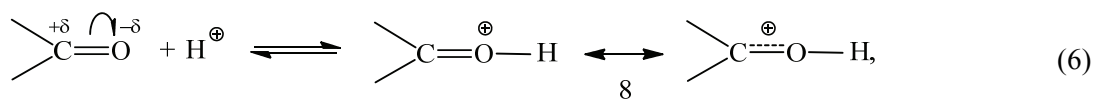


де $\text{R} = \text{CH}_2$; при цьому, якщо:

A	A	R ¹
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}-\text{O}(=\text{O})\text{CR}^2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}(=\text{O})\text{CR}^3 \\ \text{(монорадикал тригліцерид)} \end{array} $	H	H
реакція (5) є реакцією		
переестерифікації	естерифікації	гідролізу

Швидкість узагальненої реакції (5) визначається швидкістю утворення тетраедричної проміжної сполуки 4 (як у випадку переестерифікації, так і при гідролізі). Наведена реакція бімолекулярна, ацильний залишок $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(=\text{O})$ природного тригліцериду поєднується з алкоксирадикалом $\text{R}^1\text{O}^{\ominus}$ з утворенням естера (біодизеля) 7 та проміжного моно-переестерифікованого продукту природного тригліцериду 6. Подальший механізм переестерифікації моно-переестерифікованого продукту ди-переестерифікований і далі в кінцевий гліцерин аналогічний наведеному на першій стадії.

Згідно з класичними уявленнями про кислотний катализ реакції переестерифікації естерів спиртами, карбонільна група, яка має нуклеофільний центр, приєднує протон та утворює мезомерний карбонієво-оксонієвий катіон 8:

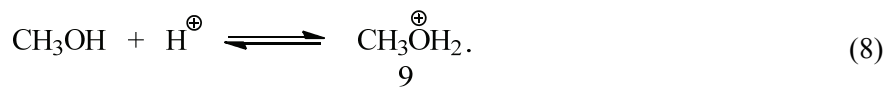


який є сильною кислотою і тому має підвищену хімічну спорідненість до нуклеофіла (R^1-OH). З приєднанням нуклеофіла утворюється новий карбокатион 5, який в результаті швидкого обміну віддає протон з утворенням естера та моно-переестерифікованого продукту тригліцериду 6. Подібні перетворення наведені на схемах (1)–(5). При цьому всі стадії зворотні, перенесення протону здійснюється дуже швидко та контролюється дифузією. Типовим для таких хімічних перетворень є кінетичний закон, поданий формулою [18]

$$- \frac{d[>\text{C}=\text{O}]}{dt} = k[\text{H}^+][>\text{C}=\text{O}][\text{R}^1\text{OH}], \quad (7)$$

згідно з яким швидкість реакції v лінійно зростає зі збільшенням активності водневих іонів, а $\lg v$ лінійно зростає з підвищенням рН реакційного середовища, тобто рівняння (7) описує специфічний кислотний катализ. Ще однією особливістю кислотного каталізу є те, що при специфічному каталізі

швидкість реакції збільшується зі збільшенням концентрації сильної кислоти (H^+). Але при цьому протонується не лише карбонільна група, як це наведено на схемі (1), а і сам нуклеофільний агент:



Перетворення нуклеофіла CH_3OH в його спряжену кислоту 9 суттєво зменшує реакційну здатність по відношенню до протонованої форми 2. Тому, використовуючи специфічний кислотний катализ, необхідно оптимізувати концентрацію H^+ -іонів (рН середовища) з тим, щоби карбонільна група була достатньо сильно протонованою, а спирт (зазвичай, CH_3OH , як основа) мав високу нуклеофільність за рахунок ще непротонованої електронної пари.

Таким чином можна зробити такі висновки щодо використання кислотних катализаторів у реакції переестерифікації природних тригліцеридів:

— отримані результати свідчать про те, що використання сильних мінеральних кислот (HCl , H_2SO_4) потребує додаткових досліджень з погляду оптимізації концентрацій кислот для забезпечення переважного протонування молекули природного тригліцериду (реакція 1) і запобігання проходження реакції протонування спирту (реакція 8);

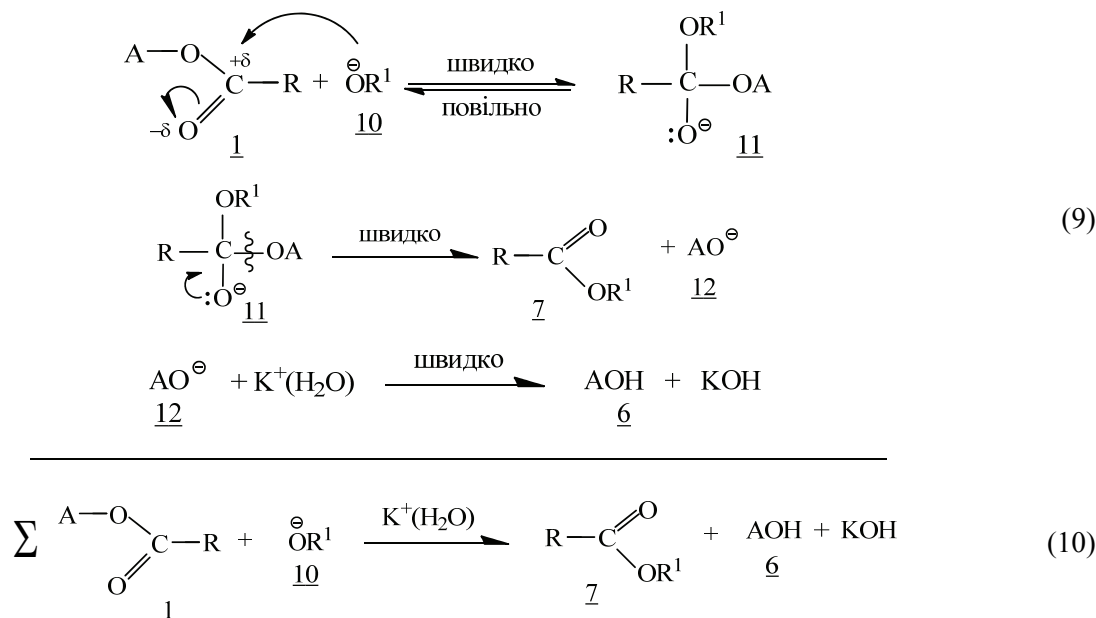
— сильні мінеральні кислоти активно кородують стальне обладнання, а також потребують обов'язкової їх додаткової нейтралізації у складі кінцевих сполук реакції переестерифікації олій;

— з використанням мінеральних кислот як катализаторів швидкість реакції переестерифікації природних тригліцеридів значно менша, ніж у лужному катализі. Цей факт можна пояснити додатковим протонуванням молекули спирту (реакція 8), що на декілька порядків знижує швидкість основної (лімітуючої) реакції;

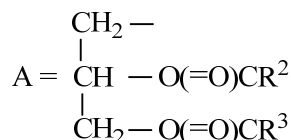
— всі стадії реакції переестерифікації з використанням кислотного каталізу рівноважні, тобто для отримання біодизеля з максимальним виходом необхідно завідомо брати значний надлишок спирту або природного тригліцериду (олії), що приводить до ускладнення виділення кінцевого біодизеля у чистому вигляді.

Лужний катализ реакції переестерифікації та його використання при виробництві біодизеля

Лужний (нуклеофільний) катализ з використанням нуклеофільного агента 10 за дії на субстрат включає утворення проміжного продукту 11, який має більшу реакційну здатність, ніж вихідний природний тригліцерид 1 та самовільно розкладається до кінцевих сполук 7 та 6 за схемою:

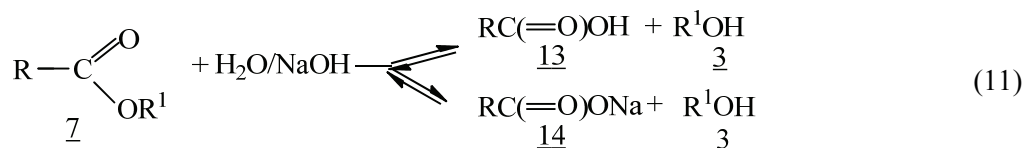


де А – монорадикал природного тригліцериду, який утворюється по першій стадії реакції переестерифікації



У практичному використанні лужних каталізаторів у реакції переестерифікації природних тригліцеридів необхідно враховувати такі фактори:

1. Надлишок луку або наявність води в реакційній масі приводять до гідролізу (омилення) кінцевого біодизеля:



Тому за можливості необхідно використовувати свіжі луки та вихідні сполуки з мінімальним вмістом води (< 0,5 % мас.).

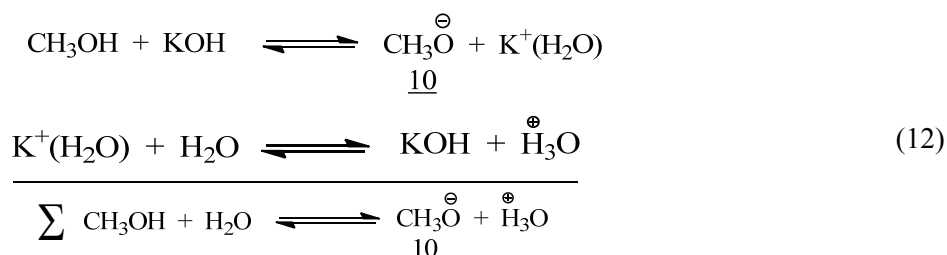
2. Гідроксид калію (KOH) є активнішим каталізатором, ніж гідроксид натрію (NaOH).

3. Велика кількість патентної літератури [4—9] свідчить, що на практиці широко застосовується лужний каталіз з використанням метилового спирту та метилатів лужних металів. Це, вочевидь, пов'язано з кислотними властивостями вихідних спиртів (табл.) та можливістю утворення їх алкоголят-аніонів (схема 12).

Значення pK_a спиртів RCH_2OH , віднесених до води (25 °C) [18]

Сполука	R	pK_a	Константа автопротолізу
H_2O	–	15,75	14,00
CH_3OH	H	15,22	16,68
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3	15,84	18,88
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	C_2H_5	16,93	20,80
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	C_3H_7	19,2	–
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	15,39	–
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HO}-\text{CH}_2$	14,19	–

Наведені в таблиці спирти є дуже слабкими кислотами, причому їх сила корелюється з величиною + I-ефекту замісника R відносно загальної формули метанолу $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$. Тому приготування лужного каталізатора зводиться до утворення сильних основ — алкоголят-аніонів 10 за схемою



Найактивнішими спиртами з наведених у табл. є метиловий та етиловий спирти, які є найпоширенішими у промисловому виробництві біодизеля.

4. У випадку лужного каталізу з приєднанням активного нуклеофіла 10 до карбонільної групи природного тригліцериду (схема 9) реакційна здатність карбонільної групи зменшується, в той час як реакційна здатність спирту зростає у зв'язку з його депротонуванням згідно з реакцією (12). Кінетичний закон, що описує хімічні перетворення у випадку лужного каталізу, має вигляд [18]

$$\frac{d[>\text{C}=\text{O}]}{dt} = [\text{R}^1\text{OH}][>\text{C}=\text{O}] \sum_i k_{\text{HB},i} [\text{HB}_i], \quad (13)$$

тобто рівняння (13) описує специфічний лужний каталіз. При цьому необхідно відзначити, що реакція переестерифікації у випадку лужного каталізу, на відміну від кислотного, не є повністю рівноважною (схема 9), що приводить до майже кількісного виходу (95—98 %) кінцевого біодизеля. Цей фактор необхідно обов'язково враховувати у дослідженні співвідношення вихідних сполук олії та спирту.

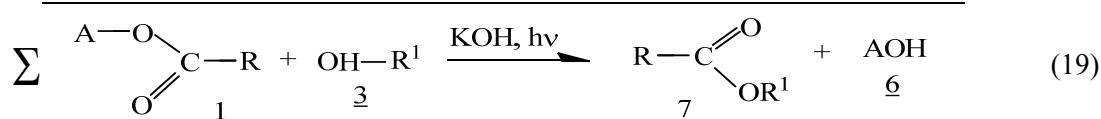
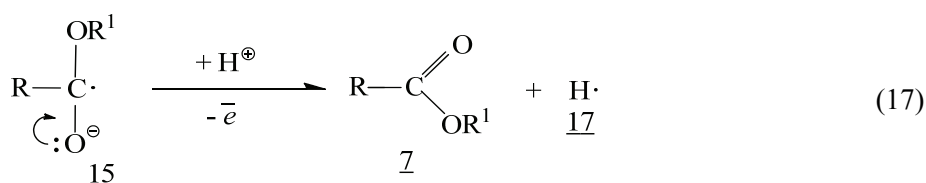
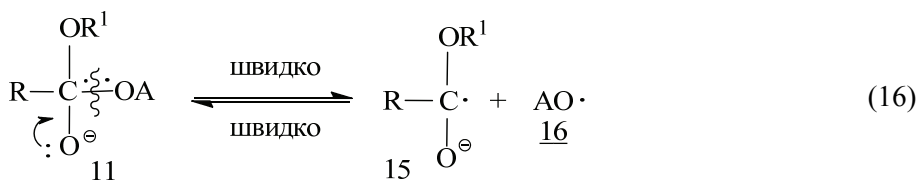
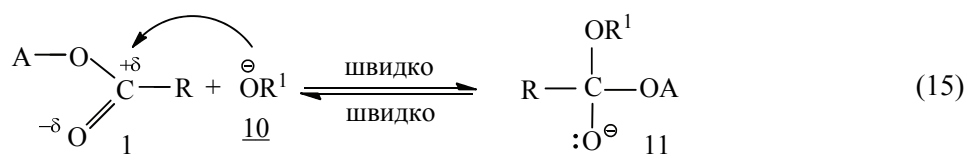
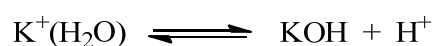
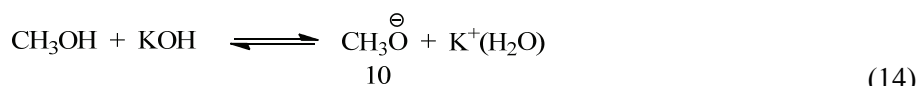
Таким чином, аналіз використання лужних каталізаторів у порівнянні з кислотними в реакції переестерифікації природних тригліцеридів свідчить про суттєві переваги лужних каталізаторів,

що і відповідає їх практичному використанню у світовій практиці.

Лужно-радикальний каталіз реакції переестерифікації природних тригліцеридів

Використання в сучасних технологіях отримання біодизеля нових, активуючих хімічний зв'язок, пристроїв (надвисокочастотного випромінювання, ультразвукових та кавітаційних установок) дозволяє отримати якісний кінцевий продукт за декілька десятків секунд. Тому утворення біодизеля з кількісним виходом у випадку використання фізичних механізмів активування хімічних зв'язків молекул у порівнянні з раніше розглянутим каталітичним кислотно-основним механізмом отримання біодизеля, доцільно розглянути з погляду змішаного йон-радикального механізму.

Змішаний механізм реакції переестерифікації в загальному випадку можна подати такими реакціями:



При цьому наведені реакції включають:

- попереднє отримання лужно-метанольного розчину каталізатора (схема 14);
- нуклеофільну атаку алкокси-аніону 10 по карбонільній групі природного тригліцериду 1 з утворенням карбаніону 11. При додатковому фізичному активуванні утворення карбкатиону відбувається миттєво на відміну від лужного каталізу, де ця стадія є лімітуючою і визначає швидкість реакції переестерифікації (схема 9);
- гемолітичний розрив зв'язку C—O з утворенням йон-радикалу 15 та радикалу 16 (схема 16);
- синхронне відщеплення електрону від нуклеофільного йон-радикалу 15 та приєднання його до катіону гідрогену з утворенням радикалу гідрогену 17 (схема 17);
- рекомбінація радикалів 16 та 17 з утворенням проміжного моно-переестерифікованого тригліцериду 7 (схема 18);

Наведені на загальних схемах (5), (10) та (19) механізми, відповідно, кислотного, лужного та змішаного (лужного з фізичним активуванням хімічних зв'язків молекул) каталізу утворення кінцевого біодизеля показують, що його вихід, чистота та собівартість (енергетична та матеріа-

льна складові) залежать, в першу чергу, від кінетичних та термодинамічних параметрів реакції переестерифікації.

Висновки

1. В дослідженій реакції переестерифікації кінетичні параметри реакції практично визначаються, як правило, високоефективною потужною динамічною турбулентністю процесу, що відповідає раніше наведеним рівнянням: (7) — у випадку кислотного каталізу, (13) — у випадку лужного каталізу.

2. Висока турбулентність кавітаційних процесів у випадку лужно-радикального каталізу (рівняння (15)—(18)) визначається використанням відповідних механічних пристроїв, що забезпечує:

— на першій стадії утворення високодисперсної емульсії двофазної гомогенної системи «жир—метиловий розчин лужного каталізатора»;

— на другій стадії утворення однофазної гомогенної системи «жир—метиловий розчин лужного каталізатора—продукти неповної переестерифікації тригліцеридів—біодизель—гліцерин»;

— на третій стадії утворення двофазної системи «біодизель—гліцерин».

3. В дослідженій реакції переестерифікації використання кавітації дозволяє не лише збільшити швидкість реакції за рахунок ефективного розчинення луку в спирті та утворення високодисперсної емульсії «жир—метиловий розчин луку», а і виступати в процесі хімічної взаємодії активатором розщеплення хімічних зв'язків з утворенням з більшою вірогідністю реакційно здатних радикалів, як це показано реакціями (15)—(18).

4. Використання кавітації в кінці реакції отримання біодизеля сприяє розшаруванню реакційної маси з утворенням рідинної двофазної системи «біодизель—гліцерин». При утворенні кінцевої двофазної системи «естер—гліцерин» в гліцериновій фазі концентрується основна кількість надлишкового метилового спирту та продуктів неповної переестерифікації вихідного природного тригліцериду (моно- та дигліцериди жирних кислот) і майже весь каталізатор, за рахунок чого ступінь перетворення досягає 95—98 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Біопаливо. Проблеми та перспективи / [А. П. Ранський, М. Ф. Ткачук, Л. М. Тютюнник та ін.] // Вісник Вінницького політехнічного інституту. — 2007. — № 5. — С. 65—71.
2. Патент 49563 Україна МПК, C12F 3/10. Спосіб переробки сивушної фракції спиртових виробництв / Ранський А. П., Пелішенко С. В., Солдатенков П. В. — № u200911048 ; заявл. 02.11.2009 ; опубл. 26.04.2010, Бюл. № 8.
3. Патент 49561 Україна МПК, C11B 1/10. Спосіб отримання кукурудзяного масла екстракцією / Ранський А. П., Пелішенко С. В., Звездцька Н. С., Солдатенков П. В. — № u200911046 ; заявл. 02.11.2009 ; опубл. 26.04.2010, Бюл. № 8.
4. Патент 58200 Україна МПК⁶, C10L 1/04. Спосіб приготування біопалива для дизельних двигунів на основі рослинних олій / Масло І. П., Вільовка М. І., Заборський В. П., Янко Л. О. — № u2002108490 ; заявл. 25.10.2002 ; опубл. 15.07.2003, Бюл. № 7.
5. Патент 15715 Україна, МПК⁶, C10L 1/04. Спосіб приготування біопалива для дизеля / Семенов В. Г., Кирячок Н. В. — № u200600173; заявл. 06.01.2006; опубл. 17.07.2006, Бюл. № 7.
6. Патент 28002 Україна, МПК⁶, C07C 67/03, C07C 69/24, C07C 69/52. Дизельне біопаливо / Ткачук В. В., Фабуляк Ф. Г., Масленнікова Л. Д. — № u200706686 ; заявл. 14.06.2007 ; опубл. 26.11.2007, Бюл. № 19.
7. Патент 35913 Україна МПК⁶, C10L 1/00, C07C 69/00. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів / Патриляк Л. К., Кухар В. П., Патриляк К. І., Охріменко М. В., Манза І. А., Волошина Ю. Г., Яковенко А. В., Іваненко В. В., Храновська В. І., Петрович В. В. — № u200805501 ; заявл. 29.04.2008 ; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19.
8. Патент 33422 Україна, МПК⁶, C10L 1/00. Спосіб приготування рідкого біопалива на основі рослинних олій / Аулін В. В., Валебний О. Л., Гришина Е. О., Жулай О. Ю., Бобрицький В. М., Лисенко С. В., Труш М. М. — № u200800975 ; заявл. 28.01.2008 ; опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12.
9. Патент 33596 Україна, МПК⁶ C07C 67/00. Спосіб одержання метилових естерів жирних кислот з рослинної олії та їх сумішей / Драгнев С. В., Дубровін В. О., Мельничук М. Д., Доценко М. С. — № u200804047 ; заявл. 31.03.2008 ; опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12.
10. Пат. 6768015 США, МПК⁷ C11C 1/00. Method of making alkyl esters using pressure / Luxem Franz J., Troy William M.; Stepan Co. — № 10/639382 ; заявл. 12.08.2003 ; опубл. 27.07.2004.
11. Заявка № 10257215 ФРН, МПК⁷ C11C 3/10. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel / Lurgi AG, Bunsch Rudolf, Kastl Wolfgang, Mitschke Peter, Saft Helmut. — заявл. 07.12.2002 ; опубл. 08.07.2004.
12. Гліцероліз ріпакової олії на MgO-вмісних каталізаторах / [Г. М. Старух, С. І. Левицька, П. О. Мутовкін, В. В. Брей] // Катализ и нефтехимия. — 2009. — № 17. — С. 4—7.
13. Брей В. В. Переестерификация рапсового масла этанолом на твердых кислотных катализаторах / В. В. Брей, А. В. Малежик, Д. В. Шистка // Катализ и нефтехимия. — 2008. — № 16. — С. 8—13.
14. Волошина Ю. Г. Переестерифікація тригліцеридів жирних кислот на твердих каталізаторах / Ю. Г. Волошина, Л. К. Патриляк, К. І. Патриляк // Катализ и нефтехимия. — 2009. — № 17. — С. 87—95.

15. Етаноліз ріпакової олії на цеолітних катализаторах широкого спектру кислотності / [Ю. Г. Волошина, К. І. Патриляк, М. В. Охріменко та ін.] // Катализ и нефтехимия. — 2009. — № 17. — С. 8—11.
16. Патент 44931 Україна, МПК⁶ C07C 67/03, C07C 69/52, B011 19/00. Спосіб виробництва метилового ефіру жирної кислоти та обладнання для його здійснення / Ергюн Нурам, Паннінг Петер. — № u2000052953 ; заявл. 23.11.1998 ; опубл. 15.03.2002, Бюл. № 3.
17. Промтов М. А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов / М. А. Промтов // Весник ТГТУ. — 2008. — Т. 14, № 4. — С. 861—869.
18. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Г. Беккер. — М. : Мир, 1977. — 658 с.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 22.05.2014

Ранський Анатолій Петрович — д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: ranskiy@gmail.com;

Гордієнко Ольга Анатоліївна — канд. техн. наук, старший викладач кафедри хімії та хімічної технології;

Євсєєва Марія Василівна — канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології.

Вінницький національний технічний університет, Вінниця

A. P. Ranskiy¹
O. A. Gordiienko¹
M. V. Yevsieeva¹

Catalysis of reesterification reaction of natural triglycerides

¹Vinnitsia National Technical University

Theoretical foundations of acid and alkaline catalysis of reesterification reaction of natural triglycerides by the lower alcohols were analyzed in the paper. In case of using cavitation devices in the synthesis of biodiesel an ion-radical mechanism of the reaction is suggested and substantiated.

Keywords: natural triglycerides, reesterification reaction, catalysis, biodiesel, cavitation.

Ranskiy Anatolii P. — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: ranskiy@gmail.com;

Gordiienko Olha A. — Cand. Sc. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair of Chemistry and Chemical Technology;

Yevsieeva Mariia V. — Cand. Sc. (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Chemistry and Chemical Technology

А. П. Ранский¹
О. А. Гордиенко¹
М. В. Евсеева¹

Катализ реакции переэтерификации природных триглицеридов

¹Винницкий национальный технический университет

Проанализированы теоретические основы кислотного и основного катализа реакции переэтерификации природных триглицеридов низшими спиртами. При использовании кавитационных устройств в синтезе биодизеля впервые предложено и обосновано ион-радикальный механизм реакции.

Ключевые слова: природные триглицериды, реакция переэтерификации, катализ, биодизель, кавитация.

Ранский Анатолий Петрович — д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии, e-mail: ranskiy@gmail.com;

Гордиенко Ольга Анатолієвна — канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры химии и химической технологии;

Євсєєва Марія Васильєвна — канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології