

УДК 544.47

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ РАПСОВОГО МАСЛА ГЛИЦЕРИНОМ НА ОСНОВНЫХ ОКСИДАХ

Г.Н. Старух*, С.И. Левицкая, Д.В. Шистка, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина*

Синтезированы нанесенные оксидные системы ZnO/Al_2O_3 , $ZnO-MgO/Al_2O_3$, $ZnO-La_2O_3/Al_2O_3$, $MgO-La_2O_3/Al_2O_3$, $CaO-ZnO/Al_2O_3$, определены их текстурные параметры, концентрация и сила основных центров. Показано, что полученные оксиды катализируют глицеролиз рапсового масла при 220–240°C. Найдено, что на катализаторе $ZnO-CaO/Al_2O_3$ выход моноглицеридов составляет 0,2 ммол $г_{кат}^{-1}ч^{-1}$ при селективности 58% с конверсией масла 90 %.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается возрастающий интерес к использованию возобновляемого сырья и внедрению новых процессов, в которых сводится к минимуму образование отходов, загрязняющих окружающую среду. Одним из таких процессов является переэтерификация растительных масел и жиров метанолом (производство биодизеля) [1–3] и полиспиртами (производство моноглицеридов, монополиглицеридов и эфиров сорбитола) [4, 5]. Эфиры жирных кислот с глицерином находят широкое применение как эмульгаторы в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности [6]. Кроме того, моноглицериды (МГ) используются для получения алкидов – модифицированных полиэфиров, – полимеров, применяемых в лакокрасочной промышленности и для производства упаковочных материалов [7]. Технология производства МГ заключается в переэтерификации растительного масла глицерином в присутствии гидроксида калия или оксида кальция при температуре, превышающей 220°C в атмосфере инертного газа [5]. Основной трудностью в осуществлении процесса глицеролиза является низкая степень гомогенизации исходных продуктов, т.е. взаимное растворение гидрофильного глицерина в гидрофобном триглицериде. Только 4% глицерина растворяется в масле при комнатной температуре, что значительно меньше, чем количество глицерина, теоре-

тически необходимое для реакции. Растворимость глицерина в масле до 40–45% достигается лишь при 250 °С.

После окончания реакции проводится нейтрализация использованных катализаторов фосфорной кислотой и извлечение полученных солей. Дополнительным энергетически затратным этапом является отделение моноглицеридов от ди- и триглицеридов вакуумной дистилляцией с целью получения продукта, содержащего не менее 90% моноглицеридов. Поиск альтернативной технологии в большинстве случаев сводится к изменению природы катализатора, поэтому интенсивные исследования проводятся ныне по внедрению гетерогенного и энзимного катализа для производственной переэтерификации растительных масел глицерином. Использование энзимов для глицеролиза привлекает внимание исследователей, благодаря низким энергетическим затратам и высокой селективности к образованию МГ [8]. Но относительно низкая скорость процесса и высокая стоимость катализаторов делают энзимный процесс получения МГ экономически невыгодным.

Применение твердых основных катализаторов для переэтерификации растительных масел является наиболее перспективным. В последнее время возросло количество публикаций по разработке твердых основных катализаторов для получения биодизеля [1, 9]. Была исследована реакция глицеролиза метилстеарата на таких оксидах, как ZnO , MgO , CeO_2 , La_2O_3 [10]. Пере-

* "Контактный" автор *starukh_galina@ukr.net*

этерификацию рапсового масла глицерином проводили с использованием сепиолита-Na-Cs, МСМ-41-Cs, MgO, CaO и кальцинированных гидротальцитов [11]. Среди исследованных оксидов наиболее эффективными оказались смешанные оксиды MgO–Al₂O₃, которые образуются при прокаливании гидротальцитов. Получение катализаторов путем нанесения активной фазы на основу является в промышленном катализе обычной практикой. Использование нанесения позволяет увеличить поверхность работающего катализатора, экономит дорогостоящие реактивы, предотвращает рекристаллизацию и спекание активного компонента при высоких температурах, удлиняет срок работы катализатора, а в ряде случаев еще и стабилизирует его в определенной химической форме.

В работе представлены результаты по изучению реакции переэтерификации рапсового масла глицерином в проточном реакторе с использованием в качестве катализатора смешанных основных оксидов, нанесенных на Al₂O₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы получали методом пропитки гранулированного оксида алюминия (производства НПК "Алвиго-КС") растворами нитратов (образцы ZnO–MgO/Al₂O₃, ZnO–La₂O₃/Al₂O₃ и MgO–La₂O₃/Al₂O₃) или ацетатов (образцы ZnO/Al₂O₃ и CaO–ZnO/Al₂O₃) соответствующих металлов. Для пропитки использовали фракцию 0,5÷2,0 мм предварительно высушенных (250°C, 1 час) гранул Al₂O₃. После пропитки образцы высушивали при 120°C и подвергали термообработке при 500–700°C.

Для определения суммарной концентрации основных центров на поверхности синтезированных образцов использовали метод обратного титрования толуольного 0,05 н раствора 2,4-динитрофенола 0,01 н раствором КОН в присутствии бромтимолового синего. Замена 2,4-динитрофенолом (pK_a= 4,0) бензойной кислоты (pK_a= 4,1), применяемой в известной методике [12], обусловлена возможностью солеобразования последней с некоторыми основными оксидами, что может существенно влиять на результаты определения основности образцов.

Силу основных центров тестируемых оксидов определяли по стандартной методике с применением 0,1%-ных растворов ряда индикаторов ("Aldrich") в толуоле, а именно: 4,4'-диоксифталофенона (фенолфталеина) (pK_{ВН}= +9,3), 2,4-динитроанилина (pK_{ВН}= +15,0), 4-хлор-2-нитроанилина (pK_{ВН}= +17,2), анилина (pK_{ВН}= +27,0) и трифенилметана (pK_{ВН}= +33,0).

Параметры пористой структуры тестируемых оксидов были определены на основании анализа изотерм адсорбции/десорбции азота (установка "Quanta-chrome Nova 2200 e Surface Area" and "Pore Size Analyzer").

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DRON-4-07 с использованием CuK_α-излучения.

В качестве исходных веществ для реакции глицеролиза использовали нерафинированное рапсовое масло и глицерин ("ч") без дополнительной очистки. Согласно данным хроматографического анализа, применяемое масло содержит 99,5% триглицеридов.

Каталитический эксперимент при постоянном объеме катализатора (1,2 см³) проводили по описанной ранее методике [13], а анализ продуктов – с использованием метода обращенной жидкостной хроматографии высокого давления и ¹³C ЯМР-спектроскопии. Хроматограммы снимали на приборе "Waters System Breeze" с рефрактометрическим детектором, элюент – тетрагидрофуран/ацетонитрил, колонка "Symmetry C₁₈" (150x4,6 мм), наполнитель – силикагель (5 мкм). Конверсию масла и селективность по моно- и диглицеридам рассчитывали из полученных хроматограмм по соотношению пиков масла и продуктов реакции. Спектры ¹³C ЯМР продуктов реакции записывали на приборе "Bruker Avance 400". Для отнесения наблюдаемых линий использовалась база данных спектров органических соединений (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, для реакций, катализируемых твердыми основаниями, сила и количество активных центров являются клю-

чевыми факторами, определяющими активность катализатора. Сила основных центров оксидов La_2O_3 , CaO , ZnO , MgO , нанесенных на Al_2O_3 , характеризуется предложенной в [14] функцией основности H_s со значениями в интервале от +15 до +27 (табл. 1). Все образцы обладают высокой удельной поверхностью ($>200 \text{ м}^2/\text{г}$), радиусами пор в

интервале 3,3–4,0 нм, что позволяет отнести их к мезопористым оксидам (табл. 1). Системы, содержащие La_2O_3 , обладают более сильными основными центрами ($H_s \leq +27,0$), концентрация которых выше, чем в остальных изученных оксидах.

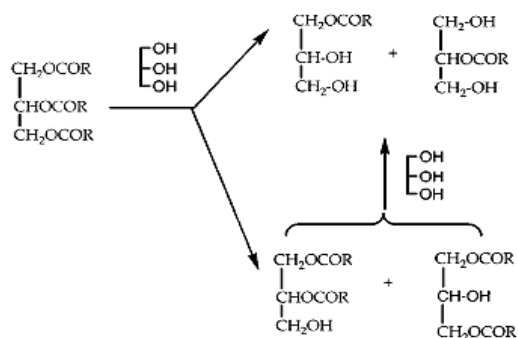
Таблица 1. Характеристики синтезированных образцов

Образец	% масс. нанесенной фазы	T, °C	S, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний $r_{\text{пор}}$, нм	H_s	[B]*, ммоль/г
$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	19	500	230	0,70	5,7	$\leq +17,2$	0,75
$\text{ZnO}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Zn:Ca=2:1)	22	700	150	0,50	8,3	$\leq +17,2$	0,82
$\text{ZnO}-\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Zn:Mg=1:1)	21	600	175	0,60	6,3	$\leq +17,2$	0,81
$\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Zn:La=3:1)	15	600	210	0,70	5,9	$\leq +27,0$	0,95
$\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mg:La=3:1)	25	600	190	0,65	6,2	$\leq +27,0$	1,00
Al_2O_3	–	500	270	0,70	5,3	$\leq +1,5$	–

* [B] – суммарная концентрация основных центров

Рентгеноструктурный анализ показал присутствие только фазы ZnO в структуре образцов $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Глицеролиз триглицеридов протекает по двум обратимым реакциям с последовательным образованием диглицеридов и моноглицеридов:



Для сдвига равновесия в сторону образования моноглицеридов необходим избыток глицерина.

Применение оксидов, обладающих более высокими значениями функции основности H_s по сравнению с гидроталькитом, может сопровождаться протеканием конкурирующей реакции – межмолекулярной дегидратации глицерина [12], что затрудняет разработку

эффективного катализатора глицеролиза растительного масла.

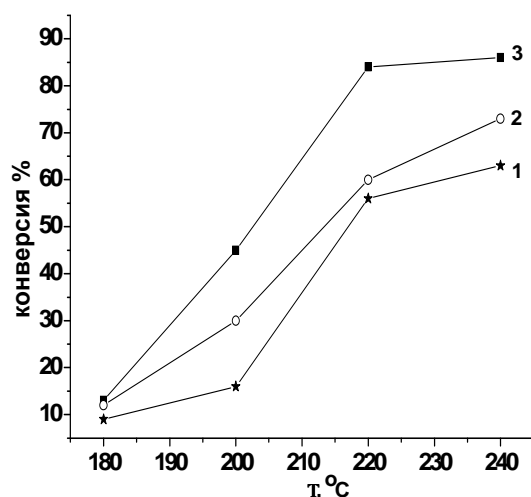
Среди изученных образцов $\text{ZnO}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал лучший результат по конверсии рапсового масла (табл. 2). На этом образце было изучено влияние температуры, времени контакта реагирующих веществ с катализатором, соотношения масло : глицерин на конверсию масла и селективность по МГ.

Таблица 2. Конверсия масла и МГ селективность в реакции глицеролиза рапсового масла на основных оксидах, нанесенных на Al_2O_3 (240°C, время контакта $\tau = 1,1$ ч, масло : глицерин = 1:4, моль)

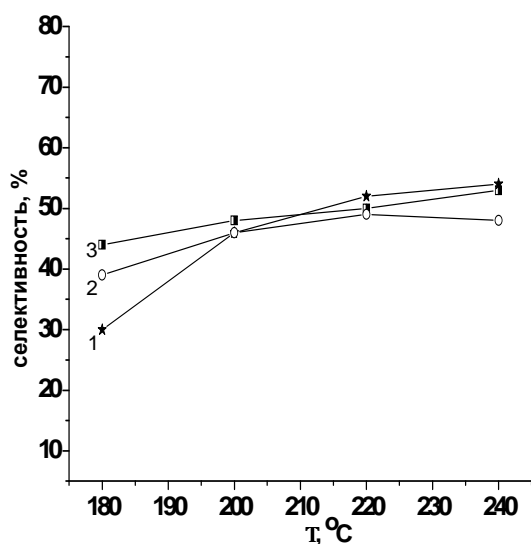
Катализатор	Конверсия, %	МГ селективность, %
$\text{ZnO}-\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	65	52
$\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	65	61
$\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	66	55
$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	68	55
$\text{ZnO}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	73	52

С увеличением температуры конверсия рапсового масла растет, что обусловлено повышением растворимости глицерина в масле (рис. 1). Незначительное увеличение селективности по МГ наблюдается при разных на-

грузках на катализатор (рис. 1). При уменьшении времени контакта реагирующих веществ с катализатором (τ) от 0,8 до 2,4 ч конверсия масла возрастает от 63 до 91% (рис. 2). Вместе с тем, влияние времени контакта на селективность по МГ оказалось незначительным. Изменение соотношения масло/глицерин в пределах от 1:4 до 1:13 также не привело к заметному повышению селективности по МГ.



а



б

Рис. 1. Зависимость конверсии рапсового масла (а) и МГ селективности (б) от температуры при $\tau = 0,80$ ч (1); 1,07 ч (2); 1,60 ч (3) на $ZnO-CaO/Al_2O_3$

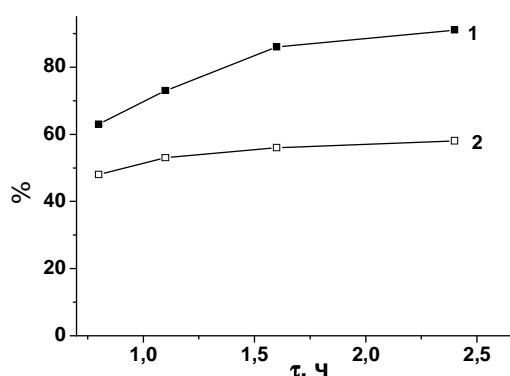


Рис. 2. Зависимость конверсии рапсового масла (1) и МГ селективности (2) от времени контакта (240°C, масло : глицерин =1:4)

Тестирование активности образца $ZnO-CaO/Al_2O_3$ показало, что после 3 ч работы при 240°C конверсия масла снижается от 75 до 54 %, а после 7 ч – составляет 42 %. Регенерация образца при 700°C приводит к возобновлению активности образца. Использование в экспериментах рафинированного и нерафинированного рапсового масла показало, что конверсия рафинированного масла составляет 77%, а нерафинированного – 73%. Селективность по МГ не зависит от очистки масла и находится на уровне ~ 50%.

Спектры ^{13}C ЯМР триглицеридов (рис. 3) содержат пики при 172,50 и 172,18 м.д. в области сигналов карбоксильных групп (рис. 3, спектр 1). В спектре продуктов глицеролиза наиболее интенсивными являются пики при 174,0. и 173,6 м.д., относящиеся к МГ (рис. 3, спектр 2). Менее интенсивные пики (при 173,5 и 173,3 м.д.) относятся к диглицеридам. В спектре продуктов практически отсутствуют линии 62,19 и 69,20 м.д., отвечающие углеродным атомам глицеринового фрагмента триглицерида (рис 3, спектр 2). При этом появляются интенсивные пики при 63,40, 65,09 и 70,16 м.д., отвечающие атомам углерода, к которым присоединена гидроксильная группа моноглицерида жирной кислоты.

Было также изучено влияние добавок моноэтаноламина и терпентинового масла (скипидара) на процесс глицеролиза при 180°C. Незначительное увеличение конверсии рапсового масла (от 12 до 15%) наблюдается в присутствии моноэтаноламина при соотношении глицерин/аминоспирт =1:15.

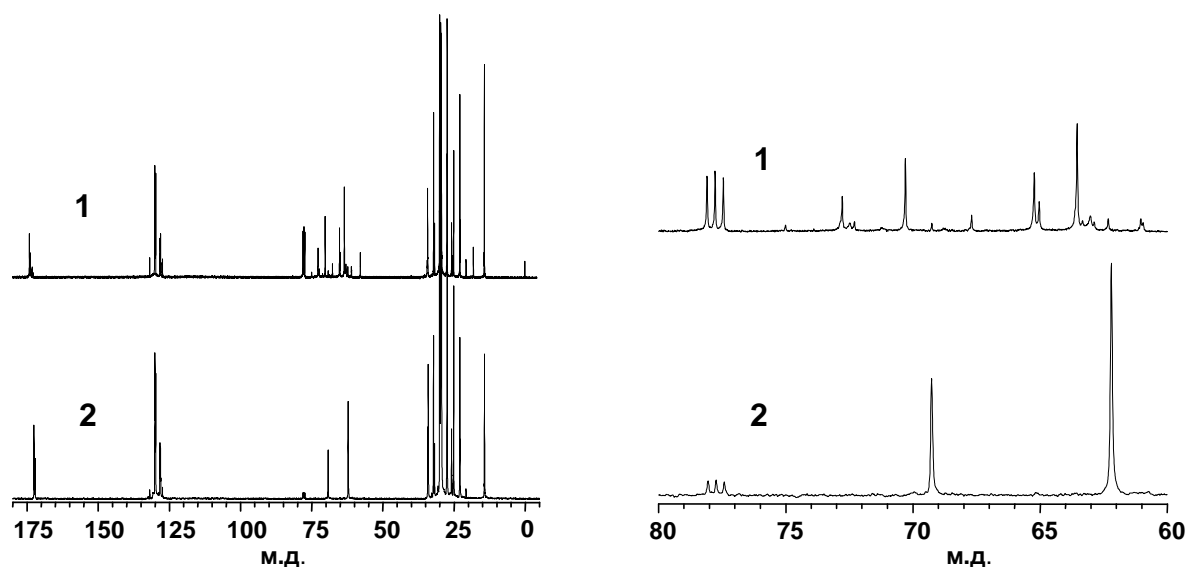


Рис. 3. Спектры ^{13}C ЯМР исходного рапсового масла (1) и продуктов его переэтерификации глицерином на $\text{ZnO-CaO/Al}_2\text{O}_3$ (2) ($T = 240^\circ\text{C}$, $\tau = 2,4$ ч)

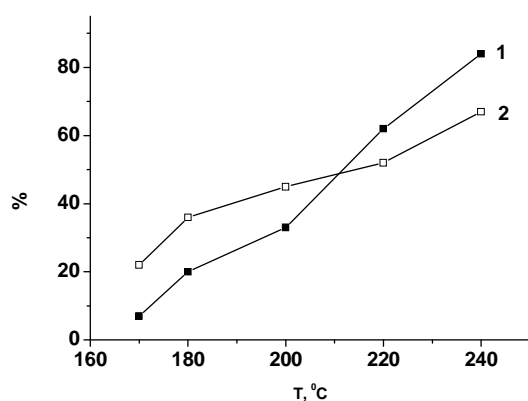


Рис. 4. Зависимость конверсии рапсового масла (1) и МГ селективности (2) от температуры на $\text{ZnO-CaO/Al}_2\text{O}_3$ (масло:глицерин:скипидар=1:4:0,27)

При добавлении скипидара, который представляет собой сложную смесь в основном из терпеновых углеводородов $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ с $T_{\text{к}} = 155-180^\circ\text{C}$, наблюдается возрастание конверсии рапсового масла и селективности по МГ (рис. 4), которое, по-видимому, связано с повышением растворимости глицерина.

ВЫВОДЫ

Показано, что основные оксиды ZnO , ZnO-MgO , $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-La}_2\text{O}_3$, CaO-ZnO ,

нанесенные на Al_2O_3 катализируют глицеролиз рапсового масла при температурах $220-240^\circ\text{C}$ с конверсией масла 65–90%. Наиболее активный $\text{ZnO-CaO/Al}_2\text{O}_3$ катализатор обеспечивает выход моноглицеридов $0,2$ ммоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$ при селективности 58% с конверсией масла 90%. Найдено, что добавка скипидара повышает конверсию рапсового масла вследствие повышения растворимости глицерина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2006. – V. 10, N 3. – P. 248–268.
2. Ковтун Г. Біодизельне паливо в Україні // *Вісник НАН України.* – 2004. – № 11. – С. 51–56.
3. Kawashima A., Matsubara K., Honda K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production // *Bioresour. Technol.* – 2008. – V. 99, N 9. – P. 3439–3443.
4. Marquez-Alvarez C., Sastre E., Perez-Pariente J. Solid catalysts for synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable sources // *Top. Catal.* – 2004. – V. 27, N 1–4. – P. 105–117.

5. Sonntag N.O.V. Glycerolysis of fats and methyl esters – status, review and critique // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1982. – V. 59, N 10. – P. 795–802.
6. Meffert A. Technical uses of fatty acid esters // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1984. – V. 61. – P. 255–258.
7. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: учебник для техникумов. – Москва: Химия, 1990. – 384 с.
8. Fregolente P., Fregolente L., Pinto G. et al. Monoglycerides and Diglycerides Synthesis in a Solvent-Free System by Lipase-Catalyzed Glycerolysis // Appl. Biochem. Biotechnol. – 2008. – V. 146, N 1–3. – P. 165–172.
9. Kawashima A., Matsubara K., Honda K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production // Bioresour. Technol. – 2008. – V. 99, N 9. – P. 3439–3443.
10. Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. I. Relationship between activity and basicity // Appl. Catal. A. – V. 218, N 1–2. – P. 1–11.
11. Corma A., Iborra S., Miquel S., Primo J. Catalysts for the Production of Fine Chemicals. Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts // J. Catal. – 1998. – V. 173, N 2. – P. 315–321.
12. Бородин В.Н. Определение кислотности и основности твердых катализаторов методом обратного титрования // ЖФХ. – 1977. – Т. 51, № 4. – С. 928–929.
13. Старух Г.М., Левицька С.І., Мутовкін П.О., Брей В.В. Гліцероліз ріпакової олії на MgO-вмісних катализаторах // Катализ и нефтехимия. – 2009. – № 17. – С. 4–7.
14. Брей В.В. Корреляция между силой основных центров катализаторов и их активностью в тестовой реакции разложения 2-метил-3-бутин-2-ола // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 310–314.

Поступила 06.05.2010, принята 18.05.2010

Переэтерифікація ріпакової олії глицерином на основних оксидах

Г.М Старух, С.І. Левицька, Д.В. Шістка, В.В. Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна, starukh_galina@ukr.net

Синтезовано нанесені оксидні системи ZnO/Al_2O_3 , $ZnO-MgO/Al_2O_3$, $ZnO-La_2O_3/Al_2O_3$, $MgO-La_2O_3/Al_2O_3$, $CaO-ZnO/Al_2O_3$, визначено їх текстурні параметри, а також концентрацію і силу основних центрів. Показано, що одержані оксиди катализують гліцероліз ріпакової олії при 220–240°C. Знайдено, що на катализаторі $ZnO-CaO/Al_2O_3$ вихід моногліцеридів складає 0,2 ммоль $g_{cat}^{-1}год^{-1}$ при селективності 58% з конверсією 90 %.

Transesterification of Rapeseed Oil by Glycerol over Basic Oxides

G.M. Starukh, S.I. Levytska, D.V. Shistka, V.V. Brei

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, starukh_galina@ukr.net

The ZnO/Al_2O_3 , $ZnO-MgO/Al_2O_3$, $ZnO-La_2O_3/Al_2O_3$, $MgO-La_2O_3/Al_2O_3$, $CaO-ZnO/Al_2O_3$ oxide systems were synthesized and their textural parameters, concentration, and strength of basic sites were determined. There was shown that synthesized oxides catalyzed glycerolysis of rapeseed oil at 220–240°C. The yield of monoglycerides over $ZnO-CaO/Al_2O_3$ catalyst was of 0.2 mmol $g_{cat}^{-1}h^{-1}$ with selectivity of 58% at oil conversion of 90 %.