



**СРАВНЕНИЕ КИСЛОТНОГО И ВОДНОГО МЕТОДОВ  
РАФИНИРОВАНИЯ СЫРОГО КРАМБОВОГО МАСЛА ДЛЯ  
ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

**COMPARISON OF ACID AND AQUEOUS METHODS OF REFINING  
CRUDE CRAMBE OIL FOR BIODIESEL PRODUCTION**

**Зиннурова Ольга Васильевна**, кандидат педагогических наук, доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, г. Казань

**Фаттахов Данил Альбертович**, студент 3 курс, факультет «Нефти и нефтехимии», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, г. Казань

**Zinnurova Olga Vasilievna**, Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan

**Fattakhov Danil Albertovich**, 3rd year student, Faculty of Oil and Petrochemistry, Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan

**Аннотация.**

В данной статье рассматривается проблема рафинирования исходного сырого масла, полученного из семян *Crambe abyssinica*. Основной целью

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" рафинирования масла является повышение очищение от фосфатидов и других жирорастворимых веществ, которые действуют как ингибиторы реакции переэтерификации для получения стабильного биодизельного топлива. В ходе работы были сравнены водное рафинирование и кислотное рафинирование ортофосфорной кислотой крамбового масла, экстрагированного при помощи гексана. Результатом данной работы стало то, что водное рафинирование является наиболее подходящей предварительной обработкой из-за относительной легкости проведения самого процесса в сравнении с кислотным рафинированием при относительно малых потерях сырья и отсутствия необходимости в дорогостоящих материалах и опасных химикатов.

### Summary

This article deals with the problem of refining the original crude oil obtained from *Crambe abyssinica* seeds. The main purpose of oil refining is to increase the purification of phosphatides and other fat-soluble substances, which act as inhibitors of the transesterification reaction to produce stable biodiesel. The work compared aqueous refining and acid refining with orthophosphoric acid of crambled oil extracted with hexane. The result of this work was that aqueous refining is the most suitable pretreatment due to the relative ease of the process itself compared to acid refining with relatively low raw material losses and no need for expensive materials and hazardous chemicals.

**Ключевые слова:** биотопливо, *Crambe abyssinica*, стабильность, экстракция, рафинирование, вода.

**Key words:** biofuel, *Crambe abyssinica*, stability, extraction, refining, water.

Влияние глобального изменения климата, несомненно, является одной из самых обсуждаемых тем сегодня. Технологические и промышленные проблемы, связанные с мерами по минимизации роста концентрации парниковых газов в атмосфере, до сих пор являются предметом интенсивных дискуссий [1]. В этом сценарии развитие новых возобновляемых источников энергии имеет первостепенное значение. Примером возобновляемого

## Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

источника энергии является биодизель, который производится из биомассы. В качестве источника энергии биомасса предлагает множество преимуществ, включая сокращение выбросов парниковых газов, образующихся при сжигании ископаемого топлива. Согласно исследованиям Всемирного банка, использование биоэтанола в качестве топлива способно снизить общие выбросы парниковых газов на 30%.

Одна из проблем промышленного производства биодизеля заключается в том, что его химические свойства делают его очень восприимчивым к процессам окисления и, таким образом, менее стабильным, чем ископаемое дизельное топливо. Окисление биодизеля происходит потому, что двойные связи в свободных цепях жирных кислот очень реакционноспособны. Поэтому окислительная стабильность биодизеля связана с его составом и зависит от доли ненасыщенных жирных кислот. Окисление биодизельного топлива происходит в три этапа: инициирование, распространение и завершение. Инициация запускается, когда свободный радикал захватывает водород с атома углерода и образует карбанион. В присутствии  $O_2$  реакция протекает быстро и образуется высокорективный пероксидный радикал, который отнимает атом водорода от другой молекулы с образованием гидропероксида и другого карбаниона. Реакция последнего карбаниона с другой молекулой кислорода снова запускает цикл (размножение). Расщепление происходит, когда два свободных радикала реагируют друг с другом с образованием стабильного продукта. Гидропероксиды могут разлагаться с образованием таких продуктов, как спирты, альдегиды, короткоцепочечные карбоновые кислоты и высокомолекулярные олигомеры. Это значительно повышает кислотность и вязкость биодизеля, что нежелательно. Среди масличных культур, которые изучались для производства биодизеля, *Crambe abyssinica* является многообещающей альтернативой, которая еще не была коммерциализирована. Это растение относится к семейству крестоцветных и имеет интересные характеристики, включая холодо- и засухоустойчивость, легкую климатическую адаптацию, нетребовательность, раннее созревание и

## Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

высокий производственный потенциал. Культивирование *Crambe abyssinica* началось в 1990-х годах в южных и юго-восточных регионах Бразилии. В России *Crambe abyssinica* культивируется в основном в Крыму. В последние годы исследователи сосредоточились на выведении сортов, которые, помимо прочего, лучше приспособлены к тропическим условиям, чтобы растение можно было выводить в больших масштабах. Для этого совершенствуются методы выращивания и удобрения, чтобы создать прочную производственную цепочку. Семена *Crambe abyssinica* имеют содержание масла около 35% от общего веса, которое может быть получено механически путем прессования или химическим путем с помощью органических растворителей. Крамбовое масло имеет высокое содержание длинноцепочечных жирных кислот, особенно эруковой кислоты (C22:1), которые составляют около 60 % от общего состава [2]. В литературном исследовании не было обнаружено статистической разницы в производительности генератора сгорания и выбросах, расходе топлива или энергоэффективности, когда двигатель работал на дизельном топливе или биодизеле с чистым маслом крамбе (B100). Это было удивительно, поскольку это не характерно для большинства биодизелей, которые обычно имеют более низкую энергоэффективность, чем дизельное топливо. Некоторые работы по производству и характеристике биодизеля из крамбового масла показали, что он имеет более высокую теплотворную способность, чем соя, рапс и другие традиционные источники, благодаря своему составу, основанному на более длинноцепочечных углеводородах [3]. В том же исследовании было установлено, что использование биодизеля, изготовленного из масла Крамбе, снижает уровни CO, NO, NO<sub>2</sub> и т.д. на 43%, 39%, 9% и 66% соответственно по сравнению с ископаемым дизельным топливом [4]. Еще одной интересной особенностью биодизеля из крамбового масла является его высокая стабильность к окислению, значительно превышающая минимальные требования международных стандартов, что делает его очень привлекательным для использования в качестве топлива, как в чистом виде (B100), так и в смеси с другими менее стабильными

источниками, такими как соевое масло. Кроме того, сравнивалась стоимость производства биодизеля из крамбового масла и других основных масличных культур, и было установлено, что стоимость литра крамбового масла самая низкая [14]. Производство биодизеля из масла Крамбе может осуществляться при тех же условиях (температура, соотношение спирт/масло, концентрация катализатора), что и для других масличных культур, например, сои [12,13]. Однако примеси в масле, такие как фосфатиды и другие жирорастворимые вещества, которые действуют как ингибиторы реакции переэтерификации, требуют более строгих условий для их удаления, что приводит к появлению требований к качеству биодизеля. Несмотря на многочисленные преимущества, которыми обладает масло Крамбе, вопрос удаления примесей и последующего производства биодизеля в условиях окружающей среды все еще требует решения. В данной работе предлагается альтернативный вариант решения этих проблем путем использования процесса рафинирования масла Крамбе перед реакцией переэтерификации для удаления фосфатидов и других примесей и обеспечения производства биодизеля при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поэтому целью данной работы является оценка различных методов рафинирования Крамбового масла.

Масло Крамбе было получено в экстракторе Сокслета: в качестве экстрагента использовался гексан. Сначала целые семена были измельчены и помещены в картридж из фильтровальной бумаги, который был помещен в корпус для экстракции Сокслета. Экстракция проводилась в течение 6 часов для получения максимального количества крамбового масла. После экстракции смесь масла и гексана фильтровали для удаления взвешенных твердых частиц. Затем растворитель выпаривали в роторном испарителе в вакууме при 45 °С с получением неочищенного крамбового масла. Выход экстракции рассчитывался по следующему уравнению:

$$E (\%) = (m_{\text{масло}} / m_{\text{семян}}) * 100$$

где:  $m_{\text{масло}}$  - масса крамбового масла в граммах;  $m_{\text{семян}}$  - масса семян *Crambe abyssinica* в граммах;  $E (\%)$  - выход экстракции.

## Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

Процесс рафинации сырого масла Крамбе был проведен для удаления жирорастворимых примесей, которые, вероятно, являются причиной низкого выхода переэтерификации [5]. Для этого процесса были исследованы два маршрута: кислотное рафинирование и водное рафинирование. Для кислотного рафинирования масло нагревали до 65 °С, добавляли 5 % фосфорной кислоты (масс. /масс.) и выдерживали систему при постоянном перемешивании в течение 40 минут. Для рафинирования водой повторяли предыдущую процедуру, но вместо кислоты использовали дистиллированную воду [6]. По истечении времени реакции кислотного рафинирования реакционную смесь переносили в делительную воронку для отделения осадка смолы. Через 24 часа осадок смолы был слит, нейтрализован и утилизирован соответствующим образом. Хорошее масло центрифугировали для удаления взвешенного осадка смолы. Затем масло нейтрализовали разбавленным раствором NaOH, промыли дистиллированной водой и высушили на роторном испарителе под вакуумом при 90°С. Наконец, было получено рафинированное кислотным методом масло. Второй этап гидратации был проще. По истечении времени реакции рафинирования водой реакционную смесь охлаждали до ~30°С и центрифугировали для получения рафинированного водой масла и гидратированной смолы, которую затем удаляли. Рафинированное водой масло было высушено в роторном испарителе.

Водное рафинирование является наиболее экономически эффективным способом переработки масла Крамбе по нескольким причинам. Во-первых, требуется меньше этапов и меньше времени; во-вторых, в качестве химического реагента используется вода, которая является обильной, дешевой, нетоксичной и экологически чистой; в-третьих, потери материала меньше - около 1% (вес/вес) от сырого масла. Потери при кислотном рафинировании составляют до 40% по весу, поскольку эта обработка требует нескольких стадий с последовательным переносом материала и образованием мыла и эмульсии на стадиях нейтрализации и промывки. Содержание камеди в масле можно оценить косвенно по изменению удельного веса масла после

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" процесса рафинации, но это может быть ненадежным. Таблица 1 показывает, что удельный вес масла после рафинирования уменьшается, так как при этой обработке из прессованного масла удаляются высокомолекулярные смолистые компоненты, уменьшая массу при сохранении почти того же объема (табл. 1).

Таблица 1. Результаты баланса энергии и массы для семи опытов.

Масло	Масса масла, г	% извлечения очищенного масла	Удельный вес при 250С (кг/м <sup>3</sup> )	Индукционный период (ч)
Сырое	-	-	950	11,6
Рафинированное водным методом	100	99	920	>17
Рафинированное кислотным методом	100	63	880	>17

Снижение удельного веса было гораздо более выраженным при кислотном рафинировании масла Крамбе, поскольку кислотное рафинирование лучше удаляет примеси. Кислотное рафинирование позволяет нам удалить до 90% смол и других примесей, таких как пигменты, белки и т.д. Водное рафинирование удаляет только гидратированные фосфатиды с эффективностью удаления около 75-80 % от смолы сырой нефти [6]. Таблица 1 также показывает, что рафинирование крамбового масла повышает стойкость к окислению примерно на 50 %. Хотя компоненты камеди растворимы в жирах, они обладают некоторой гигроскопичностью, поэтому сырое масло всегда будет иметь некоторое содержание влаги, независимо от того, высушена она или нет. Кроме того, масло может поглощать влагу из окружающей среды во время хранения.

Согласно результатам настоящей работы, крамбовое масло может быть рафинировано простой предварительной обработкой водой или ортофосфорной кислотой при температуре и давлении окружающей среды. Водное рафинирование было признано наиболее подходящей

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" предварительной обработкой, поскольку ее легче проводить, а потери сырья в ходе процесса меньше. Кроме того, он не требует использования дорогостоящих материалов или опасных химикатов, что исключает опасные отходы и этапы последующей обработки, а также предотвращает коррозию оборудования. Еще одним преимуществом предварительной обработки масла является повышение окислительной стабильности за счет удаления примесей, что часто связано с низкой стабильностью биодизеля. Кроме того, высокая стабильность к окислению означает, что масло можно использовать напрямую без добавления антиоксидантов, а также смешивать с биодизельным топливом с низкой стабильностью к окислению, таким как соевое масло.

### Литература

1. М.С. Teixeira, D.S.G. Taouil. Биодизель: альтернатива и зеленая энергия [Текст] / М.С. Teixeira, D.S.G. Taouil // Vertices. - 2010. - № 12. - С. 17-40.
2. Rev. Bras. Energias Renovaveis L.E. Oliveira, M.C.L.P. Silva. Сравнительное исследование теплотворной способности биодизельного топлива из рапса, сои, *jatropha curcas* и крамбе // Int. Conf. Renew. Energy Power Qual. 2013. №1. С. 20-21.
3. Н.А. Rosa, W.T. Wazilewski, D. Secco, L.I. Chaves, G. Veloso, S.N.M. Souza, M.J. Silva, R.F. Santos. Биодизель, произведенный из крамбового масла в Бразилии - исследование производительности и выбросов в генераторе двигателя цикла die-sel [Текст] / Н.А. Rosa, W.T. Wazilewski, D. Secco, L.I. Chaves, G. Veloso, S.N.M. Souza, M.J. Silva, R.F. Santos // Renew. Sustain. Energy Rev. - 2014. - № 38. - С. 651-655.
4. E. Silveira, L.S. Vilela, C.F.S. Castro, F.F. Gambarra Neto, P.S.M. Oliveira. Хроматографическая характеристика масла крамбе (*Crambe abyssinica* Hochst) и моделирование некоторых параметров для его конверсии в биодизель [Текст] / Э. Сильвейра, Л.С. Вилела, К.Ф.С. Кастро, Ф.Ф. Гамбарра Нето, П.С.М. Оливейра. // Ind. Crop. Prod. - 2017. - № 97. - С. 545-551.



5. G.R. List, T.L. Mounts, A.J. Heakin. Паровое рафинированное соевое масло: II. Влияние методов рафинирования на повторное удаление прооксидантов и фосфолипидов [Текст] / G.R. List, T.L. Mounts, A.J. Heakin // J. Am. Oil Chem. Soc. - 1978. - № 55. - С. 280-284.
6. F.D.S. Araújo, I.C. Araújo, I.C.G. Costa, C.V.R. Moura, M.H. Chaves, E.C.E. Araújo Исследование процесса дегумирования и оценка окислительной стабильности метилового и этилового биодизеля из *Jatropha curcas* L. из трех разных штатов Бразилии [Текст] / F.D.S. Araújo, I.C. Araújo, I.C.G. Costa, C.V.R. Moura, M.H. Chaves, E.C.E. Araújo // Renew. Energy. - 2014. - № 71. - С. 495-501.

### Literature

1. M.C. Teixeira, D.S.G. Taouil. Biodiesel: alternative and green energy [Text] / M.C. Teixeira, D.S.G. Taouil // Vertices. - 2010. - № 12. - С. 17-40.
2. Rev. Bras. Energias Renovaveis L.E. Oliveira, M.C.L.P. Silva. Comparative study of calorific value of biodiesel from rapeseed, soybean, jatropha curcas and krambe // Int. Conf. Renew. Energy Power Qual. 2013. №1. С. 20-21.
3. H.A. Rosa, W.T. Wazilewski, D. Secco, L.I. Chaves, G. Veloso, S.N.M. Souza, M.J. Silva, R.F. Santos. Biodiesel produced from crab oil in Brazil - a study on performance and emissions in die-sel cycle engine generator [Text] / H.A. Rosa, W.T. Wazilewski, D. Secco, L.I. Chaves, G. Veloso, S.N.M. Souza, M.J. Silva, R.F. Santos // Renew. Sustain. Energy Rev. - 2014. - № 38. - С. 651-655.
4. E. Silveira, L.S. Vilela, C.F.S. Castro, F.F. Gambarra Neto, P.S.M. Oliveira. Chromatographic characterization of Crambe oil (*Crambe abyssinica* Hochst) and modelling of some parameters for its conversion into biodiesel [Text] / E. Silveira, L.S. Vilela, C.F.S. Castro, F.F. Gambarra Neto, P.S.M. Oliveira. // Ind. Crop. Prod. - 2017. - № 97. - С. 545-551.
5. G.R. List, T.L. Mounts, A.J. Heakin. Steam refined soybean oil: II. Effect of refining methods on re-removal of prooxidants and phospholipids [Text] / G.R.

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

- List, T.L. Mounts, A.J. Heakin // J. Am. Oil Chem. Soc. - 1978. - № 55. - С. 280-284.
6. F.D.S. Araújo, I.C. Araújo, I.C.G. Costa, C.V.R. Moura, M.H. Chaves, E.C.E. Araújo Study on degumming process and evaluation of oxidative stability of methyl and ethyl biodiesel from *Jatropha curcas* L. from three different Brazilian states [Text] / F.D.S. Araújo, I.C. Araújo, I.C.G. Costa, C.V.R. Moura, M.H. Chaves, E.C.E. Araújo // Renew. Energy. - 2014. - № 71. - С. 495-501.

*© Зиннурова О.В., Фаттахов Д.А., 2022 Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №5/2022*

**Для цитирования:** Зиннурова О.В., Фаттахов Д.А. **СРАВНЕНИЕ КИСЛОТНОГО И ВОДНОГО МЕТОДОВ РАФИНИРОВАНИЯ СЫРОГО КРАМБОВОГО МАСЛА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА** // Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №5/2022