

Этаноллиз рапсового масла на MgO–ZrO₂-катализаторе с участием *n*-бутиламина

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 процесс этанолиза рапсового масла на MgO–ZrO₂-катализаторе в присутствии *n*-бутиламина. Показано, что добавка 2–4 % амина обеспечивает 90 %-ю конверсию масла при 130 °С с 65 %-м выходом этиловых эфиров жирных кислот. *n*-Бутиламин легко отгоняется с избыточным этанолом от продуктов реакции.

Разработка эффективного гетерогенно-каталитического процесса переэтерификации растительных масел продолжает привлекать внимание многих исследователей [1–4]. На сегодня предлагаемые твердые катализаторы не могут конкурировать с метилатом натрия или спиртовыми растворами щелочи, как по температурным, так и по временным параметрам в промышленных процессах производства биодизеля. Так, на промышленном ZnO–Al₂O₃-катализаторе переэтерификацию растительных масел проводят при 170–250 °С, давлении 10 МПа в течение 2–6 ч [5], а в присутствии щелочи – при 60 °С, 1–2 ч [3].

В качестве фактора интенсификации процесса переэтерификации может рассматриваться добавление в реакционную смесь аминов. Известно, что сложные эфиры реагируют с первичными и вторичными аминами с образованием амидов [6]. Этот процесс протекает более гладко, чем переэтерификация. Так, по нашим данным, перемешивание моноэтаноламина с рапсовым маслом при 140 °С в течение 3 часов обеспечивает практически 100 %-й выход амида без какого-либо катализатора. Также известно, что для эффективного протекания обратной реакции алкохолиза амидов необходимо участие ионов OH[–] [6]. В таком случае можно ожидать, что добавка амина будет ускорять переэтерификацию сложных эфиров в присутствии основных катализаторов. В работе [7] показано, что при добавлении ди- и триэтиламина (мас. доля 6 %) значительно повышается выход метиловых эфиров хлопкового масла при использовании KOH в качестве катализатора. Авторы работы [8] для метанолиза подсолнечного масла успешно применили амины пиперидинового ряда. Эффективными катализаторами метанолиза растительных масел являются также алкилгуанидины [9], при добавлении которых (мас. доля 2–3 %) выход метиловых эфиров достигает 95 % в течение 1,5 ч при 65 °С. Это соизмеримо с активностью щелочи, но при этом не образуются мыла, усложняющие выделение целевого продукта в технологии с использованием KOH или NaOH. Основные недостатки алкилгуа-

нидиновых катализаторов – их высокая стоимость и сложность отделения от продуктов реакции.

В этой работе представлены результаты этанолиза рапсового масла на смешанном MgO–ZrO₂ оксиде в присутствии *n*-бутиламина (*n*-БА).

Экспериментальная часть

Смешанный оксид MgO–ZrO₂ (Mg:Zr = 7,5:1, атом.) синтезировали методом соосаждения растворов Mg(NO₃)₂ и ZrOCl₂ согласно методике [10]. В работе [11] при синтезе подобного смешанного оксида в качестве осаждающего реагента применяли 1М раствор KOH с 0,25 М K₂CO₃. В данной работе для осаждения гидроксидов использовали концентрированный водный раствор аммиака. Финишная температура термобработки образца составляла 600 °С (2 ч).

Исходными веществами в реакции переэтерификации служили абсолютизированный этанол, рафинированное рапсовое масло производства ОАО “Нежинский жиркомбинат” и *n*-БА (Fluka, >98 %). Согласно данным хроматографического анализа, применяемое масло содержит 98 % триглицеридов. Реакцию переэтерификации проводили при 130–160 °С, 2,5–5,0 ч в автоклавах с тефлоновыми вкладышами (25 мл) при вращении со скоростью 60 об/мин. В автоклав помещали навеску (5–7 г) масла, соответствующие количества этанола (мольное соотношение этанол : масло – 12, 18 и 24), *n*-БА (мольное соотношение *n*-БА : масло – 0,25, 0,5 и 1 или соответственно 2, 4 и 8 % от массы масла) и катализатора (15 % от массы масла). После отделения гранул оксидного катализатора из продукта перегонкой удаляли избыток этанола и *n*-БА (T_{кип} = 78 °С). Отогнанную смесь *n*-БА с этанолом после соответствующего корректирования концентрации можно использовать повторно.

Идентификацию продуктов реакции (моноглицеридов, диглицеридов, этиловых эфиров жирных кислот) проводили на основе ¹³C ЯМР-спектров (спектрометр Bruker Avance 400), как описано в работе [12]. Оценка конверсии и селективности по продуктам реакции базировалась на сдвиге и интенсивности сигналов ядер

Таблица 1. Конверсия рапсового масла и селективность образования этиловых эфиров на катализаторе MgO–ZrO₂ в зависимости от концентрации *n*-бутиламина и времени реакции (140 °С, этанол : масло = 12)

Концентрация <i>n</i> -БА, %	Время реакции, ч	Конверсия масла, %	Селективность по этиловым эфирам, %
0	3	28	72
	5	39	73
2	3	78	66
	5	82	68
4	3	89	68
	5	90	67
8	3	96	68
	5	97	69
2*	3	60	45
	5	65	48

* – Без катализатора

¹³C в области 75–35 м. д., поскольку здесь можно выделить пики, которые количественно соответствуют каждому продукту, и на основании площади линий рассчитать их мольное соотношение. В частности, для расчетов использовали линии при 70,2 м. д. – для моноглицеридов, 68,1 м. д. – для диглицеридов, 69,2 м. д. – для триглицеридов, 39,5 м. д. – для амидов.

Результаты исследований и их обсуждение

По данным низкотемпературной адсорбции азота (установка Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer) синтезированный образец MgO–ZrO₂ характеризуется следующими текстурными параметрами: удельная поверхность по методу BET – 100 м²/г, объем пор – 0,23 см³/г со средним их диаметром 8,8 нм. Концентрация основных центров оксида по методу обратного титрования толуольного раствора 2,4-динитрофенола раствором KOH в присутствии бромтимолового синего составляла 0,7 ммоль/г

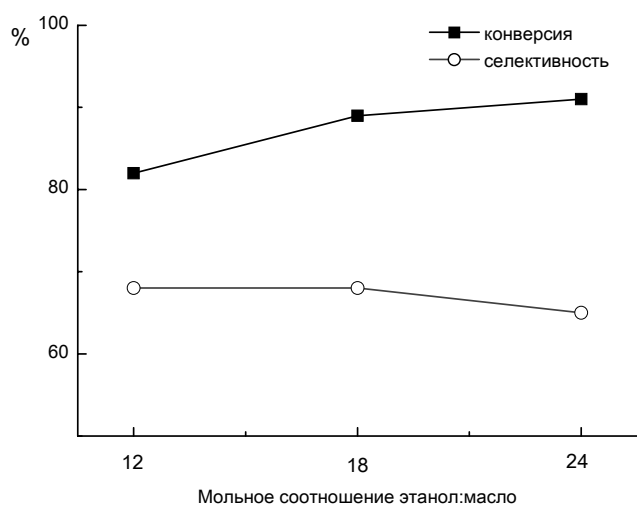


Рис. 1. Конверсия масла и селективность образования этиловых эфиров в зависимости от мольного соотношения этанол : масло (140 °С, 2,5 ч, 4 % *n*-бутиламина)

Таблица 2. Етанолиз рапсового масла на кислотных и основных катализаторах (130 °С, 2,5 ч, этанол : масло = 12)

Катализатор	Конверсия масла, %	Селективность по этиловым эфирам, %
<i>Твердые кислоты:</i>		
ZrO ₂ –SiO ₂ (h) (Zr : Si = 1 : 2)	28	72
Amberlyst ^R 15 [12]	58	86
SiO ₂ /–SO ₃ H [12]	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

при силе центров H₊ ≤ + 27,0.

Синтезированный оксид MgO–ZrO₂ обеспечивал конверсию масла при 140 °С на уровне 28 % (табл. 1) при 72 %-й селективности по этиловым эфирам жирных кислот. Это не согласуется с данными работы [11], согласно которым на образце MgO–ZrO₂ достигалась 100 %-я конверсия масел при 65 °С в течение 1 ч. Очевидно, такая высокая активность катализатора связана с наличием остаточных ионов калия в структуре оксида, полученного, как уже отмечалось, с использованием KOH и K₂CO₃. Так, факт снижения активности K/γ-Al₂O₃ в метанолизе подсолнечного масла авторы работы [13] объясняли постепенным вымыванием ионов калия в раствор. По нашим результатам, полученным в одинаковых экспериментальных условиях (табл. 2), твердые основания (при отсутствии в их составе растворимых щелочных элементов) катализируют реакцию переэтерификации в целом менее эффективно, чем твердые кислоты. Причиной этого может быть

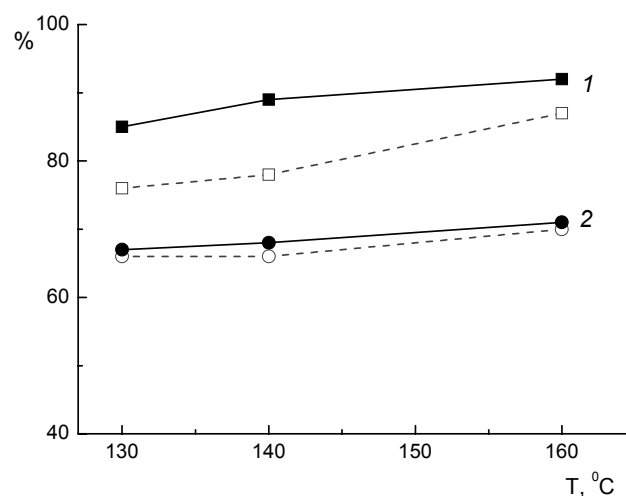


Рис. 2. Конверсия масла (1) и селективность образования этиловых эфиров (2) при различных температурах и концентрации *n*-бутиламина 2 % (штриховые линии) и 4 % (сплошные линии) (2,5 ч, этанол : масло = 18)

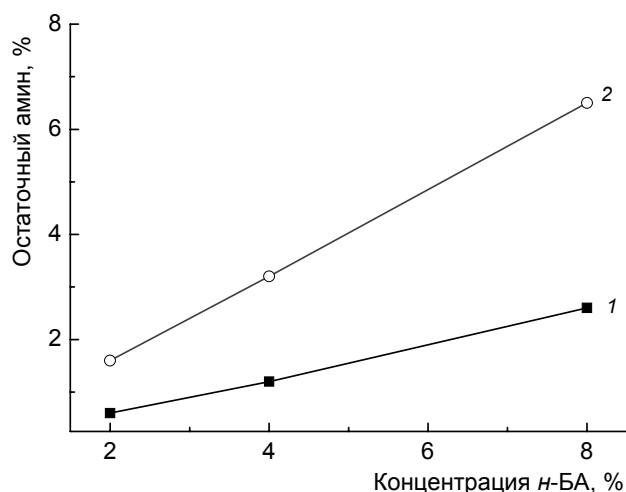


Рис. 3. Зависимость количества остаточного *n*-бутиламина от его исходной концентрации после этанолиза на MgO–ZrO₂-катализаторе (1) и без катализатора (2) (140 °С, 2,5 ч, этанол : масло = 12)

примесь воды в этаноле. В таком случае образующиеся жирные кислоты будут реагировать с катионами оксидной матрицы с образованием соли RCOO[−] Me⁺. Если при гидролизе масел в растворах щелочи именно образование солей жирных кислот обеспечивает смещение равновесия и полноту гидролиза, то в гетерогенном катализе омыление твердого основания приводит к уменьшению его активности. Так, проведение переэтерификации с 90 %-м этанолом уменьшает конверсию масла на MgO–ZrO₂ с 28 до 7 %.

Добавление к спиртово-масляной смеси *n*-БА повышает конверсию масла до 78–96 % в зависимости от содержания амина при селективности по этиловым эфирам 66–68 % (табл. 1). Проведение реакции без MgO–ZrO₂-катализатора снижает конверсию до 60 % и селективность до 45 % (табл. 1).

Увеличение времени реакции от 2,5 до 5 ч приводит к незначительному повышению конверсии при практически неизменной селективности по целевому продукту (табл. 1).

Изучено влияние мольного соотношения этанол : масло на конверсию масла и выход этиловых эфиров (рис. 1). При увеличении содержания этанола с 12 до 24 моль/моль масла конверсия возрастала примерно на 10 %, но селективность образования целевого продукта при этом практически не изменилась, т. е. шестикратный избыток этанола (соотношение 18 : 1) обеспечивает приемлемый результат по выходу этиловых эфиров в присутствии *n*-БА.

Практически важным является то, что повышение температуры реакции от 130 до 160 °С слабо влияет на выход целевого продукта (рис. 2).

Наличие в ¹³C ЯМР-спектрах продуктов этанолиза сигналов амидов жирных кислот при 173–174 м. д.

(R-CO-NH-CH₂-C₃H₇) и 39,5 м. д. (RCO-NH-CH₂-C₃H₇) указывает на то, что процесс протекает через первоначальное амидирование триглицеридов с последующим алкоголизом образующихся амидов избытком спирта с участием основных центров катализатора.

На рис. 3 приведены результаты по содержанию остаточного *n*-БА, переходящего в продукты в виде бутиламида жирных кислот, от его исходной концентрации. Так, после этанолиза на MgO–ZrO₂ при исходной концентрации *n*-БА 2 % остается 0,6 % связанного амина (~30 % от исходных 2 %), что соответствует ~3 % содержания амидов в конечном продукте. Без катализатора связывается 79 % исходного амина, что соответствует содержанию амидов 11 %.

Таким образом, показано, что добавка 2–4 % *n*-БА интенсифицирует этанолиз рапсового масла на основном MgO–ZrO₂-катализаторе. При 130 °С достигается 90 %-я конверсия масла с 65 %-м выходом этиловых эфиров.

1. Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90**, 1502–1514.
2. Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K., *Ibid.*, 2009, **90**, 770–777.
3. Balat M., Balat H., *Appl. Energy*, 2010, **87**, 1815–1835.
4. Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K., *Bioresource Technol.*, 2011, **102**, 2151–2161.
5. Stern R., Hillion G., Rouxel J.-J., Leporq S. *Pat.* 5908946 USA, Publ. 1.06.1999.
6. Матъе Ж., Панико Р., *Курс теоретических основ органической химии*, Москва, 1975.
7. Yao J., Ji L., Sun P., Zhang L., Xu N., *Fuel*, 2010, **89**, 3871–3875.
8. Cerro-Alarcon M., Corma A., Iborra S., Martinez C., Sabater M. J., *Appl. Catal. A: General*, 2010, **382**, 36–42.
9. Karavalakis G., Anastopoulos G., Stourmas S., *Appl. Energy*, 2011, **88**, 3645–3650.
10. Brei V., Starukh G., Levytska S., Shistka D., *Chem. and Chem. Technol.*, 2012, **6**, (1), 89–94.
11. Sree R., Babu N.S., Prasad P.S.S., Lingaiah N., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90**, 152–157.
12. Левицька С.І., Шістка Д.В., Брей В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 1–5.
13. Alonso D.M., Mariscal R., Moreno-Tost R., Zafra Poves M.D., Lopez Granados M., *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 2074–2080.

Поступила в редакцию 20.06.2012 г.

Етаноліз ріпакової олії на MgO-ZrO₂-катализаторі за участі *n*-бутиламіну

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 процес етанолізу ріпакової олії на MgO-ZrO₂-катализаторі в присутності *n*-бутиламіну. Показано, що добавка 2–4 % аміну дозволяє досягти 90 % конверсії олії при 130 °C з 65 %-м виходом етилових естерів жирних кислот. *n*-Бутиламін легко відганяється з надлишковим етанолом від продуктів реакції.

Ethanolysis of rapeseed oil over MgO-ZrO₂ catalyst with participation of *n*-butylamine

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

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

The process of rape seed oil ethanolysis on MgO-ZrO₂ catalyst in the presence of *n*-butylamine has been studied. It has been shown that addition of 2–4 % of amine allows to achieve 90 % oil conversion at 130 °C with 65 % yield of ethyl esters of fat acids. It has been found that *n*-butylamine is easily distilled off with excess ethanol from reaction products.