

УДК 547.327

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ТРИГЛИЦЕРИДОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТАНОЛОМ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ОКСИДАМИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

© 2014 М. Ю. Крысин¹, А. В. Зорина¹, Н. В. Столповская¹, Д. В. Ляпун², А. С. Сидякин¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

²Открытое акционерное общество «ЭФКО», ул. Фрунзе 2, 309850 г. Алексеевка, Белгородская обл., Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.10.2014 г.

Аннотация. Изучены реакции метанолиза триглицеридов жирных кислот растительных масел в условиях гетерогенного катализа оксидами кальция и магния.

Ключевые слова: переэтерификация, гетерогенный катализ, растительное масло, триглицериды, метанолиз.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс переэтерификации триглицеридов природного происхождения, в том числе с целью получения высокочистого биодизеля — метиловых эфиров жирных кислот, чаще всего проводят с применением различных катализаторов в гомогенных средах. Однако на стадии выделения целевых эфиров жирных кислот, как правило, требуется нейтрализация катализаторов, что, естественно, усложняет технологическую схему и приводит к определенным количествам отходов производства. Побочный продукт метанолиза триглицеридов — глицерин также содержит примеси и требует дополнительной очистки [1—3].

Более экономичным и оптимальным с точки зрения экологии является использование в реакциях метанолиза гетерогенных катализаторов, которые легко отделяются от реакционной массы декантированием или фильтрованием, что дает возможность получения достаточно чистых как метиловых эфиров жирных кислот, так и глицерина [4—5].

Цель данной работы состояла в исследовании реакций метанолиза триглицеридов растительных масел (кокосового, пальмового, подсолнечного и соевого) с применением гетерогенных основных катализаторов — оксидов кальция и магния в мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка катализатора оксида кальция: Гидроксид кальция выдерживали в муфельной печи при заданной температуре (600, 800 и 1000 °С) в течение 1 часа.

Подготовка катализатора оксида магния: Нитрат магния выдерживали в муфельной печи при заданной температуре (600, 800 и 1000 °С) в течение 1 часа.

Подготовка катализатора смеси оксида кальция и оксида магния: Эквимолярные количества гидроксида кальция и нитрата магния выдерживали в муфельной печи при заданной температуре (600, 800 и 1000 °С) в течение 1 часа.

Проведение переэтерификации: 18 моль (727.5 мл) метанола помещают в стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляют расчетное количество соответствующей каталитической системы (табл. 1), суспендируют при помощи интенсивного перемешивания (не менее 600 об./мин.), приливают 2 моль подогретого до 50 °С растительного масла и нагревают до заданной температуры (табл. 2—5), продолжая интенсивное перемешивание. Контроль за ходом протекания процесса осуществляют методом тонкослойной хроматографии и ГХМС анализа [6]. По окончании реакции катализатор отфильтровывают, промывают метанолом и используют повторно после предварительной подготовки. Избыток метанола отгоняют и регенерируют, глицериновый и эфирный слои разделяют на делительной воронке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование гетерогенных катализаторов позволяет решить ряд проблем, возникающих при проведении метанолиза в условиях гомогенного катализа, таких как:

Таблица 1. Зависимость содержания метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла в реакционной смеси от времени синтеза и используемого катализатора

Содержание метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла, %										
Катализатор	Время (ч)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO (600 °C)	53	88	91	92	92	92	92	92	92	92
CaO (800 °C)	73	98	98	98	98	98	98	98	98	98
CaO (1000 °C)	70	92	93	93	95	95	95	95	95	95
MgO (600 °C)	24	36	39	42	45	46	46	46	46	46
MgO (800 °C)	26	38	44	45	47	47	47	47	47	47
MgO (1000 °C)	25	38	43	46	46	46	46	46	46	46
CaO+MgO (600 °C)	43	54	60	65	69	71	72	72	72	72
CaO+MgO (800 °C)	48	58	64	70	71	74	74	74	74	74
CaO+MgO (1000 °C)	47	58	63	70	72	75	75	75	75	75

— простое удаление катализатора из реакционной массы и возможность его повторного использования;

— получение достаточно чистых метиловых эфиров жирных кислот и глицерина, не требующих дополнительной очистки;

— высокая степень конверсии исходных триглицеридов в продукты реакции [7].

Однако использование гетерогенного катализа зачастую связано с проведением реакций при высоких температурах и повышенном давлении. Еще одним недостатком подобных процессов является длительность переэтерификации три-

глицеридов растительных масел метанолом [8—10].

Были исследованы процессы получения метиловых эфиров жирных кислот на примере кокосового масла в условиях гетерогенного катализа при невысоких температурах и без использования повышенного давления. Метанолиз проводили при температуре кипения реакционной смеси (73 °C) и в присутствии 1 % (от массы масла) следующих катализаторов:

— оксида кальция, полученного при прокаливании гидроксида кальция при 600 °C, 800 °C и 1000 °C;

Таблица 2. Зависимость времени процесса метанолиза триглицеридов жирных кислот кокосового масла от температуры и количества катализатора — оксида кальция (800 °C)

Время достижения 98% содержания МЭЖК, ч.										
Температура процесса, °C	Количество катализатора, % от массы масла									
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.5	2	
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
50	—	—	—	—	12	12	10	10	10	
60	—	10	10	10	6	5	5	5	5	
70	12	7	5	4	2	2	2	2	2	

— оксида магния, полученного при прокаливании нитрата магния при 600 °С, 800 °С и 1000 °С;
 — смеси оксидов магния и кальция, полученных при прокаливании эквимольных количеств гидроксида кальция и нитрата магния при 600 °С, 800 °С и 1000 °С.

Контроль за ходом протекания реакции проводили по содержанию метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в пробе при помощи методов тонкослойной и газовой хроматографии.

Результаты, полученные в ходе исследований, представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно из табл. 1, использование оксида кальция более эффективно по сравнению с оксидом магния. Конверсия исходных триглицеридов жирных кислот кокосового масла при проведении процессов с оксидом кальция достигает значений $\geq 90\%$ в течение 2—3 часов, в то время как для процессов с оксидом магния данный показатель не превышает 47%. Как и следовало ожидать, использование смеси оксидов кальция и магния сопровождается 75% конверсией исходных триглицеридов.

Оптимальным способом подготовки катализатора является прокалывание гидроксида кальция в течение 1 часа при 800 °С. Более низкая каталитическая активность оксида кальция, полученного при 600 °С, вероятно, обусловлена неполным разложением гидроксида кальция или образованием небольших количеств карбоната кальция. Незна-

чительное ухудшение показателей для оксида кальция, полученного при 1000 °С, возможно, связано со спеканием частиц и уменьшением общей контактной площади реакционной среды и катализатора.

Таким образом, в рассмотренных реакциях метанолиза наиболее эффективным гетерогенным катализатором является оксид кальция, полученный при прокаливании при 800 °С. Для более детального изучения влияния температуры процесса и количества данного катализатора были исследованы реакции метанолиза триглицеридов различных растительных масел (кокосового, пальмового, подсолнечного, соевого). Взаимодействие проводили до достижения содержания метиловых эфиров жирных кислот 98%.

Результаты, полученные для различных растительных масел, представлены в табл. 2—5.

Таким образом, оптимальными условиями для достижения 98% конверсии исходных масел в соответствующие МЭЖК является использование в качестве гетерогенного катализатора оксида кальция, полученного при прокаливании при 800 °С, в количестве 0.5% от массы загрузки кокосового, подсолнечного и соевого масла. Для пальмового масла необходимое количество катализатора немного выше и составляет 0.7% от массы масла, что, вероятно, связано с наличием воды в исходном субстрате (до 1.5%), уменьшающей

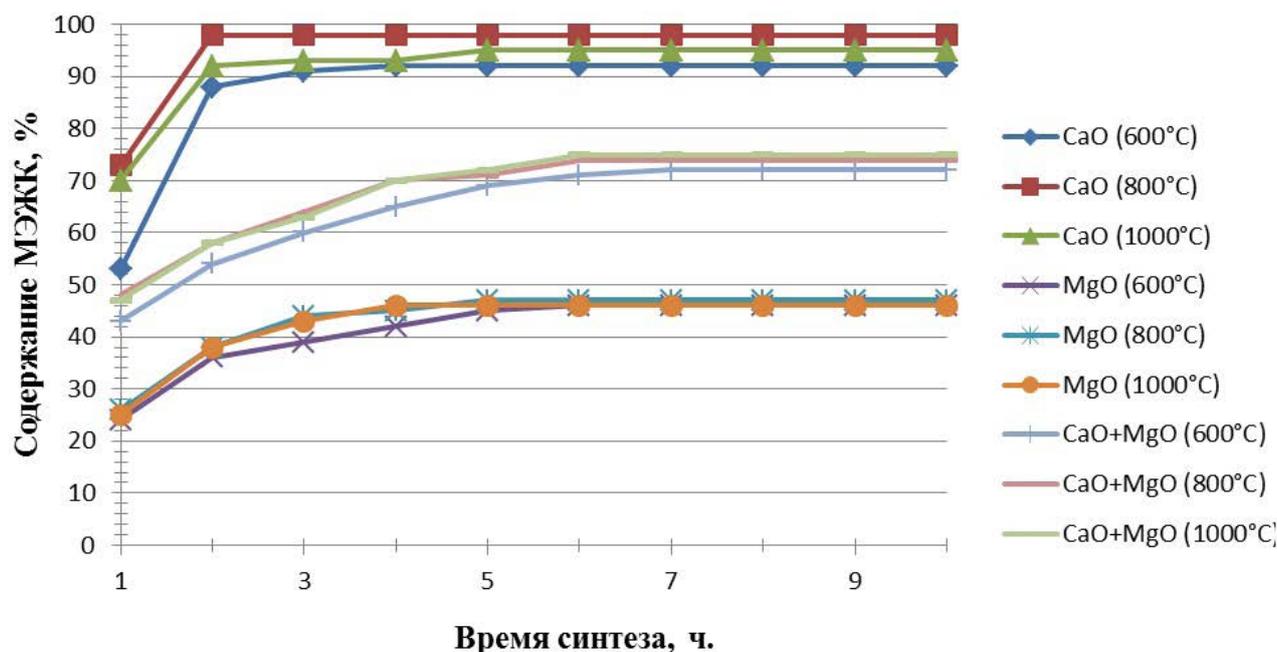


Рис. 1. Зависимость степени конверсии триглицеридов кокосового масла от времени при использовании различных катализаторов

Таблица 3. Зависимость времени процесса метанолиза триглицеридов жирных кислот пальмового масла от температуры и количества катализатора — оксида кальция (800 °С)

Время достижения 98% содержания МЭЖК, ч.									
Температура процесса, °С	Количество катализатора, % от массы масла								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.5	2
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	15	14	14
60	—	—	—	—	14	12	10	10	10
70	—	12	10	10	8	4	4	4	4

Таблица 4. Зависимость времени процесса метанолиза триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла от температуры и количества катализатора — оксида кальция (800 °С)

Время достижения 98% содержания МЭЖК, ч.									
Температура процесса, °С	Количество катализатора, % от массы масла								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.5	2
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	10	10	8	8	8	8	8
60	—	—	10	8	8	8	7	7	7
70	—	12	8	3	2	2	2	2	2

Таблица 5. Зависимость времени процесса метанолиза триглицеридов жирных кислот соевого масла от температуры и количества катализатора — оксида кальция (800 °С)

Время достижения 98% содержания МЭЖК, ч.									
Температура процесса, °С	Количество катализатора, % от массы масла								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1	1.5	2
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	11	10	8	8	8	8	8
60	—	—	10	8	8	7	7	7	7
70	—	11	7	3	2	2	2	2	2

эффективность катализатора. Снизить время реакции до 2-х часов для производных кокосового, подсолнечного и соевого масел и до 4-х часов для пальмового масла позволяет проведение процесса при 70 °С. Увеличение времени реакции для пальмового масла, также обусловлено наличием в нем незначительных количеств воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксид кальция, полученный при прокаливании при 800 °С, является эффективным гетерогенным катализатором в реакциях метанолиза триглицеридов растительных масел.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotwal M. S., Niphadkar P. S., Deshpande S. S., Bokade V. V., Joshi P. N. // *Fuel*, 2009, vol. 88, № 9, pp. 1773—1778.

2. Barcelo G., Grenouillat D., Senet J. — P., Sennyey G. // *Tetrahedron*, 1990, vol. 46, pp. 1839—1848.

3. Schuchardt U., Vargas R. M., Gelbard G. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, vol. 99, № 2, pp. 65—70.

4. Kandedo J., Lee K. T., Bhatia S. // *Biomass and bioenergy*, 2009, vol. 33, № 2, pp. 271—276.

5. Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G. // *Catalysis communication*, 2007, vol. 8, № 12, pp. 2159—2165.

6. Гринева А. А., Воронюк И. В., Фалалеев А. В., Шихалиев Х. С. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2014, т. 14, вып. 3, с. 458—467.

7. Srilatha K., Prabhavathi Devi B. L.A., Lingaiah N., Prasad R. B.N., Sai Prasad P. S. // *Bioresource Technology*, 2012, vol. 119, p. 306—311.

8. Moradi G., Mohadesi M., Hojabri Z. // *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 2014, vol. 113, № 1, pp. 169—186.

9. Hirano T. Патент США, № 6090959, 2000.

10. Prado R. G., de Almeida G. D., de O. Carvalho M. M., Galvao L. M., Bejan C. C.C., da Costa L. M., Pinto F. G., Tronto J., Pasa V. M.D. // *Catalysis Letters*, 2014, vol. 144, № 6, p. 1062—1073.

TRANSESTERIFICATION OF TRIGLYCERIDES OF VEGETABLE OIL WITH METHANOL UNDER HETEROGENEOUS CATALYSIS CALCIUM AND MAGNESIUM OXIDES

©2014 M. Yu. Krysin¹, A. V. Zorina¹, N. V. Stolpovskaya¹, D. V. Lyapun², A. Sidyakin¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia

²Joint Stock Company «EFKO», ul. Frunze 2 309850 Alekseyevka, Belgorod region, Russia
e-mail: kaf261@rambler.ru

Abstract. The aim of this work was to study the reactions of methanolysis of triglycerides of vegetable oils (coconut, palm, sunflower and soy) using heterogeneous basic catalysts — calcium and magnesium oxides in mild conditions. Preliminary preparation of catalysts was maintaining calcium hydroxide and magnesium nitrate at various temperatures (600, 800, and 1000 °C) for 1 hour. Calcium oxide exhibits the maximum effectiveness as a heterogeneous catalyst in reactions methanolysis of vegetable oils, obtained by calcining at 800 °C in an amount of 0.5—0.7% by weight of the oil load. The reaction time is 2—4 hours at 70 °C.

Keywords: transesterification, heterogeneous catalysis, vegetable oil triglycerides, methanolysis.

REFERENCES

1. Kotwal M. S., Niphadkar P. S., Deshpande S. S., Bokade V. V., Joshi P. N. *Fuel*, 2009, vol. 88, no. 9, pp. 1773—1778. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.04.004 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

2. Barcelo G., Grenouillat D., Senet J. — P., Sennyey G. *Tetrahedron*, 1990, vol. 46, pp.1839—1848. DOI:

10.1016/S0040—4020 (01) 89753—2 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

3. Schuchardt U., Vargas R. M., Gelbard G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, vol. 99, no. 2, pp. 65—70. DOI: 10.1016/1381—1169 (95) 00039—9 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

4. Kandedo J., Lee K. T., Bhatia S. *Biomass and bioenergy*, 2009, vol. 33, no. 2, pp. 271—276. DOI: 10.1016/j.

biombioe.2008.05.011 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

5. Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G. *Catalysis communication*, 2007, vol. 8, no. 12, pp. 2159—2165. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.04.028 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

6. Grineva A. A., Voronyuk I. V., Falaleev A. V., Shikhaliyev Kh.S. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 458—467.

7. Srilatha K., Prabhavathi Devi B. L.A., Lingaiah N., Prasad R. B.N., Sai Prasad P. S. *Bioresource Technology*, 2012,

vol. 119, pp. 306—311. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.098 Available at: <http://www.sciencedirect.com>

8. Moradi G., Mohadesi M., Hojabri Z. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 2014, vol. 113, no 1, pp. 169—186. DOI: 10.1007/s11144—014—0728—9 Available at: <http://www.researchgate.net>

9. Hirano T. Patent USA, no. 6090959, 2000.

10. Prado R. G., de Almeida G. D., de O. Carvalho M. M., Galvao L. M., Bejan C. C.C., da Costa L. M., Pinto F. G., Tronto J., Pasa V. M.D. *Catalysis Letters*, 2014, vol. 144, no 6, p. 1062—1073. DOI: 10.1007/s10562—014—1252—2 Available at: <http://www.springer.com>

Крысин Михаил Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Зорина Анна Вячеславовна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208521, e-mail: anna.v.zorina@gmail.com

Столповская Надежда Владимировна — к. х. н., доцент кафедры органической химии; Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208521, e-mail: gusnv@yandex.ru

Ляпун Денис Викторович — начальник бюро разработок инновационных продуктов обособленного подразделения пос. Малобыково ОАО «ЭФКО»; ОАО «ЭФКО»; тел.: +7 (951) 5677507, e-mail: d.lyapun@efko.org

Сидякин Алексей Сергеевич — магистрант кафедры химии природных соединений; Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208433, e-mail: sid9kin@rambler.ru

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Department of the Organic Chemistry; Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Zorina Anna V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry; Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208521; e-mail: anna.v.zorina@gmail.com

Stolpovskaya Nadezhda V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry; Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208521; e-mail: gusnv@yandex.ru

Lyapun Denis V. — Chief of the Bureau of the Development of Innovation Products of the Separate Subdivision Malobykovo Millage «EFKO»; ph.: +7 (951) 5677507; e-mail: d.lyapun@efko.org

Sidyakin Aleksey S. — Master Student, Chemistry of Natural Compounds Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208433; e-mail: sid9kin@rambler.ru