

Переестерифікація соняшникової олії бутанолом

С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк, А.В. Яковенко, С.В. Коновалов

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044) 559-98-00

Проведено переестерифікацію соняшникової олії *n*-бутиловим спиртом в інтервалі молярних співвідношень спирт/олія 3–6 за температур від –18 до +18 °С. Показано, що за вказаних умов при молярних співвідношеннях спирт/олія 4–6, виходи естерів перевищують 90 %, а в оптимальних умовах досягають кількісних величин.

Виробництво біодизельного палива для України на сьогодні є дуже актуальним питанням як з точки зору екології, так і з точки зору енергетичної незалежності держави [1].

Біодизель, як відомо, є сумішшю естерів жирних кислот (ЕЖК), які одержують переважно переестерифікацією тригліцеридів аліфатичними спиртами. Відмова від використання токсичного та біоневідновлювального метанолу з орієнтацією на етанол та бутанол може зробити сировину даного процесу повністю відновлювальною. Виробництво етилового спирту для України є традиційним і налагоджено на низці підприємств. Процес же синтезу біобутанолу у світі викликає все більший інтерес дослідників та промисловості. Його одержують у суміші з етанолом та ацетоном в результаті біосинтезу з використанням бактерій сімейства *Clostridia* [2]. Незначне переоснащення наявних спиртових заводів цілком могло б забезпечити випуск дешевшого за етанол біобутанолу (*n*-бутанолу) [3].

Бутилові ЕЖК порівняно з метиловими мають низку переваг: кращі змащувальні властивості [4], вищі цетанові числа [5], менша густина [5], нижчі температури застигання [6, 7] та вища стабільність до окиснення [7].

Переважає більшість досліджень, присвячених лужній переестерифікації тригліцеридів бутиловим спиртом, проведена при підвищених температурах (60–117 °С) [8–11], хоча зустрічаються роботи, в яких процес реалізовано і при 20 °С [12, 13].

Раніше [14, 15] нами було встановлено можливість здійснення лужної переестерифікації тригліцеридів ріпакової олії бутиловим спиртом при кімнатній та нижчих температурах, а також спостережено суттєвий

вплив наявності навіть незначної кількості води в реакційній суміші на вихід цільових продуктів [16–18].

Метою даної роботи було одержання бутилових естерів на основі соняшникової олії з використанням лужного каталізатора при кімнатній та понижених температурах.

Для синтезу використовували хімічно чистий *n*-бутиловий спирт (ГОСТ 6006), олію соняшкову рафіновану дезодоровану виморожену марки “П” виробництва ПрАТ “Дніпропетровський олійноекстракційний завод” (ДСТУ 4492:2005) та гідроксид калію (ч.д.а., ГОСТ 24363).

Жирнокислотний склад олії та вміст естерів у одержаних зразках було визначено хроматографічно (Agilent 7890A, капілярна колонка HP-5 30 м / 0,32 мм / 0,25 мкм) згідно з методикою європейського стандарту EN14103 з використанням метилгептадеканоату в якості внутрішнього стандарту. Вміст пальмітинової (C16:0), олеїнової (C18:1), лінолевої (C18:2) та ліноленової (C18:3) кислот у олії склав 7,0; 66,5; 20,0 та 5,2 % відповідно.

Переестерифікацію соняшникової олії проводили в присутності гідроксиду калію, який попередньо змішували з бутиловим спиртом. Для видалення води, що утворюється паралельно з бутилатом калію, використовували метод Діна–Старка.

В першій серії дослідів умови переестерифікації були наступними: вміст КОН у реакційній суміші – 1,8 % мас. від олії, молярні співвідношення спирт/олія – 3,0–6,0, температура 18±1,5 °С, час – 10 хв. В табл. 1 зведено основні параметри проведених за даних умов синтезів.

Продукти реакції самочинно розділялись в резуль-

Таблиця 1. Переестерифікація соняшникової олії бутанолом за кімнатної температури

Показник	Значення показників для зразків:						
	1	2	3	4	5	6	7
Молярне співвідношення спирт/олія	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
Вихід гліцеринового шару, % мас. від загальної кількості зразка	0	1,3	1,5	5,2	5,6	5,1	4,1
Вміст естерів у естеровому шарі, %мас.	75,8	75,5	88,2	83,0	77,3	77,4	72,9
В'язкість естерового шару при 40 °С, мм ² /с	10,44	9,37	6,04	4,91	4,94	4,73	4,42
Вихід естерів, % мас.	83,8	84,2	98,8	95,5	91,3	94,1	92,6

Таблиця 2. Переестерифікація соняшникової олії бутанолом за температури $-18 \pm 1,5$ °C

Показник	Значення показників для зразків:	
	8	9
Час реакції, хв	30	10
Вихід гліцеринового шару, % мас. від загальної кількості зразка	8,0	7,7
Вміст естерів у естеровому шарі, % мас.	77,2	78,2
В'язкість естерового шару при 40 °C, мм ² /с	4,15	4,09
Вихід естерів, % мас.	92,1	93,2

таті відстоювання на верхній – естеровий та нижній – гліцериновий шари в усіх проведених дослідах окрім першого зі співвідношенням спирт / олія – 3,0. У дослідах 2 та 3 (співвідношення 3,5 та 4,0) вихід гліцеринового шару дуже низький, очевидно, відбулося лише часткове його відділення. Як результат в'язкість одержаного естерового шару висока – 6,04–10,44 мм²/с. В решті дослідів (4–7) спостережено близькі виходи гліцеринового шару, що складають 4,1–5,6 % мас. Високі виходи естерів (> 90 %) одержано в інтервалі мольних співвідношень 4,0–6,0. Кінематична в'язкість естерового шару закономірно спадає з ростом мольного співвідношення спирт/олія, що пов'язано з більшим вмістом у ньому залишкового бутанолу.

Для другої серії дослідів було обрано від'ємну температуру проведення переестерифікації (-18 °C), яку забезпечували криостатуванням у суміші крига–хлорид натрію. Для переестерифікації було обрано молярне співвідношення спирт/олія 5,6, яке входить до інтервалу оптимальних значень, встановлених для синтезу за кімнатної температури. Вміст КОН був ідентичним – 1,8 % мас. від олії. Олію, бутилат калію та бутанол попередньо охолоджували до ($-18 \pm 1,5$) °C, після чого додавали одержану суміш у олію. Реагенти перемішували 10 та 30 хв. Після закінчення реакції продукти відстоювали за кімнатної температури. В обох дослідах досягнуто доволі високих виходів бутанолових естерів (табл. 2) та самочинного розділення продуктів на естеровий і гліцериновий шари. Причому зменшення часу синтезу до 10 хв. не призвело до падіння виходу естерів.

Відділені після самочинного розшарування бутанолові естери (зразок 6) додатково очищували від гліцерину та інших забрудників. Спочатку під вакуумом за 90 °C видаляли залишковий спирт. Після чого відбувалося додаткове відділення гліцеринового шару (близько 6 % мас. від залишку без спирту). Одержаний естеровий шар піддавали вакуумній перегонці (залишковий тиск 0,1–0,5 мм рт. ст.) з відбором фракції з температурами кипіння 196–205 °C. Перегнані бутанолові естери соняшникової олії мали температуру застигання -26 °C. Кі-

нематична в'язкість за 40 °C – 5,20 мм²/с – є дещо вищою за показники в'язкості для метилових естерів (3,5–5,0 мм²/с за ДСТУ 6081:2009).

Таким чином, при проведенні переестерифікації соняшникової олії бутанолом за кімнатної температури оптимальними є молярні співвідношення спирт/олія 4,5–6,0, в межах яких досягаються як високі виходи естерів, так і самочинне розділення суміші продуктів. Пониження температури переестерифікації до -18 °C суттєво не впливає на вихід продукту.

1. Рожко А.О., *Економічне співробітництво України та ФРН у сфері відновлюваних та нетрадиційних джерел енергії*, Тернопіль, Новий колір, 2011.

2. Najafpour G.D., *Biochemical Engineering and Biotechnology*, Elsevier, 2015.

3. Демидов І.Н., Садик М.Ш., *Вісник НТУ «ХПІ»*, 2012, (39), 108–116.

4. Хайруднов І.Р., Жирнов Б.С., Сидрачєва І.І., Теляшев Э.Г., *Пат. РФ № 2426770*, опубл. 20.08.2011, бюл. № 23.

5. Sánchez M., Bergamin F., Peña E. et al., *Fuel*, 2015, **143**, 183–188.

6. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renewable Energy*, 2015, **75**, 805–807.

7. El-Boulifi N., Sánchez M., Martinez M., Aracil J., *Industrial Crops and Products*, 2015, **69**, 244–250.

8. Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N. et al., *Biore-source Technology*, 2001, **80**, 53–62.

9. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2009, **88**, 605–612.

10. Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., *Fuel*, 1987, **66**, 1372–1378.

11. Nimcevic D., Puntigam R., Wörgetter M., Gapes R., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2000, **77**, 275–280.

12. Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1986, **63**, 1375–1380.

13. Zhou W., Woocock D.G.B., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, **83** (12), 1041–1045.

14. Зубенко С.О., Патриляк Л.К., *Каталіз і нефтехімія*, 2014, (23), 46–48.

15. Zubenko S.O. *Каталіз і нефтехімія*, 2014, (23), 99.

16. Zubenko S.O., Patrylak L.K., *Каталіз і нефтехімія*, 2015, (24), 87–89.

17. Зубенко С.О., Охріменко М.В., Патриляк Л.К. та ін., *Пат. України на корисну модель № 108271*, опубл. 11.07.2016, бюл. № 13.

18. Зубенко С.О., Охріменко М.В., Патриляк Л.К., та ін., *Заявка на патент України на винахід № a201600404*, 18.01.2016.

Перезэтерификация подсолнечного масла бутанолом

С.А. Зубенко, Л.К. Патриляк, А.В. Яковенко, С.В. Коновалов

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 559-98-00,
E-mail: lkp@ukrpost.net*

Проведена перезэтерификация подсолнечного масла *n*-бутиловым спиртом в интервале молярных соотношений спирт / масло 3–6 при температуре от –18 до +18 °С. Показано, что при указанных условиях при молярном соотношении спирт / масло 4–6, выходы эфиров превышают 90 %, а в оптимальных условиях достигают количественных величин.

The transesterification of sunflower oil with butanol

S.O. Zubenko, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko, S.V. Kononov

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv, Ukraine; Tel./Fax: (044) 559-98-00,
E-mail: lkp@ukrpost.net*

The transesterification of sunflower oil with *n*-butanol in the range of alcohol / oil molar ratios 3–6 at temperature from –18 to +18 °C has been carried out. It was shown, that under mentioned conditions at alcohol/oil molar ratios 4–6 yields of esters exceed 90 %, and they reaching quantitative values under optimal conditions.