

Методи за получаване на триметилпропилови естери на висши мастни киселини

Васил Копчев, Станислав Байрямов, Петър Копчев

Abstract: Chemical syntheses of some alternative lubricant materials from trimethylol propane and fatty acids are investigated. Trimethylol propane esters of fatty acids are biodegradable, nontoxic potential alternative of mineral lubricants. This work presents some methods for obtaining of these products by alkali and acid catalyst and compare efficiency of two methods as yields and quality of the products. It's important to reduce stages of the process and to improve purity and cost-effectiveness of the end products. There was shown some advantages and disadvantages of the different methods. It was found that acid catalyst method is more effective than alkali transesterification.

Key words: alkyl esters, biolubricant, trimethylol propane esters, vegetable oils

ВЪВЕДЕНИЕ

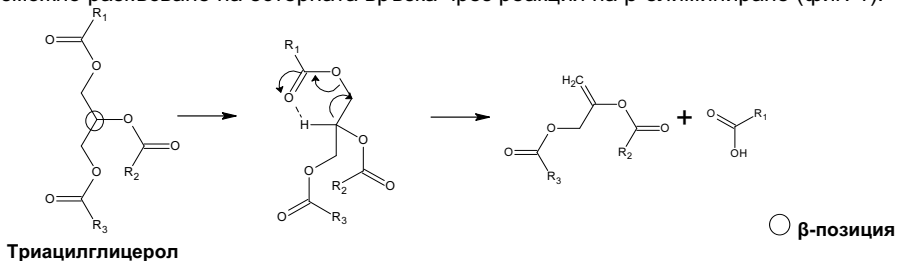
Съвременните тенденции в развитието на синтетичните смазочни материали са насочени към производството на екологично чисти и биоразградими продукти. Маслата от естерен тип са една от основните насоки в получаването на смазочни материали. Основният дял от маслата синтезирани днес са на базата на нефтопродукти, но се наблюдава засилен интерес към масла получени от преработката на растителни и животински мазнини. Тази тенденция се засилва независимо от високата себестойност на крайните продукти и от някои други недостатъци по отношение на експлоатационните показатели[1,6]. Биоразградимите естери на висшите мастни киселини с полиоли от типа на триметилпропан, неопентилгликол, пентаеритрит и други са обект на засилено изучаване и разширено приложение. Триметилпропилови естери на висши мастни киселини се използват като смазочни продукти в металорежещата промишленост, дърводобива, при различни водни съоръжения и такива, които са изложени на променливи атмосферни условия, както и като хидравлични течности и смазочни масла за двутактови двигатели[11]. Маслата от този тип притежават редица преимущества: по-висока термична стабилност, ниска летливост, отлични смазочни качества, както и по-ниски нива на хидролиза в сравнение с триглицеридите (глицероловите естери на висшите мастни киселини)[1]. За по-широкото им приложение има някои лимитиращи фактори като лошите им нискотемпературни свойства, както и съагрегацията поради относително голямата им степен на полярност [6].

Целта на настоящата разработка е да се подбере оптимален метод за получаване на триметилпропилови естери на висши мастни киселини, които да притежават подобрени физикохимични показатели и да могат да бъдат използвани успешно като базови суровини за производство на различни индустриални масла.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Основен източник на мастни киселини се явяват растителните масла и животинските мазнини. Като цяло това са триацилглицероли (естери на глицерола с висши мастни киселини) (фиг.1) Мастните киселини най-често са с 16-18 въглеродни атома, като вариациите са в степента на ненаситеност на висшите мастни киселини (ВМК). Най-често в състава на растителните масла влизат палмитинова киселина (C16:0), палмитолеинова киселина (C16:1), стеаринова киселина (C18:0), олеинова киселина (C18:1), линолова киселина(C18:2) и линоленова (C18:3). При различните масла процентното съдържание на отделните мастни киселини варира, но като цяло при растителните масла процентът на ненаситените мастни киселини е по-висок (основно олеинова и линолова киселини), докато при животинските мазнини преобладават наситените мастни киселини [1]. Растителните масла и животинските мазнини притежават отлични смазочни качества, но имат редица недостатъци,

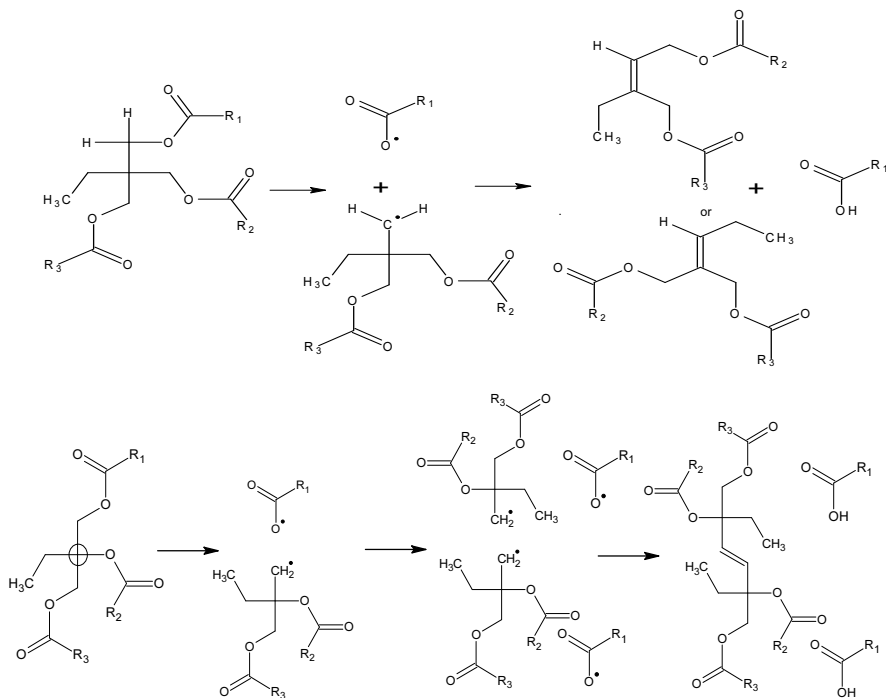
свързани с покриването на някой основни изисквания по отношение на термоокислителна стабилност и нискотемпературни свойства що се отнася до експлоатационните им показатели [3]. Това прави нецелесъобразно приложението им като смазочни продукти. Един от основните проблеми възниква поради силната поляризация на връзката в молекулата на триацилглицерола в β -позиция - между въглеродният атом на глицерола и водородният атом прилежащ към него [10]. Вследствие на това става преразпределение на електронната плътност и е възможно разкъсване на естерната връзка чрез реакция на β -елиминиране (фиг. 1).



Триацилглицерол

Фиг. 1 Процес на β -елиминиране на водородния атом в молекулата на триацилглицерола

Наличието на полярни или частично полярни (амфибилни) съединения, като вода или свободни мастни киселини, засилва поляризацията в триацилглицерола и спомага процеса на откъсване на мастните киселини, чрез образуване на смесени клъстери с благоприятна геометрия и здравина на водородните връзки, което провокира протонния пренос и води до ускоряване реакцията на β -елиминиране, чрез понижаване на енергията на преходните състояния. Ето защо модификацията чрез преестерификация на висшите мастни киселини с триметилпропан (ТМП) е добър вариант. На фиг. 1 и фиг. 2 са показани структурните формули на триацилглицерола и триацилтриметилпропана. По-голямата стабилност на триацилглицеролпропилите естери се дължи на структурната разлика при въглеродния атом в β -позиция, където на мястото на нестабилния водороден атом се намира стабилизираща молекулата етилова група. Това изключва реакции на β -елиминиране подобно на това на триацилглицеролите [5]. От друга страна поради стерични ограничения се възпрепятства и образуването на съагрегирани молекули, което води до понижаване на температурата на застиване и помътняване. Трудностите, които се наблюдават са свързани преди всичко с получаването на този продукт. От една страна процесът е сложен от чисто технологично естество именно поради стеричните ограничения в молекулата на триметилпропана, а от друга – поради трудности в пречистването на крайните продукти. Трябва да се отбележи, че при определени условия по време на протичане на процеса се наблюдават и странични процеси фиг. 2, които допълнително затрудняват пречистването и последващото пречистване.



Триацитриметилол-пропилов естер

Фиг. 2 Термична деструкция на триацитриметилолпропиловите естери

Това значително намалява добива и увеличава себестойността на продукта. На фиг. 2 са показани странични реакции на термична деструкция, които водят до получаване на алкени, които от своя страна са склонни към олигомеризация и полимеризация при високи температури и наличие на силни нуклеофилни групи в реакционната смес, както и в присъствие на катализатор, използващ се в реакцията.

Директната преестерификация на триацитглицероли с триметилолпропан е изключително трудна и нецелесъобразна. Освен, че процесът е изключително бавен, той води до ниски добиви с образуване на хидролизни продукти и други нежелани странични адитиви. Това налага предварителното разделяне на мастните киселини от глицерола (хидролиза) и впоследствие естерификацията им с триметилолпропан. Възможностите за получаване на триметилолпропилови естери са две: 1. с двустепенна алкална преестерификация, през метилови естери (МЕ) на мастни киселини и втора преестерификация до триметилолпропилови естери; или 2. директна естерификация на мастни киселини с кисел катализатор до съответните триметилолпропилови естери. И в двата случая резултатът е получаване на триметилолпропилови естери на мастни киселини, но процесите на получаване и съответно пречистване се различават значително.

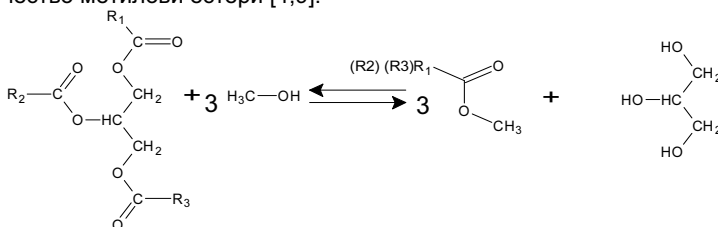
Алкалният метод включва два етапа: преестерификация до метилови естери на висшите мастни киселини (фиг.3) и втори етап на преестерификация до триметилолпропилови естери (фиг.4). И при двата етапа на процеса се използва алкален катализатор. При направените от нас експерименти бе използван и в двата случая катализатор калиева основа. В таблица 1 са посочени условията на двата

етапа при двустепенната алкална преестерификация, т.е. при които бяха проведени двете реакции и съответните добиви.

Етап	Суровина	Количество	Алкохол	Излишък (%)	Време (мин.)	Катализатор (%)	Температура (°C)	Продукт	Добив (%)
1	Рапично масло	458 g	Метилов алкохол	100 % излишък от алкохола	120 мин	1,2 %	50	Метилови естери	90%
2	Метилови естери	500 g	Триметилол пропан	20 % излишък МЕ	120 мин	1,2 %	120	Триметилол пропилови естери	55 %

Таблица 1. Етапи на алкална преестерификация на рапично масло до триацилтриметилолпропилови естери

Като суровина бе използвано рапично масло с високо съдържание на ненаситени мастни киселини (89%), като това включва предимно олеинова (C18:1) и линолова (C18:2) киселини. Трябва да се отчете и наличието на свободни мастни киселини в суровината, което води до допълнителна редукция на крайното количество метилови естери [4,9].

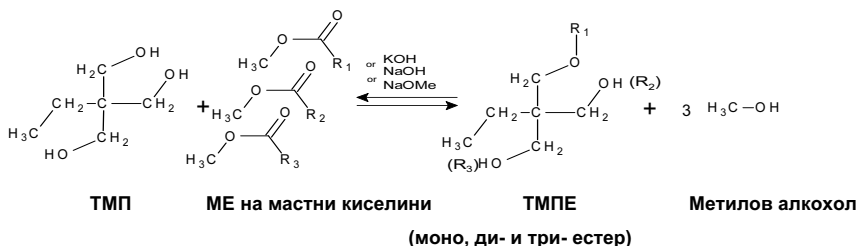


Триацилглицерол Метилов алкохол МЕ на мастни киселини Глицерол

Фиг. 3 Алкална преестерификация на триацилглицероли с метилов алкохол с катализатор алкална основа

Добивът на продукт е отчетен спрямо масата на използваното като суровина масло след няколко етапа на пречистване и сушене. Важно условие за коректно протичане на вторият процес е чистотата на получените метилови естери, а именно минималното съдържание на вода, моно- и диацилглицероли, както и свободни мастни киселини и сапуни, тъй като това значително затруднява втория процес на преестерификация на метиловите естери до триметилолпропилови.

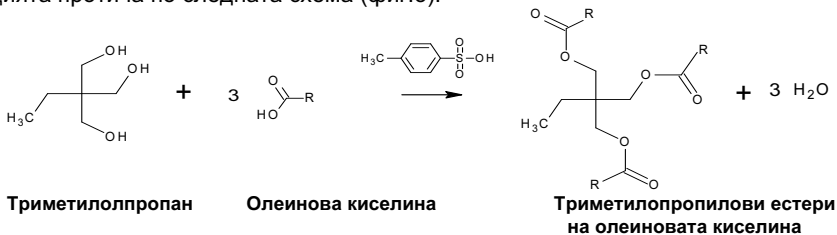
При втория етап на процеса (фиг. 4) на преестерификация температурите са значително по-високи (110-120°C). По време на процеса единият от продуктите на реакцията (метанолът) се извежда от системата посредством дестилация. Заедно с него би се отдестилирала и остатъчната вода, но нейното присъствие дори и в минимални количества е нежелателно, тъй-като би довело до хидролиза на естера и осапунване, като странични реакции. Ето защо се налага метиловите естери да бъдат предварително добре изсушени. При втория етап на процеса се налага използването на метилови естери, тъй като трябва да бъдат преодолен някои стерични ограничения поради получените силно разклонени триметилпропилови естери [11].



Фиг. 4 Преестерификация на ТМП с МЕ на мастни киселини до моно-, ди- и три-триметилпропилови естери

Проблемите, които възникват при този процес са свързани преди всичко с очистването на крайните продукти, тъй като е почти невъзможно метиловите естери да бъдат отделени без хроматографски методи (гел-филтрация; молекулно-ситова хроматография; силикагелна колонна хроматография), а това би оскъпило твърде много процеса. От друга страна МЕ са нежелан компонент за продукта и променят негативно физикохимичните му показатели като вискозитет, вискозитетен индекс, пламна температура и т.н. От технологична и икономическа гледна точка в процеса присъстват твърде много технологични етапи, което забавя и оскъпява крайният продукт, което го прави икономически неизгоден.

При получаването на триметилпропилови естери по втория метод: киселинно-катализирана естерификация, беше използвана химически чиста олеинова киселина с чистота 95 % и катализатор р-тулолсулфонова киселина [7,8]. Реакцията протича по следната схема (фиг.5).



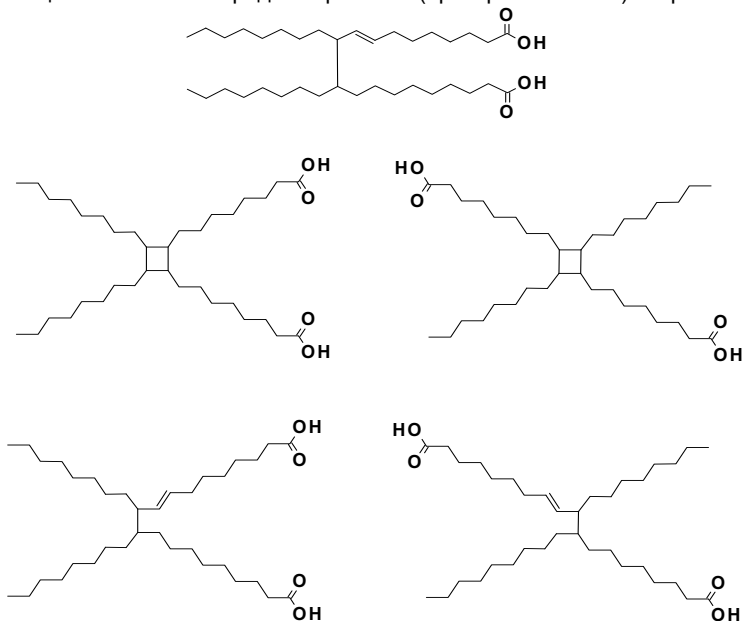
Фиг.5 Естерификация на триметилпропан с мастни киселини

За разлика от алакалната реакция при този процес не се налага значителен излишък на някой от компонентите, тъй като реакцията се провежда при 80-140 °C под вакуум, което води до отстраняване от реакцията на един от продуктите (вода) и от там изтегля равновесието по посока на получаването на естерите. Оптимален синтез бе получен при използване на 4 % катализатор спрямо масата на мастните киселини при стехиометрични количества олеинова киселина (500g) и 38,9 g ТМП за 480 мин. при 125 °C. Пълнотата на процеса бе проследена посредством промените в киселинното число [12].

След приключване на процеса катализаторът и остатъчната киселина (излишъкът от ацилния компонент) се неутрализират и отстраняват, а продуктът се филтрува, промива и суши. Добивът на ТМП естери отново е около 60 %, което вероятно се дължи на окислителни процеси и полимеризация (олигомеризация) в хода на процеса (фиг.2). Въпреки това методът е значително по-бърз и ефективен в сравнение с алкалния метод, като се спестява един етап, а това води от своя страна до поевтиняване на технологията и намаляване себестойността на крайния продукт. Освен това се избягва използването на скъпи хроматографски методи за пречистване на крайния продукт, т.е. улеснява се получаването му в чист търговски вид. Не на последно място трябва да изтъкнем и по-меките условия на протичане на

киселинно-катализираната естерификация (сравнително мек и ефективен катализатор, по-ниска температура на провеждане на реакцията в сравнение с метода за алкална преестерификация), което намалява възможността за протичане на странични реакции с получаване на нежелани продукти.

Проблемите, които възникват при получаването на ТМП естери и по двата метода са свързани с образуването на твърда фаза, която вероятно се състои от олигомерни и полимерни продукти, получени при радикаловите странични реакции при висока температура (Фиг. 2). Тенденцията за образуване на твърди продукти се засилва с нарастване на температурата както при алкалната преестерификация, така и при киселинно-катализираната естерификационна реакция. Ето защо най-благоприятната температура за намаляване на дяла на тези реакции до минимум е под 80°C. Така например при използване на натриев метилат като катализатор бе наблюдавано желиране на крайния продукт, което вероятно се дължи на образуване на конгломерати между катализатора, молекулите метанол, които се отделят вследствие на протичащата реакция, метиловите естери на ВМК като изходен реагент и твърдите частици (олигомерни и полимерни продукти). Тази фаза бива отдекантирана при пречистването на продукта, но намалява значително добива. Освен това при киселинно-катализираната естерификационна реакция, олигомеризацията, както и полимеризацията се дължат на киселинно-катализираните присъединителни реакции и между самите ацилни компоненти (олеинова, линолова и линоленова киселини), както и циклизационни присъединителни реакции между тях от тип: Дийлс-Алдер (Diels-Alder) (Фиг.6). Другият проблем е свързан със сравнително високата полярност на крайния продукт, което се дължи вероятно на известно количество нереагирани хидроксилни групи на триметилпропана, в резултат на не напълно протичащата реакция. Тази тенденция (свързана с високата полярност) и при алкалната трансестерификация, и при киселинно-катализираната естерификация се засилва поради стеричното (пространственото) запрещение на



Фиг. 6. Вероятни олигомерни продукти, образуващи се в резултат на киселинно-катализираните присъединителни реакции, както и циклизационни реакции от типа на Дийлс-Алдер (Diels-Alder).

Другият проблем е свързан със сравнително високата полярност на крайния продукт, което се дължи вероятно на известно количество нереагирани хидроксилни групи на триметилпропана, в резултат на не напълно протичащата реакция. Тази тенденция (свързана с високата полярност) и при алкалната трансестерификация, и при киселинно-катализираната естерификация се засилва поради стеричното (пространственото) запрещаване на реакционните продукти, благодарение на разклонената структура на алкохолния (нуклеофилния) компонент. Освен това, съгласно Закона за Действие на Масите – максималният % на превръщане при алкално-катализираният трансестерификационен метод може да се достигне най-много около 60-65% (поради обратимостта на реакцията и ниската реакционна скорост). От друга страна, поради подпомогнат анхимерен катализ от *sin*-визинална хидроксилна група (цис-визинална (съседна) група) са възможни както ацилна миграция, така и хидролиза, което протича по-лесно (поради създадените се по-благоприятни условия) в кисела среда.

Независимо от метода получените продукти имат удовлетворителни експлоатационни показатели по отношение на киселинното число, вискозитет , вискозитетен индекс. Данните са посочени в таблица 2

Таблица 2 Физикохимични показатели на изследваните масла и синтетични продукти

Вид на естерите	Киселинно число	Вискозитет 40 °C	Вискозитет 100 °C	Вискозитетен индекс
Триацилглицероли (рапично масло)	0,2 mgKOH/g	36,4 mm ² /s	7,4 mm ² /s	176
Триметилопропилови естери получени по алкален метод	0,24 mgKOH/g	40,3 mm ² /s	7,2 mm ² /s	195
Триметилопропилови естери получени по киселинен метод	1,2 mgKOH/g	48,65 mm ² /s	9,83 mm ² /s	143

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От направените изследвания става ясно, че триметилопропилови естери на висши мастни киселини са подходяща алтернатива на маслата от нефтен произход. Те притежават добри смазочни качества и наред с това са нетоксични, биоразградими и се произвеждат от възобновяеми източници. Оптимизирането на процеса на получаване би могъл да намали себестойността на продукта, а от там и възможностите за по широко приложение на тези природосъобразни продукти.

ЛИТЕРАТУРА

- [1.] Havet L., at al, Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants, *Wear* 248 (2001) 140-146
- [2.] Erhan S.Z., S. Asadauskas, Lubricant basestocks from vegetable oils, *Industrial Crops and Products*, 11 (2000) 277–282
- [3.] Fox N.J., G.W. Stachowiak, Vegetable oil-based lubricants - a review of oxidation, *Tribology International* 40 (2007) 1035–1046
- [4.] Freedman B., E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *JAOCS*, Vol. 61, no. 10 (1984)
- [5.] Gryglewicz S., W. Piechocki, G. Gryglewicz, Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, *Bioresource Technology* 87 (2003) 35–39
- [6.] Kim J, D. N. Kim, S. H. Lee, S.H. Yoo, S. Lee, Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake, *Food Chemistry*, Volume 118, Issue 2, 15 January 2010, Pages 398-402

- [7.] Lacaze-Dufaure C., Z. Mouloungui, Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol, Applied Catalysis A: General 204 (2000) 223–227
- [8.] M.C. de Jong at al., Reaction kinetics of the esterification of myristic acid with isopropanol and n-propanol using p-toluene sulphonic acid as catalyst, Applied Catalysis A: General 365 (2009) 141–147
- [9.] Schucardt, U., R. Sarcheli, R.M. Vargas, “Transesterification of Vegetable Oil: a Review”, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No 1, pp. 199-210, 1998.
- [10.] Wagner H., R. Luther, T. Mang, Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 429–442
- [11.] Yunus R. at al, Development of optimum synthesis method for transesterification of palm oil methyl esters and trimethylolpropane to environmentally acceptable palm oil-based lubricant, Jornal of Palm Oil research, Vol. 15 No2, December 2003, p 35-41
- [12.] Копчев В., Ст. Байрямов, П. Копчев (непубликувани резултати).

За контакти:

Маг.биотехн. Васил Копчев, кат. Ремонт, надеждност и химични технологии, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Тел: 082 888 459, E-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

Д-р Станислав Байрямов кат. Ремонт, надеждност и химични технологии, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Тел: 082 888 228 E-mail: sbayramov@uni-ruse.bg

Доц.д-р.инж. Петър Копчев, кат. Ремонт, надеждност и химични технологии, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Тел: 082 888 228, E-mail: pkopchev@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран.