

УДК 665.76; 628.543.5

*Н.Л. Красільникова, Й.А. Любінін*

## **МОЖЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИННИ**

**Державне підприємство «Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості  
«МАСМА», м. Київ**

Застосування кислотних каталізаторів у процесі переестерифікації олій забезпечує зменшення виходу гліцерину за рахунок перетворення його у додаткові етери, що покращують властивості одержаних біоолив. Цей спосіб також розширяє асортимент олій, прийнятних до застосування у процесі переестерифікації, оскільки для проведення процесу не має потреби досягати їх високої чистоти. У свою чергу, зазначений процес перетворення олій не потребує баготостадійного оформлення, що значно підвищує його екологічність та зменшує витрати на оснащення.

Розв'язання екологічних проблем сучасності вимагає пошуку альтернативних джерел сировини та енергії. Це обумовлено не лише необхідністю зниження забруднення довкілля, але й важливістю переходу від вичерпувальних сировинних джерел до розширеного використання відновлювальних ресурсів.

Роботи в цьому напрямі здійснюються у всьому світі. У сфері використання відновлюальної сировини провідна роль належить біоресурсам – передусім, олійним сільськогосподарським культурам та тваринним жирам, оскільки це цілком прийнятна альтернатива нафтовій сировині для виробництва палив і мастильних матеріалів.

Перевагою біомастильних матеріалів також є відсутність потреби в антизадирних додатках і можливість використовувати суміші продуктів з олій різних культур і жирів, щоб одержати бажану якість мастильного матеріалу.

Відновлюальність сировинних ресурсів і їхня відносна дешевизна в порівнянні з нафтовими та екологічно безпечними синтетичними продуктами нині обумовлюють доцільність розширення робіт щодо застосування олій та жирів у техніці.

Найважливішим процесом зміни фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей олій у бажаному напрямі є переестерифікація [1,2]. Відомі декілька різновидів цього процесу. Модифікація

структурі олій може бути здійснена шляхом переестерифікації триацилгліцеридів олій чи жирів одноатомними або багатоатомними спиртами (алкоголіз), каталізована основними або кислотними каталізаторами. Заміна гліцерольних фрагментів на алкокси-групи розгалужених спиртів дозволяє істотно підвищити стійкість олій до дії високих температур. Властивості одержаних продуктів різні і залежать від природи олії (ріпакова, кокосова, соняшникова та ін.), каталізатора і температури реакції. Загальним є утворення естерів з підвищеною стабільністю, малою в'язкістю, низькою температурою застигання, хорошою розчинюальною здатністю. На вартисть такого перероблення істотно впливає побічний продукт – гліцерин, що утворюється в значній кількості [3].

Переестерифікацію ацилгліцеридів в промислових умовах переважно здійснюють в присутності лужних каталізаторів та метилового спирту. Під час лужної переестерифікації найчастіше застосовують такі каталізатори, як: гідроксиди, карбонати, ацетати натрію і калію.

Не зважаючи на позірну простоту реакцій лужної переестерифікації триацилгліцеридів та достатню вивченість їх механізму, ці технології досить складні і є багатостадійними процесами, що включають, властиво, переестерифікацію, розділення естерної та гліцеринової фаз, кількаразове промивання цільового продукту водою чи кислотою з наступним його сушінням [4–7].

В свою чергу, для лужної переестерифікації вихідна сировина (олії чи жири) має бути обов'язково безводною (осушеною) і не містити «вільних» жирних кислот. У наукових працях [8,9] роблять висновок, що вміст «вільних» жирних кислот в очищених оліях чи жирах має бути якомога менше (нижче 0,5%), а вміст води не більше 0,06%. Також відомо [10], що наявність незначної кількості «вільних» жирних кислот і вологості в реакційній суміші призводить до появи мила, яке знижує вихід естерів і створює проблеми при розділенні їх від гліцерину та промиванні водою. Більше того, на «вільні» жирні кислоти витрачається каталізатор, що зменшує його ефективність. Тому для ефективної лужної переестерифікації потрібні високоочищені олії і жири з низьким вмістом «вільних» жирних кислот.

Таким чином, основні недоліки гомогенно-каталітичної метанольної переестерифікації олій, яка є основою промислового виробництва біодизелю, – висока токсичність метанолу, проблема відокремлення цільового продукту від каталізатора і побічних продуктів реакції (в основному гліцерину) та пов'язане з цим утворення значної кількості забруднених стічних вод, а також використання обмеженого кола олій чи жирів, з певними характеристиками за вмістом води і «вільних» жирних кислот.

Переестерифікація триацилгліцеридів в умо-

вах кислотного каталізу протікає повільніше, ніж лужного, і вихід цільового продукту у першому випадку нижчий. Проте кислотний каталіз має свої переваги, а саме: практична незалежність процесу від наявності в сировині «вільних» жирних кислот та води, спрощення процесу розділення продуктів реакції, можливість застосування екологічного етилового спирту. Та не зважаючи на це, процеси кислотної переестерифікації триацилгліцеридів відновлювальної сировини на практиці не розвиваються і не впроваджуються.

До того ж, внаслідок інтенсифікації виробництва біодизелю спостерігається перевиробництво гліцерину – побічного продукту переестерифікації, та проблема комплексного використання відновлювальної сировини під час виробництва [11,12].

Розв'язання поставлених завдань ми досягли переестерифікацією триацилгліцеридів олій абсолютованим етанолом в присутності кислотного каталізатору за температури 80–90°C і мольному співвідношенні етанол:триацилгліцериди 3:1 – 9:1 протягом 3–6 год з наступними відгонкою спирту та розділенням естерної і гліцеринової фаз.

Як каталізатор найбільш прийнятний, зважаючи з огляду літератури, було обрано органічні арилсульфокислоти на основі алкілбензолів, алкілнафталінів (п-толуолсульфокислота, бензолсульфокислота тощо), іонообмінні смоли, що містять у своїй структурі сульфокислотні групи, в кількості 0,5–1,0 мас.% на завантажену олію.

Виконані нами дослідження переестерифікації різних олій – кокосової, ріпакової, соняшникової було здійснено у лабораторному скляному ректорі, обладнаному перемішувальним пристроєм, зворотним холодильником та оливною банею з електричним підігрівом. Як спирт використовували високооктанову кисневмісну добавку ВКД, як каталізатор – паратолуолсульфокислоту. Склад продуктів переестерифікації оцінювали методом газорідинної хроматографії (Termo TR-5). Характеристики продуктів переестерифікації триацилгліцеридів олій наведено в таблиці.

Аналіз результатів таблиці засвідчує, що даний метод переестерифікації триацилгліцеридів олій етиловим спиртом дає змогу використовувати олії без попереднього осушення і з різним вмістом «вільних» жирних кислот. Спрощується процес на стадії розділення естерної та гліцеринової фаз, з виключенням з нього операції промивання цільового продукту. Забезпечується комплексне й раціональне використання вихідної сировини, при чому від 65–85% утвореного внаслідок переестерифікації гліцерину перетворюється у розчинні в цільовому продукті компоненти. Отримані продукти за своїми властивостями можуть бути застосовані як базові малов'язкі біоліви або добавки до традиційних нафтових олій.

Отже, на цьому етапі розробки запропоно-

**Характеристики продуктів переестерифікації триацилгліциридів олій етиловим спиртом  
на кислотному катализаторі**

Назва показника	Зразки естерів олій		
	кокосової	ріпакової	соняшникової
Кінематична в'язкість за температури 40°C, мм <sup>2</sup> /с	7–11	13–17	8–10
Густина за температури 20°C, не більше	900–908	905–910	890–898
Температура застигання, °C, не вище	8	–12	–3
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C, не нижче	190	200	180
Масова частка сірки, %, не більше	відсутність	відсутність	відсутність
Вміст механічних домішок	відсутність	відсутність	відсутність
Виходи продуктів: вихід етилових естерів, мас.% від теоретичного вихід цільового продукту, мас.% від теоретичного виходу етилових естерів	68–73,1	87,6–90,6	68,5–96,6
	92,8–97,2	99,3–100	99,7–103,9
	21,9–32,5	14,0–18,9	41,2–45,4

ваний процес перетворення олій не потребує багостадійного оформлення, виключаючи стадії додаткової підготовки сировини, промивання та осушення цільового продукту, зменшуочи витрати на оснащення. У свою чергу, відсутність стічних вод та застосування нетоксичного етилового спирту значно підвищують екологічність даного методу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1992. – 47 с.
- Alan H. Scragg. Biofuels:Production, Application and Development. – CABI, 2009. – 237 р.
- Пат. HU 016916 Евразія, МКИ C 10 L 1/02. Применение топлив и добавок к топливу на основе триглицеридов модифицированной структуры / Тес Янош; Борош Бела; Леринц Шандор (Венгрия). – № 096187; Заявл. 26.02.2010; Опубл. 30.08.2012; Бюл. № 8 – 16 с.
- Пат. 5525126 США, МКИ C 07 C 67/03. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst / Hemendra N. Basu (США), Max E. Norris (США); Agricultural Utilization Research Institute. – № 331692; Заявл. 31.10.94; Опубл. 11.06.96; НКИ 44/308. – 2 с.
- Пат. 6015440 США, МКИ C 10 L 1/00. Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit / Hossein Noureddini (США); Board Of Regents Of The University Of Nebraska. – № 961939; Заявл. 31.10.97; Опубл. 18.01.2000; НКИ 44/388. – 2 с.
- Пат. CA 2597679, МКИ C 10 L 1/02. Liquid biofuel mixture and method and device for producing said mixture / Eisner Peter (Німеччина) и dr.; Fraunhofer-gesellschaft zur foerderung der angewandten Forschung E.V. (Німеччина). – № 002156; Заявл. 30.11.2005; Опубл. 24.01.2006; НКИ 08693. – 2 с.
- Пат. WO 2006/081457, МКИ C 10 L 1/18. Microwave-enhanced process to maximize biodiesel production capacity / Porter Mark, J. (США), Jensen Scott; (США); Nguyen Daniel, G.; JENKENS & GILCHRIST (США). – № 647332; Заявл. 26.01.2005; Опубл. 03.08.2006. – 3 с.
- Ma, F., L.D. Clements, and M. A. Hanna. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – Vol.37. – P.3768-3771.
- Feuge, R.O. and T. Grose. Modification of Vegetable Oils. VII. Alkali Catalyzed Interesterification of Peanut Oil with Ethanol // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1949. – Vol.26. – P.97-102.
- Freedman, B., E.H. Pryde and T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1984. – Vol.61. – P.1638-1643.
- Пат. 2866653 Франція, МКИ C 10 L 1/02. Manufacture of ethers of glycerol, useful as e.g. biofuel, comprises reaction of triglyceride with primary monoalcohol by heterogenous catalysis and reaction of glycerol with olefinic hydrocarbon / Hillion Gerard, Delfort Bruno, Durand Isabelle (Франція); Inst Francais du Petrole. – № FR20040001918 20040224; Заявл. 24.02.2004; Опубл. 26.08.2005. – 2 с.
- Пат. WO 2006/084048, МКИ C 10 L 1/185. Biodiesel fuel and manufacture of same / Jalinski Thomas J., Sr. (США); Jalin Technologies, LLC. – № 649151; Заявл. 02.02.2005; Опубл. 10.08.2006. – 2 с.

Надійшла до редакції 12.04.2013