

ХІМІЯ

УДК 66.097.3(045)

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЇ
ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІІ ТРИАЦЕТИНУ ЕТАНОЛОМ

Білокопитов Ю.В., Вдовін В.С. Драч О.М. Огданська О.А. Новоселов Є.Ф.

Національний авіаційний університет
bilokoputov@ukr.net

Показано, що на оксидах хрому, вольфраму та цирконію, нанесених на титанаеросильний носій, відбувається реакція трансестерифікації триацетину етанолом. Показано, що ступінь перетворення триацетину зростає за збільшенням кислотності поверхні каталізатора.

It was shown that on the oxides of chromium, tungsten and zirconium that were coated on titan-aerosil substrate proceeds a reaction of triacetine transesterification by ethanol. It is shown that the degree of transformation of triacetine grows at catalyst surface acidity increase.

Вступ

Біодизель є однією з альтернатив одержанню пального із сирової нафти. Він є більш безпечним для навколишнього середовища і може зменшити залежність нафтових країн від іноземних нафтових запасів. Біодизель може використовуватися в будь-якому дизельному двигуні без його модифікації, а також може застосовуватися в суміші у будь-якому співвідношенні зі звичайним дизельним паливом. Нині біодизель одержують за реакцією трансестерифікації тригліцеридів і спиртів, перетворюючи великі, розгалужені молекули у менші, лінійні молекули алкілових (частіше метилових) естерів, використовуючи як гомогенні каталізатори луги, кислоти або ферменти. Реакція відбувається через три послідовні стадії із проміжним утворенням дигліцеридів і моногліцеридів, що приводять до одержання трьох молів алкілових естерів та одного моль гліцерину.

Стехіометричне молярне співвідношення алкоголю до тригліцеридів, необхідне для реакції трансестерифікації, дорівнює 3:1. На практиці співвідношення має бути вищим, щоб змістити рівновагу у бік максимального виходу естера, тобто спирт дають у надлишку, а потім його відділяють і використовують повторно. Каталізаторами зазвичай є розчини гідроксидів натрію або калію, які змішують зі спиртом, або сульфатна кислота. Кислотний каталізатор має перевагу над основним, оскільки здатен одночасно каталізувати як естерифікацію жирних кислот, наявних, наприклад, у олії після смаження під час приготування їжі, так і трансестерифікацію тригліцеридів. Гомогенні каталізатори не можуть

бути відновленими після проведення реакції і використовуватися знову, тому їх нейтралізують та видаляють у відходи. Видалення з біодизелю надлишкового спирту, каталізатора та гліцерину здійснюють відмиванням водою — це повільний і складний процес. Подальше видалення каталізаторів із гліцерину є теж складним процесом і зазвичай не проводять у типовому біодизельному виробництві. Сьогодні забруднений каталізатором гліцерин має малий попит на ринку. Чистий гліцерин, який використовується в косметичці і харчовій промисловості, міг би зробити виробництво біодизелю економічно вигідним.

Постановка завдання

Отже, ліквідація стадії видалення каталізатора з технологічного процесу є важливим не тільки для спрощення виробництва біодизеля, а й для поліпшення якості продуктів та зниження їх вартості. Заміна гомогенних каталізаторів гетерогенними спростить технологію виробництва біодизеля.

Гетерогенно-каталітичний процес пропонує багато переваг перед поточною технологією, а саме, спрощення та економічність стадії видалення каталізатора, ліквідація можливості формування емульсії і спрощення подальших процесів розділення. Під час гетерогенного процесу виробляється чистий гліцерин, оскільки каталізатор перебуває в іншій фазі (твердій), ніж гліцерин або біодизель (рідини). Виходячи з результатів багатьох досліджень механізм реакції трансестерифікації тригліцеридів зі спиртами при гомогенному каталізі основами та кислотами подають, як наведено нижче на схемах 1 і 2 [1].

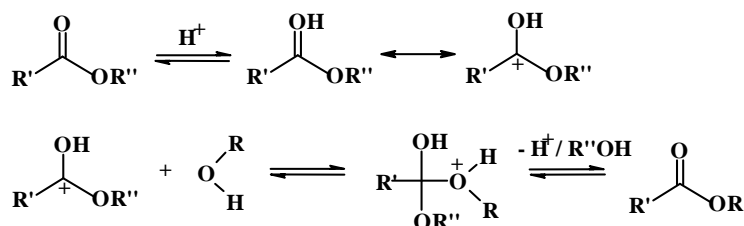


Схема 1. Механізм трансестерифікації тригліцеридів при каталізі кислотою [1]
 R — алкільна група спирту; R' — вуглецевий ланцюг жирної кислоти; R'' — гліцерид

© Ю.В. Білокопитов, В.С. Вдовін, О.М. Драч, О.А. Огданська, Є.Ф.Новоселов, 2009

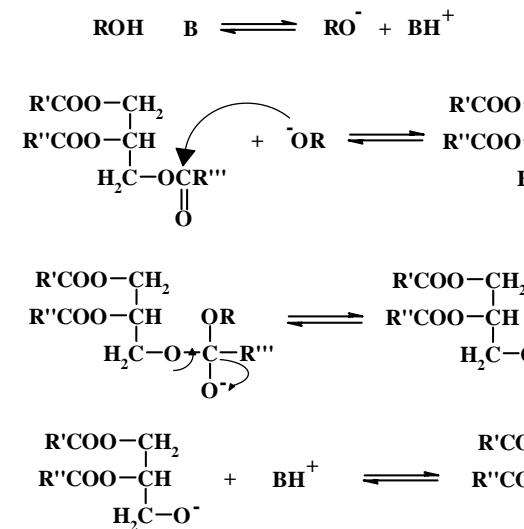
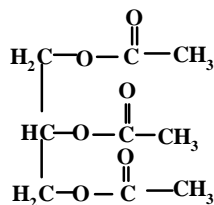


Схема 2. Механізм трансестерифікації тригліцеридів при каталізі основою [1]

Що стосується механізму реакції трансестерифікації на гетерогенних катализаторах, то відомостей у літературі практично немає, але з наведених вище механізмів гомогенних реакцій можна припустити, що на поверхні катализатора повинні бути кислотні або основні центри. У цій праці було досліджено реакцію трансестерифікації модельної молекули



тригліцериду — триацетилгліцерину (триацетину) етанолом на гетерогенних катализаторах та кислотність їх поверхні.

Методика експериментів. Катализатори готували просоченням титанаеросильного носія (ТС), який виробляє промисловість (ТУ 88 УРСР 251-02-84), розчинами солей молібдену, вольфраму та цирконію ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·H₂O, (NH₄)₂W₄O₁₃·6H₂O, Zr(NO₃)₄·5H₂O) з подальшим просушуванням при 120 °С та прожарюванням при 500 °С протягом 4 год.

Кількість солей брали такою, щоб на поверхню носія (120 м²/г) було осаджено 5 мас.% оксидів металів.

Продажний реактив триацетину (фірма *Cognis Deutschland GmbH & Co KG Chemical Spa*) перед проведенням досліджень було дистильовано під вакуумом. Етиловий спирт (ректифікат) теж було перегнано та осушено над цеолітом NaX 5A.

Дослідження реакції трансестерифікації на гетерогенних катализаторах досліджували в

експериментальній установці, схема якої наведена на рис. 1. Перед подаванням реакційної суміші, що складалася з етилового спирту та триацетину, у молярному співвідношенні етиловий спирт: триацетин = 5:1, реактор продували аргоном (відкриваючи, а потім закриваючи крани (9)).

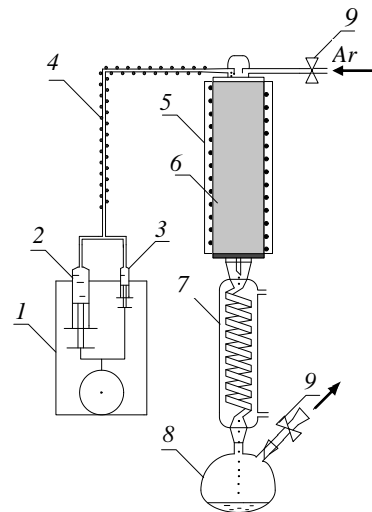


Рис. 1. Каталітична установка:
 1 — пристрій для приведення в рух поршнів шприців;
 2 — шприц з етанолом; 3 — шприц з триацетином;
 4 — трубка з підігрівом; 5 — реактор з обігрівом;
 6 — катализатор; 7 — холодильник;
 8 — збірник продуктів, пастка з ангідроном; 9 — крани

Реакційну суміш готували дозуючим пристроєм (1), до складу якого входили шприци (2) та (3) (об'єм 20 та 10 мл, відповідно), які містили етиловий спирт та триацетин, відповідно. Після попереднього нагрівання у

трубці (4) до 80°C реакційна суміш подавалася в реактор (5), де був каталізатор (6).

Об'єм каталізатора, яким заповнювали реактор, дорівнював 20 мл. Розмір зерен каталізатора становив 0,25 мм. Реакційна суміш подавалася із швидкістю 0,6 г/хв.

Температура реактора підтримувалася 150 ± 0,3 °C за допомогою електронного регулятора. Після проходження через каталізатор реакційної суміші утворені продукти реакції та непрореаговані етиловий спирт і триацетин охолоджувалися в холодильнику (7), збиралися у збірнику (8) і після закінчення процесу відбиралися звідти на хроматографічний аналіз.

Хроматографічний аналіз проводили методом внутрішнього стандарту на хроматографічній колонці довжиною 2 м, заповненою нерухомою фазою SE-30, яка була нанесена на носій *Chromosorb W*. За внутрішній стандарт використовували н-бутиловий спирт, точно зважена кількість якого додавалась у пікнометр об'ємом 25 мл до продуктів реакції. Рідка проба

продуктів реакції та стандарту — пропілового спирту — відбиралася мікросприцом на 1мл та вводилася у пробовідбірник хроматографа.

Концентрацію етилацетату в продуктах (C_{EA}) визначали за формулою:

$$C_{EA} = \frac{K_h \times h_{EA} \times C_{ПС}}{h_{ПС}}$$

де K_h — коефіцієнт, який дорівнює співвідношенню чутливостей детектора стосовно етилацетату та пропілового спирту, відповідно; h_{EA} та $h_{ПС}$ — площі піків етилацетату та пропілового спирту, відповідно; $C_{ПС}$ — концентрація пропілового спирту.

За кількістю етилацетату визначали степінь перетворення триацетину. Було досліджено кислотні властивості поверхні каталізаторів через адсорбцію та програмовану термодесорбцію аміаку в установці, схема якої наведена на рис. 2.

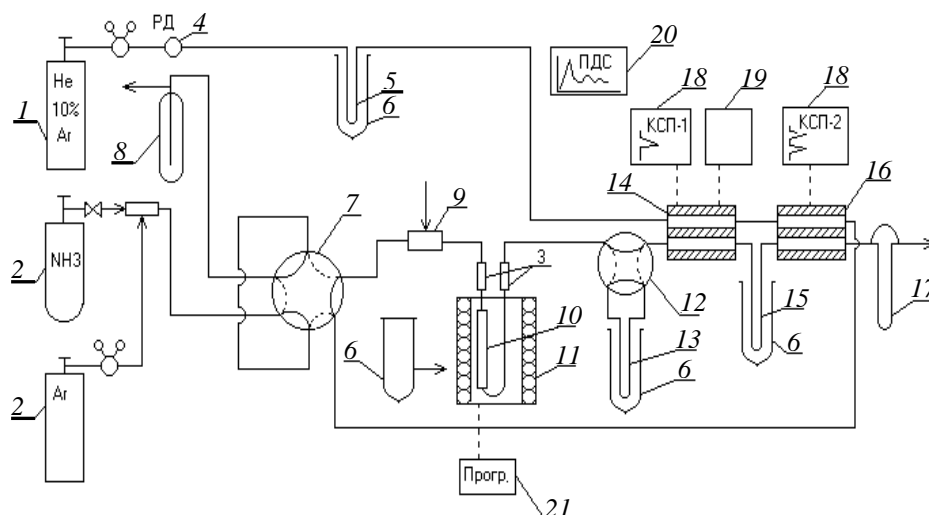


Рис. 2. Принципова схема дослідної установки для визначення кислотних властивостей поверхні каталізаторів:

- 1 — балон з аргано-водневою сумішшю; 2 — балон з аміаком або аргоном;
 3 — штупери для підключення реактора; 4 — регулятор газового потоку;
 5, 13, 15 — пастки; 6 — посудина Дьюара з рідким азотом; 7 — шестиходовий кран-дозатор з каліброваним об'ємом; 8 — посуд контролю виходу аміаку; 9 — пробовідбірник;
 10 — капсула з каталізатором; 11 — електроніка; 12 — чотириходовий кран; 14 та 16 — катарометри;
 17 — реометр; 18 — потенціометр; 19 — програматор підвищення температури;
 20 — інтегратор; 21 — двокоординатний потенціометр

Після оброблення каталізатора киснем при 500 °C та подальшої продувки 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 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 визначалася за різницею об'ємів поданого та неадсорбованого аміаку. Для запобігання адсорбції аміаку в комунікаціях усі вузли установки (крім пасток 5, 13 та 15) знаходилися при температурі 120 °C.

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

Після того, як видалення аміаку при температурі адсорбції припинялося, проводився

програмований нагрів зразка каталізатора із швидкістю 15 °С на хвилину. Аміак, що утримувався поверхнею каталізатора, із підвищенням температури десорбується і проходить катарометр (14). При цьому на двокоординатному потенціометрі (20) одночасно реєструється температура зразка та кількість десорбованого при цій температурі аміаку, тобто одержується термодесорбційний спектр. Десорбований аміак виморожувався в пастці (15) та після її подальшого розморожування аналізувався катарометром (16).

Результати досліджень. Після завершення реакції трансестерифікації триацетину етанолом, коли було витрачено відому кількість вихідних речовин зі шприців (2) та (3), продукти реакції, що були зібрані у збірнику продуктів (8), аналізували на вміст етилацетату. Виходячи з того, що 3 моля етилацетату утворюються з 1 молем триацетину, було розраховано ступінь перетворення триацетину. Результати проведення реакції трансестерифікації на вказаних вище зразках каталізаторів при температурі 150 °С наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Степінь перетворення триацетину (x,%)
при 423 К на різних каталізаторах
та їх кислотність поверхні**

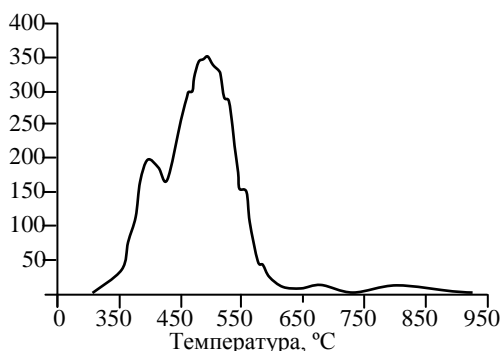
Каталізатор	X, %	Питома адсорбція NH ₃ , μмоль/м ²
Cr ₂ O ₃ /ТС	40	5,0
WO ₃ /ТС	60	3,0
ZrO ₂ /ТС	95	4,4

Дані про кількість аміаку, що адсорбується при 298 К на поверхні каталізаторів, представлено теж у табл. 1.

Результати дослідів з програмованої термодесорбції на каталізаторах показані на рис. 3, 4 та 5.

Наявність у спектрі ПТД двох піків свідчить про те, що на поверхні Cr₂O₃/ТС аміак адсорбується у двох формах: перша, низькотемпературна, відповідає, мабуть, фізично адсорбованому аміаку, а друга — координаційно зв'язаному з кислотними центрами Льюїса.

Інтенсивність, мВ

Рис. 3. Термодесорбційний спектр аміаку, адсорбованого при 298 К на Cr₂O₃/ТС і подальшим

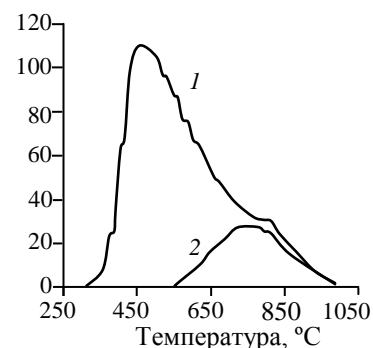
продуванням потоком гелію 2 години при температурі 298 К

Ці кислотні центри є енергетично неоднорідні, оскільки підвищення температури попередньої продувки до 403 К зсуває максимум піка десорбції до більш високих температур (рис. 4, крива 2).

На рис. 5 представлені спектри ПТД аміаку з поверхні ZrO₂/ТС. Із форми цього спектра видно, що кислотні центри на поверхні ZrO₂ дуже неоднорідні, причому значна кількість аміаку десорбується при високих температурах.

Як і для Cr₂O₃/ТС, у спектрі ПТД WO₃/ТС теж є дві форми адсорбції аміаку. Характерно, що низькотемпературна форма зникає, коли перед ПТД зразок продувається при 373 К. Другому піку в спектрі ПТД відповідають кислотні центри, з якими аміак зв'язаний міцніше.

Інтенсивність, мВ

Рис. 4. Термодесорбційні спектри аміаку, адсорбованого при 298 К на WO₃/ТС і подальшим продуванням потоком гелію 2 год при температурах: 1 — 298 К; 2 — 448 К

Кислотні центри цирконієвого каталізатора мають найбільшу силу, оскільки температура десорбції з них є вищою, ніж для інших каталізаторів.

Порівнюючи результати ступеня перетворення триацетину на різних каталізаторах з кількістю найбільш кислих центрів на поверхні (десорбція аміаку після продування зразка гелієм при температурі 448 К) показує, що ZrO₂/ТС, для якого ця величина є найбільшою, проявляє також найбільшу активність.

Інтенсивність, мВ

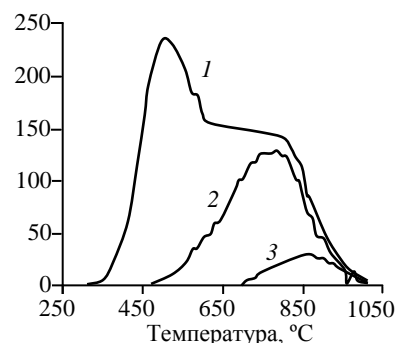


Рис. 5. Термодесорбційні криві аміаку, адсорбованого при 298 К на ZrO_2/TC і подальшим продуванням потоком гелію 2 год при температурах: 1 — 298 К; 2 — 448 К, 3 — 648 К

Висновок. Отже, одержані результати свідчать про те, що перебіг реакції

трансестерифікації триацетину відбувається на кислотних центрах, які є досить сильними.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bahia U.F.* Transesterification of Vegetable Oils: A Review // *Journal of Brazil Chemical Society*. — 1998. — V.9. — № 1. — P. 199—210.

Стаття надійшла до редакції 17.03.09