

З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра технології органічних продуктів

ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИОЛЕАТУ ГЛІЦЕРИНУ БУТАН-1-ОЛОМ

© Палюх З. Ю., Мельник Ю. Р., Мельник С. Р., 2016

Наведено результати дослідження трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом у присутності каталізатора – катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} і солей нікелю. Вивчено вплив технологічних параметрів (температури реакції, мольного співвідношення реагентів, вмісту каталізатора у реакційній суміші тощо), а також вплив природи аніону солі на конверсію триолеату гліцерину. Показано, що з підвищенням температури збільшується швидкість реакції трансестерифікації та зменшується час досягнення рівноважної конверсії, а із збільшенням мольного співвідношення реагентів підвищується рівноважна конверсія триолеату гліцерину. Встановлено екстремальну залежність конверсії триолеату гліцерину від вмісту каталізатора у реакційній суміші.

Ключові слова: трансестерифікація, соняшникова олія, триолеат гліцерину, бутан-1-ол, катіоніт КУ-2-8, солі нікелю.

Z. Yu. Palukh, Yu. R. Melnyk, S. R. Melnyk

TRANSESTERIFICATION OF GLYCEROL TRIOLEATE WITH BUTANE-1-OLE

© Palukh Z. Yu., Melnyk Yu. R., Melnyk S. R., 2016

Article contains results of study of transesterification of glycerol trioleate with butane-1-ol in presence of a catalysts – cation exchange resin KU-2-8 with Ni^{2+} -immobilized ions and other salts of nickel. The influence of process parameters (temperature, molar ratio of reactants, catalyst content in the reaction mixture etc.) and the impact of nature of salt anion on a conversion of glycerol trioleate were investigated. It is shown that an enhancing of temperature increases rate of transesterification reaction and reduces the time of reaching of equilibrium conversion. In addition, an enhancing of molar ratio of reactants increases the equilibrium conversion of glycerol trioleate. Extreme dependence of glycerol trioleate conversion from the catalyst content in the reaction system was found

Key words: transesterification, sunflower oil, glycerol trioleate, butane-1-ol, cation exchange resin KU-2-8, salts of nickel.

Постановка проблеми. Трансестерифікацію рослинних олій переважно здійснюють низькомолекулярними спиртами у присутності лужних каталізаторів [1]. Найчастіше з-поміж вказаних спиртів використовують метанол, незважаючи на його підвищену токсичність, а як каталізатор – гідроксид натрію, що зумовлено хорошою розчинністю NaOH у метанолі. При використанні етанолу як каталізатор доводиться застосовувати KOH, який краще розчинний у спирті [1]. Недоліками використання лугів як каталізаторів трансестерифікації є проблема одержання гліцерину фармацевтичної якості з продуктів нейтралізації каталізатора і реакція сапоніфікації з утворенням мила при взаємодії триолеату гліцерину з лугом [2]. Також представляє інтерес одержання естерів олеїнової та інших жирних ненасичених кислот трансестерифікацією рослинних олій вищими аліфатичними спиртами.

Ці естери використовують для виробництва лакофарбових матеріалів як пластифікатори і висококиплячі розчинники, у медицині (етилолеат) тощо. Використання лугів як каталізаторів їх отримання також матиме вищевказані недоліки, тому перспективним є застосування для прискорення реакції трансестерифікації нерозчинних кислот Льюїса, зокрема катіонітів та солей металів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Досліджують процес трансестерифікації рослинних олій спиртами C_3 - C_5 переважно з використанням лужних і лужноземельних каталізаторів. Зокрема з різних олій і тваринних жирів одержують дигліцериди, моногліцериди, домішки фосфоліпідів і поліпептидів та підкислене мило. Трансестерифікацію здійснюють за допомогою спиртів C_1 - C_5 у присутності суміші ацетату кальцію і ацетату барію як каталізатора при температурі 473–523 К протягом трьох годин. Вміст каталізатора становить 0,5–1 % від маси жировмісної сировини [3]. Запропоновано процес виробництва дизельного біопалива у критичному рідкому середовищі, який поєднує трансестерифікацію тригліцеридів і естерифікацію вільних жирних кислот за допомогою спирту C_1 - C_4 [4]. Разом з тим ця технологія доволі складна технологічно, а високий тиск процесу зумовлює високу матеріаломісткість обладнання, а отже, й високі капіталовкладення. Відомо, що у класичних умовах трансестерифікація рослинних олій і тваринних жирів бутан-1-олом триває 1 год за умов мольного надлишку спирту 6: 1, вмісту каталізатора у реакційній суміші 0,5 мас. %, частоті перемішування від 600 об./хв і температурі реакції 387 К [5]. Бутан-1-ол, на відміну від полярніших метанолу і етанолу [6], необмежено змішується з рослинними оліями і тваринними жирами. Тобто гомогенний характер реакційної суміші сприяє вищій початковій швидкості реакції, але впливає на стан її рівноваги, тому досягається нижча рівноважна конверсія рослинних олій порівняно з реакцією за участю спиртів C_1 - C_2 .

Мета роботи. Дослідження трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та пошук умов реакції, які б забезпечили максимальну конверсію триолеату гліцерину.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Як реагенти використовували соняшникову олію (ДСТУ 4492:2005) і бутан-1-ол (ГОСТ 5208-81), а як каталізатор – катіоніт КУ-2-8 (ГОСТ 20298-74) з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та сульфат нікелю (ГОСТ 4465-74) і оксалат нікелю (ТУ 6-09-02-549-00). Реакцію вели у тригорлій колбі із зворотним холодильником, механічною мішалкою і термометром. Дослідження здійснювали в інтервалі температур 353–383 К, вміст каталізатора змінювали від 2 до 8 мас. %, а мольне співвідношення триолеат гліцерину: бутан-1-ол становило 1: 4 – 1: 10.

Концентрацію спирту в реакційній суміші визначали за допомогою газорідного хроматографа “Цвет-100” з детектором за теплопровідністю та з використанням колонки завдовжки 2 м та діаметром 3 мм, заповненої нерухомою фазою 5 % Silicone SE30 на Chromaton N-AW. Витрата газу-носія (гелію) становила 3 $дм^3/год$; сила струму на детекторі 140 мА; об’єм аналізованої проби 2 мкл. Температура випарника становила 498 К, детектора – 483 К, колонки – 373 К. Перебіг побічних реакцій оцінювали за оптичною густиною реакційної суміші, визначеною за допомогою фотоколориметра КФК-2 при довжині хвилі світла 440 нм у кюветі завтовшки 10 мм. Кислотне число реакційної суміші визначали згідно з методикою [7]. Конверсію розраховували у перерахунку на триолеат гліцерину за витратою на реакцію бутан-1-олу.

Встановлено, що, на відміну від трансестерифікації соняшnikової та ріпакової олій етанолом та пропан-2-олом [8, 9], при взаємодії триолеату гліцерину з бутан-1-олом при температурі 353 К та мольному співвідношенні реагентів 1: 4 за 180 хв досягається конверсія соняшnikової олії лише 30,1 %. З підвищенням температури реакції до 383 К, як і слід очікувати, конверсія олії залишається практично такою самою, як і при 353 К, і сягає 31,2 % (рис. 1). Проте з підвищенням температури істотно збільшується швидкість реакції і рівноважної конверсії досягають за 90 хв.

Відомо, що глибина трансестерифікації гліцеридів залежить від складу естерів і спирту [10]. Найбільшої глибини трансестерифікації тригліцеридів у присутності лужних каталізаторів досягають при застосуванні метанолу (близько 98 %). Зі збільшенням молекулярної маси спирту

глибина трансестерифікації зменшується, наприклад, при трансестерифікації соняшникової олії етанолом конверсія олії становить приблизно 35,3 %, а з використанням пентан-1-олу вона не перевищує 11,5 % [11].

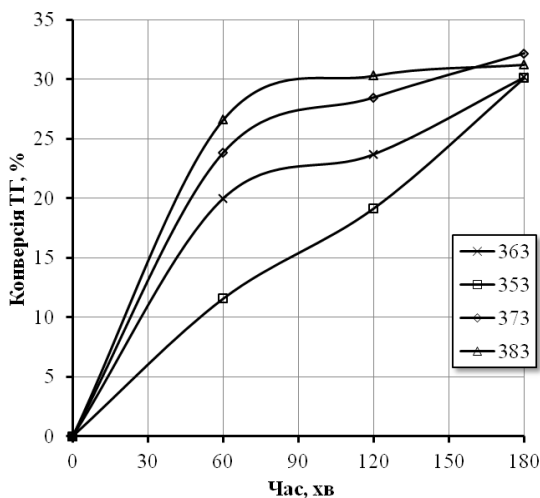


Рис. 1. Залежність конверсії триолеату гліцерину від часу при різній температурі реакції.

Мольне співвідношення бутан-1-ол: триолеат гліцерину – 4: 1, вміст каталізатора $KU-2-8$ з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 2 мас. %

Досягти підвищення конверсії реагентів у рівноважних реакціях можна або збільшенням їх співвідношення, або вилученням одного з продуктів із зони реакції. Враховуючи, що вилучати із зони реакції гліцерин складно з технологічного погляду, основним засобом зсуву рівноваги реакції є збільшення мольного співвідношення реагентів на користь спирту. Встановлено, що збільшення мольного співвідношення бутан-1-ол: триолеат гліцерину в інтервалі від 4: 1 до 10: 1 дає змогу як збільшити швидкість трансестерифікації триолеату гліцерину, так і підвищити рівноважну конверсію реагенту з 31,2 % до 63,2 % (рис. 2).

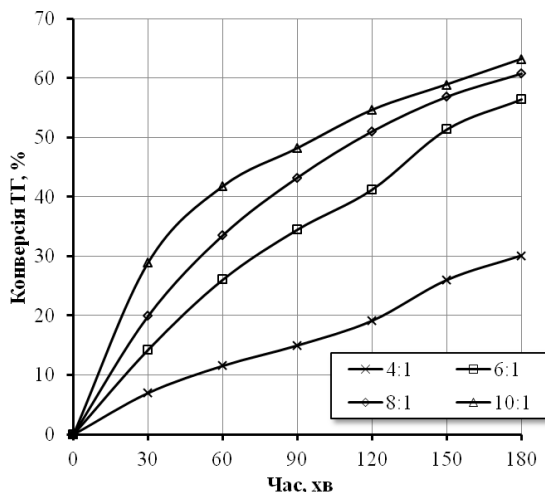


Рис. 2. Залежність конверсії триолеату гліцерину від часу при різному мольному співвідношенні

бутан-1-ол: триолеат гліцерину. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора $KU-2-8$ з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 2 мас. %

Найрізкіше збільшення швидкості реакції та конверсії на 180 хв спостерігається з підвищенням мольного співвідношення реагентів до 6: 1. Збільшення швидкості реакції трансестерифікації з підвищенням мольного співвідношення реагентів пов'язане із суттєвим збільшенням концентрації бутан-1-олу. Максимальної рівноважної конверсії триолеату гліцерину 79,1 % досягнуто при збільшенні

тривалості реакції з 180 до 360 хв, мольному співвідношенні бутан-1-ол: триолеат гліцерину 10: 1 і вмісті каталізатора 2 мас. %. Сповільнення реакції з часом та неможливість досягнення вищої конверсії, очевидно, зумовлені тим, що утворені диолеат і, насамперед, моноолеат гліцерину є менш реакційно-здатними, ніж триолеат гліцерину [12]. Враховуючи, що зростання конверсії триолеату гліцерину, зумовлене кожним наступним збільшенням мольного співвідношення реагентів, є щоразу меншим, можна зробити висновок, що доцільність подальшого збільшення надлишку спирту залежить від затрат на відділення непрореагованого бутан-1-олу (рис. 2).

Встановлено, що конверсія триолеату гліцерину при його взаємодії з бутан-1-олом має екстремальну залежність від вмісту каталізатора в реакційному середовищі. При низькому вмісті каталізатора в реакційній суміші (1 мас. %) спостерігається достатньо низька швидкість реакції (рис. 3) і за 180 хв досягається конверсія триолеату гліцерину лише 55,1 %. Максимальної конверсії за 180 хв досягають за вмісту каталізатора 2 і 5 мас. %, що, правда, швидкість реакції при вищому вмісті каталізатора є нижчою. Подальше підвищення вмісту каталізатора у реакційній суміші до 8 мас. % призводить не лише до зниження швидкості реакції трансестерифікації, а й до зменшення рівноважної конверсії триолеату гліцерину. Отримані результати корелюють із даними, одержаними при дослідженні процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом [8].

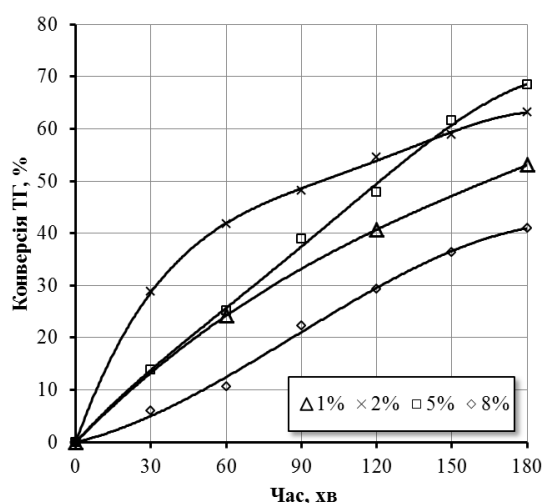


Рис. 3. Залежність конверсії триолеату гліцерину від часу при різному вмісті каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} у реакційній суміші. Температура реакції – 383К, мольне співвідношення бутан-1-ол: триолеат гліцерину – 10: 1

При застосуванні як каталізаторів сульфату і оксалату нікелю у концентрації, що відповідає кількості іммобілізованих на катіоніті іонів Ni^{2+} , швидкість реакції є нижчою (рис. 4).

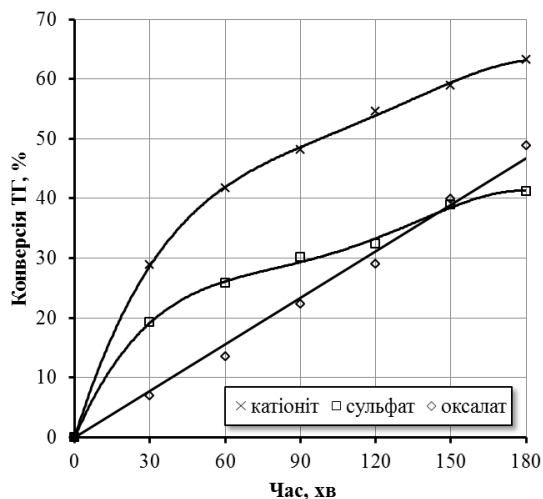


Рис. 4. Залежність конверсії триолеату гліцерину від часу у реакції трансестерифікації бутан-1-олом у присутності різних каталізаторів. Температура реакції – 383К, мольне співвідношення бутан-1-ол: триолеат гліцерину – 10: 1, вміст каталізатора КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 2 мас. %, сульфату і оксалату нікелю – 0,017 моль/дм³

Тобто використання практично нерозчинних у реакційному середовищі солей нікелю призводить до різкого зниження швидкості реакції трансестерифікації, в результаті чого за 180 хв рівноважної конверсії не досягають.

Встановлено також, що характер кривої зміни конверсії триолеату гліцерину з часом у присутності сульфату нікелю близький до того, який спостерігається при застосуванні катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , тоді як при застосуванні як каталізатора оксалату нікелю спостерігається практично лінійна зміна конверсії триолеату гліцерину (рис. 4).

Менша швидкість процесу в присутності сульфату та оксалату нікелю пояснюється можливістю часткового злипання частинок каталізатора, внаслідок чого діюча концентрація іонів Ni^{2+} є нижчою, ніж при застосуванні іонообмінних смол.

Висновки. Отже, оптимальними умовами реакції трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом у присутності каталізатора КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni^{2+} є температура 383 К, мольне співвідношення бутан-1-ол: триолеат гліцерину – 10: 1, вміст каталізатора у реакційній суміші 2 мас. %. За таких умов конверсія триолеату гліцерину досягає 63 % після 180 хв і 79,1 % після 360 хв реакції.

1. Олійнічук С. Т. Прогресивні технології біопалива з рослинної сировини / С. Т. Олійнічук, В. В. Сосницький // *Продовольчі ресурси*. – 2014. – № 2. – С. 8–14. 2. MacLeod C. Evaluation of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production / C. MacLeod // *A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy*. – Newcastle University, 2008/ – 199 p. 3. Пат. 5525126 А США, МПК7, C11C3/00, C10L1/02, C11C3/10. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst / Basu H. N. and Norris M. E.; Agricultural Utilization Research Institute – № 08/331692; Заявл. 31.10.1994; Опубл. 11.06.1996. 4. Пат. 6887283 В1 США, МПК7, C11C1/06, C10M177/00, C11C1/04, C10M129/70, C11C3/04, C10L1/19, C11C3/02, C11C3/00, C10M105/34. Process for producing biodiesel, lubricants, and fuel and lubricant additives in a critical fluid medium / Daniel M. Ginosar, Robert V. Fox; Bechtel Bwxt Idaho, Llc – № 09/554708; Заявл. 22.07.1996; Опубл. 03.05.2005. 5. Freedman B. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils / B. Freedman, E. H. Pryde, T. L. Mounts // *Journal American Oil Chemical Society*. – 1984, № 61. – P. 1638–1643. 6. Woocock D. G. B. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters / D. G. B. Woocock, S. K. Konar, V. Mao, H. Sidi // *Biomass. Bioenerg.* – 1996, № 11. – P. 43–50. 7. Одабашьян Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособ. для вузов / Г. В. Одабашьян, В. Ф. Швец – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1992. – 240 с. 8. Мельник Ю. Р. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів / Ю. Р. Мельник, З. Ю. Палюх, С. Р. Мельник // *Вісник Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля*. – 2015. – № 3 (220). – С. 78–82. 9. Мельник Ю. Р. Переробка рослинних олій шляхом їх алкоголізу ізопропіловим спиртом / Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник, З. Ю. Палюх та ін. // *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України*. – 2015. – № 25.3. – С. 135–139. 10. Moser Bryan R. Biodiesel production, properties, and feedstocks / Bryan R. Moser // *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Plants*. – 2009. – № 45. – P. 229–266. 11. Сухенко Ю. Г. Сучасні технології і обладнання для синтезу дизельного біопалива / Ю. Г. Сухенко, М. М. Муштрук, Д. Т. Поліченко // *Научные труды SWorld*. – 2015. – Вып. 2(39). Т 5. – С. 13–17. 12. Сухенко Ю. Г. Моделювання процесу перетворення тваринних жирів у дизельне біопаливо / Ю. Г. Сухенко, М. М. Муштрук, С. П. Пастушенко // *Научные труды SWorld*. – 2015. – Вып. 2(39). Т. 5. – С. 4–9.