

Šviežio ir naudoto augalinio aliejaus peresterifikavimo reakcijos tyrimas

Ž. Žukauskaitė, L. Miknius

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas zivilezuka@gmail.com*

Gauta 2011 m. birželio 8 d.; priimta spaudai 2011 m. liepos 5 d.

Tirtos šviežių ir naudotų rapsų bei palmių aliejų peresterifikavimo metanoliu reakcijos; katalizatorius – natrio šarmas. Nustatyta riebalų rūgščių metilo esterių (RRME) išeiga, tankis, stingimo bei pliūpsnio temperatūra ir kinematinė klampa. Aliejaus peresterifikavimo reakcijos tyrimai atlikti 20–60 °C temperatūroje, nustatant riebalų rūgščių metilo esterių koncentraciją pasirinktais laiko intervalais, sudarytos kinetinės kreivės.

vadas

Senkant iškastinio kuro atsargoms ir didėjant civilizacijos energetiniams poreikiams, didėja ir globalinį pasaulio atšilimą skatinančių dujų koncentracija atmosferoje. Visa tai verčia naudoti atsinaujinančiuosius energijos šaltinius, prioritetą teikiant organinių atliekų perdirbimui. Europoje daugiausiai energetinių produktų rinkoje sudaro dyzelinas – kuras, naudojamas lengvųjų ir sunkiųjų automobilių, specialiųjų įrenginių bei daugelio laivų vidaus degimo varikliuose. Šis kuras jau kelis dešimtmečius turi alternatyvą – biodyzeliną (riebalų rūgščių esterius), kurio gamybos žaliava yra įvairiausi augalinės bei gyvulinės kilmės riebalai [1, 2]. Nors eksploatacinės alternatyviojo dyzelino savybės nusileidžia naftiniam dyzelinui (mažesnė šiluminė vertė bei stipresnis korozinis agresyvumas), o kai kurie fizikiniai parametrai (didesnė drumstimosi, stingimo bei ribinio filtruojamumo temperatūra) neleidžia daugumą žaliavos šaltinių panaudoti žeminiui biodyzelino gamybai, be to, ir savikainai esant didesnei už mineralinio dyzelino, biodyzelinas ilgalaikėje perspektyvoje vis tiek yra patrauklus kuras mažinant aplinkos taršą [1, 2].

Jau klasikiniu tapęs aliejų peresterifikavimas alkoholiais metodas turi daugelį cheminių ir technologinių gamybos niuansų: reakcijai naudojami įvairūs rūgštiniai bei šarminiai katalizatoriai; kaip peresterifikavimo agentas, bandomi skirtingi monohidroksiliai alkoholiai; norint procesą vykdyti mažesnėje temperatūroje, reakcija vykdoma veikiant ultragarsui [1–19]. Biodyzelino sintezei pramonėje naudojami tiek periodiniai, tiek nuolatinio veikimo reaktoriai, o produkto išgryninimui taikomi skirtingi metodai. Kalbant apie pramoninę biodyzelino gamybą, būtina paminėti ir šios veiklos darną, globaliai įvertinti tokios gamybos įtaką ekosistemai, taip pat jos poveikį maisto produktų kokybei ir kainai. Taigi galima drąsiai teigti, kad pažangesnė gamybos technologija yra ta, kuri kaip žaliavą naudoja atliekinį, maisto pramonėje nebetinkantį aliejų [1–19].

Optimizuojant biodyzelino gamybą ar projektuojant reaktorių, būtina žinoti riebalų peresterifikavimo produktų išeigas, savybes bei proceso parametrų įtaką reak-

cijos greičiui [3, 7–18]. Šiame darbe tyrimų žaliava buvo rapsų ir palmių aliejus, kadangi pirmasis Lietuvoje, o antrasis pasaulyje yra gaminamas didžiausiais mastais.

Darbo tikslas – ištirti šviežio ir panaudoto rapsų ir palmių aliejaus peresterifikavimo metanoliu reakcijas, nustatyti gauto produkto išeigą, ištirti jo savybes.

Tyrim metodika

NAUDOTOS MEDŽIAGOS. Pradinė žaliava – naudotas rapsų ir palmių aliejus. Aliejaus peresterifikavimo reagentas – metanolis, katalizatorius – natrio šarmas. Reakcijos mišinys neutralizuotas 1 M druskos rūgšties tirpalu, o esterių mišinys nuo katalizatoriaus ir šalutinių produktų praplautas vandeniu.

REAKCIJOS SĄLYGOS IR APARATŪRA. Procesas vykdomas 250 ml apvaliadugnėje dvigurklėje kolboje su termometru ir magnetine maišykle. Aliejų peresterifikavimo reakcijos vykdytos 20–60 °C temperatūroje. Augalinio aliejaus ir metanolio molinis santykis – 1 : 6, t. y. Dvigubas metanolio perteklius. Katalizatoriaus kiekis – 1 %, skaičiuojant pagal pradinę aliejaus masę. Prieš reakciją katalizatorius ištirpinamas transesterifikacijai reikiamame metanolyje ir gautas tirpalas supilamas į reakcijos kolbą su aliejumi, esant reakcijos temperatūrai. Ilgiausia reakcijos trukmė – 2 h, nepaisant temperatūros. Po reakcijos mišinys paliekamas nusistovėti dalijamajame piltuve. Glicerolio su katalizatoriaus priemaišomis fazė atskiriama, o riebalų rūgščių metilo esterių mišinys neutralizuojamas 1 M druskos rūgšties tirpalu ir praplaunamas dvigubu kiekiu vandens. Jei gravitacijos būdu fazės neatsiskiria, emulsija centrifuguojama. Metanolio ir vandens likučiai nugarinami vakuume.

MĖGINIŲ ĖMIMAS IR PARUOŠIMAS ANALIZEI. Reakcijos kinetinėms kreivėms sudaryti iš reakcijos mišinio imami mėginiai po 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 ir 120 min nuo reakcijos pradžios. Mėginių reakcija nutraukiama ir organinė fazė išskiriama anksčiau aprašytu, reakcijos mišinio apdorojimo, metodu.

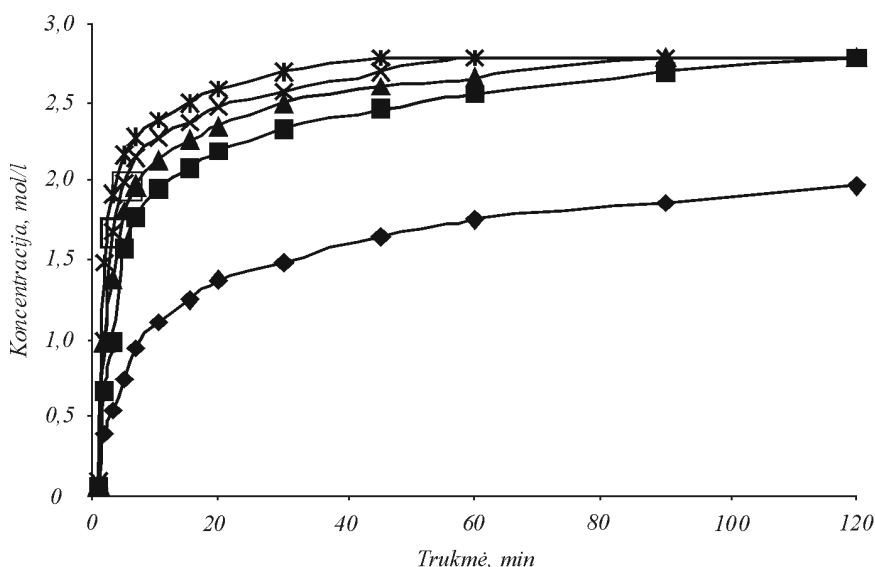
ANALIZINĖ APARATŪRA IR ATLIKIMAS. Surinkti reakcijų mišinių mėginiai analizuojami IR spektroskopijos metodu pagal LST EN 14103 [1, 2, 19]. Matuojamas mėginio sugerties smailių $1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ plotas. Naudota kalio bromido 0,1 mm sluoksnio storio kiuvetė. Mėginiams skiesti ir kalibraciniams tirpalams ruošti naudotas tirpiklis – n-heksanas.

Fizikiniai tiriamų produktų kokybės parametrai nustatyti standartiniais metodais: tankis – LST EN ISO 3675, kinematinė klampa – LST EN ISO 3104, pliūpsnio temperatūra – LST EN ISO 2719, takumo temperatūra – LST EN 116 [19].

Dyzelinio kuro specifikacijos reglamentuojamos: LST EN 590 – naftiniam dyzelinui ir biodyzelinui, turinčiam iki 7 % riebalų rūgščių metilo esterių, LST EN 14214 – riebalų rūgščių metilo esterių mišiniui [19].

Tyrim rezultatai ir j aptarimas

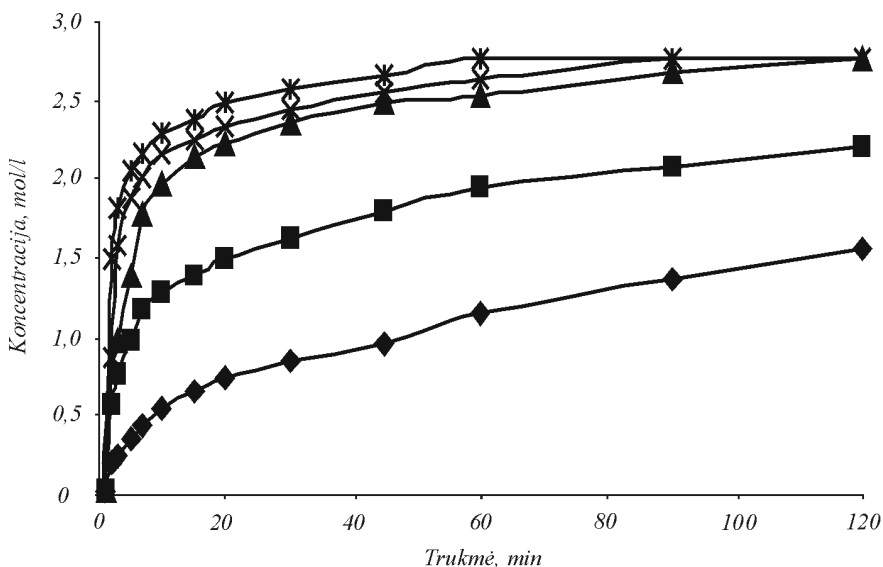
Tyrimų rezultatai rodo (1 pav.), kad šviežio palmių aliejaus peresterifikavimas metanoliu, kaip katalizatorių naudojant natrio šarmą, vyksta palyginti greitai ir iki galo, netgi esant palyginti žemai temperatūrai (30 °C). Išimtį sudaro tik reakcija, vykdyta 20 °C temperatūroje, kuri neišvyko iki galo net po 120 min.



1 pav. RRME koncentracijos kitimas laike, esant skirtingai reakcijos temperatūrai. Žaliava – šviežias palmių aliejus. * – 60 °C; × – 50 °C; ▲ – 40 °C; ■ – 30 °C; ◆ – 20 °C

Šviežio rapsų aliejaus peresterifikavimas metanoliu vyksta lėčiau nei šviežio palmių aliejaus. Visa žaliava su-

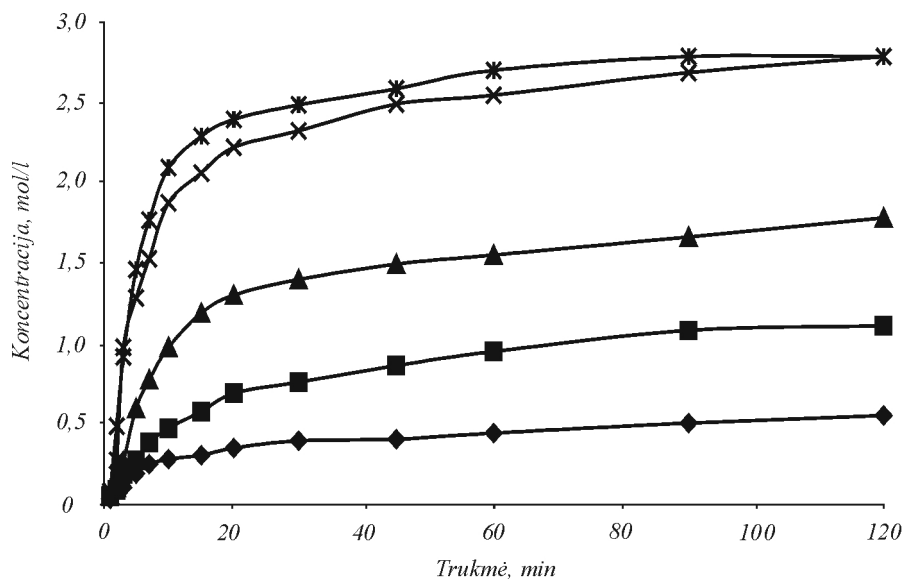
reagavo per 120 min, kai proceso temperatūra buvo 40 °C ir didesnė.



2 pav. RRME koncentracijos kitimas laike, esant skirtingai reakcijos temperatūrai. Žaliava – šviežias rapsų aliejus. * – 60 °C; × – 50 °C; ▲ – 40 °C; ■ – 30 °C; ◆ – 20 °C

Naudoto palmių aliejaus atveju peresterifikavimo metanoliu reakcija vyksta dar lėčiau nei su šviežiais palmių bei rapsų aliejais. Visą žaliavą sureagavo per 120

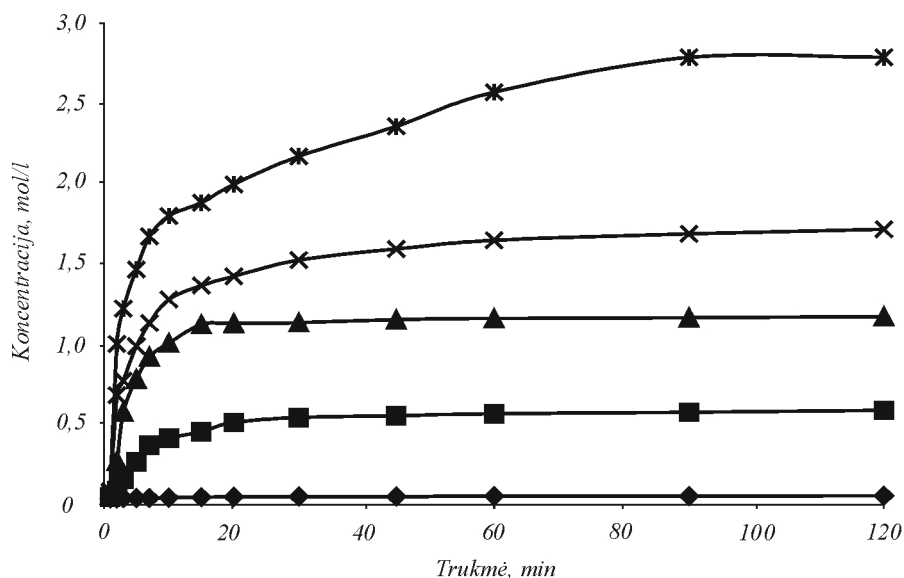
min, kai proceso temperatūra buvo 50 °C ir didesnė. Toks lėtas produktų susidarymas gali būti dėl aliejuje esančios drėgmės ir laisvųjų riebalų rūgščių.



3 pav. RRME koncentracijos kitimas laike, esant skirtingai reakcijos temperatūrai. Žaliava – panaudotas palmių aliejus. * – 60 °C; × – 50 °C; ▲ – 40 °C; ■ – 30 °C; ◆ – 20 °C

Blogiausi peresterifikavimo reakcijos rezultatai stebimi kaip žaliavą peresterifikuojant naudotą rapsų aliejų (4 pav.). Pakankamai sparčiai reakcija vyksta esant 60 °C temperatūrai, o 20 °C temperatūroje reakcija praktiškai

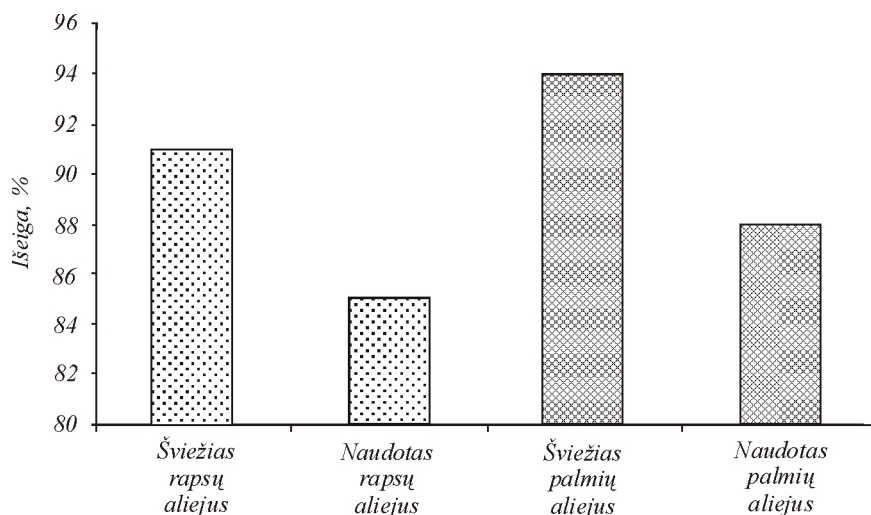
nevyksta. Reakcijos sulėtėjimo priežastimi yra negrįžtama laisvųjų riebalų rūgščių reakcija su katalizatoriumi, sudarant muilus.



4 pav. RRME koncentracijos kitimas laike, esant skirtingai reakcijos temperatūrai. Žaliava – panaudotas rapsų aliejus. * – 60 °C; × – 50 °C; ▲ – 40 °C; ■ – 30 °C; ◆ – 20 °C

Įvairios žaliavos peresterifikavimo metanoliu reakcijos produktų – riebalų rūgščių metilo esterių išėigos (5 pav.) rodo, kad žaliava naudojant šviežių augalinių aliejų, metilo esterių išėiga yra apie 6 % didesnė nei

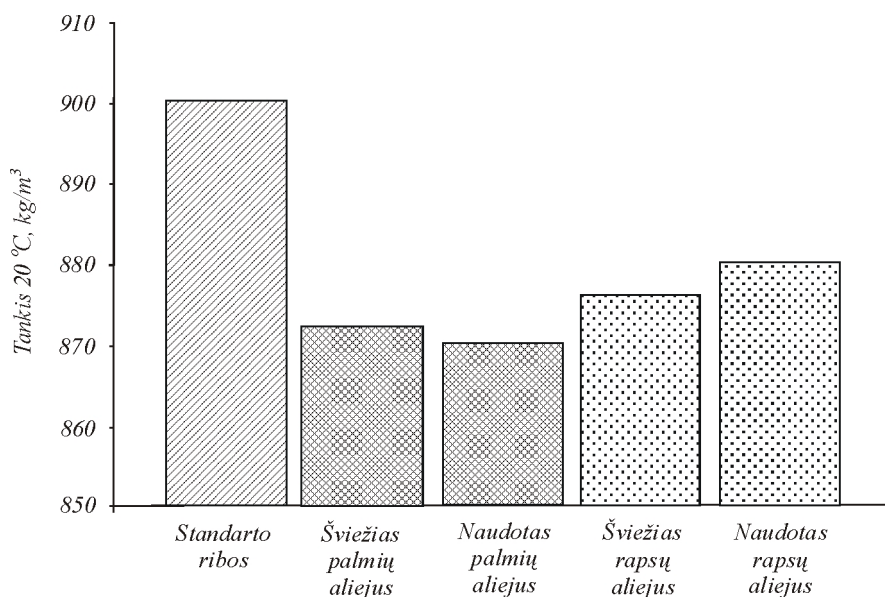
peresterifikuojant naudotą aliejų, o palmių aliejaus biodizelino komponento išėiga yra apie 3 % didesnė nei iš rapsų.



5 pav. Šviežių ir naudotų aliejų peresterifikavimo reakcijos pagrindinio produkto išeiga

Susintintų riebalų rūgščių metilo esterių tankis (6 pav.) beveik nesiskiria, tačiau nepaisant to, ar reakcijai naudotas šviežias, ar panaudotas aliejus, rapsų aliejaus

metilo esteriai yra šiek tiek didesnio tankio. Tai galima paaiškinti didesniu dvigubųjų cheminių ryšių, tarp kurių yra stipresnė tarpmolekulinė sąveika, skaičiumi [1, 19].



6 pav. Peresterifikuotų augalinių aliejų produktų tankis

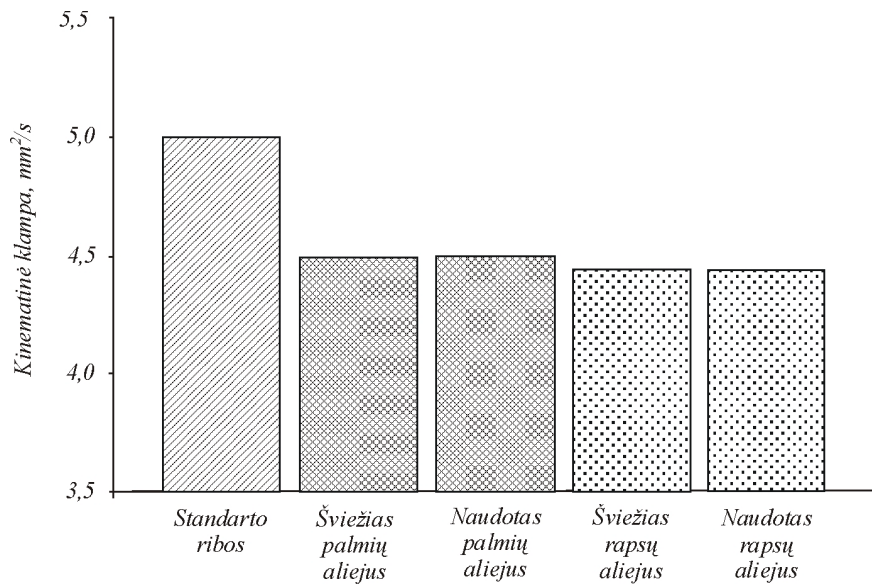
Peresterifikavimo produktų kinematinės klampos matavimai rodo (7 pav.), kad nei žaliavos prigimtis, nei jos švarumo laipsnis aliejaus peresterifikavimo produkto klampai įtakos neturi. Šis parametras atitinka prekiniam dyzelinui standarto keliamus reikalavimus visiems gautiems produktams, o jų klampa yra optimali, t. y. produktas pakankamai gerai sutepa besitrinančias kuro sistemos detales ir nesudaro didelių energetinių nuostolių dėl per didelės klampos [1, 19].

Aliejų peresterifikavimo reakcijos produktų pliūpsnio temperatūra, kuri yra priešgaisrinio saugumo parametras, yra daug didesnė už standarto apribojimus dyzelinui (> 55 °C) (8 pav.) [1, 19].

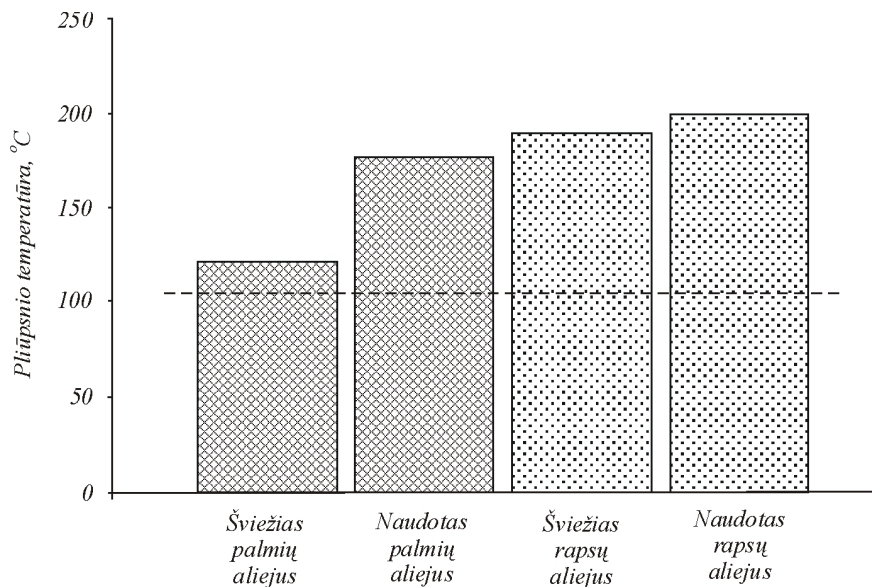
Kaip rodo tyrimų rezultatai, augalinių aliejų pereste-

rifikavimo produktų stingimo temperatūra koreliuoja su žaliavos (aliejaus) stingimo temperatūra, nes angliavandenilinė grandinė, esanti tiek žaliavoje, tiek produkte, tiksliau, jos simetriškumas, ir lemia šio kokybės parametro vertę [1, 19].

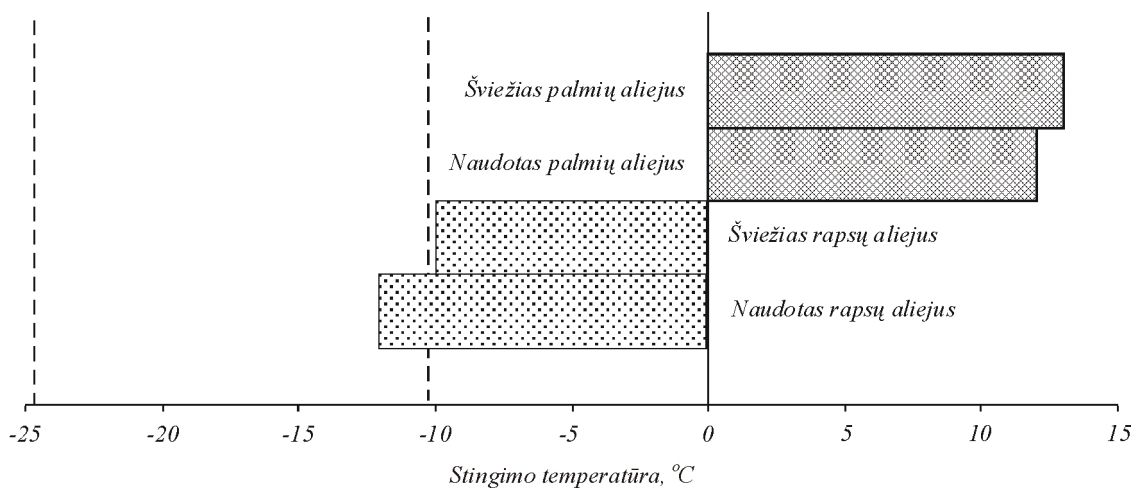
Tyrimų rezultatai rodo kardinalų stingimo temperatūros verčių skirtumą tarp rapsų ir palmių aliejaus peresterifikavimo produktų (9 pav.), nes rapsų aliejuje vyrauja nesočiųjų oleino (C18:1) ir linolo (C18:2) rūgščių liekanos, o palmių aliejuje – miristo (C16:0) ir stearino (C18:0), kurios yra palyginti simetriškos, priešingai oleino ir linolo riebalų rūgščių likučiams, kurių centre yra dvigubosios jungtys, o angliavandeniliniai pakaitai išsidėstę trans-padėtyje [1, 19].



7 pav. Aliejų peresterifikavimo produktų kinematinė klampa, esant 40 °C temperatūrai



8 pav. Riebalų rūgščių metilo esterių pliūpsnio temperatūra uždarame tiglyje. - - - - - – standarto reikalaujama mažiausia vertė



9 pav. Riebalų rūgščių metilo esterių stingimo temperatūra

Išvados

1. Nustatyta, kad metanolio peresterifikuojant šviežią rapsų aliejų, kai katalizatorius – natrio šarmas, iš rapsų aliejaus gauta 91 %, o iš palmių aliejaus – 94 % riebalų rūgščių metilo esterio.
2. Atliekant peresterifikavimo reakciją tomis pačiomis sąlygomis, kai žaliava – naudoti aliejai, gautų riebalų rūgščių metilo esterių išeigos iš rapsų ir palmių aliejų yra atitinkamai 85 ir 88 %.
3. Nustatyta, kad rapsų aliejaus peresterifikavimo metu gautų produktų stingimo temperatūra yra nuo -12 iki -10 °C. Toks produktas gali būti naudojamas kaip biodyzelinas Lietuvoje vasaros sezonu. Žiemos metu jį reikia maišyti su naftiniu dyzelinu. Iš palmių aliejaus susintetinti metilo esteriai stingsta +12–13 °C temperatūroje. Toks produktas Lietuvos klimato juostoje gali būti naudojamas tik mišinys su mineraliniu dyzelinu.
4. Nustatyti pagrindiniai riebalų rūgščių metilo esterių fizikiniai kokybės parametrai (tankis, klampa ir pliūpsnio temperatūra) visiškai atitinka standartų reikalavimus, keliamus tiek Lietuvoje gaminamam ir eksploatuojamam mineraliniam dyzelinui (LST EN 590), tiek gryniems riebalų rūgščių metilo esteriams (LST EN 14214). Todėl ir rapsų, ir palmių naudoti aliejai biodyzelino gamyboje gali pakeisti dalį naftinės žaliavos, o kuro gamyboje sumažinti naudojamų šviežių aliejų kiekį.

Literatūra

1. **Demirbas A.** Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. Springer-Verlag London Limited. 2008.
2. **Anjana Srivastava, Ram Prasad.** Triglycerides-based diesel fuels // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2000. Vol. 4. P. 111–133.
3. **Refaat A.** // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 2011. P. 203–221.
4. **Refaa A. A.** // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 2008. P. 75–82.
5. **Moser B. R.** // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2009. Vol. 86. P. 699–706.
6. **Hasibuan S., Ma'ruf A.** // *Makara, Sains*. November 2009. Vol. 13, N 2. P. 105–110.
7. **Leevijit T.** // *The Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE)"* 1–3 December 2004. Hua Hin, Thailand, P. 277–281.

8. **Meher L. C., Vidya Sagar D., Naik S. N.** // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2006. Vol. 10. P. 248–268.
9. **Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R. M.** // *J. Braz. Chem. Soc.* 1998. Vol. 9, N 1. P. 19–210.
10. **Bambase M. E.** // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007. Vol. 82. P. 273–280.
11. **Darnoko D., Cheryan M.** // *JAACS* 77. 2000. P. 1263–1267.
12. **Noureddini H., Zhu D.** // *JAACS* 74. 1997. P. 1457–1463.
13. **Vicente G., Martinez. M., Aracil J.** // *Bioresource Technology*. 2004. Vol. 92. P. 297–305.
14. **Knothe G.** // Paper no. J9859 in *JAACS* 78. October 2001. P. 1025–1028.
15. **Mittelbach M., Gangl S.** // Paper no. J9862 in *JAACS* 78. June 2001. P. 573–577.
16. **Shahla S., Cheng N. G., Yusoff R.** // *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 2010. Vol. 15. P. 891–904.
17. **Lang X.** // *Bioresource Technology*. 2001. Vol. 80. P. 53–62.
18. **Robiah Y. A., Fakhru'l-Razi T. L.** // *JAACS*, 2004. Vol. 81, N 5. P. 497–503.
19. *ICS 75.160.20: Liquid Fuels*. 2011.

Ž. Žukauskaitė, L. Miknius

INVESTIGATION OF TRANSESTERIFICATION REACTION OF FRESH AND USED VEGETABLE OIL

Summary

Fresh and used palm and rapeseed oil transesterification reaction with methanol and sodium hydroxide as a catalyst has been investigated. The yield, density, pour point, flash point and kinematic viscosity of synthesized fatty acid methyl esters (FAME) have been determined. Vegetable oil transesterification reactions were carried out at temperatures of 20–60 °C, with the determination of fatty acid methyl ester in selected time intervals, for setting the kinetic curves. The results show that used rapeseed and palm oil can be recycled by transesterification as a biofuel which in pure state (LST EN 14214) or as a mixture with petroleum hydrocarbons (LST EN 590) can be used as summer or winter grade biodiesel in Lithuania.