слов'янських країн в умовах глобалізації (м. Київ, 2012 р.), VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Wykształcenie i nauka bez granic - 2012» (м. Пшемьсьль, 2012 р.), 8-й Міжнародній науково-практичній конференції «Бъдещето въпроси от света на науката» (м. Софія, 2012 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 10 працях, з яких 5 статей в фахових виданнях України, 5 – у матеріалах конференцій

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 156 сторінок; з них 35 рисунків по тексту; 1 рисунок на 1 окремії сторінці; 23 таблиці по тексту; списку використаних джерел з 154 найменувань на 14 сторінках, 4 додатки на 4 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі розкрито актуальність досліджень щодо розробки технології перетворення відходів олієжирової промисловості у ефіри жирних кислот, як основу біопалива, сформульовано мету, основні задачі, представлено наукову новизну роботи та її практичну значимість. Наведено відомості щодо випробування розробленої технології, зазначено особистий внесок здобувача.

В першому розділі проаналізовано існуючі технології одержання ефірів жирних кислот та низькомолекулярних спиртів, наведено відомості про основну сировину, яка використовується для отримання біодизельного палива.

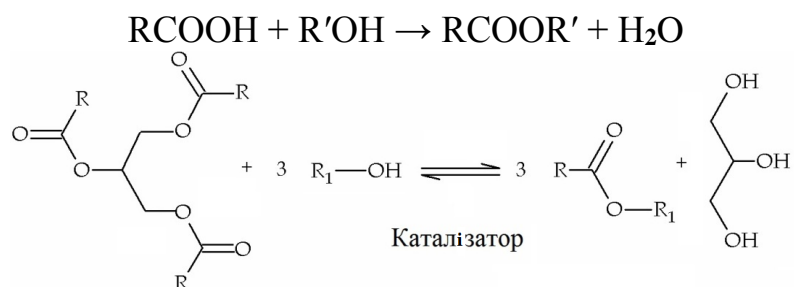
Проаналізовано основні типи каталізаторів, які використовуються у виробництві біодизелю, приділено увагу сучасним альтернативним видам сировини. Зазначено основні недоліки існуючих технологій, які спонукають дослідників до пошуків інших шляхів одержання таких продуктів. Розглянуто основні властивості біопалив та зазначено основні переваги та недоліки їх використання по відношенню до традиційних нафтових палив. Здійснений аналіз існуючих технологій та підходів до одержання біодизельних палива став підставою для формулювання основних задач дослідження.

У другому розділі наведено характеристики сировини та допоміжних матеріалів, що використані при виконанні досліджень, методики проведення експериментальних досліджень та аналізу одержаних сумішей, алгоритми обробки експериментальних даних. Дослідження одержання етилових та бутилових ефірів жирних кислот проведено у лабораторному реакторі з автоматичним підтриманням температури та обладнаним пристроєм для відводу, конденсації та поверненню у реакційну зону зконденсованих парів спиртів. Експериментальні дослідження проведені з використанням продукту промислової переробки соапстоку з наступними характеристиками: КЧ – 149мгКОН/г, ЧО- 201 мгКОН/г, ЭфЧ – 52,27 мгКОН/г.

Компонентний склад одержаних бутилових ефірів визначено за допомогою газової хроматографії на хроматографі Shimadzu GC-14, склад одержаних реакційних сумішей визначено титриметричними методами. Присутність у складі реакційних мас моно- та діацилгліцеринів і гліцерину доведено за допомогою тонкошарової хроматографії, а концентрацію гліцерину визначено методом періодного окислення. Йодне, кислотне, число омилення визначено за стандартними методиками (ДСТУ ISO 3961, ДСТУ 4350, ДСТУ 4604). Обробку результатів досліджень і математичне моделювання здійснено з використанням програмних пакетів Microsoft Excel, MathCAD.

У третьому розділі наведено результат експериментальних досліджень щодо встановлення найбільш ефективних гомогенних та гетерогенних кислотних каталізаторів для одержання етилових та бутилових ефірів та визначення раціональних умов здійснення цих процесів. Зазначено вплив методів попередньої обробки соапстоків на виходи ефірів жирних кислот. Оцінено можливість повторного використання запропонованих гетерогенних каталізаторів.

На основі аналізу довідкових даних можна стверджувати про те, що при одержанні ефірів жирних кислот протікають наступні реакції:



Таким чином сировиною для одержання ефірів жирних кислот можуть бути або жирні кислоти, або нейтральні жири. Крім того відомо, що жирні кислоти містяться у соапстоці у вигляді мила, яке не можна перетворити у ефіри, а нейтральні жири присутні у невеликій кількості.

Оскільки соапсток безпосередньо не може бути використаний для одержання ефірів жирних кислот, то для цього необхідна попередня обробка. На даний час існує 3 методи обробки соапстоку в результаті чого одержують суміш жирних кислот з домішками нейтральних жирів фосфоліпідів та ін. Згідно першого методу соапсток оброблюють сірчаною кислотою та після відділення та сушки жирового шару одержують суміш жирних кислот та нейтральних жирів. Згідно другого методу соапсток спочатку домилюють розчином їдкого лугу після чого одержане мило оброблюють сірчаною кислотою. Одержаний за такою технологією продукт містить здебільшого жирні кислоти. Третій метод відрізняється від другого тим, що після домилення одержану реакційну масу промивають розчином солі для відділення мильного ядра, після чого його також оброблюють сірчаною кислотою. Одержаний продукт після сушки містить практично чисті жирні кислоти без домішок.

Для визначення впливу методу обробки соапстоку на вихід ефірів жирних кислот під дією кислотного каталізатору проведено експериментальні дослідження з використанням соапстоків одержаних по всім трьом методам. В табл. 1 представлено результати досліджень по визначенню найбільш ефективного методу попередньої обробки соапстоку, який дозволяє одержувати найбільші кількості ефірів жирних кислот.

Таблиця 1

Кислотне число та виходи ефірів жирних в залежності від часу реакції та способу попередньої обробки соапстоку

Час реакції, год	Зразок №1		Зразок №2		Зразок №3	
	КЧ, мг КОН/г	Вихід ефірів, %	КЧ, мг КОН/г	Вихід ефірів, %	КЧ, мг КОН/г	Вихід ефірів, %
1	2	3	4	5	6	7
0	90,5	-	161,2	-	177,4	-
4	24,7	72,6	53,9	66,6	54,7	69,2
6	17,0	83,0	44,7	72,3	44,9	74,7
8	15,4	84,6	38,8	75,9	34,0	80,8
10	14,8	85,2	33,9	79,0	28,2	84,1
12	14,7	85,3	27,3	83,1	21,8	87,7
14	14,7	85,3	23,8	85,2	17,6	90,1
16	-		18,1	88,8	16,6	90,6
17	-		17,9	88,9	16,5	90,7
18	-		17,8	89,0	16,5	90,7

Доведено (табл. 1), що найбільші виходи спостерігаються для зразку №3, але виходячи з того, що при його обробці втрати жирової сировини складають ~17 % то вихід в такому разі складає не більше 76 %. Виходячи з цього, можна стверджувати те, що найкращим методом попередньої обробки соапстоку є метод з доомиленням та наступним розкладанням мила сірчаною кислотою, оскільки він дозволяє одержувати ефіри жирних кислот з максимальними виходами.

Але, дуже часто промисловість випускає продукт переробки соапстоку, який наряду з жирними кислотами містить значну кількість нейтральних жирів. Виходячи з цього дослідження по одержанню ефірів жирних кислот проведено на зразках соапстоку, який виготовляє промисловість, тобто одержаних за першим методом без доомилення.

Для вирішення поставлених задач проведено ряд експериментальних досліджень з одержання етилових та бутилових ефірів жирних кислот у присутності ряду каталізаторів. Для визначення найбільш ефективного каталізатору проведено ряд дослідів з використанням гомогенних та гетерогенних каталізаторів. Найбільшу ефективність серед гомогенних каталізаторів проявляє лінійна алкілбензолсульфо кислота (АБСК). На рис. 1 представлено графік залежності кислотного числа (КЧ) реакційної маси, одержаної реакцією між жирними кислотами соапстока і етанолом при мольному співвідношенні реагентів спирт : жирні кислоти 6:1 та температурі кипіння реакційної суміші від часу реакції.

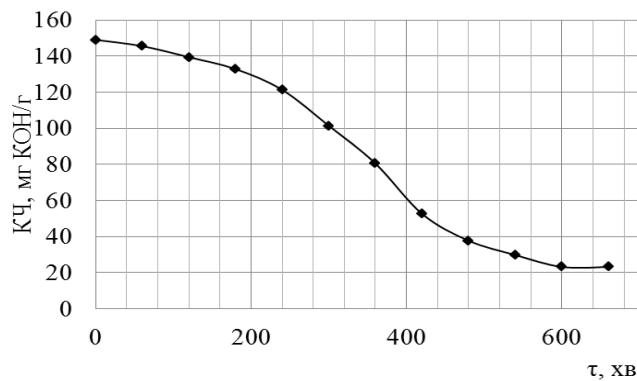


Рис. 1 – Залежність кислотного числа реакційної маси, одержаної взаємодією етанолу з жирними кислотами соапстоку в присутності 5 % мас. АБСК, від часу реакції

Встановлено (рис. 1), що впродовж реакції кислотне число реакційної маси постійно знижується та досягає свого мінімуму після 10 год. реакції, після чого залишається практично незмінним. Мінімальне значення кислотного числа становить 23,2 мг КОН/г, що набагато більше макисмально допустимого значення (2 мг КОН/г), яке дозволяє переходити до наступних стадій обробки соапстоку.

Крім цього, гомогенні каталізатори мають декілька недоліків, зокрема недостатню ефективність, складність видалення та ін., і тому в подальшому

досліджено ряд гетерогенних кислотних каталізаторів. Найбільш ефективними гетерогенними каталізаторами виявились сульфат заліза (III) та, розроблений нами, гідрофосфат алюмінію. На рис. 2 представлено залежності змін кислотного числа реакційних мас від часу реакції при використанні цих каталізаторів.

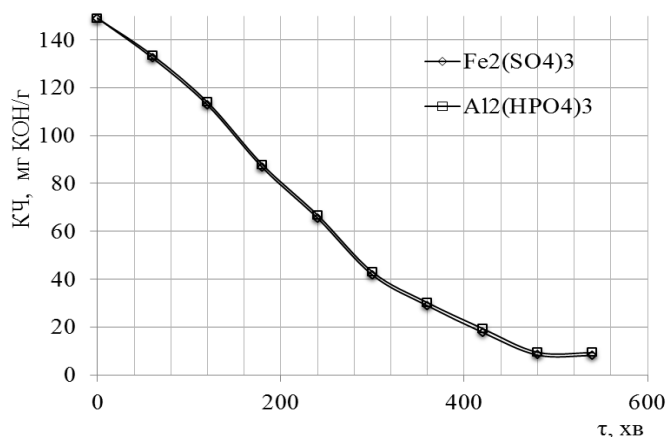


Рис. 2 – Залежність кислотного числа реакційних мас одержаних при взаємодії етанолу та жирних кислот соапстоку при мольному співвідношенні реагентів 6:1 в присутності 15 % мас. Каталізаторів, від часу реакції

Встановлено (рис. 2), що ефективність запропонованих каталізаторів майже однакова, про що свідчить однакова форма представлених залежностей. Також відзначено, що застосовані гетерогенні каталізатори зумовлюють значне зменшення кінцевого кислотного числа. Так кінцеві кислотні числа реакційних мас складають 11,3 мг КОН/г та 9,6 мг КОН/г, для гідрофосфату алюмінію та сульфату заліза (III) відповідно, що в два рази менше порівняно з гомогенним каталізатором. Використання зазначених гетерогенних каталізаторів спричиняє зменшення часу реакції з 10 до 8 годин. Незважаючи на це, одержані значення кислотного числа реакційних мас майже в 5 разів більше максимально допустимого значення.

Для зменшення значення кислотного числа реакційних мас, а також для визначення впливу природи спирту на реакцію одержання ефірів жирних кислот соапстоку проведено дослідження з іншим спиртом – бутанолом. Використання бутанолу, по-перше, дозволяє збільшити температуру реакції, чинити її без використання надлишкового тиску, а, по-друге, дозволяє організувати процес з постійним видаленням реакційної води у вигляді азеотропної суміші з бутанолом. На рис. 3 представлені залежності кислотних чисел реакційних мас, одержаних взаємодією бутанолу з жирними кислотами соапстоку при мольному співвідношенні реагентів 6:1, температурі кипіння реакційної суміші та у присутності 15 % мас. найбільш ефективних гетерогенних каталізаторів, від часу реакції.

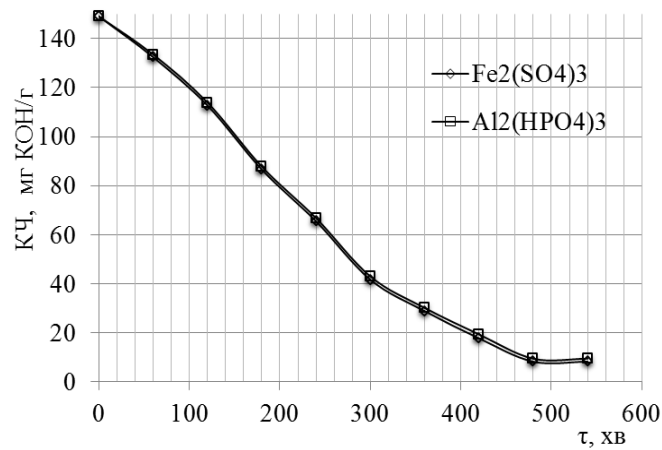


Рис. 3 – Залежність кислотного числа реакційних мас одержаних при взаємодії бутанолу та жирних кислот соапстоку при мольному співвідношенні реагентів 6:1 в присутності 15 % мас. каталізаторів.

Показано (рис. 3), що, як і у випадку використання етанолу, залежності мають схожі форми, та кінцеві значення кислотного числа реакційних мас становлять 9,1 мг КОН/г та 8,1 мг КОН/г для гідрофосфату алюмінію та сульфату заліза (III) відповідно. З наведених рисунків видно, що заміна етанолу на бутанол зумовлює незначне зменшення кінцевого кислотного числа з 11,3 до 9,1 мг КОН/г при використанні гідрофосфату алюмінію та з 9,6 до 9,1 мг КОН/г при використанні сульфату заліза (III).

Для зменшення кінцевого кислотного числа реакційних мас проведені дослідження з використанням більшого мольного співвідношення реагентів бутанол: жирні кислоти соапстоку, а саме 9:1. На рис. 4 представлено залежності кислотних чисел реакційних мас, одержаних взаємодією бутанолу з жирними кислотами соапстоку при мольному співвідношенні реагентів 9:1, у присутності 15 % мас. каталізаторів від часу реакції

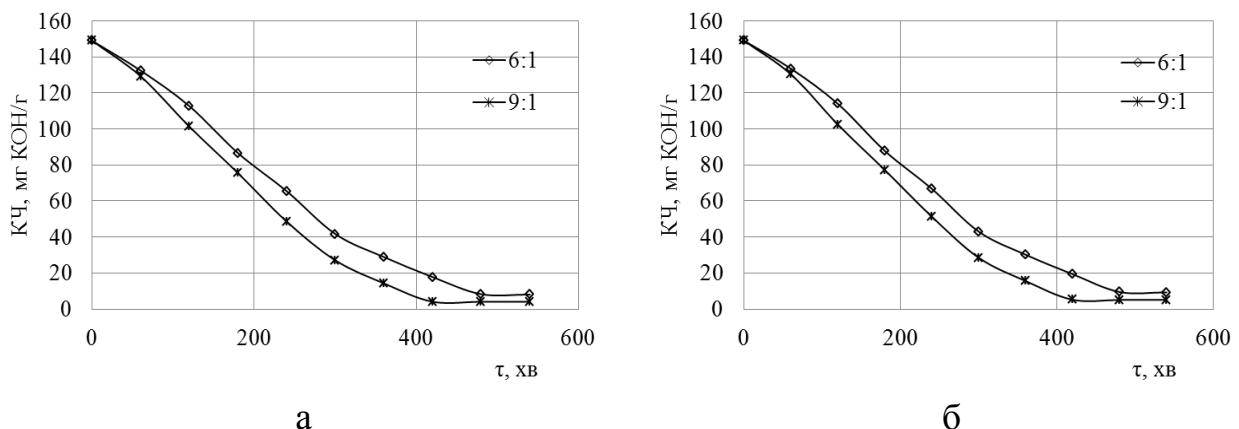


Рис. 4 – Залежності кислотного числа реакційних мас, одержаних при взаємодії бутанолу та жирних кислот соапстоку при мольному співвідношенні реагентів 9:1 та 6:1 в присутності 15 % мас. сульфату заліза (III) (а) та гідрофосфату алюмінію (б), від часу реакції.

Визначено (рис. 4), що збільшення мольного співвідношення реагентів зумовлює не тільки зменшення кінцевого кислотного числа, а і спричиняє зменшення часу реакції з 8 до 7 годин. Кінцеві кислотні числа реакційних мас становлять 5,1 мг КОН/г для гідрофосфату алюмінію та 4,1 мг КОН/г для сульфату заліза (III). Оскільки доведено, що збільшення мольного співвідношення реагентів дозволяє зменшити значення кінцевого кислотного числа, то в подальшому визначено його вплив на процес одержання бутилових ефірів жирних кислот соапстоку. На рис. 5 представлено вплив мольного співвідношення реагентів на значення кінцевого кислотного числа реакційних сумішей, отриманих взаємодією бутанолу з жирними кислотами соапстоку при температурі кипіння реакційної суміші та кількості каталізатору 15 % мас.

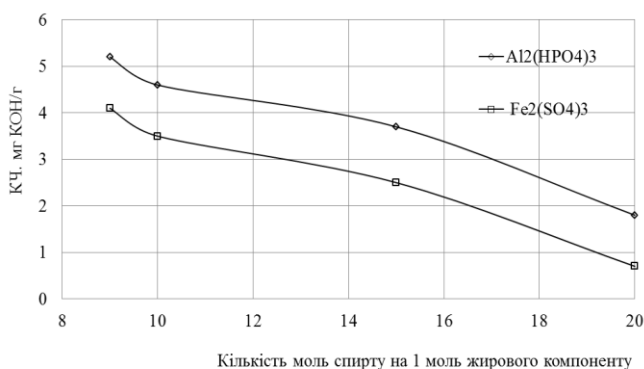


Рис. 5 – Залежність кінцевого кислотного числа реакційних мас від мольного співвідношення реагентів у присутності 15 % мас. каталізаторів гідрофосфату алюмінію та сульфату заліза (III).

Встановлено (рис. 5), що підвищення мольного співвідношення реагентів до 20:1 дозволяє зменшити кінцеве кислотне число реакційних мас до значень, менших 2 мг КОН/г, що дозволить перейти до наступних стадій одержання бутилових ефірів жирних кислот. Так, кінцеве кислотне число реакційної маси, одержаної при мольному співвідношенні реагентів 20:1, становить 1,8 мг КОН/г для гідрофосфату алюмінію та 0,7 мг КОН/г для сульфату заліза (III).

На базі одержаних кінетичних закономірностей взаємодії жирних кислот соапстоку з бутанолом розраховано константи швидкості реакцій їх взаємодії в присутності кислотних каталізаторів гідрофосфату алюмінію та сульфату заліза. Розраховані константи швидкостей становлять $7,9 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с та $8,0 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с для гідрофосфату алюмінію та сульфату заліза відповідно. Одержані константи швидкостей реакцій можуть бути використані при подальшому проектуванні ділянок виробництва бутилових ефірів жирних кислот.

Крім того, експериментальними дослідженнями встановлено, що запропоновані каталізатори не втрачають своєї активності і після 3-х циклів використання.

У четвертому розділі визначено найбільш ефективні лужні гетерогенні каталізатори, які дозволяють переробляти залишки триацилгліцеролів, які

присутні у продуктах переробки соапстоку. Для цього експериментальні дослідження проведено спочатку на моделі триацилгліцеролів соапстоку соняшниковій олії. Для контролю за ходом реакції з реакційних мас відбирались проби, в яких визначалась концентрація гліцеролу, на базі якої потім розраховувався вихід ефірів. У табл. 2 представлено виходи ефірів жирних кислот, одержаних взаємодією триацилгліцеролів з бутанолом в присутності різних кількостей лужних гетерогенних каталізаторів оксидів магнію та кальцію при мольному співвідношенні реагентів 9:1 та температурі кипіння реакційної суміші.

Таблиця 2

Виходи бутилових ефірів жирних кислот в реакції триацилгліцеролів з бутанолом при мольному співвідношенні 9:1 у присутності лужних каталізаторів

Час реакції, хв	Вихід бутилових ефірів при концентрації каталізатору CaO			Вихід бутилових ефірів при концентрації каталізатору MgO		
	0,5%	1%	1,5%	0,5%	1%	1,5%
0	0	0	0	0	0	0
15	0,8	6	23	0,5	3,3	18,3
30	16,4	37,5	58,5	8,4	34	54,7
60	30,6	67	86	23,5	63,2	81,5
90	51,5	73	-	45	70	-
120	64	-	-	57,5	-	-

Встановлено, що оксид кальцію є більш ефективним каталізатором для одержання бутилових ефірів з триацилгліцеролів. Найбільш ефективна концентрація каталізатору становить 1,5 % мас., використання якої дозволяє одержати бутилові ефіри з 86 % виходом вже після 60 хвилин. Нажаль, це значення не може забезпечити одержання бутилових ефірів високої якості, які можна було б використовувати як біодизельне пальне. А тому для підвищення виходу бутилових ефірів проведено дослідження з більшим мольним співвідношенням реагентів. У табл. 3 представлено виходи ефірів, одержаних взаємодією триацилгліцеролів з бутанолом в присутності різних кількостей лужних гетерогенних каталізаторів (оксидів магнію та кальцію) при мольному співвідношенні реагентів 12:1.

Таблиця 3

Виходи бутилових ефірів жирних кислот в реакції триацилгліцеролів з бутанолом при мольному співвідношенні 12:1 у присутності лужних каталізаторів

Час реакції, хв	Вихід бутилових ефірів при концентрації каталізатору CaO			Вихід бутилових ефірів при концентрації каталізатору MgO		
	0,5%	1%	1,5%	0,5%	1%	1,5%
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	0	0
15	2,5	9,5	25,3	1	6	20

1	2	3	4	5	6	7
30	19	40	62	10,3	36,7	56,5
60	33,5	69,5	88,7	25	66,5	83
90	54	75	-	45,8	72	-
120	66,5	-	-	58	-	-

Визначено, що збільшення мольного співвідношення реагентів спричиняє незначне збільшення виходів бутилових ефірів. Так при використанні оксиду кальцію в концентрації 1,5 % мас. вихід ефірів після години реакції становить 88,7 %, що також не може забезпечити необхідну якість біодизельного пального. Для підвищення виходу бутилових ефірів нами синтезовано новий лужний гетерогенний каталізатор – алюмінат натрію.

На рис. 6 представлені залежності виходів ефірів при використанні різних кількостей каталізатору алюмінату натрію та різних мольних співвідношеннях впродовж часу реакції.

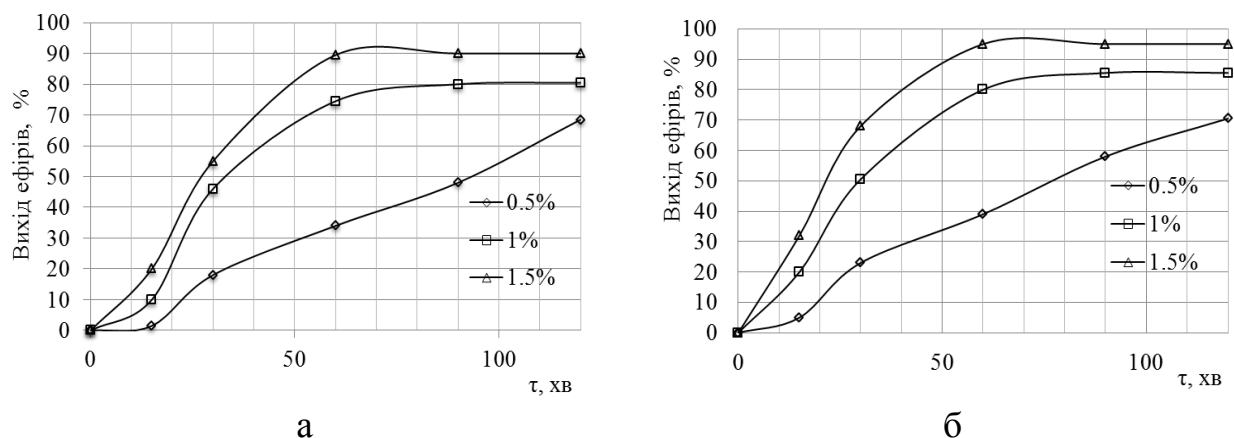


Рис. 6 – Залежності виходів бутилових ефірів у присутності алюмінату натрію від часу при використанні мольного співвідношення реагентів 9:1 (а) та 12:1 (б)

Доведено (рис. 6), що використання алюмінату натрію дозволяє підвищити виходи бутилових ефірів жирних кислот до ~95,5 %, в той час, як використання оксиду кальцію дозволяє одержати лише 88,7 %. Найвищі виходи бутилових ефірів спостерігаються при кількості каталізатору 1,5 % мас. Такі виходи дозволяють одержувати бутилові ефіри з вмістом загального гліцерину 0,17 % мас., що менше за максимально можливу нормативну концентрацію для біопалива, яка становить 0,23 % мас.

Після визначення найбільш ефективного каталізатору було досліджено протікання реакції з алюмінатом натрію з реакційною масою, яка отримана після обробки жирних кислот соапстоку кислотним каталізатором. Отримані результати представлені на рис. 7.

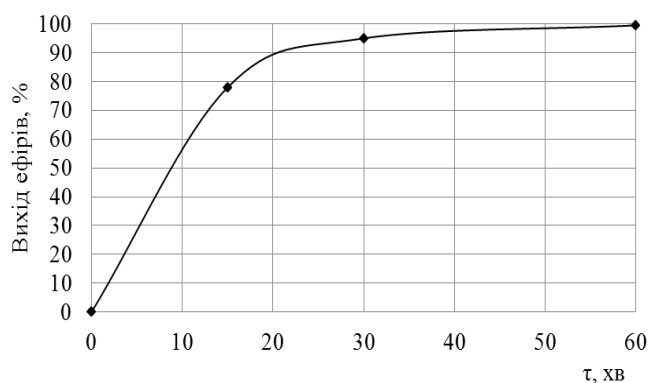


Рис. 7 – Залежність виходу бутилових ефірів жирних кислот під дією алюмінату натрію від часу з реакційних мас, одержаних обробкою жирних кислот соапстоку бутанолом з використанням кислотного каталізатору.

Встановлено (рис. 7), що в таких умовах вихід бутилових ефірів становить 99,5 % мас. після 1 години синтезу, що дозволяє одержувати з них біодизельне пальне високої якості.

В п'ятому розділі на основі теорії планування експерименту розроблено математичні моделі процесу одержання бутилових ефірів жирних кислот в залежності від часу та мольного співвідношення реагентів в присутності 15 % мас. кислотних каталізаторів гідрофосфату натрію та сульфату заліза (III), які представлені нижче, де рівняння 1 – залежність виходу у присутності гідрофосфату алюмінію, рівняння 2 – під дією сульфату заліза (III):

$$X_{BE} = -9.29 + 5.42 \cdot MC + 0.247 \cdot \tau - 0.012 \cdot MC \cdot \tau, \quad (1)$$

$$X_{BE} = -5.95 + 5.26 \cdot MC + 0.24 \cdot \tau - 0.012 \cdot MC \cdot \tau, \quad (2)$$

де MC – кількість молей спирту на 1 моль жирної кислоти, моль; τ – час реакції, хв.

Одержані залежності представлені також на рис. 8

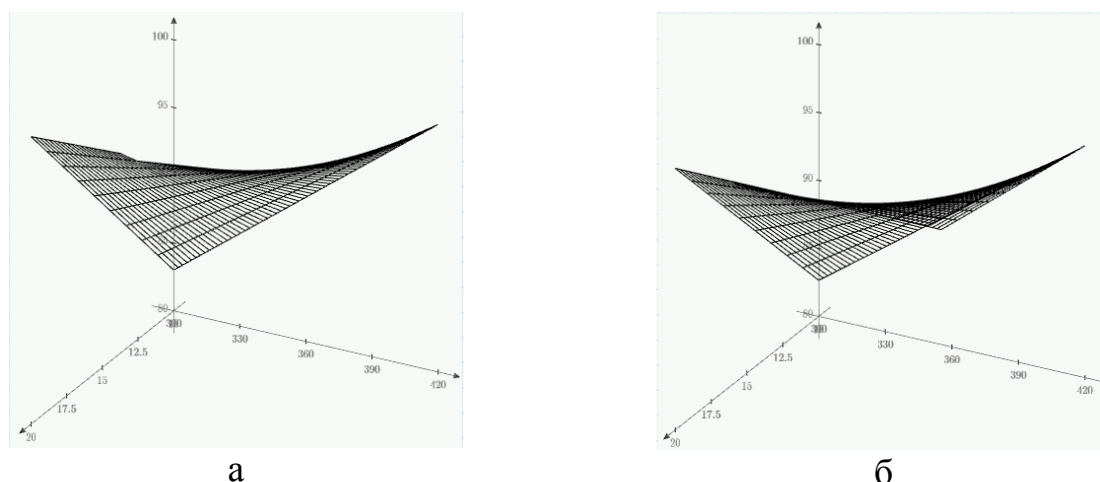


Рис. 8 – Залежності виходів бутилових ефірів від мольного співвідношення реагентів та часу реакції у присутності 15 % мас. гідрофосфату алюмінію (а) та сульфату заліза (III) (б)

Визначено, що використання сульфату заліза (III) в концентрації 15 % мас. та мольного співвідношення реагентів 17,6:1 дозволить за 6 годин досягти кінцевого значення кислотного числа 2 мг КОН/г.

На основі розроблених моделей та проведених експериментальних досліджень отримано оптимальні технологічні параметри, дотримання яких дозволяє одержувати біодизельне паливо високої якості.

Таким чином розроблено технологічну схему виробництва бутилових чи етилових ефірів жирних кислот з соапстоку, яка представлена на рисунку 9.

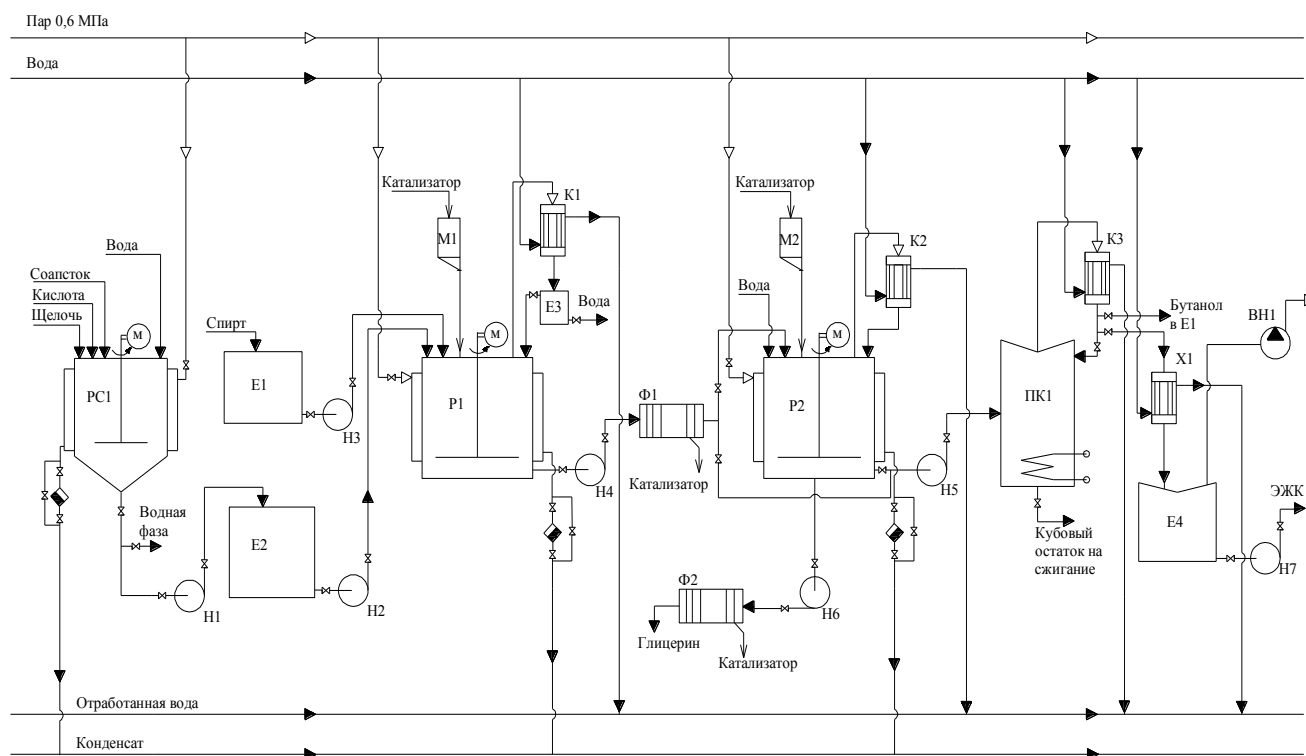


Рис. 9 – Технологічна схема виробництва ефірів жирних кислот із соапстоку, де ВН1 – вакуум-насос, Е1-5 – ємності, К1-3 – конденсатори, М1-2 – мірники, Н1-7 – насоси, ПК1 – перегінний куб, Р1-2 – реактори, РС-1 – реактор обробки соапстоку, Φ1-2 – фільтр-прес, Х1 – холодильник.

Розроблена технологія пройшла дослідні випробування на базі УкрНДІОЖ НААН та згідно неї виготовлена дослідна партія бутилових ефірів 150 л (Акт УкрНДІОЖ НААН від 10 жовтня 2012 р.).

Одержані за розробленою технологією бутилові ефіри жирних кислот піддають перегонці під вакуумом та одержують високоякісне біодизельне паливо, деякі фізико-хімічні характеристики якого, в порівнянні з діючими в Україні та Європі нормами, представлено в табл. 4.

Деякі фізико-хімічні показники одержаних ефірів в порівнянні з нормами згідно з ДСТУ 6081:2009 та EN 14214

Показник	Отримане значення	Значення згідно з ДСТУ 6081 та EN 14214
Масова частка ефірів, %, не менше	98	96,5
Густина за температури 15 °С кг/м ³	885	860-900
Температура спалаху у закритому тиглі, °С, не менше	137	120
Кислотне число, мг КОН/г, не більше	0,05	0,5
Йодне число, г йода/100 г, не більш	82	120
Масова частка вільного гліцерину, %, не більше	0,02	0,02
Масова частка загального гліцерину, %, не более	0,18	0,25

Таким чином встановлено (табл. 4), що за дослідженими показниками одержані бутилові ефіри жирних кислот повністю задовольняють вимогам діючих в Україні та Європі нормативним документам.

Економічними розрахунками встановлено, що орієнтовна ціна одержаних за розробленою технологією бутилових ефірів складає $\approx 8,4$ грн/кг, що на 2,9 грн/кг менше ніж ціна традиційного дизельного палива в Україні, яка на даний час становить $\approx 11,3$ грн/кг.

У додатках наведено акти випробування в УкрНДІОЖ НААН (м. Харків) при одержанні дослідної партії бутилових ефірів та їх хроматограми, а також довідка про впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі, яка полягає в розробці технології одержання біопалива з бутилових та етилових ефірів жирних кислот відходів олієжирової промисловості.

На основі проведених досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Експериментальними дослідженнями реакції одержання ефірів жирних кислот та низькомолекулярних спиртів доведено, що з відходів масложирової промисловості можливо одержувати бутилові та етилові ефіри високої якості з загальним виходом понад 95 %;

2. Дослідженнями взаємодії жирних кислот соапстоку з етиловим та бутиловим спиртами визначено найбільш ефективні кислотні каталізатори –

гідрофосфат алюмінію і сульфат заліза (III) та найбільш ефективний лужний каталізатор – алюмінат натрію. Використання наведених каталізаторів дозволяє проводити процес одержання ефірів жирних кислот з виходами по кожній стадії ~98 %;

3. Встановлено основні технологічні параметри (температура кипіння реакційної суміші, , кількість каталізатору 15 % мас., час реакції 6 годин мольне співвідношення жирні кислоти соапстоку: бутанол 17,6:1 для каталізатору сульфату заліза (III) та 19,5:1 для каталізатору гідрофосфату алюмінію) процесу одержання ефірів жирних кислот, додержання яких дозволяє отримувати біодизельне пальне високої якості;

4. Розроблено математичні моделі процесу отримання бутилових ефірів із жирних кислот соапстоку під дією каталізаторів гідрофосфату алюмінію та сульфату заліза. Розроблені математичні моделі дозволяють прогнозувати виходи бутилових ефірів з похибкою до 0,5 %;

5. Розроблена технологія та технологічна схема одержання бутилових ефірів з продуктів переробки соапстоку випробувана в умовах УкрНДІОЖ НААН та згідно неї виготовлено 150 л бутилових ефірів;

6. Визначено деякі фізико-хімічні характеристики бутилових ефірів та доведено, що одержаний продукт відповідає вимогам нормативних документів на біопалива, які діють в Україні та ЕС;

7. Встановлено, що орієнтовна ціна одержаних за розробленою технологією ефірів складає $\approx 8,4$ грн/кг, що дещо менше ніж ціна традиційного дизельного палива;

8. Результати наукових досліджень запроваджено у навчальний процес на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. *Садік Мунір Шавкат*. О перспективах получения биодизельного горючего в Украине// И.Н. Демидов, Садик Мунир Шавкат / Вісник Національного технічного університету “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2012. – № 39 – С. 108 – 116.

Здобувачем проведено аналіз літературних даних щодо одержання біодизельного пального, розглянуті основні методи його одержання, підготовані матеріали до друку.

2. *Sadeq Muneer Shawkat*. Development of technology obtaining fatty acid of butyl ester // Sadeq Muneer Shawkat, I.N. Demidov / Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2012. – №3/6 (57). – С. 21–23.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо можливості одержання бутилових ефірів жирних кислот з відходів масложирової промисловості.

3. *Садік Мунір Шавкат*. Получение жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов с использованием соапстока// И.Н. Демидов, Садик Мунир Шавкат / Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2012. – №6/6 (60). – С. 53–56.

Здобувачем проведено дослідження можливості одержання біодизельного палива з використанням гомо- та гетерогенних кислотних катализаторів, підготовлені матеріали до друку.

4. *Sadeq Muneer Shawkat. Optimization process of biodiesel synthesis using heterogeneous base catalyst// Sadeq Muneer Shawkat / Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2013. – №1/6 (61). – С. 25–27.*

5. *Садік Мунір Шавкат. Использование жирных кислот соапстока для получения бутиловых эфиров жирных кислот// И.Н. Демидов, Садик Мунир Шавкат, К.В. Гранкина / Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2013. – № 4 – С. 130 – 134.*

Здобувачем проведено експериментальні дослідження по визначенню найбільш ефективних методів обробки соапстока для одержання бутилових ефірів жирних кислот, проведено оцінку економічного ефекту виробництва біодизельного палива з відходів масложирової промисловості, підготовано матеріали до друку.

6. *Мунір Шавкат Садік. Переробка жирових відходів у біопаливо / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я [Текст]: матеріали ХХ міжнар. наук.-практ. конф., 15-17 травня 2012р. Харків: у 2-х ч. – Ч.2 / оргкомітет: Л.Л.Товажнянський (голова). – Харків: НТУ "ХПІ", 2012. – С.305.*

Проаналізовано можливості використання відходів олієжирової сировини у виробництві біодизельного палива.

7. *Садік Мунір Шавкат. Использование эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов / Садик Мунир Шавкат, И.Н. Демидов, П.Ф. Петик // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції [«Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей»], 22–23 березня 2012 р. – К.: НУХТ, 2012.– 109 с.*

Здобувачем одержано бутилові та етилові ефіри жирних кислот за новою технологією та визначені основні характеристики, які впливають на їх використання.

8. *Sadeq Muneer Shawkat. Study of converting the low-grade feedstock into high quality biodiesel / Sadeq Muneer Shawkat // Матеріали міжнародної наукової конференції [«Наукова періодика слов'янських країн в умовах глобалізації»], 2012. Том. Промислові технології, Київ – №3/2 (5). – 109 с.*

9. *Sadeq Muneer Shawkat. From waste animal fats and vegetable oils to production biodiesel / Sadeq Muneer Shawkat // Materiały VIII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Wykształcenie i nauka bez granic - 2012» Volume 31. Nauk biologicznych. Chemia i chemiczne technologie. Geografia i geologia.: Przemysł. Nauka i studia, 07 - 15 grudnia 2012- 104 str.*

10. *Sadeq Muneer Shawkat. Technical aspects of biodiesel production by using a heterogeneous catalyst / Sadeq Muneer Shawkat // Матеріали за 8-а міжнародна научна практична конференція, «Бъдещето въпроси от света на науката», - 17 - 25 декември, 2012. Том 34. Екология. Химия и химически технологии. София. «Бял ГРАД-БГ» ООД - 112 стр.*

АНОТАЦІЇ

Садік Мунір Шавкат Удосконалення технології біопалива з використанням вторинних продуктів олієжирової промисловості. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06. – технологія жирів, ефірних масел та парфюмерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, Харків, 2013.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню актуальної проблеми – удосконаленню технології одержання біодизельного палива з відходів масложирової промисловості.

Дослідження з одержання бутилових та етилових ефірів проведені при температурі кипіння реакційної суміші, мольних співвідношеннях компонентів реакції від 6:1 до 20:1, кількостях кислотного каталізатору від 5 % мас. до 20 % мас. і лужного – від 0,5 % мас. до 1,5 % мас. Визначено найкращий попередній метод обробки соапстоку, для виробництва ефірів жирних кислот. Для одержання ефірів жирних кислот досліджено як гомогенні так і гетерогенні каталізатори. Найкращім з гомогенних каталізаторів виявилася алкілбензолсульфо кислота, а серед гетерогенних – гідрофосфат алюмінію та сульфат заліза (III). Знайдено умови за яких досягаються максимальні виходи бутилових ефірів, які становлять в таких умовах понад 98 %.

Визначені ефективні лужні каталізатори, які дозволяють досягати виходів ефірів жирних кислот понад 95 %, дозволяючи при цьому зменшувати кількість загального гліцерину у ефірах до необхідних значень. Розроблені статистичні математичні моделі процесу одержання ефірів під дією кислотних каталізаторів. Розроблена технологія та технологічна схема одержання бутилових ефірів жирних кислот з соапстоку, згідно якої виготовлено дослідна партія (150 л.) та визначені деякі фізико-хімічні параметри одержаних ефірів. Встановлено, що за цими параметрами одержані ефіри відповідають нормативним документам на біодизельне паливо.

Ключові слова: соапсток, жирні кислоти, бутилові ефіри жирних кислот, етилові ефіри жирних кислот, каталізатор.

Садик Мунир Шавкат Усовершенствование технологи биотоплива на основе вторичных продуктов масложировой промышленности.– На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.16 – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт” Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2013.

Диссертационная работа посвящена исследованию актуальной проблемы - усовершенствованию технологии получения биодизельного топлива из отходов масложировой промышленности.

Исследования по получению бутиловых и этиловых эфиров проведены при температуре кипения реакционной смеси, мольных соотношениях компонентов реакции от 6:1 до 20:1, количествах кислотного катализатора от 5% масс. до 20% масс. и щелочного - от 0,5% масс. до 1,5% масс. Определены лучший предыдущий метод обработки соапстока, для производства эфиров жирных кислот. Для получения эфиров жирных кислот исследованы как гомогенные так и гетерогенные катализаторы. Лучшим из гомогенных катализаторов оказалась алкилбензолсульфокислота, а среди гетерогенных - гидрофосфат алюминия и сульфат железа (III). Найдены условия при которых достигаются максимальные выходы бутиловых эфиров, которые составляют в таких условиях более 98%.

Определены эффективные щелочные катализаторы, которые позволяют достигать выходов эфиров жирных кислот более 95%, позволяя при этом уменьшать количество общего глицерина в эфирах до требуемых значений. Разработаны статистические математические модели процесса получения эфиров под действием кислотных катализаторов. Разработана технологическая схема получения бутиловых эфиров жирных кислот с соапстока, согласно которой изготовлена опытная партия (150 л.) и определены некоторые физико-химические параметры полученных эфиров. Установлено, что по этим параметрам полученные эфиры соответствуют нормативным документам на биодизельное топливо.

Ключевые слова: соапсток, жирные кислоты, бутиловые эфиры жирных кислот, этиловые эфиры жирных кислот, катализатор.

Sadeq Muneer Shawkat Improvement of biodiesel technology on the base of oilseed industry secondary products. – On the rights of manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of technical sciences on specialty 05.18.16 - technology of fats, essential oils and perfumery-cosmetic products. - National technical university "Kharkiv Polytechnic Institute" Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkov, 2013.

The thesis highlights on the development technique for preparation of biodiesel expressed as fatty acid esters via transesterification of high FFA feedstock (soapstock) from the waste of oil and fat industry. A technique is described to reduce the free fatty acids content of this soapstock using a higher acid – catalyzed activity (ferric sulfate) pretreatment to esterify the free fatty acids before transesterifying the triglycerides with an alkaline catalyst (sodium aluminate) to complete the reaction.

The highest biodiesel yield by relying on the statistical inference and mathematical models and acquired under optimum conditions: 15%wt of acid heterogeneous catalyst (Fe_2SO_4)₃ and 17,6:1 molar ratio FFA to butanol at boiling temperature of the reaction mixture. As regards to the based heterogeneous catalyst (NaAlO_2), the optimum conditions were 1.5%wt and 12:1 molar ratio TG to butanol

at boiling temperature of the reaction mixture, at which there have been showed the good results. At these standard conditions biodiesel was obtained and yield was approximately 98%. The chemical and physical properties were studied for 150 liters of the product in the Institute of Oils and Fats and compare their compatibility with the standards of Ukraine (DSTU 6081:2009 and of Europe (EN 14214).

Keywords: soapstock, free fatty acid, fatty acid butyl esters, fatty acid ethyl esters, catalyst.

A handwritten signature in black ink, consisting of a long horizontal stroke followed by a loop and a short vertical stroke.

Відповідальний за випуск д.т.н, проф. Демидов І.М.

Підп. до друку 12.04.13. Формат 60x90/16.
Папір офсетний. Друк - ризографія. Ум. друк. арк. – 0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 2496456

«ФОП Шевченко»

Свідоцтво про державну реєстрацію № 04058870Ф0070809

м. Харків, вул. Петровського, 34

т.: 700-42-81
