

Етаноліз ріпакової олії на модифікованих кремнеземах з поверхневими $-\text{SO}_3\text{H}$ -групами

С.І. Левицька, Д.В. Шістка, В.В. Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17

Досліджено стаціонарний процес переестерифікації ріпакової олії етанолом на синтезованих кремнеземах з поверхневими $-\text{SO}_3\text{H}$ -групами. Показано, що ці катализатори активніші, ніж Amberlyst 15. За даними рідинної хроматографії та ^{13}C ЯМР-спектроскопії конверсія олії досягає 100 % за 130 °С.

Основні недоліки гомогенно-каталітичної метанольної переестерифікації олій, яка є основою промислового виробництва біодизелю, – висока токсичність метанолу, проблема відокремлення цільового продукту від катализатора і побічних продуктів реакції та пов'язане з цим утворення значної кількості забруднених стічних вод [1]. З огляду на це, актуальним є пошук ефективних гетерогенних катализаторів і заміна метанолу етанолом, який є відновлювальною сировиною. Нині досліджено значну кількість твердих кислот і основ як катализатори [2], серед яких іонообмінні смоли із сульфогрупами виявились досить ефективними [3–6]. Так, конверсія олії в процесі метанолізу на Amberlyst 15 за 60 °С досягала 85 % із селективністю за метиловими естерами до 80 % [3]. У цій роботі представлено результати по етанолізу ріпакової олії на Amberlyst 15 і сульфовмісних кремнеземах, синтезованих різними способами.

Матеріали і методи досліджень

Синтез зразків силікагелів, які містили групи $-\text{SO}_3\text{H}$, проводили двома методами:

1) сульфуванням фенільних груп фенілсилікагелю хлорсульфоновою кислотою;

2) поліконденсацією фенолсульфоїкислоти з формальдегідом на поверхні широкопористого силікагелю.

Для синтезу фенілсилікагелів використовували тетраетоксисилан (ТЕОС) (Aldrich) і фенілтриетоксисилан (Aldrich). Фенілсилікагелі отримували гідролізом сумісного водно-спиртового розчину ТЕОС і фенілтриетоксисилану (мольне співвідношення 3:1) за наявності соляної кислоти або гідроксиду амонію. Отримані гелі промивали декантацією до нейтрального рН, сушили за 120 °С, прокалювали за 200 °С. Сульфування фенілсилікагелів проводили хлорсульфоновою кислотою за кімнатної температури, після чого зразки промивали до негативної реакції на хлорид-іони, відфільтровували і сушили за 120 °С. Далі в тексті ці зразки будуть позначатися як СФ-SiO₂-1 (фенілсилікагель, отриманий за наявності HCl) і СФ-SiO₂-2 (фенілсилікагель, отриманий за наявності NH₄OH).

Для отримання сульфованих фенолформальдегідних олігомерів, нанесених на SiO₂, використовували силікагель КСК ($S_{\text{шт}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$; середній радіус пор 4,9 нм) і *n*-фенолсульфоїкислоту, синтезовану на основі методики [7]. Необхідну кількість *n*-фенолсульфоїкислоти за кімнатної температури розчиняли у 37 %-му формаліні, потім додавали ТЕОС або метилтриетоксисилан у мольному співвідношенні *n*-фенолсульфоїкислота : силан = 1:0,2. Цими розчинами просочували силікагель і проводили термообробку за вибраних умов (120 °С протягом 20 год). Зразки відмивали етанолом для видалення легкорозчинних продуктів реакції і висушували за 120 °С. Далі в тексті ці зразки будуть позначатися як ФСК/SiO₂-1 (без додавання силану), ФСК/SiO₂-2 (з ТЕОС) і ФСК/SiO₂-3 (з метилтриетоксисиланом).

Питому поверхню і параметри пористої структури синтезованих зразків визначали з ізотерм адсорбції/десорбції азоту за методом БЕТ (установка Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer).

Для визначення загальної концентрації кислотних центрів використовували метод зворотнього титрування *n*-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків із розчину циклогексану, 0,05 М розчином соляної кислоти за наявності бромтимолового синього.

Для реакції переестерифікації використовували рафіновану ріпакову олію виробництва ВАТ “Ніжинський жирокмбінат” і абсолютизований етанол. Згідно з даними хроматографічного аналізу, ця олія містить 98 % тригліцеридів. Процес проводили за 90–130 °С протягом 1,5–5,0 год в автоклавах із тефлоновими вкладишами (25 мл) при обертанні зі швидкістю 60 об/хв. В автоклав вміщували наважку (5–7 г) олії, відповідну кількість етанолу (мольне співвідношення олія: етанол – 1:6, 1:9, 1:14) і катализатора (15 % маси олії). Продукт відділяли від катализатора і випарювали за 70 °С для видалення надлишку етанолу. При цьому утворений гліцерин виділявся у окрему фазу.

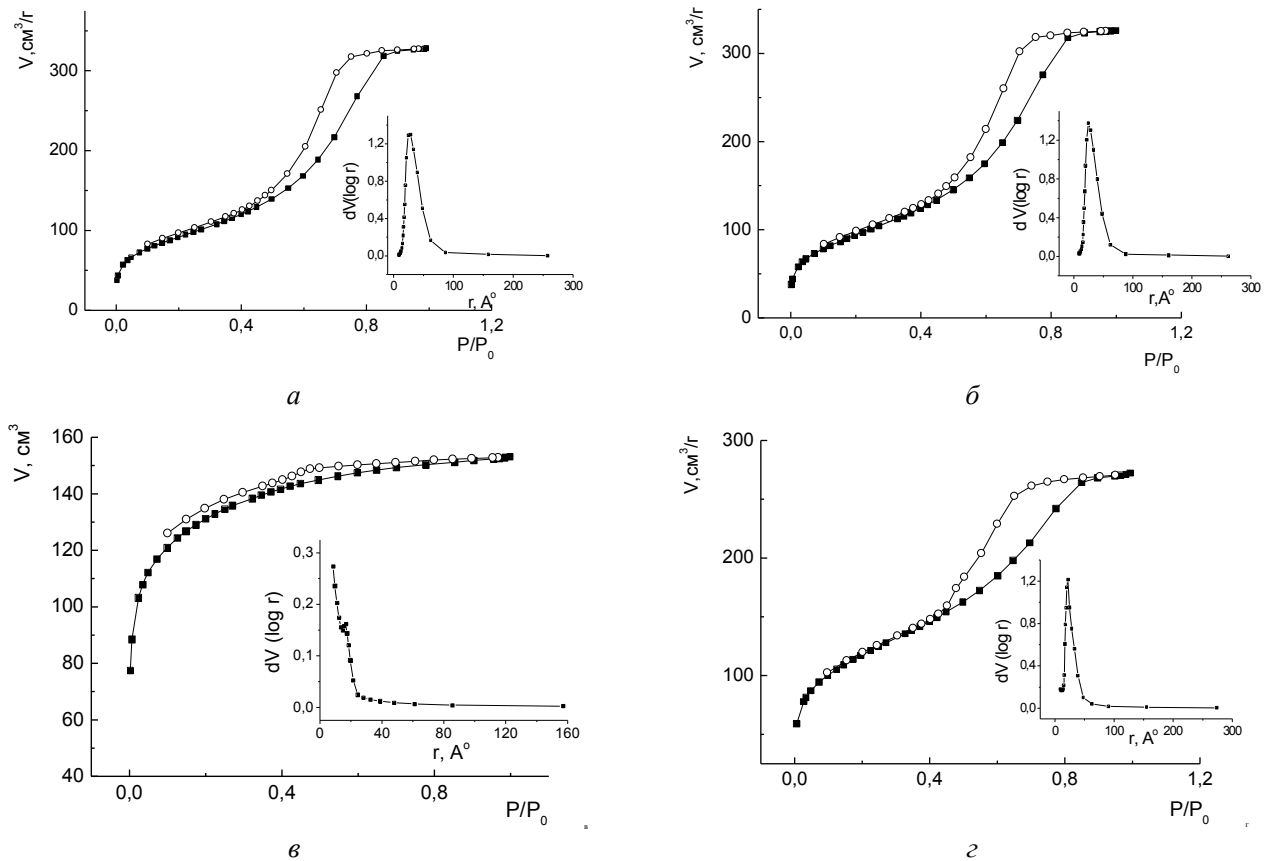


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту і розподіл пор за радіусами, розраховані за методом ВДН для зразків: ФСК/SiO₂-1 (а); ФСК/SiO₂-3 (б); СФ-SiO₂-1 (в); СФ-SiO₂-2 (г)

Продукти аналізували з використанням методу рідинної хроматографії високого тиску та ¹³C ЯМР-спектроскопії. Хроматограми знімали на приладі Waters System Brees Model 717 з рефрактометричним детектором, елюент – тетрагідрофуран / ацетонітрил, колонка Symetry C₁₈ 150 x 4,6 мм, наповнювач – силікагель 5 мкм. Конверсію олії розраховували за співвідношенням площі піків олії і продуктів реакції. Ідентифікацію продуктів реакції та оцінку конверсії олії і селективності етилових естерів вищих жирних кислот проводили на основі ¹³C ЯМР-спектрів, які записували на спектрометрі Bruker Avance 400. Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу даних спектрів

органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 наведено ізотерми адсорбції-десорбції азоту на зразках синтезованих сульфокремнеземів, а в таблиці – їх текстурні параметри, концентрацію кислотних центрів, дані щодо конверсії олії. Ізотерми зразків ФСК/SiO₂-1 (рис. 1, а), ФСК/SiO₂-3 (рис. 1, б), СФ-SiO₂-2 (рис. 1, г) є типовими для мезопористих систем, а ізотерма СФ-SiO₂-1 (рис. 1, в) – для мікропористих. Зразки, синтезовані методом нанесення активної фази на поверхню широкопористого силікагелю, характеризуються доволі високими значеннями питомої

Текстурні параметри, кислотність сульфокремнеземів і дані щодо конверсії ріпакової (130 °С, 3 год, олія : спирт = 1:14)

Зразок	Мас. частка нанесеної фази, %	S, м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	r _{ср.} , нм	r _{ВДН} , нм	[H ⁺], ммоль/г	Конверсія олії, %	Селективність за етиловими естерами, %
СФ-SiO ₂ -1	–	480	0,23	1,0	0,8	1,4	15	70
СФ-SiO ₂ -2	–	395	0,42	2,0	2,0	1,5	86	92
ФСК/SiO ₂ -1	24	330	0,51	3,0	2,5	1,4	95	91
ФСК/SiO ₂ -2	23	345	0,50	2,9	2,5	1,5	96	91
ФСК/SiO ₂ -3	25	335	0,51	3,0	2,5	1,4	100	96
Amberlyst 15 (Sigma-Aldrich)	–	53	0,40	–	–	4,7	58	86

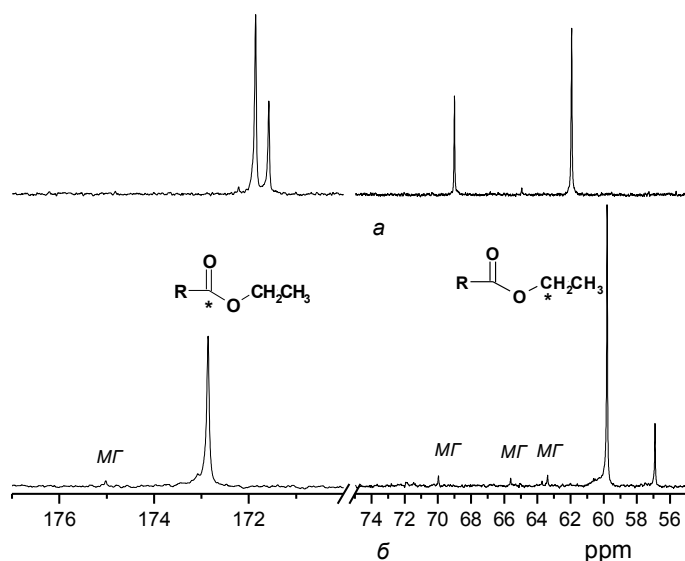


Рис. 2. Спектри ^{13}C ЯМР ріпакової олії (а) та продуктів її етанолізу на $\text{FSK}/\text{SiO}_2\text{-3}$ (б) за $130\text{ }^\circ\text{C}$: МГ – моногліцерид

поверхні ($330\text{--}345\text{ м}^2/\text{г}$), однаковим об'ємом ($0,5\text{ см}^3/\text{г}$), подібним середнім радіусом пор ($2,9\text{--}3,0\text{ нм}$) (таблиця). Зразки сульфонованих фенілсилікагелів істотно відрізнялись за цими параметрами, зокрема $\text{CF-SiO}_2\text{-2}$ мав приблизно вдвічі більші об'єм і середній радіус пор, ніж аналогічний зразок $\text{CF-SiO}_2\text{-1}$, отриманий за наявністю соляної кислоти.

Для ідентифікації продуктів етанолізу олії, а саме етилових естерів жирних кислот і моно- і дигліцеридів, досить інформативним є аналіз зсуву та інтенсивності сигналів ядер ^{13}C в естерних групах при $172\text{--}175$ і $61\text{--}72$ м. д. Так, в ^{13}C ЯМР-спектрі ріпакової олії спостерігали сигнали карбоксильних груп за $172,6$ і $172,2$ м. д. і за $62,2$ і $69,2$ м. д., які відповідають атомам вуглецю гліцеринового фрагмента (рис. 2). У спектрі продуктів

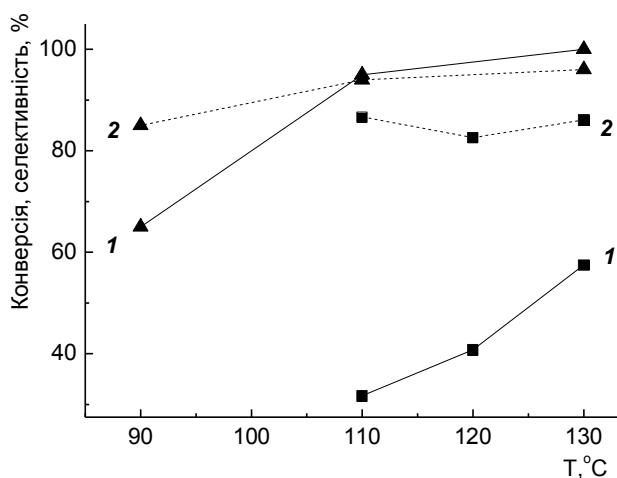


Рис. 3. Конверсія ріпакової олії (1) і селективність утворення етилових естерів (2) за різних температур на Amberlyst 15 (1) і $\text{FSK}/\text{SiO}_2\text{-3}$ (7) (тривалість реакції 3 год, співвідношення олія: спирт 1:14)

(рис. 2) з'являлись інтенсивні лінії етилового естера за $173,1$ і $60,1$ м. д. При цьому вищевказані сигнали вихідної олії практично зникали. Водночас фіксувались малоінтенсивні лінії за $174,5$ м. д. і за $63,4$; $65,1$ і $70,2$ м. д., що відповідають моногліцериду. Таким чином, під час етанолізу ріпакової олії на вивчених катализаторах, що містять $-\text{SO}_3\text{H}$ -групи, утворюються переважно етилові естери жирних кислот з незначними домішками моногліцеридів як проміжних продуктів.

Усі синтезовані $-\text{SO}_3\text{H}$ -вмісні кремнеземи, за виключенням $\text{CF-SiO}_2\text{-1}$, за однакових умов експерименту виявили вищу активність в процесі етанолізу, ніж Amberlyst 15 (таблиця). За $110\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ конверсія олії на цій сульфосмолі становила $32\text{--}58\%$ (рис. 3) із селективністю по етиловому естеру $82\text{--}86\%$. Ці значення менші за конверсію на сульфосмолах, які спостерігали автори [3, 6] в процесах переестерифікації олій з метанолом, але перевищують конверсію триолеїну в процесі його етанолізу на сульфокатіоніті РК 208 [8]. Також слід зазначити, що синтезовані сульфокремнеземи та Amberlyst 15 ефективніше катализують реакцію переестерифікації ріпакової олії з етанолом в порівняно з іншими твердими кислотами. Так, в аналогічних умовах проведення експерименту конверсія олії на сильноокислотних $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ та $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оксидах за $120\text{ }^\circ\text{C}$ становила усього $7\text{--}5\%$.

Зазначимо, що каталітична активність зразків сульфокремнезема в досліджуваному процесі істотно відрізняється, хоча значення концентрації їх кислотних центрів подібні (таблиця). Конверсія олії на мікропористому зразку $\text{CF-SiO}_2\text{-1}$ (таблиця) майже в 5 разів

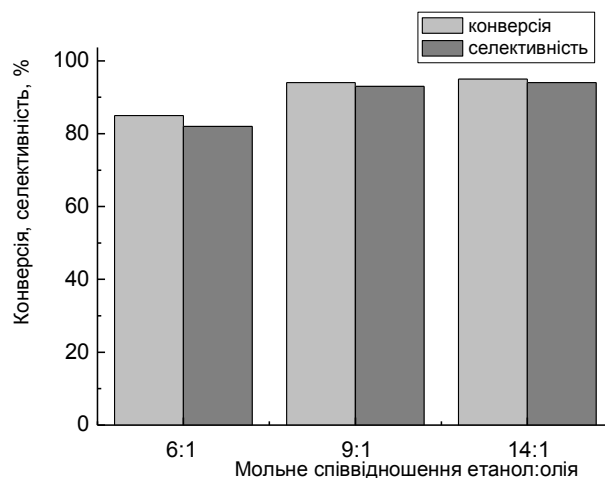


Рис. 4. Конверсія ріпакової олії та селективність утворення етилових естерів за різного мольного співвідношення олія:етанол на $\text{FSK}/\text{SiO}_2\text{-3}$ ($110\text{ }^\circ\text{C}$, 3 год)

менша, ніж на подібному за хімічним складом мезопористому СФ-SiO₂-2, що свідчить про значний вплив розміру пор каталізатора на його активність в реакціях алкохолізу достатньо великих молекул тригліцеридів.

Кращі результати показали зразки, в яких активна сульфогеніформальдегідна фаза була нанесена на SiO₂. Конверсія олії на них досягала 95–100 % за 110–130 °С (таблиця, рис. 3). Досить різке зменшення конверсії до 65 % на найактивнішому ФСК/SiO₂-3 спостерігали в разі зниження температури до 90 °С (рис. 3). При збільшенні часу реакції до 5 год конверсія зростала до 72 %. Таким чином, високий вихід цільового продукту спостерігали за 110–130 °С.

Досліджено вплив зміни мольного співвідношення олії: етанол на конверсію олії та селективність утворення етилових естерів. Триразовий надлишок етанолу (співвідношення 1:9) є достатнім для забезпечення високої конверсії олії (рис. 4).

Експерименти зі стабільності роботи синтезованих каталізаторів показали, що для всіх зразків у разі повторного використання спостерігали зниження активності. На Amberlyst 15 за 110 °С конверсія олії становила 32 %, при повторному використанні – 21, а під час третього циклу – 15 %, тобто за два цикли роботи ця сульфосмола втрачала приблизно половину своєї активності. Для сульфогеніформальдегідно СФ-SiO₂-2 відповідні значення конверсії були вищими: 53, 29 і 20 %. На найактивнішому ФСК/SiO₂-3 з нанесеною сульфогеніформальдегідною фазою конверсія олії у другому циклі роботи каталізатора дорівнювала 66 %.

Відомо, що сірчану кислоту і контакти Твітчела, які отримують сульфонуванням сумішей жирних кислот з бензолом або нафталіном, давно використовують для

гідролізу олій [9], зокрема при виробництві мила. Наведені дані підтверджують, що сульфогені є специфічним каталізатором реакцій гідролізу та алкохолізу естерних груп тригліцеридів.

Таким чином, встановлено, що синтезовані кремнеземи, які містяться на поверхні –SO₃H-групи, ефективно каталізують етанолізу ріпакової олії з конверсією 95–100 % за 110–130 °С.

1. Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К., Патриляк К.І., *Катализ и нефтехимия*, 2009, (17), 87–95.
2. Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K., *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 2151–2161.
3. Reis S.C., Lachter E.R., Nascimento R.S., et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2005, **82** (9), 661–665.
4. Yun L., Ling W., *Chem. and Technol. of Fuels and Oils*, 2009, **45** (6), 417–423.
5. Feng Y., He B., Cao Y., Li J. et al., *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 1518–1521.
6. Lopes D.E., Goodwin Jr. J.G., Bruce D.A., Lotero E., *Appl. Catal., A*, 2005, **295** (2), 97–105.
7. Юрьев Ю.К., *Практические работы по органической химии*, Под ред. Г.С. Гольденберга, Москва, Изд-во Моск. ун-та, 1961.
8. Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H. et al., *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 416–421.
9. Неницеску К.Д., *Органическая химия*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1962, Т. 1.

Надійшла до редакції 16.09.2011 р.

Этаноллиз рапсового масла на модифицированных кремнеземах с поверхностными $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами

С.И. Левицкая, Д.В. Шистка, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17*

Изучен стационарный процесс переэтерификации рапсового масла этанолом на синтезированных кремнеземах с поверхностными $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами. Показано, что эти катализаторы более активны, чем Amberlyst 15. По данным жидкостной хроматографии и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, конверсия масла достигает 100 % при 130 °С.

Ethanolysis of rapeseed oil on modified silica samples with surface $-\text{SO}_3\text{H}$ -groups

S.I. Levitska, D.V. Shistka, V.V. Brei

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-54-17*

A steady-state process of rapeseed oil transesterification with ethanol over synthesized silica samples with surface $-\text{SO}_3\text{H}$ -groups has been studied. It has been shown that these catalysts are more active than Amberlyst 15. According to liquid chromatography and ^{13}C NMR analysis, oil conversion achieves 100 % at 130 °C.