

Переестерифікація ріпакової олії бутанолом

С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел/факс: (044) 559-98-00

Досліджено вплив на процес переестерифікації ріпакової олії *n*-бутанолом температури, концентрації каталізатора та молярного співвідношення спирт/олія. Показано можливість одержання бутилових естерів жирних кислот з виходом 80–85 % за низьких температур. Запропоновано подальші шляхи підвищення виходу цільового продукту.

Зростаючі ціни на нафту в поєднанні з кліматичними змінами загострюють питання активного пошуку альтернативних джерел енергії. Одним з таких можливих джерел є біодизельне паливо [1–3] – продукт переестерифікації тригліцеридів низькомолекулярними спиртами. На сьогодні його комерційно випускає ціла низка європейських країн, серед яких найбільшим виробником є Німеччина.

Якщо в ролі тригліцеридів застосовують жири та олії різної природи, однак з явним переважанням ріпакової олії, то спиртовим сировинним компонентом слугує виключно метанол. При цьому більша частина використовуваної Європою ріпакової олії має українське походження, оскільки 95 % цього продукту вітчизняні виробники експортують.

Найактивнішим у переестерифікації тригліцеридів [4] є метиловий спирт. Однак він має дві істотні вади: високу токсичність [5], через що вміст метанолу в товарних метилових естерах жорстко регламентують чинні стандарти (ДСТУ 6081:2009, EN 14214:2003), та фактичну біологічну невідновлювальність, оскільки товарний метанол одержують із природного газу. Робились спроби синтезу біометанолу з деревини чи біовідходів, але такий продукт залишається неконкурентоспроможним за собівартістю з одержаним традиційним способом [6–8]. Значно кращим у цьому відношенні є етиловий спирт, який одержують із рослинної сировини та який характеризується значно нижчою токсичністю. Запропоновано гомогенну та гетерогенну технології одержання етилових естерів різних природних олій, з яких можна добувати біодизельне паливо, що забезпечує належні потужнісні та високі екологічні показники роботи дизельного двигуна [9–13].

Сучасні тенденції розвитку перспективних біопалив третього покоління – біопропанолу та біобутанолу – сприяють розгортанню робіт з дослідження вищих спиртів як лінійної, так і розгалуженої будови молекул як агентів переестерифікації [4, 14]. Відомо, що з рослинної сировини можна продукувати ізопропіловий та *n*-бутиловий спирти [15, 16]. Зокрема, виробництво біобутанолу з деревини способом безкислотного фер-

ментаційного гідролізу полісахаридів успішно впроваджено в Росії [17, 18]. Однак встановлено, що при переестерифікації спиртами з розгалуженою будовою досягаються значно нижчі ступені перетворення олій, ніж із лінійною [4]. Крім того, вихід естерів падає з ростом спиртового вуглеводневого ланцюга [4], хоча енергія активації реакції переестерифікації при цьому знижується [19].

Вважають, що бутилові естери жирних кислот природних олій можна одержати з високими виходами за значних надлишків бутанолу в реакційній суміші та підвищених температур: 80 °С у випадку лужного каталізатора та 110 °С – кислотного [20–22].

Тому метою нашої роботи була спроба одержання бутилових естерів жирних кислот ріпакової олії за низьких температур.

Для дослідження було взято ріпакову нерафіновану олію (ДСТУ 46.072:2003) виробництва ВАТ “Ніжинський жирокOMBінат”, жирнокислотний склад якої наведено у табл. 1, та *n*-бутанол марки ч. (99,2 %), додатково осушений на цеоліті КА.

Таблиця 1. Характеристики нерафінованої ріпакової олії

Показник	Значення
Кислотне число, мг КОН/г	6,3
Йодне число, г I ₂ /100 г продукту	107
В'язкість кінематична при 40 °С, мм ² /с	34,9
Жирнокислотний склад:	
C ₁₄	1,35
C ₁₆	4,89
C ₁₇	–
C _{18:0}	–
C _{18:1}	86,75
C _{18:2}	2,20
C _{18:3}	0,18
C ₂₀	–
C ₂₂	3,34
C ₂₄	1,08

Таблиця 2. Результати переестерифікації ріпакової олії бутиловим спиртом

Номер досліду	Молярне співвідношення спирт : олія	Масова частка КОН, % олії	Температура, °С	Вихід, %
1	10	1	20	31,27
2	10	2	20	61,02
3	7,5	2,2	20	60,59
4	7,5	2,2	10	85,78

Синтез проводили в конічній колбі ємністю 500 см³, перемішували реакційну суміш за допомогою магнітної мішалки (250 об/хв). Для переестерифікації олії її наважку (100 г) доливали в попередньо приготовлений розчин КОН у бутиловому спирті ($m = 54,0\text{--}83,1$ г). Вміст естерів у реакційній суміші визначали згідно з EN14103 із застосуванням капілярної колонки HP-5 (30 м/0,320 мм/0,25 мкм) на газовому хроматографі Agilent 7890A. Внутрішнім стандартом слугував метилгептадеканоат. Теоретичний вихід естерів розраховували за знайденим жирнокислотним складом олії. Практичний вихід бутилових естерів визначали як відношення експериментального вмісту бутилових естерів у реакційній суміші до теоретичного.

Спираючись на власний досвід з одержання етилових естерів на основі ріпакової та соняшникової олій [9–13] та літературні дані з синтезу бутилових естерів [20–22], було проведено переестерифікацію за масової частки КОН 1,0–2,4 %, достатньо високих молярних співвідношень спирт : олія (6,5÷10:1), але відносно низьких температур – 10–20 °С.

За звичайних для метанолізу та етанолізу тривалості реакції до 1 год виходи бутилових естерів ріпакової олії при 20 °С є дуже низькими – до 10 %. Зі збільшенням тривалості синтезу до 4 год вихід становив близько 30 % (табл. 2, дослід 1). Подвоїти його вдалося після

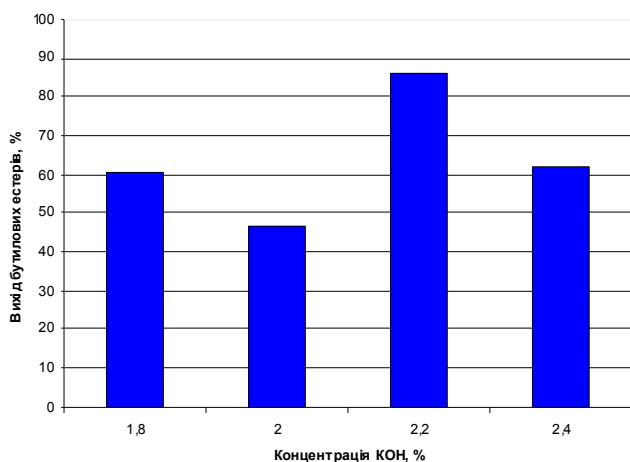


Рис. 1. Залежність виходу естерів жирних кислот від концентрації КОН (молярне співвідношення олія : спирт – 7,5, температура 10 °С)

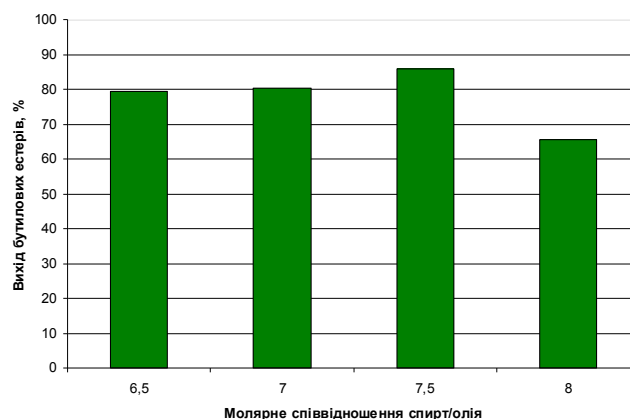


Рис. 2. Залежність виходу естерів жирних кислот від молярного співвідношення спирт : олія (кількість катализатора – 2,2 %, температура 10 °С)

збільшення кількості катализатора у 2 рази (дослід 2). Одночасне збільшення концентрації катализатора і зниження молярного співвідношення спирт:олія істотно не вплинуло на вихід продукту (дослід 3). Найзначнішому зростанню (в 1,4 раза) виходу продуктів сприяло зниження температури до 10 °С (дослід 4), що може бути спричинено екзотермічністю реакції переестерифікації [23].

При 10 °С було оцінено вплив кількості катализатора на вихід естерів (рис. 1). Найвищий вихід отримано за масової частки КОН 2,2 %. За такої кількості катализатора було визначено залежність виходу продуктів реакції від співвідношення реагентів. Рис. 2 ілюструє, що при досягненні молярного співвідношення спирт : олія = 7,5 збільшення надлишку спирту погіршує вихід продуктів реакції. Не виключено, що для забезпечення виходів > 90 % необхідне проведення двостадійного процесу переестерифікації чи використання активнішого катализатора – метанольного розчину метилату натрію – як запропоновано в американській технології одержання етилових естерів [24].

Отже, реакцію переестерифікації ріпакової олії бутанолом цілком можна реалізувати за низької температури (10 °С) з достатньо високим виходом (80–85 %), якщо брати високі надлишки спирту (молярне співвідношення спирт : олія = 6,5÷7,5:1).

1. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J.: *The Biodiesel Handbook*, 2 ed., Urbana, Illinois, AOCs Press, 2005.
2. Dharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N., *Fuel*, 2008, **87**, 2355.
3. Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A. et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, **16**, 2070.
4. Hanh H.D., Dong N., Okitsu K. et al., *Renewable Energ*, 2009, **34**, 766–768.
5. *Вредные вещества в промышленности. Органи-*

ческие вещества, под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной, Л., Химия, 1976, Т. 1.

6. Ола Дж., Гепперт А., Пракаш С., *Метанол и энергетика будущего. Когда закончится нефть и газ*, М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.

7. Demirbas A., *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engine*, London Limited, Springer-Verlag, 2008.

8. Vasudevan P., Sharma S., Kumar A., *J. Sci. and Ind. Res.*, 2005, **64**, 822–831.

9. Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І. та ін., *Пат.* 35913 Україна, опубл. 10.10.2008.

10. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., *Пат.* 85034 Україна, опубл. 10.12.2008.

11. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 39–42.

12. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., *Там же*, 2012, (21), 100–103.

13. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V. et al., *Fuel*, 2013, **113**, 650–653

14. Захарчук В.І., Ткачук В.В. *Товарознав. вісн.*, 2010, Вип. 2, 88–92.

15. Ibrahim H., *Int. J. Engi. and Computer Sci.*, 2013, **2** (5), 1584–1594.

16. Jin C., Yao M., Liu H. et al., *Renewable and sustainable energy reviews*, 2011, **15**, 4080–4106.

17. Степаненко П., *The Chem. J.*, 2008, (September), 34–37.

18. Комаров С.М., *Химия и жизнь*, 2009, (5), 8–11.

19. Asakuma Y., Maeda K., Kuramochi H., Fukui K., *Fuel*, 2009, **88**, 789–791.

20. Sanli H., Canakci M., *Energy and Fuels*, 2008, **22**, 2713–2719.

21. Smith P.C., O'Neill B.K., Ngothai Y., Nguyen Q.D., *Ibid*, 2009, **23**, 3798–3803.

22. Bouaid A., Elbouligfi N., Hahati K. et al., *Chem. Engi. J.*, 2014, **238**, 234–241.

23. Peterson C., Möller G., Haws R. et al., *Ethyl ester process scale-up and biodegradability of biodiesel*, USDA, 93-COOP-1-8627, 1996.

24. Hillion G., Delfort B., *Pat.* 20070112212 US, publ. 17.05.2007.

Надійшла до редакції 13.06.2014 р.

Перезетерифікація рапсового масла бутанолом

С.А. Зубенко, Л.К. Патриляк

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 559-98-00*

Исследовано влияние на процесс перезетерификации рапсового масла *n*-бутанолом температуры, концентрации катализатора и молярного соотношения спирт : масло. Показана возможность получения бутиловых эфиров жирных кислот с выходом на уровне 80–85 % при низких температурах. Предложены дальнейшие пути повышения выхода целевого продукта.

Transesterification of rapeseed oil by butanol

S.O. Zubenko, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Fax.: (044) 559-98-00*

The influence of temperature, catalyst concentration and alcohol : oil molar ratio on rapeseed oil transesterification by *n*-butanol has been investigated. The possibility of synthesis of butyl esters of fatty acids with a yield of 80–85 % at low temperature has been shown. The further ways for improving the yield of the desired product has been proposed.