

УДК 544.47:547.599.4(043.2)

Ольшевський І. В., Боначівський Ю. С.  
Національний авіаційний університет, Київ

### ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНА ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ЕСТЕРІВ КИСЛОТ СПИРТАМИ

Досліджено процес трансестерифікації ріпакової олії етанолом на твердих каталізаторах з використанням оксидів хрому, вольфраму та цирконію. Доведено, що визначальний вплив на перебіг процесу трансестерифікації належить активним кислотним центрам каталізаторів, на основі чого запропоновано використовувати двоокис цирконію, нанесений на титанаеросильний носій, який володіє найвищою кислотністю з високою концентрацією активних центрів на поверхні. Запропоновано оригінальну установку для проведення гетерогенно-каталітичної трансформації олій з рециркуляцією надлишку спирту.

У зв'язку з обмеженістю природних ресурсів, головним чином нафти, актуальним стає використання поновлюваних енергоресурсів. В останні роки значна увага приділяється енергоносіям рослинного походження, зокрема, продуктам трансестерифікації жирних кислот рослинних олій метанолом або етанолом. Метиллові та етилові естери жирних кислот мають значно меншу в'язкість порівняно з

вихідними оліями і можуть застосовуватися як біодизель самостійно, або як добавки до традиційного дизельного палива [1].

Біодизель та його суміші зі звичайним дизельним паливом, завдяки подібним фізико-хімічним характеристикам, які наведені у таблиці 1, можуть використовуватися в дизельних двигунах без їх модифікації.

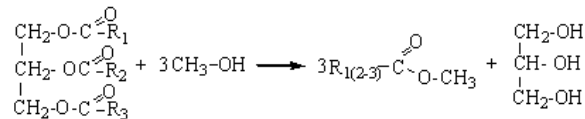
Таблиця 1

Порівняння деяких характеристик дизельного палива і естерів рослинних олій

Показники	Дизельне паливо (літне)	Біодизель (естери олій)
Густина при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	820-850	875-900
В'язкість при 20 °С, мм/м <sup>3</sup>	3,5-6,0	3,5-5,0
Температура, °С:		
застигання (кристалізації)	< -10	-5
кипіння	180-300	> 200
спалаху	< 40	> 100
самозаймання	230-300	300-350
Цетанове число	не менше 45	50-55
Відношення С/Н	6,5	6,5
Вміст сірки, %	0,2-0,001	< 0,1
Теплота МДж/кг		
згоряння найнижча	42-43	37-38
пароутворення	210	-
Теплота згоряння стехіометричної суміші (об'ємна теплопродуктивність), МДж/м <sup>3</sup>	3,4	3,4
Масова теплопродуктивність, МДж/кг	2,8	2,7
Теплоємність при 20 °С, кДж/(кг·град)	1,9	-
Стехіометрична кількість повітря, необхідна для повного спалювання пального, кг/кг	14,0-14,5	13,5-14,5
Максимальна температура полум'я, °С	2100	2000

Зараз біодизель одержують, при температурі 60 °С і нормальному переестерифікацією олій переважно метанолом атмосферному тиску. Стехіометричне молярне

співвідношення алкоголю до тригліцеридів в цьому процесі складає 3:1. На практиці для зміщення рівноваги у бік повної конверсії олії і максимального виходу естерів кислот спирт беруть з 2-3 разовим надлишком. Реакція проходить через



Серед основних недоліків гомогенно-каталітичної метанольної трансестерифікації олій, яка є основою промислового виробництва біодизелю, – висока токсичність метанолу, проблема відокремлення цільового продукту від каталізатора і побічних продуктів реакції та пов'язане з цим утворення значної кількості забруднених стічних вод. З огляду на це, актуальним є розроблення гетерогенно-каталітичної системи для етанольної переестерифікації ріпакової олії. Останнім часом в цьому напрямку ведеться інтенсивний пошук ефективних твердих каталізаторів [2-3].

#### Матеріали і методи дослідження

Як вихідні продукти використовували рафіновану ріпакову олію і абсолютований етанол. За даними хроматографічного аналізу, олія являла собою практично чисті тригліцериди з наступним вмістом насичених і моно/поліненасичених вищих карбонових кислот, мас. %: C<sub>14:0</sub> = 0,2; C<sub>16:0</sub> = 4,5; C<sub>16:1</sub> = 0,3; C<sub>18:0</sub> = 1,5; C<sub>18:1</sub> = 56,0; C<sub>18:2</sub> = 19,6; C<sub>18:3</sub> = 10,1; C<sub>20:0</sub> = 1,5; C<sub>20:1</sub> = 3,8; C<sub>22:0</sub> = 0,4; C<sub>20:2</sub> = 0,2; C<sub>22:1</sub> = 1,7.

В якості каталізаторів використовували оксиди хрому, цирконію і вольфраму нанесені на титанаеросильну основу. Їх готували просочуванням титанаеросильного носія (ТС), що випускається промисловістю за ТУ 88 УРСР 251-02-84, розчинами солей хрому (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, вольфраму (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>·6H<sub>2</sub>O та цирконію Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O з подальшим просушуванням при 120 °С та прожарюванням за температури близько 500 °С впродовж 4 годин. Кількість солей брали такою, щоб на носії площею поверхні 120 м<sup>2</sup>/г осадилося близько 5 мас.% оксидів металів.

Хроматографічний аналіз проводили методом внутрішнього стандарту, яким слугував н-бутиловий спирт. Для аналізу використовували

три послідовних стадії, що приводять до одержання трьох молів метилових естерів насичених і ненасичених кислот та одного молю гліцерину, за схемою:

хроматографічну колонку довжиною 2 м, заповнену нерухомою фазою SE-30, нанесеною на основу Chromosorb W. Точно зважену кількість стандарту змішували у пікнометрі об'ємом 25 мл з продуктами реакції. Рідку пробу продуктів реакції та стандарту відбирали мікروشприцом на 1μл та вводили у пробовідбірник хроматографа.

Аналіз продуктів проводили з використанням методу оберненої рідинної хроматографії високого тиску і <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії. Хроматограми записували на приладі Waters System Breeze з рефрактометричним детектором, елюент – толуол/ацетонітрил, колонка Symetry C<sub>18</sub> 150x4,6 мм, наповнювач силікагель 5 мкм. Конверсія олії і селективність за етиловими ефірами розраховувалася з одержаних хроматограм по співвідношенню піків олії і продуктів реакції. Спектри ЯМР на ядрах <sup>13</sup>C записували на приладі Bruker Avance 400.

#### Результати та їх обговорення

Переестерифікацію проводили на гетерогенному каталізаторі в умовах надлишку спирту, для чого розроблено установку з рециркуляцією спирту, яка зображена на рис.1.

Реакційну суміш готували дозуючим пристроєм (1), до складу якого входили шприци (2) і (3) для вводу етилового спирту і ріпакової олії. Після попереднього нагрівання до 80 °С у трубці (4) реакційну суміш подавали у реактор (5), де знаходився каталізатор (6). Об'єм каталізатора, що загрузали у реактор, дорівнював 20 мл. Розмір зерен каталізатора – 0,25 мм. Реакційну суміш подавали зі швидкістю 0,6 г/хв. Температуру реактора підтримували 150±0,3 °С за допомогою електронного регулятора. Після проходження реакційної суміші через каталізатор продукти реакції разом з непрореагувавшими етиловим спиртом і олією охолоджували холодильником (7). Дистилат

через збірник (8) і далі відстійник (9) розділяли на дві фази – нижню, що містила власне біодизель і гліцерин, яку піддавали аналізу, і верхню, що являла собою в основному

надлишковий етанол. Через кран (10) нижню фазу направляли на хроматограф, а етиловий спирт нагрівали за допомогою випарювача (11) і повертали у реактор по трубці з обігрівом (12).

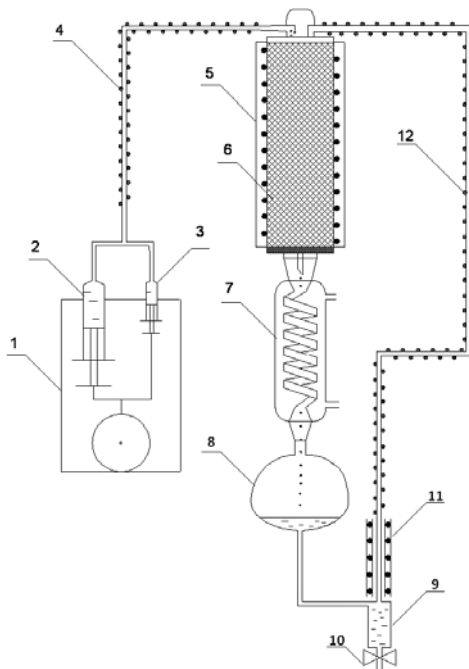


Рис. 1. Каталітична установка для одержання біодизелю:

- 1 – пристрій для приведення в рух поршнів шприців; 2 – шприц з етанолом; 3 – шприц з олією;  
 4, 12 – трубка з обігрівом; 5 – реактор з обігрівом; 6 – каталізатор; 7 – холодильник;  
 8, 9 – збірники продуктів; 10 – кран; 11 – обігрів

Було досліджено кислотні властивості програмованої термодесорбції аміаку в поверхні каталізаторів шляхом адсорбції та установці, схема якої наведена на рис.2.

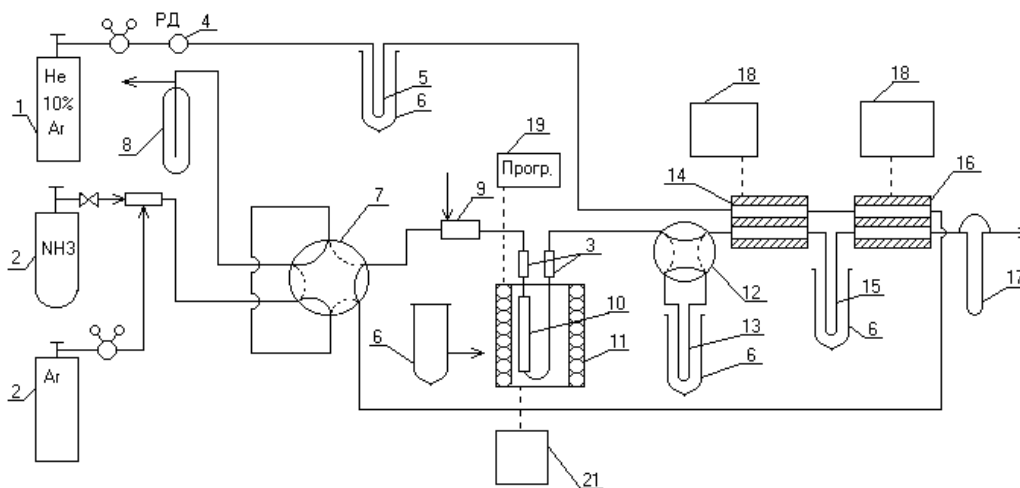


Рис.2. Принципова схема дослідної установки для визначення кислотних властивостей поверхні каталізаторів.

- 1 - балон з аргонно-водневою сумішшю, 2 – балон з аміаком або аргонном, 3 – штуцери для підключення реактора, 4 – регулятор газового потоку, 5, 13, 15 – пастки; 6 – посуд Дьюара з рідким азотом, 7 – шестиходовий кран-дозатор з каліброваним об’ємом, 8- посуд контролю виходу аміаку; 9 – пробовідбірник; 10 - капсула з каталізатором; 11 – електричний нагрівач; 12 - чотириходовий кран, 14 та 16 – катарометри, 17 – реометр; 18 - потенціометр; 19 - програматор підвищення температури; 21 – двохкоординатний потенціометр

Після обробки каталізатора киснем при 500°C та подальшою продувкою гелієм при цій же температурі зразок охолоджували до температури адсорбції та здійснювали адсорбцію аміаку. При адсорбції аміак подавався дозами (0,5 мл) за допомогою шестиходового крана-дозатора (7). Неадсорбований аміак проходив через катарометр (14) і виморожувався при температурі рідкого азоту в пастці (15), після розморожування якої аналізувався на катарометрі (16) та реєструвався потенціометром (18). Кількість адсорбованого аміаку визначали за різницею об'ємів поданого та неадсорбованого аміаку.

Для запобігання адсорбції аміаку в комунікаціях всі вузли установки (крім пасток 5, 13 та 15) знаходилися при температурі 120°C.

По завершенню процесу адсорбції каталізатор продували потоком гелію при температурі адсорбції для видалення фізично адсорбованого аміаку, який уловлювали в пастці (15), а потім кількісно аналізували на катарометрі (16).

Після припинення видалення аміаку за температури адсорбції, проводили програмований нагрів зразка каталізатора із швидкістю 15 градусів на хвилину. Аміак, що утримувався поверхнею каталізатора, із підвищенням температури десорбувався і проходив через катарометр (14). При цьому на двохкоординатному потенціометрі (21) одночасно реєструється температура зразка та кількість десорбованого при цій температурі аміаку, тобто одержується термодесорбційний спектр.

Десорбований аміак виморожували в пастці (15) і після розморожування аналізували катарометром (16).

Після завершення реакції трансестерифікації олії етанолом, продукти реакції збирали у збірнику (8) і аналізували на вміст гліцерину, за результатами якого розраховували ступінь перетворення олії і вихід біодизелю.

Кислотність поверхні використаних каталізаторів та результати гетерогенно-каталітичної трансестерифікації ріпакової олії етанолом приведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Кислотність поверхні каталізаторів, ступінь перетворення на них олії та склад продуктів трансестерифікації ріпакової олії етанолом**

Каталізатор	Питома адсорбція NH <sub>3</sub> , μмоль/м <sup>2</sup>	Конверсія олії, %	Селективність утворення етилових естерів жирних кислот, %	Склад продуктів за даними хроматографії, %			
				Тригліцериди	Етилові естери	Вільні жирні кислоти	Неідентифіковані продукти
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TC	3.0	72,8	40	27,18	69,04	3,80	0,00
WO <sub>3</sub> /TC	4.4	81,2	60	18,83	74,22	4,85	2,10
ZrO <sub>2</sub> /TC	5.0	98,3	95	1,69	70,65	4,51	23,14

Співставляючи результати ступеню перетворення олії на різних каталізаторах з кількістю найбільш активних кислотних центрів на поверхні (десорбція аміаку після продування зразка гелієм при температурі 448 К) показує, що ZrO<sub>2</sub>/TC, для якого ця величина є найбільшою, проявляє також найбільшу активність.

Таким чином видно, що найбільш активними в процесі трансестерифікації є ті каталізатори, які мають найбільшу кількість кислотних центрів на поверхні.

Автори висловлюють вдячність доктору хімічних наук, професору кафедри хімії і хімічної технології ІЕБ НАУ Ю.В. Білокопиту за допомогу при виконанні роботи.

### Список літератури

1. Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2006. – vol.10. – p.248-268.
2. Брей В.В., Мележик А.В., Шустка Д.В. Переестерифікація рапсового масла етанолом на гетерогенних кислотних каталізаторах // Катализ и нефтехимия. – 2008. – № 16. – С. 9–16.
3. Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І. та ін., Пат. на винахід № 88409 Україна, МПК (2009) С 10 L 1/02 (2009.01), С 07 С 67/02 (2009.01), С 07 С 67/03 (2009.01), С11 С 3/00, С 07 С 69/003 (2009.01), Опубл. 12.10.2009, Бюл. № 19.