

А.С. Федорів, Б.Л. Литвин

## Використання продуктів хемічної модифікації рослинних олій як альтернатива нафтової сировини (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі ріпакової олії отримано біодизельне паливо, описано оптимальні параметри процесу та розроблено експрес-метод контролю реакції. Також в процесі роботи на основі рослинних жирів отримано нові йоногенні поверхнево-активні речовини. Підібрано оптимальні параметри синтезу, а саме: співвідношення ріпакової олії і кубового залишку, температуру реакції і час реакції. Досліджено фізико-хемічні властивості речовин катйонного характеру.

**Ключові слова:** ріпакова олія, біодизельне паливо, мастильні матеріали, катйонні поверхнево-активні речовини, катйонний жир.

A.S. Fedoriv, B.L. Lytvyn

## Using of products of chemical modification of vegetable oils as alternative of oil raw material (review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Where got the biodiesel fuel on the basis of rape seed oil, the optimum parameters of process are described and the express -method of control of reaction is developed. In the process of work it is got new ionogenic superficially active matters on the basis of vegetable fats. The optimum parameters of synthesis are neat, namely correlation of rape oil and cube remain, temperature of reaction and time of reaction. Physical and chemical properties of matters of cationic character are explored.

**Key words:** rape seed oil, biodiesel fuel, lubricating materials, cationic superficially active matters, cationic fat.

*Стаття поступила до редакції 21.09.2009; прийнята до друку 23.10.2009.*

### I. Альтернативні поновлювальні джерела енергії

Україна належить до енергодефіцитних країн, оскільки забезпечена власними паливно-енергетичними ресурсами лише на  $\approx 53\%$ . Залежність від імпорту нафти більшість розвинених країн розглядають як проблему національної й енергетичної безпеки. Окрім того, широке використання нафтопродуктів як джерел енергії становить значну небезпеку для навколишнього природного середовища. Залежність від імпорту нафти, ціна на яку невблаганно підвищується, а також значне погіршення екологічного стану довкілля стимулюють інтенсивний пошук альтернативних поновлювальних джерел енергії. До поновлювальних джерел енергії належать наступні:

- енергія сонячного випромінювання, що досягає поверхні Землі;
- гідравлічна енергія стоку рік;
- енергія припливів і відпливів океанських вод, що відбуваються під впливом Місяця;
- енергія світового Океану у вигляді хвиль, тепла морів і океанів;
- геотермальна енергія (внутрішнє тепло Землі);
- енергія біомаси (сільськогосподарських культур та їхніх відходів, деревини, водоростей, інших рослинних матеріалів тощо);
- енергія вітру [1].

Наразі альтернативною поновлювальною сировиною є жири рослинного і тваринного походження. Соняшникова та ріпакова оливи є основною вихідною сировиною жиропереробної промисловости [2].

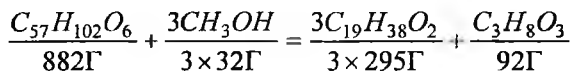
Олії та продукти їх хемічної модифікації можуть бути основою для одержання паливних (біодизельне паливо) та мастильних матеріалів,

поверхнево-активних речовин. За можливостями отримання, фізико-хімічними властивостями і ціною оптимальною як базовий матеріал є ріпакова олива.

На сьогодні для України настав час розвивати власні потужності для виробництва біодизельного палива.

## II. Біодизельне пальне

З хімічного погляду біодизельне паливо є сумішшю метилових ефірів насичених і ненасичених жирних кислот, які утворюються в процесі реакції переетерифікації, тобто обміну молекули гліцерину на три молекули метанолу. Процес проводять за невисоких температур в присутності каталізатора (метилату натрію або гідроксидів лужних металів). Узагальнивши середній склад жирних кислот ріпакової олії можна скласти таке рівняння реакції:



Переводячи на 100 кг тригліцериду отримуємо:

100 кг + 10,88 кг = 100,45 кг + 10,43 кг, відповідно.

Для того щоб змістити реакцію вправо потрібно ввести надлишок метанолу. Якщо надлишок становить 100%, то вихід збільшиться до 98%. Залежно від обраної технології, процес проводять з надлишком метанолу 40 – 60%, потім залишок відганяють. Для одержання 1000 кг (1136 л) продукту потрібно 50 кВт теплової енергії, 25 кВт електроенергії, 6 кг допоміжного фільтруючого матеріалу. При цьому, окрім біодизелю, виходить близько 200 кг сирого гліцерину, який можна також використати з технологічною метою. Вимоги до якості біодизельного палива та вихідної олії представлені в таблиці.

На сьогодні існує багато схем і технологій виробництва метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії. З кожним роком вони стають все досконаліші, але контролю процесу залишається недосконалим.

У гідрогенізаційному виробництві для контролю за процесом гідрування часто використовують рефрактометричний метод. Метод заснований на тому, що показник рефракції (заломлення) є адитивною величиною та між ним і молекулярною масою є емпірична залежність. Цей підхід застосовували і у наших дослідженнях. Вимірювання проводили на рефрактометрі РЛУ.

Таблиця

Вимоги до показників якості ріпакової олії і метилових ефірів

Показник	Одиниця розмірності	Ріпакова олія	Метиловий ефір
Густина при 288 К	кг/м <sup>3</sup>	900-930	860-900
Цетанове число			> 51
Вміст сірки	мг/м <sup>3</sup>	< 20	< 10
Температура спалаху	К	493	374
Питома енергоємність	мДж/кг	35	35
Вміст золи	%	< 0,01	< 0,02
Вміст води	мг/кг	750	500
В'язкість при 313 К	мм <sup>2</sup> /с	< 38	3,5-5,0
Кислотне число	мг	< 2	0,5
Йодне число	КОН/м	100-120	< 120
Вміст ефірів	г/100г	-	> 96,6
Вміст метилового ефіру ліноленої кислоти	%	-	< 12
Вміст метанолу	%	-	< 0,2
Вміст моногліцеридів	%	-	< 0,8
Вміст вільного гліцерину	%	-	< 0,25
Вміст фосфору	мг/кг	< 15	< 10

Показники заломлення вихідних речовин було взято із довідникових даних та визначено експериментально. Створено модельні суміші реакційної маси такого складу: вихідна олія : метанол : гліцерин : метиловий ефіри із різним відсотковим вмістом продуктів реакції (метилових ефірів жирних кислот), зберігаючи пропорційність компонентів. Присутністю моно- та дигліцеридів знехтували. В результаті отримали лінійну залежність показника заломлення від вмісту метилових ефірів жирних кислот. Після цього провели реакцію переестерифікації, кожні 20 хв. вимірюючи показник заломлення. Результати досліджень показали, що значення показника заломлення реакційної маси від часу має лінійну залежність. Таким чином, такий експрес-метод можна застосувати під час інтенсифікації та оптимізації процесу проведення реакції [3].

Відповідно до «Програми розвитку виробництва біодизельного палива на період до 2010 р.», Україна повинна виробляти і споживати у 2010 р. понад 520 тис. т біодизельного палива. Біологічне паливо може бути змішане зі звичайним дизельним паливом у будь-якій пропорції – навіть невелика кількість біодизелю призводить до більш чистої емісії і кращого змащування деталей двигуна, а саме 1% біодизеля збільшить змащування на 65%, а краще змащування означає повільніше зношування двигуна. Заміна частини дизельного палива на біодизельне дасть змогу забезпечити всю техніку бінарним паливом раціонального складу: 30% біодизельного + 70% дизельного палива, причому варто зауважити, що не потрібно ніяких модифікацій двигуна. Температура спалаху біопалива вища за температуру спалаху звичайного дизельного пального майже вдвічі, а це робить біодизельне пальне набагато безпечнішим звичайного дизельного палива. Вихлопні викиди при згорянні біодизельного палива на 75% чистіші від звичайного дизельного палива. Від біодизеля істотно менше неспалених вуглеводнів, чадних газів та інших макрочасток.

#### **Мастильні матеріали**

Мастильні матеріали – один із напрямків заміни нафтової сировини на відновлювальну. Спектр використання рослинних олів як мастильних матеріалів дуже широкий, а в умовах стрімкого темпу розвитку хемії жирів – збільшується. Нижче наведено лише окремі випадки застосування:

- пальмової оливи у складі мастильно-охолоджуючих технологічних засобів – для прокатки металів;

- ріпакової оливи і оливи з суріпиці у сульфідованому вигляді для антифрикційних присадок;

- бавовняної оливи у вихідному, гідрованому або сульфідованому стані – для багатофункціональних присадок;

- соєвої оливи – для протизносних і антифрикційних присадок.

Ефективним способом модифікації гліцеридів рослинних олів є введення в їх структуру трибохемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з наданням їм високих протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до окиснення. Як протизносні і протизадирні присадки використовують 3% порошку сірки та 2,5-5% сульфідованої ріпакової оливи, які додають до пластичних мастил на основі нафтових олів, загущених літєвими, натрієвими милами та силікагелем. Мастильні композиції на основі рослинних олів застосовують як консерваційні мастила [4].

На відміну від нафтової оливи у системах рослинна олива – наповнювач виявлено взаємний вплив дисперсійного середовища і наповнювача: додавання до рицинової оливи 5 – 30% порошку слюди, графіту, дисульфиду молібдену призводить до збільшення навантаження до задиру і зменшення зносу при зростанні концентрації наповнювача.

Мастила для приладів з покращеними протизносними властивостями готують на полярних оливах, наприклад, на рициновій оливі, а додавання олеїнової кислоти до нафтової оливи зменшує коефіцієнт тертя та збільшує зносостійкість криці. Для отримання пластичних мастил застосовують продукти переробки рослинних олів: саломаси, технічний стеарин, олеїн, 12-оксистеаринову кислоту, частіше – рицинову, ріпакову і бавовняну оливи [4].

Застосування рослинних олів та їх відходів хемічних модифікацій як альтернативи нафтовим оливам, синтетичним рідинам для виробництва рідких олів, присадок, пластичних мастил та мастильно-охолоджуючих технічних засобів дозволяє вирішувати складні технічні та екологічні проблеми [5].

#### **Поверхнево-активні речовини**

Ще однією з галузей використання рослинних олів є синтез поверхнево-активних речовин. Взаємодією аміновмісних речовин із ріпаковою можна отримати катйонні поверхнево-активні речовини, які знаходять широке застосування в побутовій хемії, дорожньому будівництві, нафтогазовій та металообробній промисловості [6]. Такі сполуки можуть також використовуватись для поліпшення техніко-економічних показників буріння свердловин та підвищення змащувальних властивостей бурових розчинів. Прикладом є продукт взаємодії кубового залишку виробництва  $\beta$  – оксіетилетилендіаміну [7] із ріпаковою олією – катйонний жир. Катйонний жир в лабораторних умовах отримували наведеним нижче методом.

У 3-х горлу колбу, оснащену мішалкою, термометром, алотермовою банею завантажують розрахункову кількість ріпакової олії, кубовий залишок підігрітий до температури 333 – 343 К, включають нагрів, мішалку. Реакційну масу нагрівають до температури 423 – 438 К і витримують протягом 6 год. Після закінчення витримки відбирають пробу на аналіз. При позитивному результаті аналізу відключають нагрів, масу охолоджують до температури 313 – 323 К і вивантажують з колби. При негативному результаті аналізу витримку продовжують. Отриманий за оптимальних параметрів катйонний жир являє собою в'язку рідину темно-коричневого кольору із специфічним запахом. Розчинний у воді, спирті, ацетоні, нерозчинний в бензолі, толуолі.

Катйонний жир та аналогічні продукти застосовують як:

- основи для виготовлення водних емульсій, в тому числі мастильно-охолоджуючих технологічних засобів для обробки металів;

- емульсії для антикорозійного міжопераційного (тимчасового) захисту виробів металу;

- добавки до мінеральних мастил для захисту від корозії сільськогосподарської техніки та технологічних об'єктів нафтової промисловості [8];

- як жируючі допоміжні препарати в процесі обробки шкіри та хутра [9].

Економічна роль таких катйонних ПАР, не дивлячись на малий об'єм їх виробництва, перевищує економічну значимість аніонних ПАР, одержаних із мінеральної сировини. Це обумовлено універсальністю дії катйонних ПАР меншою концентрацією ефективної дії, можливістю отримання на базі одного класу сполук більшого асортименту ПАР із заданими властивостями і діапазоном дії.

Отже, альтернативою імпорту нафтової сировини є вирощування олієносних рослин. Хороші умови для вирощування ріпаку є у

Вінницькій, Житомирській, Івано-Франківській, Київській, Львівській, Волинській, Рівненській, Тернопільській, Хмельницькій, Чернівецькій областях і Автономній Республіці Крим. Тоді як соняшник успішно дозріває в Одеській, Херсонській, Миколаївській, Запорізькій, Кіровоградській, Черкаській, Вінницькій та інших областях.

При збільшенні посівних площ під ріпак в Івано-Франківській області з 3,46 тис. га до 34,6 тис. га можна було би одержати 47 тис. тонн ріпакового насіння і, таким чином, мінімум 52 мільйони гривень поступлень аграрному сектору Івано-Франківщини. Окрім цього при переробці даного насіння на місці можна отримати біля 14 тис. тонн ріпакової олії та 12-13 тис. тонн чистого біодизельного пального, а також до 240 тис. тонн екологічно чистого дизельного пального (на 50% менше викидів в атмосферу CO<sub>2</sub> порівняно з традиційним пальним).

## Висновки

1. Біодизельне паливо є альтернативою мінерального дизельного палива. Змішування біодизельного із дизельним паливом дозволить ВАТ «Укрнафта» значно збільшити об'єми виробництва цього енергоресурсу, та покращити екологічну ситуацію. Нафтову сировину ж можна використати в хемічній промисловості в органічному синтезі.

2. Перспективним є застосування рослинних олій в якості мастильних матеріалів. Модифікувавши їх можна отримати матеріали із дуже цінними технологічними властивостями.

3. Поверхнево-активні речовини, що одержані на основі рослинних олій відрізняються універсальністю дії та широким спектром застосування, це: інгібітори корозії, допоміжні речовини при бурінні свердловин, деемульгатори тощо.

## Література

1. Кустовська А.Д., Іванов С.В., Косенко О.І. Альтернативні палива. - К.: НАНУ, 2007.- 268 с.
2. Федорів А.С., Литвин Б.Л. Біодизельне паливо як шлях до вирішення проблеми збереження нафтогазової сировини // Збірник наукових праць Науково-технічної конференції "Перспективи нарощування та збереження енергетичних ресурсів України".- Івано-Франківськ, 06-08 грудня 2006 р.- С. 102-109.
3. Федорів А., Шкрібляк О., Литвин Б. Технологічні аспекти та аналітичний контроль переетерифікації тригліцеридів рослинних олій метиловим спиртом // Збірник наукових праць: 11 наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2007».- Львів, 30 травня - 1 червня 2007 р.- С. 121.
4. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. Рослинні оливи як альтернатива мастильним матеріалам і присадкам // Вісник Прикарпатського університету.-2002.- №3.-С.117-142.
5. Литвин Б.Л., Федорів А.С., Курганський В.С., Брускова Д.Я. Синтез і дослідження оксєтильованих аміновмісних похідних ортофосфорної кислоти як компонентів змащувально-охолоджуючих технологічних середовищ // Фізика і хімія твердого тіла. - 2007.- Т 8, №1. -

С. 152-158.

6. **Федорів А.С., Вишневський Р.І., Литвин Б.Л.** Хімічна модифікація рослинних олій о- та п- нуклеофільними реагентами // Тези доп. I Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів, і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення". – Донецьк, 27-29 березня 2007р.-С. 92.
7. **Литвин Б.Л., Федорів А.С.** Переробка кубового залишку стадії дистиляції при виробництві  $\beta$  - оксіетилетилендіаміну в змашувально – охолоджуючі рідини (ЗОР) для алмазної обробки скла // Сборник научных статей XIV международной научно-практической конференции.-2006р.-Т1.-с. 367-369.
8. **Федорів А.С., Вишневський Р.М., Литвин Б.Л.** Цілеспрямований синтез сполук із антикорозійними властивостями на основі рослинних олій // Тези доп. XXI Української конференції з органічної хімії.- Чернігів, 1–5 жовтня 2007р.- С.339.
9. **Федорів А.С., Литвин Б.Л., Вишневський Р.М., Соляник І.Р.** Одержання катіонних ПАР взаємодією кубового залишку виробництва  $\beta$  – оксіетилетилендіаміну з жирами для застосування їх при обробці поверхні шкіри та хутра // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2007. - № 590. - С. 180-185.

*Федорів А.С.* – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

*Литвин Б.Л.* – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Рецензент**

*Матківський М.П.* – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.