

ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ З ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Юрій Мельник, Степан Мельник, Роман Данилюк, Валентина Щербій
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. С. Бандери, 12,
yurii.r.melnyk@lpnu.ua

Проблема раціонального використання відходів рослинної сировини сьогодні є надзвичайно актуальною. Зокрема, джерелами реакційно-здатних органічних сполук, насамперед спиртів і ненасичених жирних кислот є відходи спиртової та оліє-жирової промисловості: естери-альдегідна фракція (ЕАФ) виробництва етилового спирту ректифікованого, технічний етиловий спирт, соапсток (побічний продукт лужного рафінування рослинних олій) і ненасичені жирні кислоти (НЖК). Завдяки високому вмісту вищих жирних кислот, НЖК є потенційною сировиною для одержання біодизелю, поверхнево-активних речовин (ПАР), миючих засобів, косметичних препаратів. Етилові естери ненасичених жирних кислот знаходять застосування у виробництві мила, синтетичних смол, лаків, емалей, оліфи, вони є сировиною для виробництва вищих жирних спиртів, ПАР, входять до складу синтетичних мастил тощо. Також у невеликих об'ємах отримують пластифікатори на основі лінолевої, олеїнової та інших ненасичених вищих кислот, які за леткістю не поступаються дикаприл-*o*-фталату [1]. Як біодизель найчастіше застосовують метилові та етилові естери вищих жирних кислот. Їх використання як альтернативи нафтовому дизельному пальному має ряд переваг: незначний вміст сірки і ароматичних сполук, паливо не є шкідливим для довкілля, при розливі біологічно швидко розкладається [2].

Відповідно, метою досліджень було встановити закономірності одержання етилових естерів вищих жирних кислот взаємодією НЖК і ЕАФ.

Естерифікацію здійснювали у стаціонарних умовах при масових співвідношеннях ЕАФ : НЖК – 1,3 : 1 і 0,91 : 1 (мольні співвідношення етанол (ЕС) : лінолева кислота (ЛК, основний компонент соняшникової олії), становили 15,8 : 1 і 11,0 : 1, відповідно) і у відкритій системі (нестационарні умови) з відгонкою реакційної води при мольному співвідношенні ЕС : ЛК – (1,5–4,4) : 1 із застосуванням ЕАФ та, для порівняння, при мольному співвідношенні ЕС : ЛК – 1,7 : 1 з використанням зневодненого етанолу. Як катализатор застосовували *n*-толуенсульфоїкислоту (*n*ТСК). Її вміст у реакційній суміші становив 0,2–0,3 мас. %. Реакція у стаціонарних умовах відбувалася при 75°C, а у відкритій системі – при кипінні реакційної суміші. У реакційній суміші титруванням розчином лугу визначали кислотне число (КЧ), за яким аналізували динаміку процесу естерифікації та розраховували конверсію карбоксильних груп кислот.

Встановлено, що естерифікація НЖК етанолом, що входить до складу ЕАФ, у стаціонарних умовах не дає задовільних результатів, оскільки навіть за дуже високого мольного надлишку спирту (11–15,8 : 1, масове співвідношення ЕАФ : НЖК – 0,91–1,3 : 1) конверсія карбоксильних груп за 300 хв реакції не перевищує 45% (рис. 1, криві 1 і 2) і спостерігається тенденція її дуже повільного збільшення з часом реакції. Вищу інтенсивність реакції естерифікації за умови меншого надлишку спирту можна пояснити більшими значеннями концентрацій реагентів, добуток яких визначає сумарну швидкість реакції.

Під час реакції у відкритій системі з використанням як азеотропоутворювача бензену (масове співвідношення ЕАФ : НЖК – 0,36 : 1) конверсія карбоксильних груп після 180 хв зростає незначно (рис. 1, крива 3), а досягнута за 300 хв реакції конверсія становить 44,2%, що практично співпадає з результатами отриманими проведенням естерифікації у стаціонарних умовах.

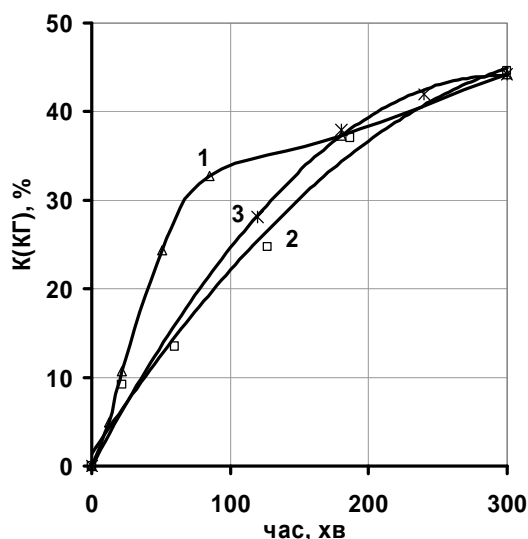


Рис. 1. Залежність конверсії карбоксильних груп реакційної суміші від часу в процесі естерифікації НЖК естеро-альдегідною фракцією: 1, 2 – стаціонарні умови, 3 – відкрита система.

Мольне співвідношення ЕС : ОК: 1 – 11,0 : 1, 2 – 15,8 : 1, 3 – 4,4 : 1.

$C(nTCK) - (1,1-1,5) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Очевидно, що перевагою естерифікації НЖК у відкритій системі за вказаних умов є менший надлишок ЕАФ. Порівняно з експериментами у стаціонарних умовах масове співвідношення ЕАФ : НЖК становило 0,36 : 1, що відповідало мольному співвідношенню ЕС : ЛК – 4,4 : 1, тобто мольний надлишок етилового спирту був у 2,5–3,6 меншим. Менший вміст ЕАФ у реакційній суміші зменшуватиме енергетичні витрати на розділення продуктів реакції та відгонку непрореагованого етанолу.

Оскільки під час реакції у стаціонарних умовах збільшення мольного надлишку ЕС незначно впливає на конверсію карбоксильних груп, то, очевидно, що й під час процесу у відкритій системі недоцільно збільшувати надлишок етанолу.

Навпаки, його зменшення забезпечує суттєво кращі технологічні показники процесу естерифікації у нестационарних умовах. З табл. 1 очевидно, що найкращі показники досягаються при мольному співвідношенні ЕС : ОК – 2,3 : 1 (ЕАФ : НЖК – 0,19 : 1 мас.), адже за таких умов значення кислотного числа реакційної суміші є найнижчим – 14,2 мг КОН/г, а конверсія карбоксильних груп досягає 80,1%. Однак, тривалість реакції при цьому становить 360 хв. При 1,5-разовому мольному надлишку етанолу (ЕАФ : НЖК – 0,12 : 1 мас.) рівновага реакції встановлюється за 240 хв, але досягнута конверсія карбоксильних груп кислот становить лише 65,0%.

Очевидно, що стан рівноваги і кінцеві технологічні показники процесу естерифікації НЖК етанолом, що входить до складу ЕАФ, у нестационарних умовах опосередковано визначаються й вмістом початковим води, яка вноситься з фракцією. Наявність води впливає також на масообмінні процеси за рахунок утворення потрійного азеотропу етанол–вода–бензен під час її дистиляції в процесі естерифікації і розшарування дистиляту суміші у водовідділювачі та повернення бензену і етанолу в реактор [3].

Негативний вплив води підтверджує естерифікація НЖК практично зневодненим етанолом (табл. 1): за практично мізерного початкового вмісту води у реакційній суміші і 1,7-разового мольного надлишку етанолу (ЕС : НЖК – 0,13 : 1 мас.) рівновага реакції теж встановлюється за 240 хв, але конверсія карбоксильних груп кислот становить 76,3%.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу естерифікація ненасичених жирних кислот естеро-альдегідною фракцією і зневодненим етанолом у нестаціонарних умовах

ЕАФ : НЖК (мас.)	ЕС : ОК (мол.)	Вміст C ₆ H ₆ , мас., %	C(<i>n</i> ТСК)·10 ² , моль/дм ³	Середня т-ра, °С	Час, хв	КЧ, мг КОН/г	К(КГ), %
0,36	4,4	13,7	1,1	90	300	32,3	44,2
0,19	2,3	19,5	1,2	92	360	14,2	80,1
0,12	1,5	26,4	1,2	99	240	24,0	65,0
0,13*	1,7	25,5	1,2	99	240	16,4	76,3

* зневоднений етанол (99,8 об. %).

Відомо, що НЖК поряд з вільними жирними кислотами (ВЖК) містять воски, ліпіди, фосфатиди тощо. Для вилучення компонентів некислотної природи з НЖК і забезпечення вищого ступеня чистоти етилових естерів дослідили закономірності екстрагування ВЖК етанолом, що міститься у ЕАФ (табл. 2), із подальшою естерифікацією одержаного екстракту у присутності *n*ТСК у нестаціонарних умовах.

Екстрагування вільних жирних кислот (ВЖК) здійснювали при масовому співвідношенні НЖК : ЕАФ – (0,3–3,5) : 1 при кімнатній температурі. Після перемішування отриманої суміші протягом 10 хв її фільтрували.

З табл. 2 очевидно, що зі збільшенням надлишку НЖК вихід осаду у перерахунку на взятую для екстрагування кількість НЖК практично не змінюється і знаходиться в межах 28,2–32,7%. Одночасно, вихід екстракту в перерахунку на кількість ЕАФ, взятої на екстрагування, збільшується лінійно з 108,1 до 293,9%, тобто практично у 3 рази. Водночас, вихід осаду в перерахунку на загальну кількість суміші НЖК і ЕАФ, збільшується з 6,8 до 25,3%, а вихід екстракту зменшується з 81,9 до 66,0% (табл. 2).

Таблиця 2

Показники процесу екстрагування ЕАФ вільних жирних кислот із НЖК

НЖК ЕАФ мас.	Вихід на суму, %		Вихід екстракту на ЕАФ, %	Вихід осаду на НЖК, %	Склад екстракту, моль			Співвідношення			Середня молекулярна маса кислот	
	екстракт	осад			ВЖК	ЕС	вода	ЕС ВЖК	вода ВЖК	ЕС вода	в екстракті	в осаді
0,3	81,9	6,8	108,1	28,2	0,04	0,8	0,20	21,2	5,4	3,9	290,5	1060,6
1,1	75,9	13,0	156,2	25,2	0,08	0,5	0,12	5,7	1,5	3,9	298,8	641,5
3,5	66,0	25,3	293,9	32,7	0,12	0,2	0,05	1,4	0,4	3,9	273,7	627,1

Зі збільшенням надлишку НЖК у вихідному розчині зростає вміст ВЖК в екстракті та різко зменшується вміст етанолу (табл. 2). Проте спирт у всіх випадках знаходиться у стехіометричному мольному надлишку відносно ВЖК, тому це не впливатиме на рівновагу реакції естерифікації. Паралельно до зростання вмісту ВЖК в екстракті зменшується кількість води. Співвідношення ЕС : вода у дослідженому інтервалі співвідношень НЖК : ЕАФ залишається незмінним, оскільки із зменшенням вмісту ЕАФ у початковій суміші, вміст води також зменшується. Середня молекулярна маса кислот, що містяться в екстракті

коливається незначно (табл. 2) і становить 273,7–298,8 (пальмітинова, лінолева, олеїнова кислоти). Її високе значення в осаді опосередковано свідчить про повноту екстрагування цих кислот етанолом.

Як видно з рис. 2, під час естерифікації отриманих етанольних екстрактів ВЖК, в яких мольне співвідношення ЕС : ЛК змінюється з 1,4 : 1 до 5,7 та 21,2 : 1, конверсія карбоксильних груп за 150 хв знижується від ~78% до ~50%.

У табл. 3 наведені основні показники, що характеризують процес естерифікації етанольних екстрактів ВЖК: співвідношення речовин (НЖК і ЕАФ) під час екстрагування, співвідношення реагентів у екстракті (ЕС і ЛК), час реакції та конверсія карбоксильних груп ВЖК. Очевидно, що зі збільшенням вмісту ВЖК в екстракті зменшується час реакції, необхідний для досягнення максимальної конверсії ВЖК (у перерахунку на ЛК).

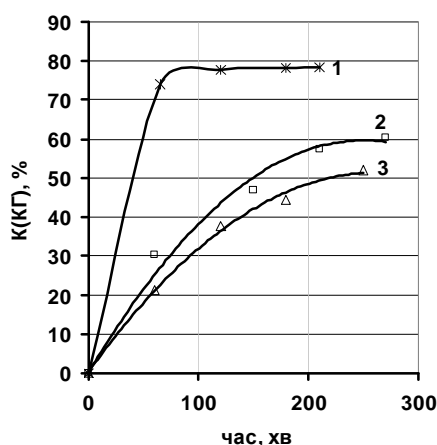


Рис. 2. Залежність конверсії карбоксильних груп вільних жирних кислот від мольного співвідношення НЖК : ЕАФ, взятих на екстракцію:
1 – 1,4 : 1, 2 – 5,7 : 1, 3 – 21,2 : 1

Таблиця 3

Основні технологічні показники естерифікації етанольних екстрактів ВЖК

НЖК : ЕАФ, мас.	ЕС : ЛК, мол.	Час, хв.	К(КГ), %
0,3	21,2	90	10,2
1,1	5,7	150	50,0
3,5	1,4	65	72,0

Отже, оптимальними умовами естерифікації ВЖК, екстрагованих із НЖК, естеро-альдегідною фракцією, є масове співвідношення НЖК : ЕАФ під час екстрагування 3,5 : 1 і час реакції 65 хв (табл. 3), що забезпечує конверсію карбоксильних груп ВЖК 72,0%.

Таким чином, виконані дослідження свідчать, що етилові естери НЖК можна одержувати реакцією з ЕАФ з конверсією понад 70%, що, проте, вимагає подальших досліджень для вдосконалення цього процесу.

[1] Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е.: Пластификаторы для полимеров. Химия, Москва, 1982.
 [2] Р. О’Брайен.: Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. Профессия, Санкт-Петербург, 2007.
 [3] Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б.: Азеотропные смеси. Справочник. Под ред. проф. В. Б. Когана. Химия, Ленинград, 1971.