

Кінетика переестерифікації тригліцеридів соняшникової і ріпакової олій та курячого жиру спиртами у присутності їдкою натру

В.А. Коцеруба, О.О. Левченко, Д.Г. Чіхичін, Г.Л. Камалов

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Україна, 650080 Одеса, Люстдорфська дорога, 86; тел.: (048) 766-23-96
E-mail: kamalov@te.net.ua; gerbert_kamalov@ukr.net

Вивчено особливості кінетики переестерифікації (залежно від природи сировини, характеру спирту та умов реакції) “модельних” тригліцеридів вітчизняних соняшникової і ріпакової (освітленої і неосвітленої) олій, а також курячого жиру (після грилю) метанолом, етанолом і бутанолом у присутності їдкою натру. За інших рівних умов, етанолізі йде помітно швидше, ніж метанолізі і бутанолізі. У більшості випадків початкові швидкості переестерифікації тригліцеридів різного походження симпатні та тісно пов’язані між собою у відповідних “парних сімействах”. Виявлений “ізокінетичний ефект” може вказувати, що досліджені процеси є єдиною реакційною серією з подібним механізмом переестерифікації.

Переестерифікацією (ПЕ) тригліцеридів (схема 1) очищених або відпрацьованих олій (з насіння ріпаку, соняшнику, соєвих бобів, пальмових плодів, а також регенованих олій, масла після кулінарного використання, олій з високою кислотністю тощо), тваринних жирів метанолом (рідше – етанолом) у присутності метоксиду (етоксиду) натрію або калію отримують так звані біодизель-суміші метилових (етилових) естерів жирних кислот (C_8-C_{22}), призначених для використання як дизельне паливо [1]. У разі підвищеного вмісту в початковій сировині жирних кислот (наприклад, у відходах кулінарних жирів) вони повинні бути або видалені, або заздалегідь перетворені на біодизель (БД) естерифікацією відповідним спиртом у присутності кислотного катализатора. Побічним продуктом у виробництві БД є гліцерин, який широко використовують у фармацевтичній, косметичній та інших галузях промисловості, а також як висококалорійне паливо для опалювальних котлів. Очевидно, що адаптація існуючих технологій БД до вітчизняної сировини для нашої країни є дуже актуальним питанням.

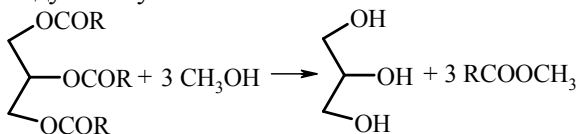


Схема 1.

Коротко розглянемо основні фактори, що прискорюють ПЕ тригліцеридів рослинного і тваринного походження за умов гомогенного лужного каталізу, а також кінетичні особливості зазначеного процесу. Так, показано [2], що при ПЕ етанолом олії *Synara*

cardunculus L., близької за складом до соняшникової, у присутності КОН і NaOH, БД з найкращими характеристиками був отриманий за 120 хв при 75 °С, молярному співвідношенню етанол : олія, як 12 : 1, та 1 %-й добавці NaOH. Алкоксида та гідроксида лужних металів ефективніші, ніж кислоти – у присутності перших реакція завершується за 30 хв навіть за кімнатної температури, тоді як у присутності H_2SO_4 потрібна вища температура (100 °С), а БД утворюється за 3–4 год. Вивчення впливу природи катализатора (NaOH, КОН і $NaOCH_3$) та умов ПЕ тієї самої олії метанолом [3] на якість БД показало, що продукт з найкращими характеристиками був отриманий при 60 °С у присутності 15 % метанолу та 1 % $NaOCH_3$.

Використання КОН і метанолу порівняно з NaOH та етанолом збільшує швидкість ПЕ відпрацьованої оливкової олії [4] за таких оптимальних умов: кімнатна температура, 1,26 % КОН, 12 % метанолу; вихід естерів 94 %. За механічного перемішування та ультразвукового опромінювання, ПЕ відпрацьованих олій (соєвої та її суміші з бавовняною) метанолом у присутності NaOH отримано суміші метилових естерів, близьких за своїми фізичними та хімічними властивостями [5]. Оптимальними умовами етанолізу соняшникової та *Canola* олій в присутності КОН і ТГФ є співвідношення спирт : олія 25 : 1, 1,4 % КОН та 60 °С [6]. Використання ТГФ або метил-трет-бутилового етеру прискорює метанолізі олій у присутності лужних гідроксидів та алкоксидів [7], а збільшення співвідношення метанол : олія до 27 приводить до утворення метилових естерів в однофазній системі з виходом понад 99,4 % за 7 хв.

Авторами праць [8, 9] виявлено, що концентрація

КОН і температура – чинники, що більшою мірою впливають на чистоту БД, ніж його вихід, а співвідношення метанол:олія лише на чистоту продукту. Вихід БД збільшується, а втрати зменшуються в разі зниження концентрації каталізатора і температури. Співвідношення метанол : олія трохи впливає на матеріальний баланс, а експериментальні дані адекватно описуються рівнянням швидкості другого порядку.

БД з найкращими властивостями був отриманий етанолізом використаної для кулінарних цілей олії у присутності гідроксидів і метоксидів натрію і калію [10]. Оптимальними умовами процесу є співвідношення етанол : олія, що становить 12, 1 % КОН і 78 °С. Отримання БД з олії *Jatropha curcas* з використанням СаО, заздалегідь прожареного при 900 °С (автори характеризують його як “супероснову”), описано у праці [11]. Оптимальні умови (конверсія олії 93 %): 70 °С; 2,5 год; 1,5 % СаО та співвідношення метанол : олія дорівнює 9. Виявлено, що лимонна кислота є хорошим агентом для видалення залишків кальцію з отриманого БД.

Порівняння NaOCH₃, KOCH₃, NaOH і КОН показало, що для NaOCH₃ вихід БД, що відповідає європейським стандартам, становив близько 100 %, а найшвидше метаноліз соняшникової олії іде в присутності NaOH [12]. Вихід БД зменшується в результаті омилення тригліцеридів і розчинення метилових естерів, що утворюються, в гліцерині (G).

В присутності КОН швидкість метанолізу моногліцеридів (MG), отриманих з сирової олії *Pongamia* (MG : метанол становить 0,1; 30–60 °С), описується моделлю зворотної реакції другого порядку, за винятком її перебігу при 30 °С, що, на думку авторів [13], вказує на важливу роль ефекту міжфазного перенесення за низьких температур. Константи швидкості прямої реакції збільшуються зі зростанням температури, а зворотної – зменшуються, тобто остання не є елементарною стадією.

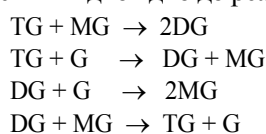
За сталих співвідношень метанол : олія та швидкості перемішування визначено константи швидкості та енергії активації метанолізу пальмової олії у присутності NaOH [14]. Максимальні конверсія (100 %) і вихід метилових естерів (97,6 %) досягнуті при 60 °С та 1 % NaOH. Процес етанолізу соняшникової олії з високим вмістом гліцеридів олеїнової кислоти (HOSO) та олії *Brasica carinata* з високим і низьким вмістом гліцеридів ерукової кислоти (HEBO і LEBO відповідно) у присутності КОН оптимізовано [15]. Виявлено, що концентрація КОН значно впливає на конверсію. В разі LEBO експериментальні дані адекватно описуються моделлю другого порядку. Найкращі результати для HOSO і HEBO отримані при 32 °С, співвідношенні етанол : олія 5 та 1,5 % КОН, а для LEBO – при 20 °С, етанол : олія 6 та 1,5 % КОН.

Метаноліз соєвої олії у присутності метоксидного каталізатора іде майже у 15 разів повільніше, ніж бутаноліз [16]. Висловлено припущення, що у двофазній системі метаноліз відбувається лише у фазі метанолу,

низька концентрація олії в якій має своїм наслідком низьку швидкість реакції. MG і дигліцериди (DG) знаходяться переважно в метанолі й реагують далі. Реакція описується рівнянням другого порядку. Додавання ТГФ приводить до різкого зростання швидкості метаноліза. На думку авторів, мала швидкість метанолізу зумовлена низькими константами швидкості для MG та DG через утворення циклічних інтермедіатів, відмінністю у полярності реакційних сумішей та витратою гідроксид-іона. Здійснено [17] ПЕ ріпакової олії аліфатичними спиртами C₁–C₄ в присутності КОН і H₂SO₄. Умови процесу оптимізовані для отримання естерів, що відповідають стандартам БД, з високими виходами і невеликою тривалістю реакції. Виявлено, що метилові та етилові естери доцільно отримувати під час каталізу КОН, а пропилові й бутилові – в умовах кислотного каталізу. Як і слід було чекати, розгалужені спирти реагують повільніше, ніж їхні лінійні ізомери, а *трем*-бутанол в реакцію не вступає. В присутності КОН максимальна конверсія (92 %) нехарчової олії з *Pongamia pinnata* в метилові естери досягнута при відношенні метанол : олія 10 і 60 °С [18]. Додавання ТГФ збільшує конверсію до 95 %.

У даній роботі представлено результати вивчення особливостей кінетики ПЕ залежно від природи сировини та спирту, а також умов реакції “модельних” тригліцеридів вітчизняної соняшникової і ріпакової (освітленої та неосвітленої) олії та курячого жиру (після грилю) метанолом, етанолом і бутанолом у присутності їдкового натру.

Оскільки ПЕ тригліцеридів (TG) є складною системою послідовно-паралельних реакцій (схема 2), то з урахуванням необхідності вичерпної ПЕ вихідних TG до гліцерину (G) і того, що останній, а також DG і MG, що утворюються послідовно, можуть брати участь в процесі ПЕ відповідно до реакцій:



ми визнали за доцільне контролювати швидкість процесу за зростанням концентрації G в спиртовій фазі реакційної суміші. При цьому попередньо ми виявили, що спирти, в тому числі DG, не заважають визначенню G.

Матеріали і методи дослідження

У роботі ми використали такі хімічні реактиви: тіосульфат натрію (фіксанал), йодид калію (осч), гідроксид натрію (чда), йодна кислота (5,3 г йоднокислого калію або 7 г йоднокислого натрію розчиняли заздалегідь в 140 мл 10 %-го розчину сірчаної кислоти у мірної колбі ємністю 1000 мл, після чого об'єм доводили дистильованою водою до 1000 мл і зберігали розчин йодної кислоти у склянці з темного скла), метанол (ч), етанол-ректифікат і бутанол (ч), які перед використан-

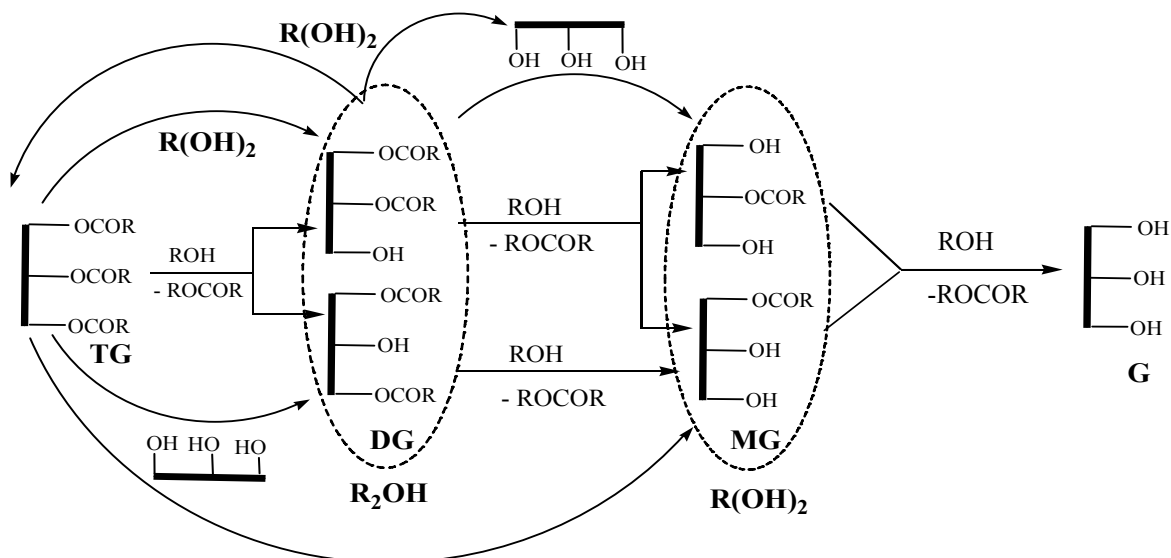


Схема 2.

ням абсолютували відповідно (метанол – металевим магнієм, етанол – негашеним вапном, бутанол – фракціонуванням без доступу вологи, відбираючи фракцію 118–119 °С) [19].

Кислотне число (КЧ) і число омилення (ЧО) вихідних сумішей TG визначали відповідно праці [20].

Об'єкти дослідження:

– рафінована соняшникова олія “Щедрий дар” (СО), ЧО – 190,6, КЧ – 0,2, на основі чого були розраховані естерове число (ЕЧ = ЧО – КЧ) та середня молекулярна маса TG (СММ) – 881;

– ріпакова олія освітлена (РО_о), ЧО – 188, КЧ – 0,3, СММ – 894;

– ріпакова олія неосвітлена (РО_н), ЧО – 186, КЧ – 2,9, СММ – 917;

– курячий жир (КЖ) топлений (відхід після грилю), ЧО – 177, КЧ – 2,1, СММ – 961.

ПЕ проводили в присутності 0,00125–0,05 моль NaOH, при 30–50 °С та сталому молярному співвідношенні олія : спирт, яке становить 1:30, за умов атмосферного тиску, в термостатованій 3-горлій колбі з механічною мішалкою, зворотнім холодильником і термометром. Температуру підтримували з точністю ± 1 °С.

Накопичення G у процесі ПЕ визначали методом [21, 22], базованим на окисленні G йодною кислотою. Наважку реакційної суміші вміщали в мірну колбу ємністю 200 мл і розбавляли дистильованою водою до мітки. Відбирали 10 мл проби і переносили в конічну колбу ємністю 500 мл з прищліфованою пробкою, додавали 25 мл розчину йодної кислоти і після змішування відстоювали 20 хв у темному місці. До окисленого розчину додавали 20 мл розчину йодистого калію, 20 мл розчину сірчаної кислоти, 100 мл дистильованої води, ретельно змиваючи стінки колби. Йод, що виділився, відразу ж відтитрували тіосульфатом натрію у

присутності крохмалю. Одночасно за тих же умов проводили контрольний дослід, додаючи замість проби гліцерину 10 мл дистильованої води.

Вміст гліцерину обчислювали за формулою:

$$C_G = \frac{0,0023024 \cdot V \cdot 10 \cdot 1000}{92}, \text{ моль/л,}$$

де V – об'єм точно 0,1 н розчину $Na_2S_2O_3$, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

0,0023024 – кількість G, що відповідає 1 мл точно 0,1 н розчину $Na_2S_2O_3$, г;

10 – об'єм аналізованої проби, мл;

92 – молекулярна маса гліцерину.

Початкові швидкості (W) накопичення G визначали за нахилом прямолінійних початкових ділянок кінетичних кривих, приклади яких наведено на рис. 1. Виходячи зі співвідношення $W = kC^n$, де k і n відповідно ефективна константа і порядок швидкості реакції, C – концентрація NaOH, ми визначили порядки реакцій метанолізу, етанолізу і бутанолізу по каталізатору (табл. 1) з нахилів прямолінійних логарифмічних анаморфоз $LgW = Lgk + nLgC$ ($R^2 \geq 0,93$).

Результати дослідження та їх обговорення

Як видно з табл. 1, з підвищенням температури метанолізу СО і КЖ від 30 °С до 50 °С порядок реакції по каталізатору впав до нульового, а в разі ріпакових олій спостерігали протилежну залежність – для РО_н майже у всіх випадках характерний нульовий порядок, в той час як для РО_о при 50 °С порядок близький до одиниці. Разом з тим на підставі отриманих результатів складно пояснити незалежність швидкості етанолізу при 30 °С від концентрації NaOH, тоді як при 40 °С порядок швидкості по каталізатору тієї ж гомогенної реакції відмінний від нуля. Для етанолізу і бутанолізу ріпакової олії порядок реакції близький до одиниці, хоча

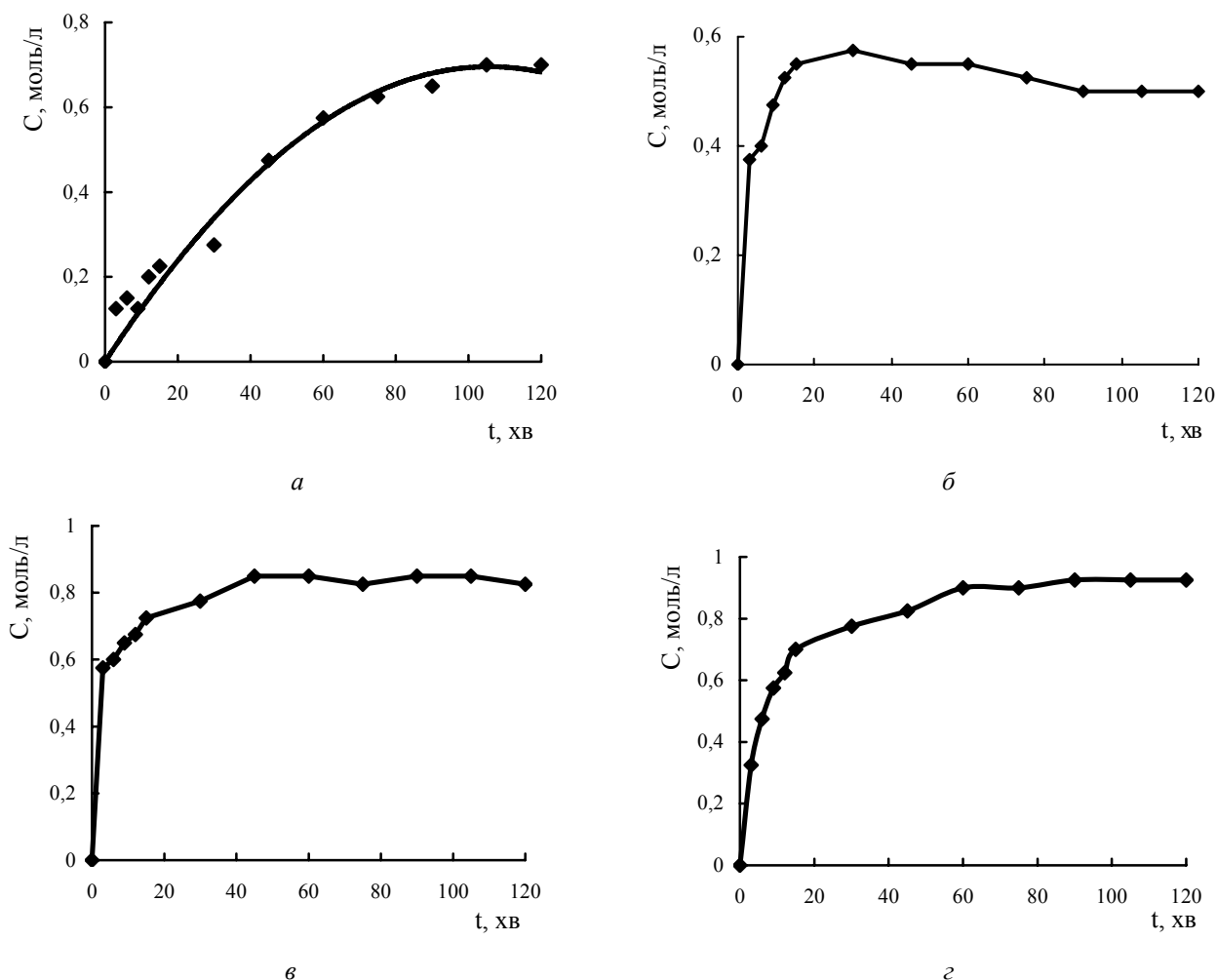


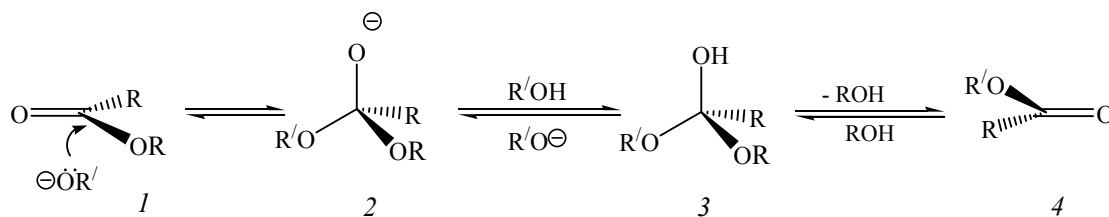
Рис. 1. Приклади кінетичних кривих накопичення гліцерину при переестерифікації: *a* – соняшникової олії етанолом, 40 °С; 0,00125 моль NaOH; *б* – ріпакової олії (освітленої) бутанолом, 50 °С; 0,003 моль NaOH; *в* – ріпакової олії (неосвітленої) метанолом, 50 °С; 0,006 моль NaOH; *г* – курячого жиру метанолом, 50°С; 0,006 моль NaOH

і спостерігаються виключення. Між тим при 30 і 40 °С помітна залежність швидкості ПЕ соняшникової олії метанолом від концентрації каталізатора, тоді як при 50 °С (експерименти 11–13) така залежність відсутня.

Те, що ми спостерігали, можна було б пояснити гетерогенністю реакційної суміші в цьому випадку, однак під час етанолізу (табл. 1, експерименти 15–17, 21–

23, 25–27), коли реакційна суміш гомогенна за аналогічних умов, спостерігали подібну картину. Таким чином, можна констатувати, що при 50 °С, у вивченому інтервалі молярного співвідношення TG (CO):NaOH (табл. 1), швидкості метанолізу й етанолізу мають нульовий порядок по каталізатору.

Керуючись загальною схемою механізму ПЕ есте-



R - залишок три-, ди- або моногліцериду

Схема 3.

Таблиця 1. Переестерифікація соняшникової (СО), ріпакової (освітленої та неосвітленої) олій та топленого курячого жиру (КЖ) спиртами в присутності їдкого натру (молярне співвідношення олія : спирт = 1:30)

№ експериментів	Спирт	Температура, °С	Молярне співвідношення олія (1):NaOH	W·10 ³ , моль/л·с				Порядок реакції по каталізатору			
				СО	Ріпакова олія		КЖ	СО	Ріпакова олія		КЖ
					PO _o	PO _n			освітлена	неосвітлена	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Метанол*		0,06	–	0,68	0,69	0,2				
2		30	0,11	0,3	0,97	1,25	1,1				
3			0,23	0,5	1,11	0,83	1,7	1,0	0,4	0	1,6
4			0,45	1,0	–	–	–				
5	Метанол*		0,022	0,2	–	–	–				
6			0,06	–	1,39	1,7	0,97				
7		40	0,11	1,0	1,39	1,1	1,9	0,6	0	0	0,6
8			0,23	1,2	1,31	2,5	2,1				
9			0,45	1,6	–	–	–				
10	Метанол*		0,06	–	1,11	0,54	1,25				
11		50	0,11	1,8	0,99	2,2	1,9				
12			0,23	1,3	3,2	3,2	1,4	0	0,8	0,3	0
13			0,45	1,4	–	–	–				
14	Етанол**	30	0,06	–	2,5	1,9	–	0	0	0	–
15			0,11	2,8	2,4	1,6	–				
16	Етанол**	30	0,23	3,2	2,9	1,9	–	–	0	0	–
17			0,45	2,5	–	–	–				
18	Етанол**		0,011	0,5	–	–	–				
19			0,022	1,0	–	–	–				
20		40	0,06	–	1,0	1,8	–	2,0	0,8	0,7	–
21			0,11	2,4	2,6	4,3	–				
22			0,23	2,8	3,0	4,7	–				
23			0,45	3,2	–	–	–				
24	Етанол**		0,06	–	2,4	2,4	–				
25		50	0,11	3,9	2,8	2,9	–	0	0,4	0	–
26			0,23	3,9	4,2	2,9	–				
27			0,45	4,2	–	–	–				

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
28	Бутанол***		0,06	–	0,75	0,83	–	–			–
29			0,11	–	1,9	1,9	–	–			–
30			0,23	–	2,2	1,9	–	–			–
31		40	0,06	–	1,9	0,72	–	–	0,8	0,7	–
32			0,11	–	2,1	1,9	–	–			–
33			0,23	–	2,6	2,7	–	–			–
34	Бутанол	50	0,06	–	1,9	0,72	–	–	0,2	1,0	–
35	Бутанол		0,11	–	2,1	1,9	–	–	–	–	–
36		50	0,23	–	2,6	2,7	–	–	–	–	–

*) два шари;

**) соняшникова олія – гомогенний розчин, ріпакова олія та курячий жир – два шари;

***) гомогенний розчин.

Таблиця 2. Ефективні енергії активації (E_a) та $\text{Ln}W_0$ (аналог передекспоненти Ареніуса) вивчених реакцій

№	Олія	Спирт	Молярне співвідношення олія (1) : NaOH	E_a/R	$\text{Ln}W_0$	
1	Ріпакова (освітлена)	Метанол	0,06	5,3	17,5	
2			0,11	3,6	11,8	
3			0,23	7,2	23	
4		Етанол	0,06	1,9	7,1	
5			0,11	0,8	3,4	
6			0,23	8,8	28	
7		Бутанол	0,06	1,7	6	
8			0,11	1,7	6	
9			0,23	9,3	29,5	
10	Ріпакова (неосвітлена)	Метанол	0,06	2,8	9,6	
11			0,11	6,8	22	
12			0,23	9	29	
13		Етанол	0,06	2,1	7,6	
14			0,11	9,9	33	
15			0,23	1,1	4,5	
16		Курачий жир	Бутанол	0,23	1,8	6,4
17			Метанол	0,06	9,2	29
18			0,11	2,1	7,5	
19			0,23	2,7	9,2	

рів в умовах основного каталізу [23], можна припустити, що в цьому випадку швидкість первинної нуклеофільної атаки (схема 3) алкоксид-аніона по карбонільній групі (1) з утворенням тетраедричного інтермедиату (2) не є лімітуючою стадією процесу внаслідок надмірної концентрації катализатора у вказаному (табл. 1) інтервалі співвідношень олія : їдкий натр.

Разом з тим можна констатувати (табл. 1), що за інших рівних умов ПЕ етанолом TG соняшникової олії проходить помітно швидше, ніж метанолом.

Відомо [24], що ефективну енергію активації (E_a ,

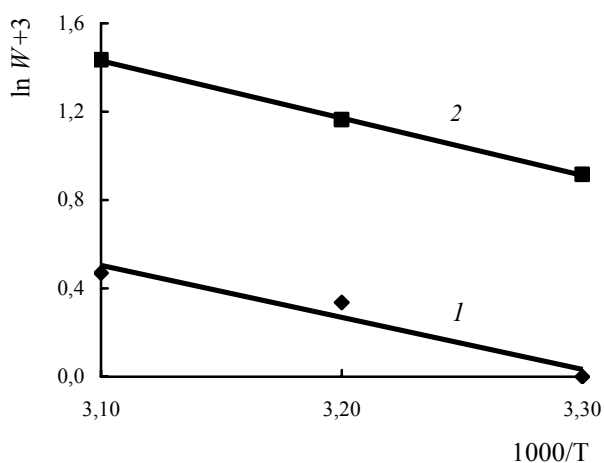


Рис. 2. Залежність початкових швидкостей переестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом (1) і етанолом (2) (олія : NaOH = 1 : 0,45) від температури

температурний коефіцієнт) реакції можна оцінити за зміною швидкості реакції від температури:

$$W = W_0 \cdot \exp(-E_a/RT),$$

де W_0 – стала, аналогічна передекспоненті Ареніуса.

Величини параметрів цього рівняння, що визначені з його логарифмічної форми

$$\text{Ln}W = \text{Ln}W_0 - E_a/RT,$$

наведені в табл. 2. Так, у разі метанолізу й етанолізу СО величини E_a у вивчених умовах (рис. 2) відрізняються не сильно – 5,8 ккал/моль і 5,2 ккал/моль, в той час як різниця $\Delta \text{Ln}W_0 \approx 1$.

Ми вважаємо, що відмінності між метанолом і етанолом в розглянутій реакції визначаються не стільки відмінністю їхньої будови, скільки більшою ліпофіль-

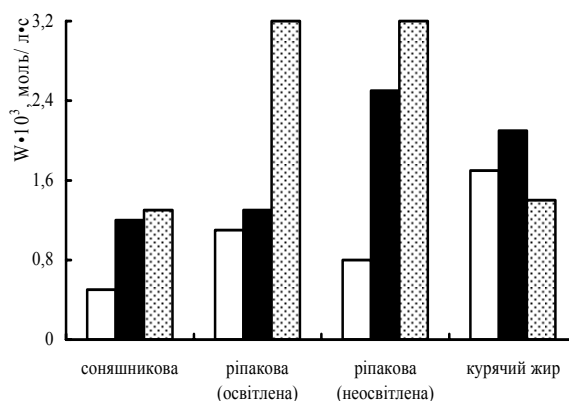


Рис. 3. Вплив температури на швидкість метанолізу досліджених сумішей тригліцеридів (олія : NaOH = 1 : 0,23); □ – 30 °C; ■ – 40 °C; ▨ – 50 °C

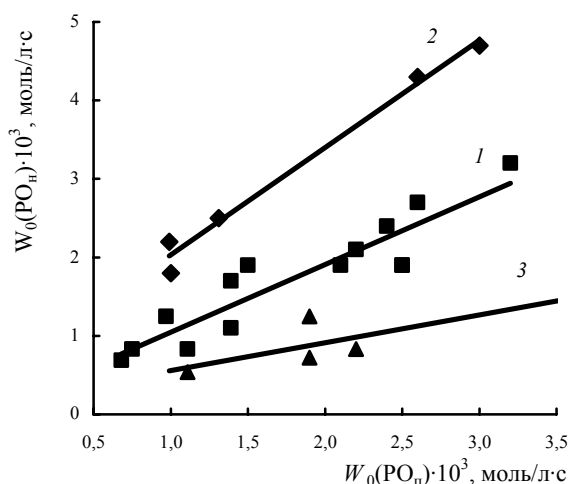


Рис. 4. Зіставлення початкових швидкостей переестерифікації освітленої та неосвітленої ріпакової олії до гліцерину спиртами у присутності NaOH. Див. пояснення в тексті

ністю (розчинність в жири) етанолу – такою, що забезпечує гомогенність реакційної системи. В разі метанолізу TG соняшникової олії реакція йде на межі поділу фаз, що й зумовлює помітно меншу порівняно з етанолізом швидкість реакції.

Як видно з рис. 3, при 30 °С швидкість реакції олій (соняшникової і ріпакової) практично однакова і становить в середньому $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с), при цьому ПЕ курячого жиру йде в ~ 2 рази швидше ($1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с)). З підвищенням температури до 50 °С різко зростає (більш ніж в 3 рази) швидкість ПЕ ріпакової олії – як PO_o , так і PO_n .

Ми виявили, що у більшості випадків швидкості ПЕ вивченими спиртами тригліцеридів різного походження симбатні один одному і тісно пов'язані у відповідних “парних сімействах”. Так, під час зіставлення

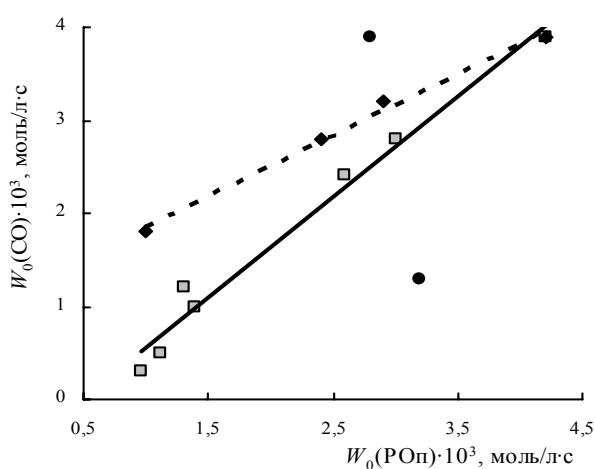


Рис. 5. Зіставлення початкових швидкостей переестерифікації соняшникової та ріпакової (освітленої) олій до гліцерину метанолом у присутності їдкого натру. Див. пояснення в тексті.

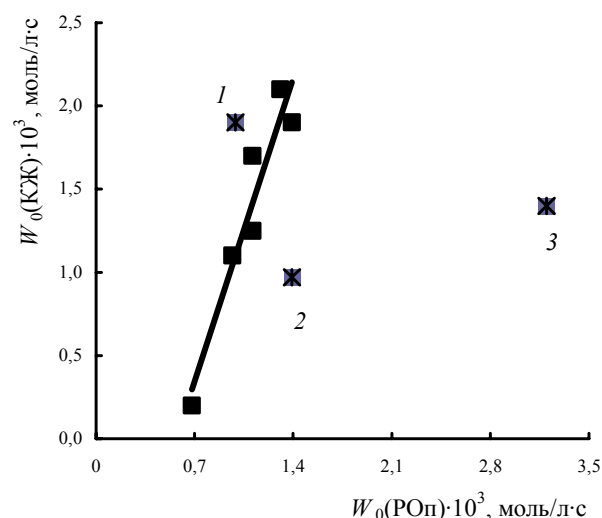


Рис. 6. Зіставлення початкових швидкостей переестерифікації освітленої ріпакової олії та топленого курячого жиру до гліцерину метанолом у присутності їдкого натру. Див. пояснення в тексті

початкових швидкостей ПЕ обох ріпакових олій (рис. 4) виявлено три “сімейства” лінійних залежностей. До першого (1) відноситься найбільша кількість результатів, а кут нахилу становить одиницю, що говорить про майже однакову швидкість проходження реакції за ПЕ як PO_o , так й PO_n . Друге (2) “сімейство” складають дані, що свідчать про більшу швидкість переестерифікації PO_n , ніж PO_o , в той час як третє (3) “сімейство”, навпаки, – меншу швидкість ПЕ у випадку PO_n порівняно з PO_o .

Таку саму картину ми спостерігаємо ($R^2 \geq 0,98$) для швидкостей ПЕ соняшникової та ріпакової олій (рис. 5), за виключенням двох “точок” (табл. 1, експерименти 12 і 25), що відповідають метанолізу та етанолізу при 50 °С, але за різних співвідношеннях олія : NaOH.

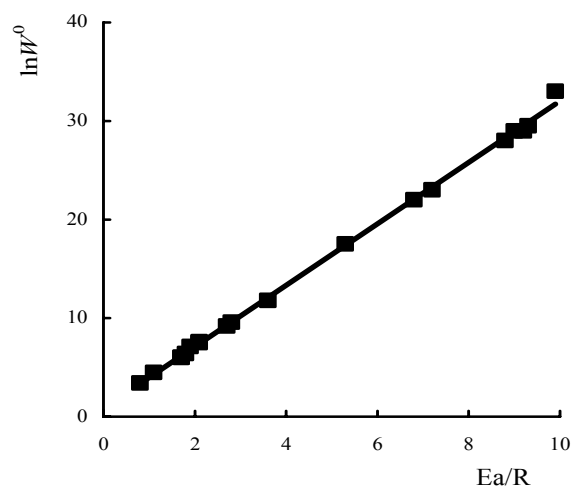


Рис. 7. Компенсаційний ефект при переестерифікації тригліцеридів ріпакових олій та топленого курячого жиру спиртами у присутності їдкого натру

Під час зіставлення початкових швидкостей переестерифікації PO₂ і КЖ (рис. 6) ми виявили, що у більшості випадків останній реагує в 2,5 рази ($R^2 = 0,92$) швидше. Можливо, це пояснюється тим, що тригліцериди КЖ містять коротші вуглеводні ланцюги ацильних фрагментів, ніж ріпакова олія. “Випадіння” точки (1) з отриманої прямолінійної залежності скоріше пов’язане з похибкою експерименту 6 (табл. 1). Щодо помітних відхилень точок 2 і особливо 3, то найімовірніше це зумовлено “фатальною” температурою 50 °С (табл. 1, експерименти 11 і 12), за якої кінетика ПЕ вивчених систем зазнає помітних змін. Оскільки для більшості таких систем (рис. 7) спостерігається “компенсаційний (ізокінетичний) ефект” ($R^2 = 0,99$), це може вказувати на наявність реакційної серії з єдиним (подібним) механізмом реакції [24].

Висновок

Отже, швидкість ПЕ тригліцеридів соняшникової олії 10-разовим надлишком метанолу та етанолу при 50 °С і молярному співвідношенні олія : їдкий натр від 1:0,11 до 1:0,45 не залежить від концентрації луку. З підвищенням температури метанолізу соняшникової олії і топленого курячого жиру від 30 до 50 °С порядок реакції по їдкому натру падає до нульового. За інших рівних умов етанолізу тригліцеридів соняшникової і ріпакової олій, а також топленого курячого жиру іде помітно швидше, ніж метанолізу і бутанолізу. У більшості випадків швидкості ПЕ тригліцеридів різного походження вивченими спиртами симбатні й тісно пов’язані у відповідних “парних сімействах”. Оскільки у присутності їдкого натру метанолізу, етанолізу і бутанолізу тригліцеридів різного складу і походження характеризуються “ізокінетичним ефектом”, можна вважати, що досліджені процеси є єдиною реакційною серією з єдиним (подібним) механізмом реакції і помітним вкладом орієнтаційного (ентропійного, сольватного) факторів в енергію активації.

Ми сподіваємось, що отримані результати можуть бути корисними при оптимізації технологій біодизелю на основі вітчизняної сировини рослинного та тваринного походження, а також за використання сировини змішаного складу.

1. Tyson K.S., Bozell J., Wallace R., et al., *Biomass Oil Analysis: Research, Needs and Recommendations. Technical Report*, NREL/TP-510-34796, 2004.

2. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Sabio E., Ramiro M.J.,

Ind. Eng. Chem. Res., 1999, **38**, 2927–2931.

3. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez J.J., Tejedor A., *Energy and Fuels*, 2002, **16**, 443–450.

4. Dorado M.P., Ballesteros E., Mittelbach M., Lopez F.J., *Ibid.*, 2004, **18**, 1457–1462.

5. Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Tegou E. et al., *Ibid.*, 2007, **21**, 3023–3027.

6. Zhou W., Konar S.K., Boocock D.G.B., *Ibid.*, 2003, **80** (4), 367–371.

7. Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V. et al., *Ibid.*, 1998, **75** (12), 1167–1172.

8. Vicente G., Martínez M., Aracil J., *Bioresource Technol.*, 2007, **98** (9), 1724–1733.

9. Vicente G., Martínez M., Aracil J., *Ibid.*, 2007, **98** (9), 1754–1761.

10. Encinar J.M., González J.F., Rodríguez-Reinares A., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **88** (5), 513–522.

11. Huaping Zhu, Zongbin Wu, Yuanxiong Chen et al., *Chin. J. Catal.*, 2006, **27** (5), 391–396.

12. Vicente G., Martínez M., Aracil J., *Bioresource Technol.*, 2004, **92** (3), 297–305.

13. Karmee S.K., Mahesh P., Ravi R., Chadha A., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2004, **81** (5), 425–430.

14. Narváez P.C., Rincón S.M., Sánchez F.J., *Ibid.*, 2007, **84** (10), 971–977.

15. Bouaid A., Martínez M., Aracil J., *Chem. Eng. J.*, 2007, **134** (1–3), 93–99.

16. Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., Sidi H., *Biomass and Bioenergy*, 1996, **11** (1), 43–50.

17. Nimcevic D., Puntigam R., Wörgetter M., Gapes J.R., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2000, **77** (3), 275–280.

18. Karmee S.K., Chadha A., *Bioresource Technol.*, 2005, **96** (13), 1425–1429.

19. *Лабораторная техника органической химии*, под ред. Б. Кейла, Москва, Мир, 1966.

20. Тикунова И.В., Артеменко А.И., Малеванный В.А., *Справочник молодого лаборанта-химика*, Москва, Высш. шк., 1985.

21. *Глицерин. Методы испытания*, ГОСТ 7482-76.

22. Сиггиа С., Ханна Дж.Г., *Количественный органический анализ по функциональным группам*, Москва, Химия, 1983.

23. Беккер Г., *Введение в электронную теорию органических реакций*, Москва, Мир, 1977.

24. Шмид Р., Сапунов В.Н., *Неформальная кинетика*, Москва, Мир, 1985.

Надійшла до редакції 09.11.2012 р.

Кинетика переэтерификации триглицеридов подсолнечного и рапсового масел, а также куриного жира спиртами в присутствии едкого натра

В.А. Коцераба, О.А. Левченко, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Украина, 65080 Одесса, Люстдорфская дорога, 86; факс: (048) 766-23-96*

Изучены особенности кинетики переэтерификации в зависимости от природы сырья и спирта, а также условий реакций “модельных” триглицеридов отечественных подсолнечного, а также рапсового (осветленного и неосветленного) масел и куриного жира (после гриля) метанолом, этанолом и бутанолом в присутствии едкого натра. При прочих равных условиях этаноллиз протекает намного быстрее, чем метаноллиз и бутаноллиз. В большинстве случаев начальные скорости переэтерификации триглицеридов разного происхождения симбатны и тесно связаны в соответствующих “парных семействах”. Выявленный “изокинетический эффект” может указывать на то, что исследованные процессы являются единой реакционной серией со сходным механизмом переэтерификации.

The kinetics of the sunflower-seed and rapeseed oils and also chicken fat triglycerides transesterification by alcohols in the presence of sodium hydroxide

V.A. Kotseruba, O.A. Levchenko, D.G. Chihichin, G.L. Kamalov

*A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of NAS of Ukraine,
Ukraine, 65080 Odessa, Lyustdorfskaya doroga, 86; Fax: (048) 766-23-96*

The peculiarities of the kinetics of “model” triglycerides of Ukrainian sunflower-seed and rapeseed (clarified and unclarified) oils and chicken fat (after grilling) transesterification (depending on the nature of the raw material and alcohol and the reaction conditions) by methanol, ethanol and butanol in the presence of sodium hydroxide have been studied. Under the equal conditions, the ethanolysis is much faster than the methanolysis and butanolysis. In most cases, the transesterification initial rates of triglycerides of different origin are symbate and are closely linked to the corresponding “pair families”. The ascertained “isokinetic effect” may indicate that the studied processes represent a single reaction series with a similar transesterification mechanism.