

Вывод

В результате проведенных исследований, в данной работе для очистки выбросов от канцерогенных углеводородов в присутствии оксидов азота, сероводорода и оксида углерода предложено использовать двухслойный катализатор, где в качестве первого слоя располагается оксидный медно-хромовый катализатор ИКТ-12-8, а в качестве второго – низкопроцентный палладиевый катализатор П-2. Применение данного катализатора позволит обезвредить выбросы от битумных, а также от ряда других установок нефтепереработки, до требуемых санитарных норм.

Список литературы: 1. Черных Г. В., Цирюльников П. Г., Поповский В. В. и др. Каталитическая очистка газов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981, ч. 2, с. 54-61. 2. Ильченко Н. И., Пятницкий Ю. И., Голодец Г. И., Ройтер В. А. Катализ и катализаторы. – К.: Наукова думка, 1970, вып. 6, с. 31-40. 3. Каталитические свойства веществ. Справочник. Под общ. ред. чл. корр. АН УССР Я. Б. Гороховатского – К.: Наукова думка, 1977, т.4, 296 с. 4. Каталитические свойства веществ. Справ. Под общ. ред. акад. АН УССР В. А. Ройтера – К.: Наукова думка, 1976, 1031 с. 5. Матрос Ю. С., Носков А. С., Чумаченко В. А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991. – 221 с.

Надійшла до редколегії 20.01.2013

УДК 66.074

Выбор катализаторов для обезвреживания многокомпонентных углеводородных смесей/И. В. Хитрова, Ю. М. Гарбуз, Т. Б. Новожилова// Вісник НТУ «ХПИ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПИ», – 2013. - № 4 (978). – С. 125-130. – Бібліогр.: 5назв.

В даній роботі наведені результати експериментів щодо вибору вискоєфективних каталізаторів з низьким газодинамічним опором для окислення бензапірену у присутності оксидів азоту, оксидів вуглецю, сірководня, вуглеводнів, що містяться у газах, які відходять від установки переробки нафтових відходів з метою отримання бітуму.

Ключові слова: окислені бітуми, бензапірен, поліциклічні ароматичні вуглеводні, газові викиди, каталітична очистка, многокомпонентні оксидні каталізатори, двошарові каталізатори, палладій, платина.

In the given work the results of experiments at a choice of high performance accelerators with under gasodynamical by resistance for oxidation of benzapiren at the presence of oxides of nitrogen, white damps, hydrogen sulphide, hydrocarbons keeping in gases, processing, emanating from installation, of a petroleum wastage with the purpose of deriving bitumen are indicated.

Key words: oxidated asphalts, benzapiren, polycyclic aromatic hydrocarbons, gas outliers(releases), catalytic clearing multicomponent oxide-coated accelerators, two-layer accelerators, palladium, platinum.

УДК 662.756.7

И. Н. ДЕМИДОВ, д-р.техн. наук, НТУ «ХПИ»;
МУНИРШАВКАТ САДИК, аспирант, НТУ «ХПИ»;
К. В. ГРАНКИНА, студентка, НТУ «ХПИ»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СОАПСТОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

В статье показана возможность получения бутиловых эфиров жирных кислот растительных масел, полученных из отходов масложирового производства – соапстоков. Использование гетерогенного катализатора и достаточно простого оборудования позволит получить

© И. Н. ДЕМИДОВ, МУНИРШАВКАТ САДИК, К. В. ГРАНКИНА, 2013

дистиллированные бутиловые эфиры жирных кислот – компонент биодизельного горючего.

Ключевые слова: соапсток, бутиловые эфиры, гетерогенный катализатор, кислотное число

Введение. Постановка проблемы в общем виде и её связь с важными научными и практическими заданиями. Получение биодизельного горючего из жиросодержащего сырья, неудачно называемого «биодизелем», позволяет уменьшить расход ископаемого углеводородного сырья (прежде всего нефти) на производство дизельного горючего. Биодизельное горючее в виде сложных эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов добавляют в углеводородное горючее, как правило, в количестве от 2% до 25%. Это позволяет использовать такое смесевое горючее без переустройства двигателей. Добавление биодизельной компоненты в количестве 5% позволяет существенно снизить токсичность выхлопа двигателя, что может служить самостоятельной целью использования такого композиционного горючего. Однако, производство биодизельного горючего из растительных масел (на сегодняшний день, наиболее разработанный вариант производства биодизельного горючего) нерентабельно и существует только за счёт дотаций и налоговых преференций. Это производство становится рентабельным в случае использования в качестве жирового сырья побочных продуктов и отходов различных отраслей промышленности. Одним из таких промышленных жиросодержащих отходов является соапсток – побочный продукт рафинации масел и жиров.

Анализ последних исследований и публикаций. Как ранее отмечалось [1] производство биодизельного горючего из соапстока может осуществляться по нескольким схемам. Количество соапстоков, вырабатываемых в Украине достаточно большое [2] для организации полномасштабного производства горючего из него. При этом наиболее полное и эффективное использование жировой компоненты соапстоков может быть достигнуто в случае предварительного преобразование её в жирные кислоты [3]. В большинстве публикаций, посвящённых процессу получения биодизельного горючего в качестве низкомолекулярного спирта рассматривается метанол [4, 5]. В то же время наиболее перспективным спиртом для двигателей с искровым зажиганием (называемым горючим нового поколения) в последнее время считается биобутанол [6]. Бутанол весьма перспективен и для получения горючего для дизельных двигателей. Однако исследований, посвящённых получению бутиловых эфиров жирных кислот (БЭЖК) из соапстока, в доступной литературе нам встретить не удалось и, таким образом, многие аспекты этого процесса в технологическом аспекте остаются не изученными.

Формулировка целей статьи. Основная цель проведенных исследований – изучение возможности получения бутиловых эфиров жирных кислот – компонента биодизельного горючего из соапстока, а также получение количественных данных о выходе целевого продукта в различных условиях проведения технологического процесса.

Выделение нерешённых ранее частей общей проблемы, которым посвящается данная статья. Поскольку соапсток, может подготавливаться к получению жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов - ЖЭС (в нашем случае бутилового спирта) по нескольким схемам, представлялось целесообразным сравнить технологические особенности и эффективность этих схем. Так в качестве жирового сырьевого компонента можно использовать жирные кислоты, полученные после разложения соапстока минеральной кислотой (вариант 1). Можно

доомылиться сапсток и превратить полученное мыло в жирные кислоты путем разложения минеральной кислотой (вариант 2). Можно из доомыленного сапстока высолить мыло (ядровое мыло), отделить его от подмыльного щелока и опять разложить минеральной кислотой (вариант 3). Жирные кислоты, полученные по трем вариантам имеют существенно разные показатели. Сравнение этих кислот как сырья для получения ЖЭНС с использованием в качестве низкомолекулярного спирта бутанола до сих пор не проводилось.

Изложение основного материала исследований. Для исследований использовали сапсток – побочный продукт рафинации подсолнечного масла, взятый на предприятии по переработке сапстока, со следующими показателями: содержание воды $\approx 56\%$; эфирное число жировой фазы – $78,0 \text{ мг КОН/г}$; содержание неомыляемых веществ составляло $15,6\%$. Этот сапсток, по аналогии с производственным процессом, обрабатывали концентрированным раствором серной кислоты, создавая кислую реакцию реакционной (по индикатору) в реакторе с интенсивно работающей мешалкой в течение $30 - 40$ минут. После этого содержимое реактора отстаивали в течение $4 - 6$ часов. Выделившийся сверху органический слой отделяли от водной фазы, промывали водой до отсутствия кислой реакции промывных вод. Этот образец (образец №1) использовали в качестве жирового сырья для получения бутиловых эфиров жирных кислот.

Второй образец получали следующим образом. Сапсток в реакторе с мешалкой доомыляли водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 40% в течение двух часов при температуре кипения реакционной массы ($\sim 105^{\circ}\text{C} - 104^{\circ}\text{C}$). После омыления получили мыльную массу, которую, выделение жирных кислот из которой аналогично тому, как это делали с исходным сапстоком. Этот образец (образец №2) служил жировым компонентом сырья для получения БЭЖК.

Третий образец жирового сырья получали аналогично тому как получали второй образец до стадии образования омыленной массы. Омыленную массу обрабатывали кристаллической поваренной солью (NaCl) до создания $18\% - 20\%$ раствора этой соли в пересчете на водную фазу омыленной массы. Обработку проводили при температуре кипения реакционной массы в течение 30 минут и интенсивном перемешивании. После этого реакционную массу отстаивали в течение восьми часов. Выделившееся ядровое мыло отделяли от подмыльного щелока и разлагали серной кислотой, аналогично тому, как это делали для образцов 1 и 2. Полученные жирные кислоты (образец №3) использовали в дальнейшем для получения БЭЖК. Показатели этих образцов жирового сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые показатели качества полученных образцов жирных кислот

| Показатели | Образцы жирных кислот, полученных из сапстока | | |
|---|---|-------|-------|
| | №1 | №2 | №3 |
| КЧ, мгКОН/г | 90,5 | 161,2 | 177,4 |
| ЭфЧ, мгКОН/г | 72,3 | 7,9 | 7,6 |
| Содержание кислот в пересчете на линолевую, % | 45,5 | 81,0 | 89,1 |

Получение БЭЖК осуществляли в обогреваемом стеклянном лабораторном реакторе, оборудованном насадкой Дина-Старка. Избыток бутанола составлял 50% по отношению к теоретически необходимому. Выделявшаяся в ходе реакции вода (а также вода, привнесённая сырьём) непрерывно отгонялась в виде азеотропной смеси

с бутанолом, отстаивалась в насадке, а бутанол возвращался в реактор. В качестве катализатора использовали полученный нами кислый фосфат алюминия - $Al_2(HPO_4)_3$. Количество катализатора составляло 5% по отношению к реакционной массе. Температура реакции – температура кипения реакционной массы, которая составляла 125^oC - 138^oC в зависимости от времени протекания реакции. Кинетика расходования жирных кислот, т.е. получения их бутиловых эфиров, отслеживалась по величине кислотного числа реакционной смеси. При этом отобранную пробу делили на две части. В одной из них определяли КЧ стандартным методом, а во второй определяли количество нелетучих веществ отгонкой бутанола в вакууме. Затем кислотное число пересчитывали на содержание нелетучих веществ (на жировую массу). Данные о расходовании жирных кислот для трёх образцов жирных кислот представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2 наибольшей глубины за 14 часов реакция превращения жирных кислот в бутиловые эфиры достигает с образцом №3.

Затем все образцы полученных БЭЖК очищались отгонкой в вакууме (остаточное давление 25 – 30 мм рт.ст.), температура 185^oC – 227^oC.

Выход дистиллированных БЭЖК составил для образца №1 -79,1%, для образца №2 – 85,4%, для образца №3 -86,2. Однако, жирные кислоты образца №3 были получены с высаливанием мыльного ядра и потери жирных кислот на этой стадии составили 12%. Поэтому общий выход БЭЖК образца №3 не превышает 76 %. Учитывая то обстоятельство, что после получения БЭЖК, в ходе реакции этерификации, их дистилляционная очистка необходима во всех трёх случаях, то операция высаливания мыла, вероятнее всего нецелесообразна.

Таблица 2 – Кинетика расходования жирных кислот в реакции образования их бутиловых эфиров для трёх образцов жирового сырья

| Время Реакции, час. | Образец №1 | | Образец №2 | | Образец №3 | |
|---------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|
| | КЧ, мгКОН/г | Глубина реакции, % | КЧ, мгКОН/г | Глубина реакции, % | КЧ, мгКОН/г | Глубина реакции, % |
| 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 |

Оценим экономическую эффективность процесса получения бутиловых эфиров жирных кислот по второму варианту переработки соапстока. В качестве исходных цен на сырьевые материалы примем: соапсток (в пересчёте на жировую фазу) – 3,6 грн/кг; бутанол технический – 6,8грн/кг. Выход бутиловых эфиров в пересчёте на жировую фазу соапстока ~ 85%; расход бутилового спирта на получение 1 кг БЭЖК составил ~ 25% (с учётом потерь бутанола). Тогда для получения 1 кг БЭЖК потребуется: 1,18 кг соапстока и 0,25 кг бутанола. Стоимость сырьевых компонентов с учетом стоимости щелочи и кислоты составит $1,18 \times 3,6 \text{ грн} + 0,25 \times 6,8 \text{ грн} + 0,75 \text{ грн} \approx 6,7 \text{ грн}$. Расходы на оплату труда, воду и энергию составят ~ 25% от стоимости сырья, тогда себестоимость 1 кг БЭЖК дистиллированных составит $6,7 + 6,7 \cdot 0,25 \approx 8,4 \text{ грн}$. Однако цены на бутанол по

мере роста объёмов его производства несколько снизятся и себестоимость такого высококачественного продукта также несколько снизится.

Выводы.

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

- 1) Различными методами обработки soapstockов получены 3 различных продукта с кислотными числами 90,5 161,2 177,4 мг КОН/г;
- 2) Путем обработки полученных продуктов бутиловым спиртом в присутствии кислотного катализатора получены бутиловые эфиры жирных кислот с выходами 85 %, 89 % и 90,7 %, соответственно;
- 3) Оценена экономическая эффективность производства бутиловых эфиров жирных кислот и показано что ориентировочная цена дистиллированных БЭЖК составляет $\approx 8,4$ грн/кг.

Список литературы: 1. Демидов И. Н. О перспективах получения биодизельного горючего в Украине //И. Н. Демидов, МунирШавкат Садик //Вестник национального технического университета «ХПИ» - 2012.- №39. – С 108 – 116.2.Олійно-жирова галузь України і Російської Федерації. Показники роботи за 2010/2011 МР / Харьков, УкрНДІОЖ НААН, 2011, № 4.3. МунирШавкат Садик Получение жирнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов с использованием soapstockа МунирШавкат Садик И. Н. Демидов//.Восточно-Европейский журнал передовых технологий2012, № 6/6 (60).,стр.53-574. Mikkonen, S. Преимущества возобновляемого дизельного топлива второго поколения / S. Mikkonen // Нефтегазовые технологии. - 2008 - № 6. - С. 76-80. 5.Hodge, C. Перспективы для возобновляемого дизельного топлива / С. Hodge // Нефтегазовые технологии. - 2008. - № 7. - С. 90-93.6. Стаття про биобутанол. Возможно это: Давий В. П. редакционная стаття/Давий В. П. Альтернативное топливо.-2008 - №3 (7). - С. 3-8

Надійшла до редколегії 20.01.2013

УДК 662.756.7

Использование жирных кислот soapstockа для получения бутиловых эфиров жирных кислот/ Демидов И. Н., МунирШавкат Садик, Гранкина К. В.// // Вісник НТУ «ХПИ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПИ», – 2013. - № 4 (978). – С. 130-134. – Бібліогр.: 6 назв.

В статті показана можливість одержаннябутиловихефірівжирних кислот олій. Одержаних з відходіволіежировоговиробництва – soapstockів. Використання гетерогенного катализатору і достатньо простого обладнання дозволить одержатибутиловіефірижирних кислот – компонент біодизельногопального.Лл.:0. Бібліогр.:6назв

Ключові слова: soapstock, бутилові ефіри, гетерогенний катализатор, кислотне число

This paper shows the possibility to obtaining fatty acid butyl ester from industrial waste of oils and fats –soapstock. Use of heterogeneous catalyst with relatively simple pieces of equipment allows to obtain purified of fatty acid butyl ester – components of biodiesel.Im.:0Bibliogr.:6.

Keywords: soapstock, butyl ester, heterogeneous catalyst, acid value

УДК 629.07

И. В. ГРИЦАЕНКО, аспірант, НТУ «ХПИ»;

И. А. ФЕДОРЕНКО, д-р экон. наук. проф., НТУ «ХПИ»

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ВИДЫ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

В работе сделан короткий маркетинговый обзор развития рынка альтернативного топлива в связи с развитием энергетических кризисов, которые сопровождают страны на протяжении

© И. В. ГРИЦАЕНКО, И. А. ФЕДОРЕНКО, 2013