

## ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА ГИДРОКСИД КАЛИЯ / АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ КАК КАТАЛИЗАТОР В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА МЕТАНОЛОМ

© 2013 Х. С. Шихалиев, М. Ю. Крысин, А. Ю. Потапов, А. В. Зорина, Н. В. Столповская

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.11.2013 г.

**Аннотация.** Изучена гетерогенная каталитическая система активированный уголь — КОН в реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом.

**Ключевые слова:** переэтерификация, гетерогенный катализ, подсолнечное масло, триглицериды, биодизель.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получение альтернативных видов топлива является актуальной задачей. В качестве биодизеля широко используются метиловые эфиры жирных кислот тропических растительных масел, которые по теплотворной способности сравнимы с продуктами переработки нефти [1—2]. Промышленные способы их получения основаны на каталитических процессах переэтерификации триглицеридов растительных масел метанолом (метанолиз). Данные реакции являются обратимыми, поэтому смещение равновесия в сторону целевых продуктов представляет существенную проблему. С другой стороны, технологичность (условия проведения, выделение и очистка целевых веществ), экологические характеристики (материальные и энергетические затраты, образование побочных продуктов) определяются исключительно выбором катализатора.

В качестве гомогенных основных катализаторов в реакциях переэтерификации триглицеридов растительных масел обычно применяются гидроксиды, карбонаты, алкоголяты щелочных металлов, предварительно растворенные в спирте [3]. Наиболее эффективными являются алкоголяты, способствующие достижению выхода эфиров до 98 %, однако требование предварительного обезвоживания реагентов снижает практическую значимость их применения. Поэтому чаще всего используют гидроксиды натрия или калия [4]. Общим недостатком гомогенных катализаторов переэтерификации

триглицеридов является необходимость тщательного удаления их остатков на стадии выделения целевых веществ и отсутствие возможности реализации непрерывных технологических схем производства эфиров высших жирных кислот. В связи с этим, гетерогенные основные катализаторы рассматриваются как наиболее перспективные. Основой данных каталитических систем, как правило, является подложка из высокопористого материала (цеолиты, бентонит и др.), на которую наносят сильно основные соединения (оксиды, гидроксиды щелочных или, что реже, щелочноземельных металлов). Необходимость подобной модификации обусловлена низкой каталитической активностью алюмосиликатов [1—2]. Однако определенные трудности возникают при утилизации отработанных катализаторов. Поэтому поиск экологически чистых носителей для каталитических систем переэтерификации является актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в исследовании реакций метанолиза триглицеридов подсолнечного масла с применением гетерогенной основной каталитической системы — КОН/активированный уголь.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Подготовка катализатора:** Активированный уголь промывали деионизированной водой и сушили при 110 °С в течение 24 часов. В коническую колбу поместили 10 г предварительно обработанного активированного угля и 150 мл 20 % раствора КОН. Полученную смесь встряхивали в орби-

тальном шейкере (180 об/мин) в течение 24 часов при 25 °С. Активированный уголь отфильтровывали и высушивали при 110 °С в течение 24 часов. Подготовленный катализатор хранили в эксикаторе над КОН.

**Проведение переэтерификации:** В круглодонную колбу на 500 мл поместили 2.25 моль (91 мл) метилового спирта и 0.25 моль (218.75 г) подсолнечного масла. К реакционной массе добавили 5 массовых процентов (14.5 г) подготовленного твердофазного катализатора (КОН/активированный уголь). Реакционную смесь нагрели до температуры 73 °С. Скорость нагрева составляла 1.2—1.3 °С в минуту. Реакционную массу выдерживали при указанной температуре в течение 8 часов. Катализатор отфильтровывали и промывали двумя порциями метанола по 200 мл и использовали повторно. Реакционную массу охлаждали до температуры 30 °С и отделяли более тяжелый нижний глицериновый слой. Избыток метанола отгоняли и регенерировали.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование гетерогенных катализаторов в реакциях переэтерификации, по сравнению с гомогенными, обладает рядом преимуществ. Данные катализаторы легко отделяются от реакционной массы декантированием или фильтрованием, что дает возможность получения достаточно чистых

эфиров кислот и глицерина, то есть исключаются многочисленные стадии очистки продуктов. Еще одно бесспорное преимущество — многократное использование катализатора [5].

Активированный уголь может быть использован в качестве сорбента для гидроксидов щелочных металлов, в частности, гидроксида калия. Размер пор активированного угля составляет 550—810 мкм [6].

Были изучены процессы метанолиза триглицеридов подсолнечного масла с использованием гетерогенного катализатора, в частности система КОН/активированный уголь. Исследовалось влияние концентрации раствора КОН, используемого для приготовления гетерофазной каталитической системы на время протекания и выходы метиловых эфиров. Установлено, что оптимальная концентрация — раствора гидроксида калия — 20%. Увеличение концентрации не приводит к увеличению количества адсорбированного на активированном угле гидроксида калия.

Варьирование условиями проведения метанолиза триглицеридов подсолнечного масла (соотношение реагентов, количество катализатора) показало, что оптимальным является использование трехкратного избытка метилового спирта и 5 массовых процентов катализатора. Увеличение количества катализатора и метанола не влияет на время протекания переэтерификации (табл. 1).

**Таблица 1.** Влияние соотношения реагентов и количества катализатора на время протекания реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом.

Мольное соотношение подсолнечное масло: метанол = 1 : 6					
Количество катализатора (массовых%)	0.2	1	5	10	15
Время протекания реакции, ч	24	20	15	15	15
Мольное соотношение подсолнечное масло: метанол = 1 : 9					
Количество катализатора (массовых%)	0.2	1	5	10	15
Время протекания реакции, ч	22	20	8	8	8
Мольное соотношение подсолнечное масло: метанол = 1 : 12					
Количество катализатора (массовых%)	0.2	1	5	10	15
Время протекания реакции, ч	22	18	8	8	8

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гетерогенная каталитическая система КОН/активированный уголь может быть использована в реакциях метанолиза триглицеридов подсолнечного масла.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракты № 3.1930.2011 и № 02.G25.31.0007).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kansedo J., Lee K. T., Bhatia S.* // Biomass and bioenergy. 2009. V. 33. № 2. P. 271.

2. *Shu Q. et al.* // Catalysts communication. 2007. V. 8. № 12. P. 2159.

3. *Kotwal M. S. et al.* // Fuel Processing Technology. 2009. V. 88. P. 1773.

4. *Schuchardt U., Sercheli R. M.* // J. Braz. Chem. Soc. 1998. V. 9. № 1. P. 199.

5. *Srilatha K. et al.* // Bioresource Technology. 2012. V. 119. P. 306.

6. *Baroutian S. et al.* // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. P. 1378.

---

*Шихалиев Хидмет Сафарович* — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

*Shikhaliev Khidmet S.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: shikh1961@yandex.ru

*Крысин Михаил Юрьевич* — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

*Krysin Mikhail Yu.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

*Потапов Андрей Юрьевич* — к. х. н., старший научный сотрудник кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208433, e-mail: pistonnes@mail.ru

*Potapov Andrey Yu.* — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: pistonnes@mail.ru

*Зорина Анна Вячеславовна* — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208521, e-mail: khrum1@bk.ru

*Zorina Anna V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208521; e-mail: khrum1@bk.ru

*Столповская Надежда Владимировна* — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208521, e-mail: Gusnv@yandex.ru

*Stolpovskaya Nadezhda V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208521; e-mail: Gusnv@yandex.ru