

УДК 662.756.3+547.915

## АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ МЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

Василькевич О.І., Бондаренко С.Г., Кукушкіна О.Ю., Степанов Д.М.

## АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭСТЕРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Василькевич А.И., Бондаренко С.Г., Кукушкина Е.Ю., Степанов Д.Н.

## ANALYSIS OF OBTAINING METHYL ESTERS OF CARBOXYLIC ACID FROM RENEWABLE RAW MATERIALS

Vasykkevych O., Bondarenko S., Kukushkina O., Stepanov D.

Національний технічний університет України «КПІ», Київ, Україна  
[ok\\_post@mail.ru](mailto:ok_post@mail.ru)

*В роботі проведено аналіз технологічних особливостей процесу отримання метилових естерів карбонових кислот з відновлювальної сировини.*

*Наведені результати експериментального дослідження реакції переестерифікації відпрацьованої соняшникової олії метиловим спиртом.*

**Ключові слова:** метилові естери, каталізатор, біодизель, реакція переестерифікації

*В работе проведен анализ технологических особенностей процесса получения метиловых эстеров карбоновых кислот с возобновляемого сырья. Приведены результаты экспериментального исследования реакции переэстерификации отработанного подсолнечного масла метиловым спиртом.*

**Ключевые слова:** метиловые эстеры, каталізатор, біодизель, реакція переестерифікації

*The technological features of the process of obtaining the methyl esters of carboxylic acids from renewable materials were analyzed. The results of experimental investigations of the reaction transesterification of sunflower oil methyl alcohol are shown.*

**Keywords:** methyl esters, catalyst, biodiesel, transesterification reaction

### Вступ

Збільшення кількості відпрацьованої олії від закладів громадського харчування є проблемою у всьому світі. Викидання забрудненої олії призводить до проблем очищення стічних вод, забруднення навколишнього середовища. Її багаторазове використання стає потенційною причиною проблем зі здоров'ям людей.

Є декілька варіантів реалізації цих відходів, такі як виробництво мила, термічний крекінг [1], або виробництво біопалива. В основі процесу виробництва біодизеля лежить трансестерифікація вихідної сировини – рослинних олій та жирів. В результаті реакції отримується складний естер і як побічний продукт – гліцерин. Дана реакція проходить ступінчасто з отриманням моно і дигліцеридів як проміжних

продуктів. Використання такого палива, яке є поновлювальним ресурсом, значно зменшує забруднення навколишнього середовища і призводить до економії не поновлювальних ресурсів [2,3,4,5,6,16].

У виробництві біодизеля в якості каталізаторів використовують наступні речовини: сірчана, соляна кислоти, гідроксид натрію або калію. Огляд різних методів виробництва біодизеля при використанні різних спиртів і каталізаторів наведений в роботі [7].

Використання лужного каталізатора має переваги над кислотним завдяки більшій швидкості перебігу реакції (приблизно 30 хвилин порівняно з 1-8 годинами для кислотного каталізатора). При цьому вихід кінцевого продукту однаковий і становить приблизно 90% в обох випадках [8]. Для олій з високим вмістом вільних жирних кислот рекомендується попередня обробка, яка полягає в проведенні реакції естерифікації з використанням кислотного каталізатора з метою перетворення вільних жирних кислот (ВЖК) у відповідні естери. Завдяки такому підходу, досягають досить високі показники виходу продукту навіть при високому початковому процентному вмісті вільних жирних кислот [9]. В результаті попередньої обробки з використанням в якості каталізатору, наприклад, гідроксиду натрію або калію, гліцериди в олійно-естеровій фазі трансестерифікуються, що дозволяє отримати найкращий вихід продукту. В роботах [7, 8] показано, що метоксиди натрію та калію є більш реакційно здатними ніж відповідні гідроксиди. При цьому вони мають більшу вартість, викликають утворення різних побічних продуктів і вимагають високої якості олії і води вільної від метанолу. З іншого боку, взаємодія гідроксиду натрію або калію зі спиртом призводить до утворення води. Така реакція є небажаною бо вода може вступати в реакцію з тригліцеридами, жирними кислотами або естерами в реакції гідролізу з подальшим омиленням [8]. Тим не менше, незважаючи на нижчу реакційну здатність, при використанні гідроксидів натрію і калію можна отримати високий вихід продукту за рахунок збільшення кількості каталізатора [18].

Виробництво біодизеля активно досліджується вже на протязі останніх 20 років. Були проведені дослідження як для «чистої» олії і жирів [8, 10, 11, 12, 13], так і для більш дешевої сировини, такої як відпрацьовані олії, тваринні жири та ін. [5, 9, 14, 15, 16]. При цьому деякі наведені результати досліджень носять суперечливий характер. Технологічні особливості процесів наводяться в обмеженому обсязі. В роботі [17] було досліджено кінетику переестерифікації соняшникової олії метанолом в присутності гідроксиду калію при різних температурах. Але на даний час немає даних по виходу кінцевого продукту при використанні відпрацьованих олій і кінетиці їх переестерифікації.

### **Постановка задачі**

Метою даної роботи було дослідження кінетики процесу переестерифікації відпрацьованої соняшникової олії метанолом в присутності лужного каталізатора, для визначення закономірностей процесу, що дозволить визначити технологічні особливості технологічного процесу та отримати експериментальний матеріал, необхідний для створення математичної моделі процесу переестерифікації.

### **Аналіз досліджень**

Аналізуючи різні фактори які впливають на вихід біодизеля (відношення олії та спирту, кількість каталізатора, температура, тривалість реакції), можна запропонувати наступну схему виробничого процесу (рис.1).

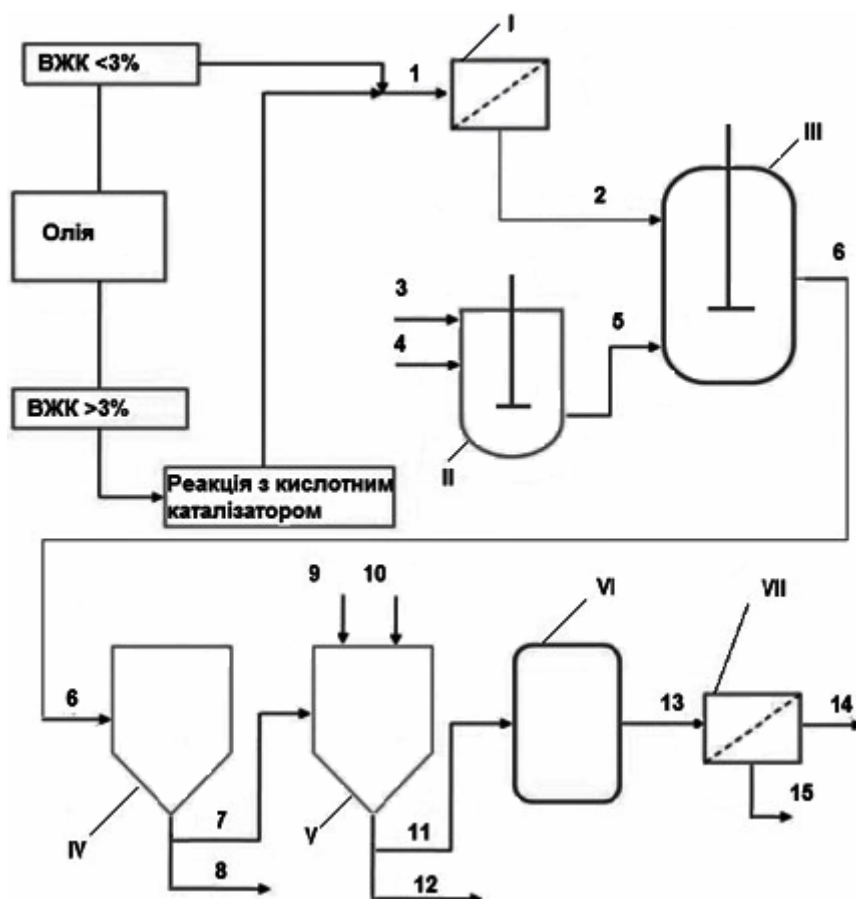


Рис. 1. Запропонована схема виробництва біодизеля

I – фільтр для олії; II – ємність для перемішування; III – реактор трансестерифікації; IV – відстійник, V – сепаратор; VI – ємність для промивання біодизеля; VII – фільтр; 1 – олія; 2 – олія після фільтрування; 3 – метанол; 4 – гідроксид калію; 5 – метоксид; 6 – продукти реакції; 7 – суміш біодизеля, метанолу та домішок; 8 – гліцерин; 9 – гаряча вода; 10 – лимонна кислота (0,4%); 11 – суміш біодизелю та води; 12 – вода після промивки; 13 – біодизель з домішками; 14 – біодизель; 15 – домішки

При використанні відпрацьованої рослинної олії для отримання біодизеля вихід метилових естерів може відрізнятись від виходу при застосуванні свіжої олії в якості вихідної сировини. Багаторазове нагрівання, присутність інших речовин при кипінні олії можуть суттєво змінити її властивості. Ця обставина вимагає проведення додаткових експериментальних досліджень реакції переестерифікації при використанні в якості вихідної сировини відпрацьованої рослинної олії.

Лабораторна установка для проведення експериментального дослідження реакції переестерифікації відпрацьованої рослинної олії метиловим спиртом зображена на рис.2.

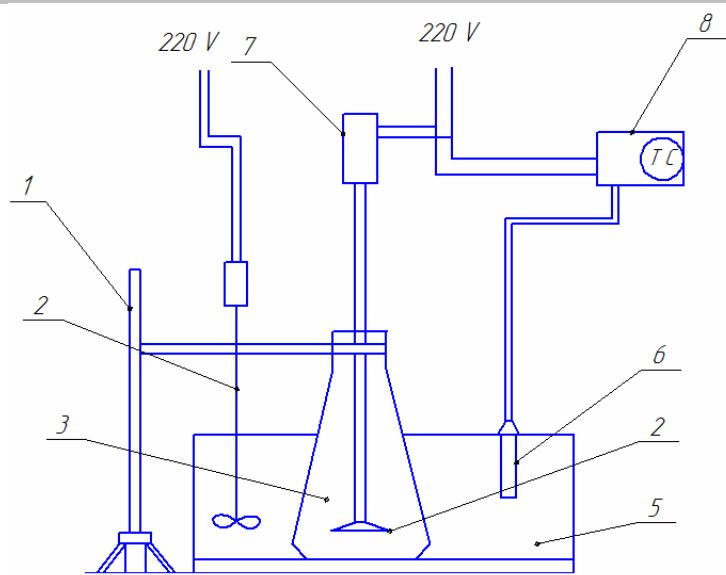


Рис. 2. Схема лабораторної установки

1 – штатив; 2, 4 – перемішувач; 3 – реакційна колба;  
5 – водяна баня; 6 – термостат; 7 – двигун мішалки; 8 – терморегулятор

Для проведення експериментальних досліджень реакції переестерифікації відпрацьованої рослинної олії метиловим спиртом, в якості вихідної сировини використовувалася відпрацьована соняшникова олія з ресторанів швидкого харчування. На першому етапі обробки необхідно було видалити воду з вихідної сировини. Для видалення води, в якості осушувача був використаний безводний сульфат натрію. Потім осушена відпрацьована соняшникова олія була відфільтрована для видалення з неї залишків їжі та інших домішок.

Для проведення експериментів з переестерифікації відпрацьованої рослинної олії була підготовлена реакційна суміш, для якої підготовлені наступні реагенти: відпрацьована соняшникова олія у кількості 100 мл та метиловий спирт у кількості 12,5 мл. В якості каталізатора був застосований калію гідроксид у кількості 0,8 г. Вказані реагенти були завантажені в реакційну колбу 3 з мішалкою 4. Колба була поміщена в посудину з термостатом.

Реакція починається в двофазній системі, яка складається з лужного розчину метанолу та тригліцеридів. Протягом перших декількох хвилин перемішування система стає однофазною в результаті емульгування. Після утворення значної кількості гліцерину система знову перетворюється на двофазну.

Суміш перемішувалася протягом 1,5 годин при температурі 25 °С. По закінченню перемішування, суміш залишили на 16 годин.

В результаті такого довготривалого відстоювання були сформовані два шари рідин. Верхній шар – ліпофільна фаза із значним вмістом метилових естерів, а нижній є лужним розчином метанолу в гліцерині.

Верхній шар рідини було відділено.

Отриманий продукт було проаналізовано на вміст моно-, ди-, та тригліцеридів і метилових естерів жирних кислот.

Отримані наступні результати. Вихід продукту становив 62-71% в залежності від використаної сировини, що значно відрізняється від результатів наведених у літературних джерелах [7, 8, 9]. Така відмінність результатів пояснюється відмінністю вихідної сировини, яка використовувалася у досліджах. В описаних у

літературі модельних дослідах олію піддавали попередньому нагріванню протягом певного часу (2-18 годин) при температурах 180-240 °С, а потім застосовували для досліджень реакції переестерифікації. В нашому випадку використана відпрацьована соняшникова олія з ресторанів швидкого харчування. Ця олія застосовувалась для приготування їжі і була піддана неодноразовому нагріванню до температури її кипіння.

Очевидно за таких умов значна частина тригліцеридів утворює більш високомолекулярні продукти внаслідок ініційованих киснем повітря радикальних процесів. Такі реакції визначаються наявністю подвійних зв'язків у молекулах жирних кислот, які становлять основу тригліцеридів, що входять до складу олій. Продукти які утворюються в результаті полімеризації мають значну молекулярну масу і не визначаються газохроматографічним методом. Вони мають температуру кипіння вищу, ніж 360 °С, тому не можуть бути використані як компоненти дизельного палива. Згідно прийнятих міжнародних стандартів такі продукти мають бути відділені від метилових естерів жирних кислот.

Ця обставина потребує корегування технології обробки рослинної олії для отримання біодизеля. Перед застосуванням отриманий продукт потрібно очистити від шкідливих домішок (продуктів розкладу, альдегідів, продуктів окиснення та полімеризації). Найбільш доцільний метод їх відділення – фракційна перегонка. В біодизельному паливі має бути використана фракція з температурою кипіння не вище 350 °С. Тому в технологічній схемі процесу доцільно використовувати колону перегонки з вакуумною відгонкою для відділення побічних продуктів реакції від цільового продукту.

### Висновки

Проведений аналіз технологічних особливостей процесу переестерифікації соняшникової олії метанолом в присутності гідроксиду калію дозволив обрати послідовність технологічних процесів для отримання біодизеля.

Проведені експериментальні дослідження реакції переестерифікації відпрацьованої рослинної олії метиловим спиртом.

На основі отриманих результатів експерименту і їх аналізу запропоновано корегування технологічної схеми для отримання біодизеля, що забезпечить достатньо високий вихід кінцевого продукту.

Запровадження даної технології дозволить зменшити екологічне навантаження і отримати якісний продукт.

### Література

1. *Zaher, F.* Utilization of used frying oil as diesel engine fuel. *Energy Sources*, 2003, 25, pp. 819-826.
2. *Mittelbach, M., Tritthart, P.* Diesel fuel derived from vegetable oils. Emission tests using methyl esters of used frying oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1988, 65(7), pp. 1185-1187.
3. *Leung, D.* Development of clean biodiesel fuel in Hong Kong using recycled oil. *Water Air Soil Poll.*, 2001, 130, pp. 277-282.
4. *Dorad, M.P., Ballesteros, E., Arnal, J.M., Gomez, J., Lopez, F.J.* Exhaust emission from a diesel engine fuelled with transesterified waste olive oil., 2003, *Fuel* 82, pp. 1311-1315.

5. *Tashtoush, G., Al-Widyan, M., Al-Shyoukh, A.* Combustion performance and emission of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Appl. Therm. Eng.*, 2003, 23, pp. 285-293.
6. *Ulusoy, Y., Tekin, Y., Cetinkaya, M., Karaosmanoglu, F.* The engine test of biodiesel from used frying oil. *Energy Sources*, 2004, 26, pp. 927-932.
7. *Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S. N.* Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2004, XX, pp. 1-21.
8. *Schudardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.* Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, 9(1), pp. 199-210.
9. *Canakci, M., Van Gerpen, J.* Biodiesel production from oils and fats with free fatty acid feedstocks. *Trans.*, 2001, ASAE 46, pp. 945-954.
10. *Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L.* Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, 61(10), pp. 1638-1643.
11. *Peterson, G.R., Scarrah, W.P.* Rapessed oil transesterification by heterogeneous catalysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, 61(8), pp. 1593-1597.
12. *Knothe, G., Dunn, R.O., Bagby, M.O.* Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: *ACS Symposium Series 666*, 1997, pp. 172-208.
13. *Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M.* Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. *Bioresource Technol.*, 2003, 89, pp. 1-6.
14. *Mittelbach, M., Pokits, B., Silberholz, A.* Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. In: *Liquid Fuels Renewable Resource, Proceedings of the Alternative Energy Conference*, 1992, pp. 74-78.
15. *Tomasevic, A.V., Siler-Marinkovic, S.S.* Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process. Technol.*, 2003, 81, pp. 1-6.
16. *Al-Widyan, M., Al-Shyoukh, A.* Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresour. Technol.*, 2002, 85, pp. 253-256.
17. *Василькевич О.І., Бондаренко С. Г., Старостін А.Р., Бутько М.О.* Кінетика переестерифікації соняшникової олії при різних температурах [Текст] // *Восточноєвропейський журнал передових технологій*. – 2012. – № 2/14 (56). – С.21-23.
18. *Бутько, М.О.* Умови експериментального визначення впливу концентрації каталізатора та температури на час протікання реакції переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом [Текст] / М.О. Бутько // *Відновлювана енергетика*. – 2011. – № 4. – С. 76–79.