

Переэтерификация рапсового масла этанолом на твердых кислотах и основаниях

В.В. Брей, С.И. Левицкая, Д.В. Шистка

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

Кратко изложены результаты исследования по каталитической активности ряда твердых кислот и оснований в процессах этанолиза и глицеролиза рапсового масла. Среди изученных кислот синтезированные сульфатированные кремнеземы с поверхностными $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами обеспечивают 95 %-й выход этиловых эфиров жирных кислот с 100 %-й конверсией масла при 120–130 °С. Предложен способ этанолиза растительных масел на твердых основаниях с добавкой аминов.

Как известно, промышленное производство биодизельного топлива основывается, главным образом, на гомогенно-каталитической переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии щелочи. К недостаткам такого процесса можно отнести токсичность используемого метанола и побочное образование солей жирных кислот в виде мыла. В последние 10 лет внимание многих ученых было направлено на разработку твердых катализаторов для получения биодизеля [1–3].

В этом сообщении представлены итоговые результаты [4–10] изучения этанолиза и глицеролиза рапсового масла на твердых кислотах и основаниях, которые были получены при выполнении проекта “Гетерогенные катализаторы для получения биодизеля” в рамках целевой комплексной программы НАН Украины “Биомаса як паливна сировина” (“Биопалива”) в 2007–2012 гг.

Основной задачей проекта явилась разработка твердых катализаторов этанолиза и глицеролиза рапсового масла, эффективно работающих при умеренных температурах, поэтому был синтезирован и протестирован ряд новых твердых кислот и оснований в этих процессах. Так, применение сильнокислотных смешанных оксидов $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ и WO_3/ZrO_2 позволило достигнуть 40–100 %-й конверсии рапсового масла при весьма высоких температурах 200–260 °С [4]. Селективность по этиловым эфирам жирных кислот составляла 72–95 %. Однако было найдено, что наряду с переэтерификацией триглицеридов происходит также алкилирование двойных углерод-углеродных связей ненасыщенных жирных кислот этанолом. Показано, что образующийся в результате переэтерификации масла глицерин дегидратируется на кислотных катализаторах при повышенных температурах до акролеина с дальнейшей его конденсацией. Очевидно, что такие сильнокислотные оксиды мало пригодны для переэтерификации растительных масел.

Основываясь на известных фактах промышленного применения серной кислоты и контактов Твитчела (сульфатированная смесь жирных кислот с бензолом или нафталином) для гидролиза твердых и жидких триглицеридов [11], мы синтезировали ряд мезопористых кремнезёмов с привитыми $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами [8]. Сульфокремнеземы получали двумя методами. Сульфатированием фенильных групп предварительно полученного фенилсиликагеля хлорсульфоновой кислотой и поликонденсацией фенолсульфоуксусной кислоты с формальдегидом на поверхности кремнезема [8]. Такие катализаторы обеспечивают 100 %-ю конверсию рапсового масла с 95 %-й селективностью по этиловым эфирам жирных кислот при 120–130 °С и давлении до 0,7 МПа. При этом трехкратный избыток спирта (мольное отношение спирт : масло = 9 : 1) и время 3 ч достаточны для проведения реакции. Этот результат занимает промежуточное положение между гомогенным процессом этанолиза растительных масел в присутствии щелочи (60 °С, 1–2 ч [1]) и гетерогенным промышленным процессом на $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе (170–250 °С, 10 МПа, 6–24 ч [12]).

Показано [8], что по сравнению с сульфокатионитом Amberlyst 15 сульфатированные кремнеземы более активны и стабильны в стационарном процессе этанолиза рапсового масла, их можно использовать многократно. Эти результаты подтверждают, что сульфогруппа проявляет специфичность в отношении гидролиза и алкохолиза сложноэфирных групп. Определенным недостатком сульфокремнезёмов является достаточно трудоемкое их получение.

По нашим данным твердые основания менее эффективны при этанолизе рапсового масла, чем твердые кислоты (таблица) [9]. При этом твердые основания не содержали примесных ионов натрия или калия. На многочисленных примерах показано, что эти катионы способны вымываться в раствор при алкохолизе растительных масел, вследствие чего начальная, высокая

Этаноллиз рапсового масла на кислотных и основных катализаторах (вращающийся автоклав, 130 °С, 2,5 ч, этанол : масло = 12, 15 мас. % катализатора) [9]

Катализатор	Конверсия масла, %	Селективность по этиловым эфирам, %
<i>Твердые кислоты:</i>		
ZrO ₂ -SiO ₂ (Zr:Si=1:2)	28	72
Amberlyst ^R 15	58	86
SiO ₂ /-SO ₃ H	100	96
<i>Твердые основания:</i>		
AlMgCO ₃ -гидроталькит	11	22
MgO-ZrO ₂ (Mg:Zr=7.5:1)	22	72
ZnO/Al ₂ O ₃	7	29
MgO-ZnO/Al ₂ O ₃ (Mg:Zn=3:1)	8	33
CaO-ZnO/Al ₂ O ₃ (Ca:Zn=1:2)	6	26

активность катализатора снижается [9].

Известно, что в растворах гидролиз сложных эфиров протекает более эффективно в присутствии щелочей, чем кислот. Это связано с тем, что образующиеся нерастворимые соли жирных кислот смещают равновесие и тем самым обеспечивают полноту гидролиза. В случае гидролиза или алкоголиза на твердых основаниях наблюдается обратный эффект. Примесь воды в спирте продуцирует образование жирных кислот, которые могут реагировать с катионами оксидной матрицы с образованием соли RCOO⁻ Me⁺. Это приводит к омылению твердого основания и к потере им активности. Так, проведение переэтерификации с 90 %-м этанолом уменьшает конверсию рапсового масла на MgO-ZrO₂-катализаторе с 28 до 7 % [9].

Однако только твердые основания могут быть применены для глицеролиза растительных масел с целью получения моноглицеридов [5–7], которые находят применение в пищевой промышленности, косметологии и фармации как эмульгаторы. Этот давно известный процесс проводят в периодическом режиме с использованием щелочей при температурах выше 200 °С. Мы изучали этот процесс в стационарном и проточном режимах с применением довольно широкого набора синтезированных твердых оксидов [5–7]. В частности, показано, что нанесенный CaO-ZnO/Al₂O₃-катализатор обеспечивает 70 %-ю селективность по моноглицеридам при 96 %-й конверсии масла в проточном режиме с объемной скоростью подачи смеси глицерин-рапсовое масло (4:1, моль) $V = 1 \text{ ч}^{-1}$ при 240 °С [7]. Следует отметить, что для идентификации моно- и диглицеридов, а также этиловых эфиров в продуктах алкоголиза растительных масел удобно применять ЯМР-

спектроскопию на ядрах углерода-13 [4–9].

Важную роль в повышении эффективности как глицеролиза, так и этанолиза масла играет сила основных центров катализатора ($+17,2 \leq H_{\text{L}} \leq +27,0$) и размер его пор, а также добавка соединений, улучшающих взаимную растворимость спиртов и триглицеридов. Так, одной из причин эффективности CaO-ZnO/Al₂O₃-катализатора, по сравнению с соосажденным MgO-Al₂O₃ является наличие в его структуре пор большего диаметра (6,6 нм) [7]. Это облегчает доступ довольно крупных молекул триглицеридов к активным центрам поверхности. Также 4 %-я добавка смеси терпенов (скипидар) позволила повысить на 10 % конверсию масла при 180 °С вследствие повышения растворимости глицерина в рапсовом масле [7].

Однако добавление терпенов, этилацетата и других веществ, способных гомогенизировать смесь этанол-масло, позволило нам повысить конверсию только в пределах 10 %. Более эффективным оказалось добавление *n*-бутиламина [9]. Предложенный способ глицеролиза растительных масел [10] основывается на том факте, что амидирование сложных эфиров протекает более гладко, чем их гидролиз или алкоголиз [11]. Также известно, что обратная реакция алкоголиза амидов протекает в присутствии оснований. Добавление *n*-бутиламина (мас. доля 2–4 %) позволило ускорить этаноллиз рапсового масла с промежуточным образованием амидов на основном MgO-ZrO₂-катализаторе. При 130 °С достигается 96 %-я конверсия масла с 65 %-м выходом этиловых эфиров жирных спиртов [9–10]. Остаточное содержание *n*-бутиламина (в виде амидов) в продукте не превышает 0,6 %. Отогнанный с избыточным этанолом *n*-бутиламин может быть возвращен в рецикл.

Таким образом, при выполнении проекта получены следующие основные результаты:

- синтезирован ряд новых твердых кислот и оснований, в том числе сильнокислотный ($H_0 \geq -13,6$) смешанный оксид WO₃/ZrO₂-SiO₂, сульфатированные кремнеземы с привитыми -SO₃H-группами, а также сильноосновные ($+17,2 \leq H_{\text{L}} \leq +27,0$) смешанные оксиды MgO-ZrO₂, MgO-TiO₂, ZnO-CaO/Al₂O₃, ZnO-CaO/Al₂O₃ и др.;

- показано, что сульфатированные кремнеземы могут быть применены для получения биодизеля из рапсового масла и этанола при 120–130 °С, выход этиловых эфиров жирных кислот достигает 95 % при 100 % конверсии масла (мольное отношение спирт : масло = 9 : 1, время реакции 3 ч);

- предложен способ переэтерификации растительных масел этанолом на сильноосновном MgO-ZrO₂ катализаторе в присутствии *n*-бутиламина (мас. доля 2–4 %), при 130 °С выход биодизеля составил до 65 % при 95 %-й конверсии масла (спирт : масло = 18 : 1, время реакции 3 ч);

- показано, что нанесенный CaO-ZnO/Al₂O₃-

катализатор обеспечивает 70 %-й выход моноглицеридов в нестационарном процессе глицеролиза рапсового масла при 240 °С (конверсия 96 %, глицерин : масло = 4 : 1, объемная скорость подачи 1 ч⁻¹);

– на созданной опытной установке протестирован ряд перспективных катализаторов (загрузка 2 л) получения биодизеля в проточном режиме.

1. Balat M., Balat H., *Appl. Energy*, 2010, **87**, 1815–1835.
2. Singh Chouhan A.P., Sarma A.K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 4378–4399.
3. Bordges M.E., Diaz L., *Ibid.*, 2012, **16**, 2839–2849.
4. Брей В.В., Мележик А.В., Шистка Д.В., *Катализ и нефтехимия*, 2008, (16), 8–13.
5. Старух Г.Н., Левицкая С.И., Мутовкин П.А., Брей В.В., *Там же*, 2009, (17), 4–7.

6. Старух Г.Н., Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Химия, физика и технология поверхности*, 2010, **1**, 194–199.

7. Brei V.V., Starukh G.M., Levytska S.I., Shistka D.V., *Chem. and Chem. Technol.*, 2012, **6**, 89–94.

8. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 1–5.

9. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Там же*, 2012, (21),

10. Брей В.В., Левицька С.І., Шістка Д.В., *Заявка на корисну модель* u2012 07641 від 21.06.2012.

11. Ненищеску К.Д., *Органическая химия*, Москва, Изд. иностр. лит., 1962, Т. 1.

12. Stern R., Hillion G., Rouxel J.-J., Leporq S., *Pat.* 5908946 USA, Publ. 1.06.1999.

Поступила в редакцию 08.11.2012 г.

Переестерифікація ріпакової олії етанолом на твердих кислотах та основах

В.В. Брей, С.І. Левицька, Д.В. Шістка

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

Стисло викладено результати досліджень каталітичної активності низки твердих кислот і основ у процесах етанолізу й гліцеролізу ріпакової олії. Серед досліджених кислот синтезовані сульфатовані кремнеземи з поверхневими –SO₃H-групами забезпечують 95 %-й вихід етилових естерів жирних кислот з 100 %-ю конверсією олії за 120–130 °С. Запропоновано спосіб етанолізу олій на твердих основах з добавкою амінів.

Transesterification of rapeseed oil with ethanol over the solid acids and bases

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

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

The results on catalytic activity of several solid acids and bases have been summarized. The synthesized sulfated silicas with grafted –SO₃H-groups provide 95 % yield of ethyl esters with 100 % oil conversion at 120–130 °C. The method of ethanolysis of vegetable oils over solid bases with amine addition has been proposed.