

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА ГАЗУ

А. М. Лудин, В. В. Реутський

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів
anatolii.m.ludyn@lpnu.ua

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ РОСЛИННОЇ ТА СИВУШНОЇ ОЛІЙ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.036>

Запропоновано способи використання відходів від переробки рослинної та сивушної олій – розчину гліцерину, амілового та ізоамілового спиртів з метою одержання на їх основі етерів та естерів, забезпечення їх комплексного перероблення і створення безвідхідної технології цих процесів. Розглянуто технологічні аспекти запропонованих способів із одержанням цінних продуктів, які використовують у багатьох галузях народного господарства, – триацетину та етил-ізоамілового етеру.

Ключові слова: розчин гліцерину; рослинна олія; триацетин; фракція сивушної олій; етерифікація; етил-ізоаміловий етер; дегідратація.

Вступ

Для успішного розвитку промисловості України актуальне постійне впровадження нових схем комплексної переробки сировини, ресурсозбережних і безвідхідних технологій, що дає змогу зменшити матеріалоемність продукції, її собівартість, суттєво знизити рівень забруднення повітря, води, а також ґрунту.

Нині прикладами ресурсозбережної технології є процеси виробництва біопалив. Виробництво біодизелю із рослинної олій – перспективний метод, який дає можливість знизити рівень забруднення навколишнього середовища. Відходом у цьому процесі є розчин гліцерину, який з метою впровадження схеми безвідхідної технології можна використати для отримання його естерів. Для цього можна здійснити екзотермічну реакцію цього продукту з оцтовою кислотою або оцтовим ангідридом у присутності кислотного каталізатора [1], в результаті якої утворюється триацетин.

Триацетин – масляниста рідина, що не має кольору, погано розчинна у воді. Топиться за температури $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, а кипить за $258\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хімічна формула: $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$. Триацетин міститься в невеликих кількостях у природних жирах та оліях. Вчені розглядають його як можливе джерело харчової енергії в штучних систе-

мах регенерації їжі під час тривалих космічних польотів. Він допомагає істотно збільшити терміни зберігання свіжих продуктів, оскільки стійкий до природної ферментації [2].

У харчовій промисловості триацетин відомий як харчова добавка E1518 – ароматизатор, зволожувач, стабілізатор та загущувач сполучної речовини. Часто використовується як розчинник ароматизаторів, зазвичай входить до складу ароматизатора “аромат кокосу”. E1518 входить до складу жувальної гумки, кондитерських виробів і солодоців, а також шоколаду. У пекарській справі його додають до хлібобулочних виробів для поліпшення смакових і споживчих характеристик. Як правило, міститься в пекарських порошках або додається в борошно [3, 4]. Триацетин широко використовують у виготовленні харчового пластику: контейнерів для їжі, одноразового посуду, пакетів, упаковки тощо [5].

У фармацевтичній галузі триацетин є ексципієнтом під час виробництва продукції, де його використовують як зволожувальний агент, пластифікатор і розчинник [5]. Він входить до складу сигаретних фільтрів для ефективного поглинання канцерогенних сполук [6].

Триацетин також застосовують як присадки до палив, що поліпшують антидетонаційні властивості бензину, температурно-в'язкісні характе-

ристики біодизелю [8]. Він може запобігти кристалізації біодизелю.

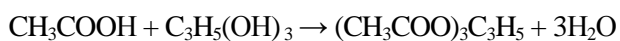
Сивушна олія – побічний продукт виробництва харчового етилового спирту – також використовується для облагородження моторних та дизельних палив [10]. Додатки сивушної олії до бензину чи дизельного палива покращують експлуатаційні та екологічні властивості цих палив [11].

Основними компонентами сивушної олії є аміловий та ізоаміловий спирти (50–60 %), а також н-пропіловий та ізобутиловий спирти (17–35 %). Виділення амілового та ізоамілового спиртів із сивушної олії та одержання на їх основі індивідуальних етерів може бути ще одним методом утилізації цього відходу спиртового виробництва.

Мета дослідження: вивчення способу використання відходів від перероблення рослинної та сивушної олій – гліцерину, амілового та ізоамілового спиртів з метою одержання на їх основі етерів та естерів, забезпечення їх комплексного перероблення і створення безвідхідної технології цих процесів.

Матеріали та методи досліджень

Для дослідження реакції естерифікації з метою одержання триацетину використано гліцерин та розчин гліцерину у воді із концентрацією основної речовини, подібною до концентрації гліцерину як побічного продукту гідролізу рослинної олії. Хімічна реакція відбувалась за такою схемою:



Для очищення продуктів реакції застосовано активоване вугілля, яке змішували з цими продуктами та відфільтровували. Хлорид натрію використано для осушування одержаних продуктів, а як реагент у дослідженнях – оцтову кислоту. Для цієї реакції застосовано гомогенний каталізатор – п-толуолсульфоокислоту.

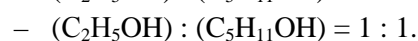
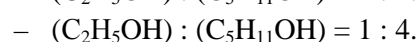
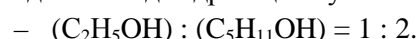
Лабораторна установка, у якій досліджували естерифікацію гліцерину з оцтовою кислотою, складалась із круглодонної колби (реактора), колби-пастки зі зворотним холодильником, які встановлювали на нагрівну електроплиту. Тем-

пературу реакції контролювали термометром, розміщеним у патрубку круглодонної колби.

У колбу завантажували гліцерин та оцтову кислоту у розрахункових кількостях, що відповідали мольному співвідношенню реагентів – оцтова кислота : гліцерин. Окремо вносили каталізатор в кількості 1,0 % об. до реакційної суміші. Тривалість реакції становила 3 год. Кожні півгодини брали пробу для визначення вмісту кислоти у реакційній суміші. Далі був здійснений процес прямої перегонки, в результаті якої у збірну колбу відганялась залишкова оцтова кислота та вода, що утворювалась. Після цього відігнані рідини, а також реакційну суміш із реактора аналізували на вміст кислоти. Для очищення продуктів реакції було використано активоване вугілля, яке змішували з ними. Після здійснення адсорбції вугіллям суміш профільтрували, визначили густину і вміст залишкової кислоти.

На основі результатів аналізів було розраховано конверсію прореагованої сировини, селективності за цільовим продуктом (триацетином) та побічним продуктом (моноестером гліцерину).

Для експериментальних досліджень з метою одержання етил-ізоамілового етеру змішували етиловий спирт (технічний спирт) із ізоаміловим спиртом (фракцією зневодненої сивушної олії перегонкою за 393–403 К) у різних співвідношеннях. Здійснено дегідратацію сумішей складу:



Результати хроматографічного аналізу на якісний склад спиртів і етерів, а також подальших розрахунків виходу етерів і конверсії спиртів свідчать, що оптимальним складом реакційної суміші є співвідношення 1 : 2. Тому для основних досліджень використовували суміш складу: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}) = 1 : 2.$

З ряду гомогенних каталізаторів (сірчана, фосфорна, соляна, борна, каталізатори типу Фріделя – Крафтса, органічні сульфоокислоти, гетерополікислоти) найефективніша для дегідратації досліджуваної спиртової суміші сірчана кислота. Фосфорна, борна та органічні кислоти є дещо слабшими і потребують під час синтезу етерів вищих температур (до 423 К), в результаті

чого рівновага реакції зміщується у бік розщеплення етерів. Відбувається також зниження селективності внаслідок інтенсифікації побічних реакцій димеризації трет-алкенів і утворення діетилового етеру, що мають вищу енергію активації порівняно з основними реакціями. Крім того, як сірчана кислота, так і інші гомогенні катализатори характеризуються корозійною агресивністю до реакційних середовищ і низькою селективністю процесу. Це спричиняє технологічні складнощі, пов'язані із виділенням такого катализатора з реакційних сумішей.

У зв'язку з цим для дегідратації та утворення етил-ізоамілового етеру застосовували два гетерогенні катализатори, а саме оксидний катализатор Al_2O_3 та силікагель.

Результати досліджень та їх обговорення

У першій частині дослідження щодо використання гліцерину – відходу процесу гідролізу рослинної олії виконано чотири групи дослідів: у перших двох брали гліцерин та оцтову кислоту за різних співвідношень реагентів, у двох інших використовували розчин гліцерину у воді в різних концентраціях та оцтову кислоту. Концентрацію гліцерину у воді підбирали подібною до тієї, за якої утворюється гліцерин у результаті гідролізу рослинної олії. Для очищення продукти реакції змішували з активованим вугіллям, після чого суміш фільтрували. Натрій хлор був використаний для осушування одержаних продуктів.

Підсумкові результати експериментів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати досліджень синтезу триацетину на основі різних видів сировини – гліцерину (№ 1, 2) і водного розчину гліцерину, отриманого під час гідролізу рослинної олії (№ 3, 4) (Т = 383 К, тривалість дослідів – 180 хв)

№	Маса гліцерину, г	Маса оцтової кислоти, г	Маса води, г	Конверсія (гліцерину), %	Селективність за триацетином, %	Селективність за моноестером гліцерину, %
1	100	1000	–	90	70	30
2	100	1500	–	100	85	15
3	100	1000	100	100	80	20
4	100	1000	500	100	80	20

За результатами досліджень можна зробити певні висновки. Реакції естерифікації між відходом процесу гідролізу рослинної олії – розчином гліцерину у воді та оцтовою кислотою відбувались за 100 % конверсії сировини, а селективність цільового продукту залишалась постійною на рівні 80 %. Концентрація розчину гліцерину не впливала ні на величину конверсії, ні на значення селективності. Як катализатор в цьому процесі використовували п-толуолсульфокислоту в порівняно незначній кількості – 1,0 % об., тому він суттєво не впливав на склад продуктів реакції і це, в перспективі, дає змогу вести процес без додаткового очищення від слідів катализатора.

Отже, запропонований метод використання відходів гідролізу рослинних олій дає можливість отримати додаткову кількість цінного продукту – триацетину, який широко використовують у багатьох галузях народного господарства.

У другій частині дослідження із використанням відходів здійснено фракціонування сивушної олії. За 393–403 К перегонкою одержували суміш спиртів складу C_5 , яка містила здебільшого ізоаміловий спирт. Після цього фракцію сивушної олії C_5 змішували з технічним етиловим спиртом та готували спиртову суміш складу: $(C_2H_5OH) : (C_5H_{11}OH) = 1 : 2$. Надалі відбувались реакції дегідратації спиртових сумішей із використанням гетерогенних катализаторів: Al_2O_3 та силікагелю в інтервалі температур від 510 К до 593 К за різного часу контакту реагентів із катализатором. В результаті реакцій утворювались діетиловий та етил-ізоаміловий етери. Проаналізовано вплив температури, а також часу контакту на конверсію і вихід продуктів реакції.

Спочатку досліджували вплив температури за постійного часу контакту (22,6 с). Згідно із результатами досліджень, ступінь перетворення

спиртів залежить від часу контакту і температури ведення процесу. Істотно впливає температура процесу – підвищення її до 553 К спричиняє постійне зростання ступеня перетворення ізоамілового та етилового спиртів, зміна температур від 553 К до 593 К (за часу контакту 22,6 с) не

впливає на конверсію сировини, в результаті чого вона залишається постійною на рівні 85 % (табл. 2, рис. 1).

Також можна зробити висновок, що час контакту реагентів із каталізатором на конверсію спиртів практично не впливає (табл. 2, рис. 2).

Таблиця 2

Результати досліджень дегідратації етилового та ізоамілового спиртів (Т = 593 К, кат. Al₂O₃)

t, с	Концентрація				Вихід		Конверсія		S _{перетв.} C ₅	
	C ₂	C ₅	еф. C ₂	еф. C ₅	еф. C ₂	еф. C ₅	C ₂	C ₅	етери	олеф.
22,6	1,587	0,784	1,391	2,288	0,1506	0,4336	0,6564	0,8514	50,9	49,1
14,1	2,688	0,394	3,688	0,118	0,3993	0,0223	0,4179	0,9253	2,4	97,6
10,3	2,656	0,454	3,676	1,896	0,3980	0,3592	0,4249	0,9139	39,3	60,7
8,1	2,016	0,794	1,808	2,104	0,1958	0,3986	0,5634	0,8496	46,9	53,1

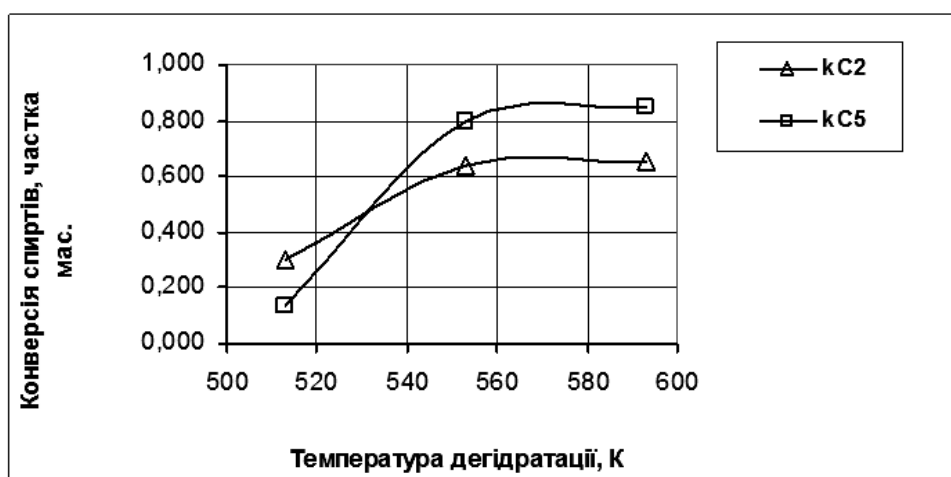


Рис. 1. Залежність конверсії етилового (kC₂) та ізоамілового (kC₅) спиртів від температури процесу дегідратації за співвідношення спиртів 1:2 і часу контакту із каталізатором 22,6 с



Рис. 2. Залежність конверсії етилового (kC₂) та ізоамілового (kC₅) спиртів від часу контакту з каталізатором за їх співвідношення 1:2 і температури 593 К

Досліджено вплив температури ведення процесу на вихід цільових продуктів реакцій. Визначено, що з підвищенням температури реакції вихід за етил-ізоаміловим етером досягав максимального значення – 50 % за $T = 563$ К, а вихід діетилового етеру – 20 % за $T = 593$ К (рис. 3).

Для цих досліджень використано два катализатора: силікагель та Al_2O_3 , тому ми порівняли ефективність цих гетерогенних катализаторів.

Дослідження для цієї мети відбувались за постійної температури 593 К, за двох значень часу контакту реагентів із катализатором 22,6 і 10,3 с та співвідношення концентрацій етилового та ізоамілового спиртів – 1 : 2.

Результати досліджень реакцій дегідратації етилового та ізоамілового спиртів в присутності силікагелю та Al_2O_3 за двох значень часу контакту: 22,6 і 10,3 с наведено в табл. 3 і табл. 4.

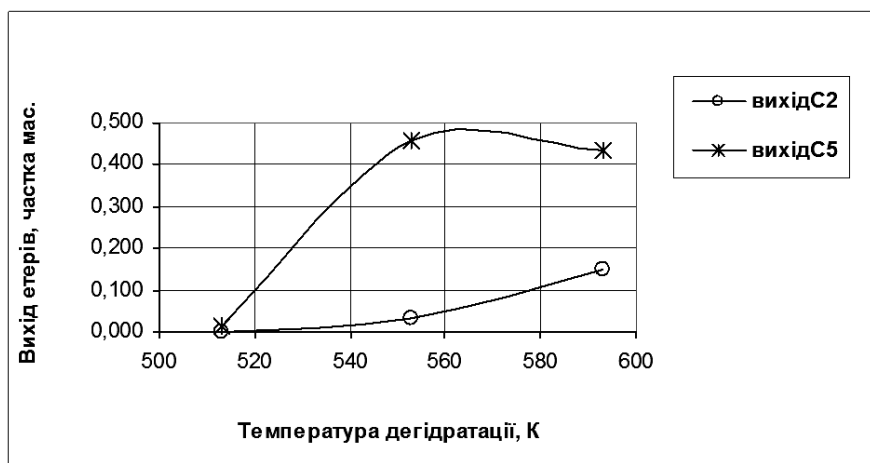


Рис. 3. Залежність виходу діетилового та етил-ізоамілового етерів від температури процесу дегідратації етилового й ізоамілового спиртів за співвідношення останніх 1:2 і часу контакту із катализатором 22,6 с

Таблиця 3

**Результати досліджень дегідратації етилового та ізоамілового спиртів
($T = 593$ К, $(C_2)/(C_5) = 1/2$, $t = 10,3$ с)**

Катализатор	Концентрація				Вихід		Конверсія		$S_{перетв. C_5}$	
	C_2	C_5	еф. C_2	еф. C_5	еф. C_2	еф. C_5	C_2	C_5	етери	олеф.
Al_2O_3	2,656	0,454	3,676	1,896	0,3980	0,3592	0,4249	0,9139	39,3	60,7
Силікагель	6,330	3,199	1,337	–	0,151	0	0,966	1	0	100

Таблиця 4

**Результати досліджень дегідратації етилового та ізоамілового спиртів
($T = 593$ К, $(C_2)/(C_5) = 1/2$, $t = 22,6$ с)**

Катализатор	Концентрація				Вихід		Конверсія		$S_{перетв. C_5}$	
	C_2	C_5	еф. C_2	еф. C_5	еф. C_2	еф. C_5	C_2	C_5	етери	олеф.
Al_2O_3	1,587	0,784	1,391	2,288	0,1506	0,4336	0,6564	0,8514	50,9	49,1
Силікагель	5,888	4,833	–	–	0	0	1	1	0	100

Наведені результати свідчать про те, що в присутності силікагелю за температури 593 К етил-ізоаміловий етер не утворюється, а діетиловий етер – в дуже незначних кількостях. У присутності ж твердого оксидного катализатора Al_2O_3 утворюється етил-ізоаміловий етер, при-

чому його вихід та селективність підвищуються зі зростанням часу контакту.

Отже, ізоаміловий спирт, виділений із си-вушною олії, можна використовувати для синтезу етерів. Виходу етерів сприяють підвищення температури, збільшення часу контакту реагентів з ка-

талізатором, а також зменшення вмісту етилового спирту в спиртовій суміші. Ефективним каталізатором цього процесу може слугувати оксидний каталізатор Al_2O_3 .

Висновки

Відходи перероблення рослинної та сивушної олій – розчин гліцерину та фракція сивушної олій, яка містить аміловий та ізоаміловий спирти, можуть використовуватись для виробництва етерів та естерів та забезпечувати їх комплексне перероблення. Спосіб використання цих відходів може бути прикладом створення безвідхідної технології цих процесів.

Відхід гідролізу рослинної олій – розчин гліцерину у воді добре взаємодіє у процесі естерифікації з оцтовою кислотою з утворенням цінного естеру – триацетину, який широко використовують у багатьох галузях народного господарства.

Фракція сивушної олій, яка містить аміловий та ізоаміловий спирти, проходить процеси дегідратації з утворенням етил-ізоамілового етеру, який є цінною сировиною для синтезу високооктанових кисневмісних добавок та пластифікаторів.

References

1. Bertelo, M. (2009). Sur les combinaisons de le glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes impédiats des graisses des animaux Annales de Chimie et de Physique, rozdil 3 “Triacétine”, 282–283 (in France).
2. Gurda, C., Jeffersona, B., Villa, R. (2019). Characterisation of food service establishment wastewater and its implication for treatment. *Journal of Environmental Management*, Vol. 252: DOI:10.1016/j.jenvman (in USA).
3. Lastuchin, Y. A. (2009). *Charcovi dobavky. E-kody. Budova. Odezannja. Vlastyvosti*. Study. Lviv. Centre Evrope, 616–617 (in Ukraine).

4. Sarafanova, L. A. (2004). *Charcovi dobavky. Enciklopedia. 2-e vid.. SPb: GUORD*, 609–610 (in Ukraine).
5. Kovalenko, V. N., Vyktorov, A. P. (2016). *Kompendyum – lekarstvennye preparaty*. Kyiv: MORYON, 2270 (in Ukraine).
6. Brilevskiy, O. A., Mikulovich, L. S., Loktev, A. V., Furs, I. N. (2001) *Tovarovedenie prodovolstvennykh tovarov*. Minsk (in Belarus).
7. Olefirova, A. P. (2012) *Organolepticheskaya otsenka pischevykh produktov*. Ulan-Ude: VSGTU (in Mongole).
8. Dias, M. O. S., Modesto, M., Ensinas, A. V., Nebra, S. A., Filho, R. M., Rossell, C. E. V. (2011) Bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration. *Energy*, Vol. 36, Is. 6, 3691–3703 (in Spain).
9. Khareba, V. V. (2012) Naukovi aspekty vyrobnytstva bioetanolu v Ukraini. *Mizhnarodna konferentsiia tsukrovkyiv Ukrainy “Alternatyvni vydy palyva v tsukroburiakovomu vyrobnytstvi”*, 27 bereznia 2012 r., Kyiv. Kyiv: NUKhT, 179–184 (in Ukraine).
10. Kozhushko, M. I., Ludyn, A. M. (2011). Dizelne palivo. Pidviszennia jakosti. *Chimichna promyslovist Ukraine*, No. 6, 23–26 (in Ukraine).
11. Ludyn A. M., Reutskyy V. V. (2007). Vplyv spyrtovykh vidchodiv na yacisny motornych palyv. Visnyk NU “LP”. *Chimiya, tehnologija rechovyn i ich zastosuvannja*, No. 590, 195–199 (in Ukraine).
12. Levandovsky L., Vitriak O., Demichkovska M. (2019). Biotechnology of alcohol fermentation with yeast recirculation. *Food science and technology*, No. 13(3):4–9 (in Poland). DOI: <http://dx.doi.org/10.15673/fst.v13i3.1450>.
13. Hossain M. Zabeed, Golam Faruq, Jaya Narayan, Sahu and all (2014). Bioethanol Production from Fermentable Sugar Juice March. *The Scientific World Journal* 2014:957102. DOI: 10.1155/2014/957102. DOI:10.1155/2014/957102.

A. M. Ludyn, V. V. Reutskyy
Lviv Polytechnic National University,
Department of Organic Products Technology
alanatolii.m.ludyn@lpnu.ua

USE OF VEGETABLE AND APPROXIMATE OIL WASTE

Methods of using waste in the processing of vegetable and fusel oils - a solution of glycerin, amyl and isoamyl alcohols in order to obtain ethers based on them, and thus ensure their integrated processing and creating waste-free technology of these processes are proposed. The method of utilization of glycerin solution, which is a waste in the process of hydrolysis of vegetable oil, by its esterification with acetic acid to obtain a valuable ester – triacetin, which is widely used in many sectors of the economy is proposed. The method of utilization of the fusel oil fraction containing amyl and isoamyl alcohols by dehydration to form ethyl isoamyl ether, which is a valuable raw material for the synthesis of high-octane oxygen-containing additives and plasticizers, is also considered.

Key words: glycerin solution; vegetable oil; triacetin; fusel oil fraction; esterification; ethyl isoamyl ester; dehydration.