

ТЕТРАБОРАТ НАТРИЯ — КАТАЛИЗАТОР ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ

© А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18
E-mail: zakora@mail.ru

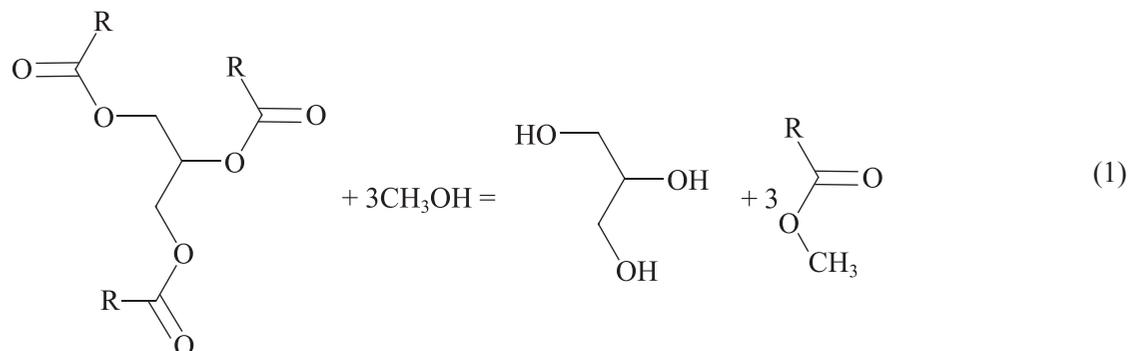
Поступила в Редакцию 8 октября 2021 г.
После доработки 12 марта 2022 г.
Принята к публикации 14 марта 2022 г.

Оценена возможность применения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора переэтерификации триацилглицеридов (на примере подсолнечного масла) метанолом с целью получения биодизельного топлива. Установлено, что при мольном соотношении смеси подсолнечное масло:метанол 1:12, температуре 65°C , времени реакции 2 ч и концентрации катализаторов до 5 мас% максимальный выход метиловых эфиров жирных кислот составил 65 и 95% при использовании $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ соответственно. Установлено, что $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ можно использовать повторно в качестве катализатора переэтерификации триглицеридов не менее 3 раз без существенного снижения выхода метиловых эфиров жирных кислот. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть рекомендован в качестве катализатора переэтерификации с участием других сложных эфиров и спиртов.

Ключевые слова: тетраборат натрия; подсолнечное масло; биодизельное топливо; переэтерификация
DOI: 10.31857/S0044461822020074, EDN: DEFXVB

Реакция переэтерификации широко используется в лабораторной практике и промышленных масштабах для получения сложных эфиров [1], в частности, при производстве биодизельного топлива — низших алкиловых (наиболее часто — метиловых) эфиров высших карбоновых кислот [2–5]. Сырьем для получения биодизеля являются триацилглицериды

(триглицериды) — растительные масла (в том числе липиды водорослей) и животные жиры (включая их отходы), а также жирные кислоты таллового масла [2–5]. В основе получения биодизельного топлива метанолизом триглицеридов лежит переэтерификация [1] в присутствии основных катализаторов:



В качестве основных катализаторов переэтерификации триглицеридов применяются в том числе гидроксиды калия и натрия, а также соли неорганических кислот и щелочных металлов (карбонаты, кислые и средние ортофосфаты, пирофосфаты) [2, 4–6], вступающие в реакцию алкоголиза [7] с образованием алкоголят-иона.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — крупнотоннажный продукт технологии неорганических веществ, получаемый из природных минералов, например буры (боракс, тинкал) и кернита, используется в различных отраслях промышленности, наиболее часто в виде тетра-, пента- и декагидратов.* В [8] сообщается о применении смеси $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ (при различных соотношениях) в качестве катализатора переэтерификации триглицеридов.

Цель работы — установление возможности применения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализаторов переэтерификации триацилглицеридов (на примере подсолнечного масла) для получения метиловых эфиров высших карбоновых кислот, использующихся в качестве биодизельного топлива.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), метиловый спирт (х.ч., АО «Вектон»), гексан (х.ч., АО «Экос-1»), подсолнечное масло (рафинированное дезодорированное вымороженное, первый сорт, ООО «МЭЗ Юг Руси»), магний (тех., стружка, МГ-95, АО «ЛенРеактив»), натрий (ч.д.а., ООО «Октант»), иод (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), соляная кислота (0.1 н раствор, стандарт-титр, ООО «Октант»). Сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., ООО «Октант») прокаляли при 210–215°C в течение 3 ч. Гексан хранили над натрием перед использованием. Дистиллированную воду для экспериментов получали с применением аквадистиллятора ДЭ-4-2 (АО «Медоборудование»). Метиловый спирт после абсолютизации кипячением в смеси Mg и I_2 хранили над молекулярными ситами SYLOSIV A 3 (W. R. Grace & Co.-Conn.). Безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ получали нагреванием $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в муфельной печи в течение 5 ч при температуре 500°C и 0.5 ч при 900°C. Содержание воды в прокаленном

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ определяли титрованием по Фишеру.** Переэтерификацию триглицеридов осуществляли в колбе, обогреваемой на водяной бане и снабженной термометром, мешалкой и обратным холодильником. Во всех экспериментах использовали смесь метанол–подсолнечное масло с мольным соотношением 12:1, температура реакции 65°C, время реакции 3 ч. Количество катализатора и метанола рассчитывали исходя из массы подсолнечного масла: 200 г масла — при первичном использовании $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 100 г масла — при повторных. Анализ реакционной массы осуществляли газохроматографическим методом*** через каждые 30 мин на хроматографе Agilent 7890A. Условия: пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура детектора 265°C; температура испарителя 255°C; начальная температура колонки 200°C, скорость повышения температуры 2 град·мин⁻¹ до 235°C; газ-носитель — гелий, скорость 30 мл·мин⁻¹, коэффициент разделения потока 10:1, объем пробы 1 мкл. В качестве стандарта использовали метиловый эфир гептадекановой кислоты (analytical standard, Supelco).

Выделение и очистку метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла осуществляли по следующей методике. По окончании переэтерификации реакционную массу отделяли от осадка, который промывали метанолом. Далее жидкую фазу вместе с промывным метанолом выливали в дистиллированную воду, перемешивали в течение 2 мин на магнитной мешалке, нейтрализовали 0.1 М раствором соляной кислоты и отделяли верхний слой — метиловые эфиры жирных кислот, которые сушили сульфатом магния и дистиллировали в вакууме, собирая фракцию 180–193°C/4 мм рт. ст. [эта фракция является наибольшей (более 96 мас%) при дистилляции метиловых эфиров жирных кислот рафинированного подсолнечного масла (марка «Экстра», ООО «АВК-ХИМ»)].

Для определения эффективности кратного использования безводного $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ отделяли осадок от реакционной массы по окончании каждого цикла, промывали метанолом, а затем выдерживали и промывали в абсолютном гексане, сушили в вакууме при температуре 120°C в течение 1 ч, размалывали до порошкообразного состояния, вновь сушили в вакууме

** ГОСТ 14870–77. Продукты химические. Методы определения воды.

*** ГОСТ Р ЕН 14103–2008. Производные жиров и масел. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания эфиров и метилового эфира линоленовой кислоты.

* Schubert D. M. Boron oxides, boric acid, and borates. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2015. P. 12–15. https://doi.org/10.1002/14356007.a04_263.pub2

при 120°C в течение 0.5 ч. Охладив до комнатной температуры в эксикаторе, катализатор на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ вновь использовали при переэтерификации триглицеридов.

Обсуждение результатов

Безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ проявил бóльшую каталитическую активность, чем его декагидрат (табл. 1). Эффективность применения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с точки зрения выхода метиловых эфиров (а не степени превращения триглицеридов) в зависимости от концентрации использованного катализатора сравнима со случаями применения солевых алкоголят-генерирующих катализаторов переэтерификации: K_3PO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [6].

Наиболее оптимально применение следующих количеств катализаторов: 4 мас% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 5 мас% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть повторно использован в качестве катализатора метанолиза подсолнечного масла (табл. 2).

Отметим, что по данным [8] максимальный выход метиловых эфиров жирных кислот 87% наблюдался в следующих условиях переэтерификации: время реакции 2.5 ч, мольное соотношение метанол:масло 8:1, температура реакции 60–65°C, соотношение $\text{KOH}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.4:10 (мас%). В [8] каталитическое действие $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в составе системы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ при метанолизе триглицеридов объясняется, с одной стороны, тем, что, являясь кислотой Льюиса, он

Таблица 1

Характеристики каталитического процесса переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла в присутствии тетрабората натрия (масса масла 200 г, масса метанола 87 г, масса катализатора 2.9–17.2 г)

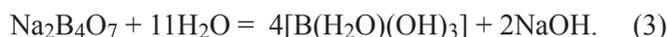
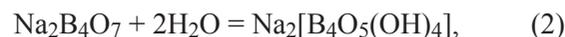
Катализатор	Количество катализатора, мас%	Выход метиловых эфиров жирных кислот, %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1	71
	2	78
	3	88
	4	94
	5	95
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1	52
	2	59
	3	62
	4	63
	5	65

Таблица 2

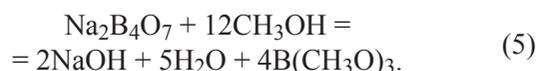
Выход продукта каталитического процесса переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла при повторном использовании безводного тетрабората натрия в качестве катализатора (масса масла 100 г, масса метанола 43.5 г, начальная масса катализатора 7.2 г)

Кратность использования безводного тетрабората натрия	Выход метиловых эфиров жирных кислот, %
2	87
3	85
4	76

активирует кислород $\text{C}=\text{O}$ -группы, образуя соответствующий комплекс, а с другой — за счет буферного действия предотвращает омыление триглицерида. Мы считаем, что каталитическое действие $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при переэтерификации можно также объяснить его гидролизом и алкоголизом. Известно,* что при гидролизе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ образуются гидроксоаквакомплексы и NaOH :



Как было показано выше, каталитическое действие соединений щелочных металлов при переэтерификации объясняется образованием алкоголят-иона [7], т. е. при метанолизе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ образуются:



Таким образом, каталитическое действие $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ можно объяснить образованием CH_3ONa и NaOH . Меньшая каталитическая эффективность $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ объясняется наличием воды в составе кристаллогидрата и, как следствие, гидролизом метилат-иона. Известно [4], что некоторые катализаторы переэтерификации, прежде всего гидроксиды, карбонаты и другие соли щелочных металлов, применяются также в смесях или в нанесенном на различные носители (Al_2O_3 , оксиды и карбонаты магния и кальция, цеолиты и др.) виде, поэтому $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть также рекомендован к использованию и в такой форме.

* Степин Б. Д., Ружк Н. С., Аликберова Л. Ю., Савинкина Е. В. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии. М.: Владос, 2003. С. 101–102.

Выводы

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности применения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при переэтерификации триглицеридов на примере подсолнечного масла. Метилловые эфиры высших карбоновых кислот (биодизельное топливо) получены с максимальным выходом 95% при использовании 5 мас% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть использован повторно не менее 3 раз без дополнительной активации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Курзин Александр Вячеславович, к.х.н., доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна,

Scopus Author ID: 6602875595,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6108-041X>,

Евдокимов Андрей Николаевич, к.х.н., заведующий кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна,

Scopus Author ID: 7006217216,
ResearcherID: G-5637-2016,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1419-9017>,

Список литературы

- [1] Otera J. Transesterification // Chem. Rev. 1993. V. 93. N 4. P. 1449–1470. <https://doi.org/10.1021/cr00020a004>
- [2] Zulqarnain, Ayoub M., Yusoff M. H. M., Nazir M. H., Zahid I., Ameen M., Sher F., Floresyona D., Budi Nursanto E. A comprehensive review on oil extraction and biodiesel production technologies // Sustainability. 2021. V. 13. N 2. ID 788. <https://doi.org/10.3390/su13020788>
- [3] Issariyakul T., Dalai A. K. Biodiesel from vegetable oils // Renewable Sustainable Energy Rev. 2014. V. 31. P. 446–471. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.001>
- [4] Biernat K. Biofuels: state of development. London: IntechOpen, 2018. P. 93–119. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72955>
- [5] Mishra V. K., Goswami R. A review of production, properties and advantages of biodiesel // Biofuels. 2018. V. 9. N 2. P. 273–289. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>
- [6] Курзин А. В., Евдокимов А. Н. // Получение биодизельного топлива переэтерификацией триглицеридов в присутствии пирофосфата натрия // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 10. С. 1283–1290. <https://doi.org/10.1134/S0044461819100074> [Kurzina A. V., Evdokimov A. N. Production of biodiesel fuel by transesterification of triglycerides in the presence of sodium pyrophosphate // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 10. P. 1377–1382. <https://doi.org/10.1134/S1070427219100070>].
- [7] Евдокимов А. Н., Курзин А. В., Сиваков А. А., Голикова В. С. Растворимость в спиртах и алкохолиз карбонатов, сульфидов, цианидов и фосфатов щелочных металлов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 12. С. 14–23. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186112.5735>
- [8] Belyani S., Behzad M., Tamaddon F. Synthesis of biodiesel using KOH/Borax as suitable mixed catalyst via transesterification of waste sesame oil // J. Appl. Chem. (Iran). 2014. V. 8. N 29. P. 15–18. <https://doi.org/10.22075/CHEM.2013.2457>