

Сравнителен анализ на енергията на активация при процеса на алкална преестерификация на растителни масла с високо киселинно число и на съпътстващите го реакции

Васил Копчев, Станислав Байрямов

Comparative analysis of the activation energy, during the process of the alkaline transesterification of vegetable oils with high acid numbers and its competitive reactions: In this paper authors describe the comparative analysis of the energy of activation, that is influenced by a variety of factors, including the nature of nucleophiles (their polarity, alkyl chain length as well as nucleophilicity), the chain length and unsaturated character of the acyl component of TAG (diglycerides and monoglycerides), the type of substrate (monoacylglycerols, diacylglycerols and triacylglycerols) etc. Depending on the value of this activation energy, the main transesterification process could be performed with high values of the reaction rate, or it could be realized with low rates and with many competitive undesired side reactions.

Key words: fatty acids, methyl esters, biodiesel, transesterification

ВЪВЕДЕНИЕ

Развитието на селското стопанство и производството на земеделска продукция е тясно свързано с използване на селскостопански машини и потребление на големи количества дизелово гориво. Това прави земеделието зависимо от добива на нефт и производството на нефтопродукти. Тенденцията за нарастване на потреблението и изчерпване на изкопаемите ресурси води до повишаване цената на горивата, а от там и цената на земеделската продукция.

От друга страна използването на минерални горива е свързано със замърсяване на околната среда и повишен екологичен риск, поради емисии на вредни газове и слаба биоразградимост.

Растителните и животинските мазнини са естествено депо за енергия в природата. При изгарянето им се получава енергия, която е съизмерима с тази при изгаряне на нефтопродукти.

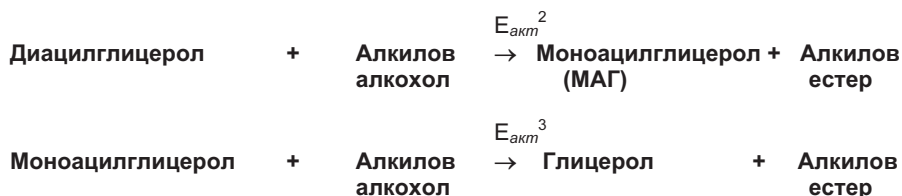
Директното използване на растителни масла обаче, е невъзможно при конвенционалните дизелови двигатели, поради проблеми с големия вискозитет, ниската летливост и нестабилността на окисление на растителните масла. Това налага преработката на маслата до подходящи продукти, които могат директно да заменят, напълно или частично, дизеловото гориво (ДГ), без да се налагат конструкционни промени на двигателите.

Едно перспективно решение на горепосочените проблеми е трансформацията на висшите мастни киселини (ВМК), в растителните масла до съответните алкилови естери, чрез преестерификация на триацилглицеролите (ТАГ) в състава на растителните масла с низши едновалентни алкилови алкохоли (метанол, етанол и др.). Получените алкилови естери имат свойства твърде близки до свойствата тези на конвенционалното дизелово гориво и представляват т.нар. „биодизелово гориво“ (БДГ).

ИЗЛОЖЕНИЕ

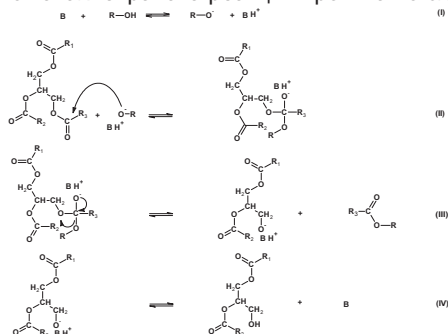
Алкално-катализираната преестерификация на растителни масла с алкилов алкохол е бърз и високоефективен процес, при който се осъществява поетапна замяна на тривалентния алкохол глицерол с едновалентен алкилов алкохол (най-често метилов и етилов алкохол) Етапите, през които минава този процес и съответните активиращи енергии ($E_{акт}$) са представени на фиг. 1.





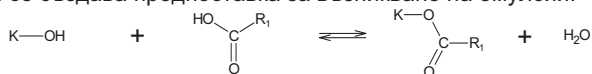
Фиг. 1. Етапи на протичане на процеса на преестерификация

Процесът на алкално-катализираната реакция протича по следната схема:



Фиг. 2. Механизъм на преестерификация на ТАГ с алкален катализатор

При алкално-катализираната преестерификация са възможни нежелани странични реакции. Наличието на свободни ВМК е причина за последваща реакция на неутрализация с образуване на сапуни [4]. Вследствие на това катализаторът се дезактивира и се създава предпоставка за възникване на емулсии.



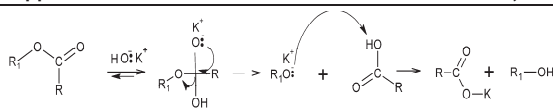
Фиг. 3. Процес на неутрализация на свободни ВМК с калиева основа, в резултат на което се образуват сапуни.

Друга възможна странична реакция е хидролизата на ацилглицеролите, в резултат на която също се увеличава съдържанието на свободни ВМК в реакционната смес.

Процесът на хидролиза е много подобен на този на преестерификация по своята същност, но поради по-голямата полярност на молекулата на водата интензивността му е по-малка. Това е така, тъй като за хидролиза е необходима висока активизираща енергия ($E_{акм}$). Неполярните нуклеофили в случая биха имали предимство поради по-добрата смесваемост със субстрата. Следователно, процесът на хидролиза тече по-трудно от процеса на преестерификация по три причини:

- По-слабата нуклеофилност на хидроксидния анион;
- По-високата активизираща енергия ($E_{акм}$) за достигане на преходните състояния и на съответния тетраедричен интермедиат;
- Ако се отчита факторът полярност на нуклеофила и субстрата, тук в случая поради своята полярност, хидроксидният анион по-трудно атакува електрофилния С-атом от естерната връзка.

При алкалната преестерификация е възможна също и хидролизата на целевия продукт – алкиловите естери. Механизмът на този процес е показан на фиг. 4.



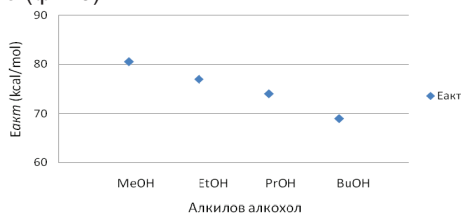
Фиг. 4. Хидролиза на алкилов естер

Хидролизата, показана на фиг. 2.3 е по-малко вероятна, както поради голямата активираща енергия, необходима за преодоляване, така и заради по-голямата термодинамична устойчивост на алкиловите естери в сравнение с ТАГ. Твърде вероятно е обаче, тази хидролиза все пак протича при нарастване на температурата и с течение на времето.

Съпътстващите преестерификацията реакции намаляват качеството и добива на алкилови естери и са причина за поява на нежелани странични продукти (сапуни, ДАГ, МАГ и свободни ВМК) и като следствие от това, на големи загуби от пречиштането на целевият продукт [9].

За теоретичното изследване на процеса на преестерификация са отчетени влиянията на различни фактори върху активиращата енергия ($E_{акт}$) на реакциите [5]. При нуклеофилна атака към карбонилния въглероден атом при карбоксилната група на естера се получава реакционен продукт, като реакцията протича през тетраедричен интермедиат или преходно състояние, в зависимост от активиращите енергии. Разбира се, преди формирането на тетраедричен интермедиат или тетраедрично преходно състояние и след това, винаги съществуват едно или няколко преходни състояния с по-висока $E_{акт}$. За да се премине през тетраедричен интермедиат/преходно състояние е необходимо първоначално образувалият се оксианион (при кислородният атом, свързан с карбонилния С-атом), да бъде неутрализиран, което би могло да бъде осъществено с протон или катион на метал (най-лесно това се осъществява с помощта на хелатен комплекс, комплекс с пренос на протон чрез кооперативен ефект (Grotthus механизъм) с участие на т.нар. протонна совалка в псевдоциклично преходно състояние на реакцията)[7].

Оказва се, че $E_{акт}$ на преестерификацията не зависи от дължината на алифатната верига на ТАГ и от броя на двойните връзки в нея. В същото време, значимо е влиянието на големината на алифатната верига на алкиловия алкохол върху $E_{акт}$ на реакцията (фиг.5).



Фиг. 5. Активираща енергия на тетраедричния комплекс при раличните алкоксиди (метилов алкохол (MeOH), етилов алкохол (EtOH), пропилов алкохол (PrOH), бутилов алкохол (BuOH))

Това е така защото е установено, че формата и големината на пръстена при тетраедричния комплекс също зависят от дължината на алифатната верига на мастния алкохол. При метиловия алкохол пръстенът е пентагонален, при етиловия хексагонален, хептагонален при пропиловия алкохол и т.н.

Най-висока $E_{акт}$ има тетраедричното преходно състояние/тетраедричния интермедиат с участието на метокси-синтона в резултат на образуването на пентагонален пръстен между оксианиона, (получен от карбонилния кислороден атом в резултат на атаката на нуклеофила (алкохолната молекула или алкоксидния анион) върху С-атома от естерната група на ацилглицерола) и водородния атом от

въглеродният остатък на метанола (метоксидния синтон). При етокси-синтона $E_{акт}$ намалява, а най-ниска тя е при преходното състояние с участие на бутокси-синтона. Това се обяснява с изменение на здравината на Н-връзка в зависимост от геометрията на тетраедричния интермедиат, както и разстоянието между протондонора и протонакцептора [5].

Въпреки казаното дотук метиловият алкохол остава най-често използвания алкохол за синтез на алкилови естери поради ниската си цена и ниския вискозитет на МЕ.

Както бе вече споменато преестерификацията на ТАГ протича в три етапа. Теоретичното изменение на $E_{акт}$ на всеки един от етапите е показано на фиг.6.

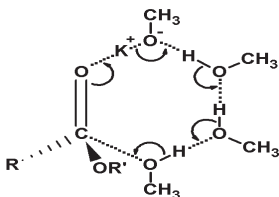


Фиг.6. Изменение на активиращата енергия при трите етапа на процеса на преестерификация

От фиг. 6 е видно, че най-ниска е $E_{акт}$ на първи етап от превръщането на ТАГ – ДАГ и алкилов естер. На всеки следващ етап $E_{акт}$ нараства, следователно, най-трудно се осъществява превръщането на МАГ в глицерол и съответния алкилов естер.

Теоретичните симулации дават обща представа за $E_{акт}$ на процесите, но следва да се има предвид, че влияние могат да оказват и други фактори: излишък от алкохол, температура на процеса, стерични запрещения в зависимост от вида на алкохола и ВМК в състава на ТАГ, наличие на сапуни, свободни ВМК, вода и др.

Наистина, анализът на кинетиката на синтеза на алкилови естери доказва затрудненото превръщане на ДАГ и особено МАГ, но затова оказва влияние и количеството на метанола, което намалява с времето и в резултат на това се забавя реакцията. По принцип тя е най-бърза в началото, когато при по-големи количества ТАГ и метанол се създават условия за формиране на вътрешнокомплексен клъстер от метанолни молекули, метоксиден анион и естерната група на ацилглицерола [6,8] (фиг.7). Тук може да се каже, че се наблюдава реагент-подпомогнат анхимерен катализ:



Фиг.7. Вътрешнокомплексен клъстер от метанолни молекули. R' – остатък от ДАГ, МАГ или глицерол. R – алкилов остатък от ВМК.

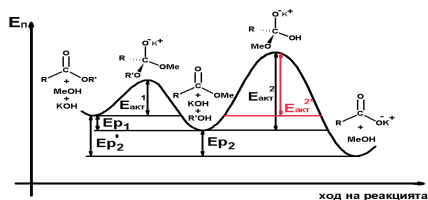
Този клъстер е следствие от създаването на ефективна моларна (локална) концентрация като причина за улеснената нуклеофилна атака към електрофилния карбонилен С-атом от естерната връзка на ацилглицерола.

При разглеждане на $E_{акт}$ на процесите на преестерификация на ТАГ, ДАГ и МАГ следва да се вземе под внимание и участието на вициналната ОН-група. Влиянието на вициналната ОН-група при диацилглицеролите води до по-ниски $E_{акт}$.

на преходните състояния и тетраедричния интермедиат (а оттам и на по-високата скорост на реакцията), вследствие на ефективния протонен пренос, целящ неутрализацията (стабилизиране) на оксианиона, възникнал в преходното състояние в резултат на атаката на нуклеофила (алкохолната молекула или алкоксидния анион) върху С-атома от естерната група на ацилглицерола. Вициналната ОН-група от една страна ориентира нуклеофила (алкохола, алкоксидния анион), а от друга играе ролята на протонна совалка, подпомагаща протонния пренос за неутрализацията (стабилизиране) на оксианиона при тетраедричния интермедиат и след това при напускащия ацилглицерол в крайния етап на реакцията. Очевидно, става въпрос за стабилизиране на оксианиона, чрез вътрешномолекулна (вътрешнокомплексна) Н-връзка с участието на протонната совалка. Тук имаме случай на субстрат-подпомогнат анхимерен катализ [2,3].

Що се отнася до МАГ, те би трябвало да се хидролизират наистина най-трудно поради образуване на по-силна вътрешномолекулна водородна връзка между двете вицинални ОН-групи на МАГ, в сравнение с тази вътрешномолекулна водородна връзка между вициналната ОН-група, разположена до естерната му връзка и кислородния атом от карбонилната група на естерната връзка. По този начин се получава разрушаване на тази връзка, което води до рязко забавяне на реакцията на преестерификация.

Наред с процеса на преестерификация протичат и странични реакции на хидролиза (осапунване) и неутрализация на свободните ВМК. Тъй като сапуните са най-стабилен продукт, с течение на времето и при нарастване на температурата техният брой се увеличава, поради преодоляване на енергетичния бариер за образуване на преходните състояния и съответния тетраедричен интермедиат, осъществен при атаката на хидроксидния анион върху карбонилния С-атом от естерната група на ТАГ/ДАГ/МАГ. Това ни навежда на мисълта, че за да се избегне образуването на сапуни е необходимо реакцията да бъде контролирана (кинетичен контрол: синтез на най-бързо образуваният се продукт (с най-ниска $E_{акт}$), но по-нестабилен. [1,10]. На фиг.8 е представена енергетична диаграма на последователните реакции на метанолиза на ТАГ, ДАГ и МАГ, както и на хидролиза на МЕ на ВМК.



Фиг.8. Енергетична диаграма на последователните реакции на метанолиза на ТАГ, ДАГ и МАГ, както и на хидролиза на МЕ на ВМК.

$E_{акт}^1$ – усреднена стойност от изменението на енергиите (активиращи енергии) за образуване на тетраедричния интермедиат при метанолиза (преестерификация) на ТАГ, ДАГ- и МАГ. OR'- остатък от ДАГ, МАГ и глицерол

$E_{акт}^2$ – усреднена стойност от изменението на енергиите (активиращи енергии) на образуване на тетраедричния интермедиат при реакция на хидролиза (осапунване) на метилови естери на ВМК.

$E_{акт}^{2'}$ - усреднена стойност от изменението на енергиите (активиращи енергии) на образуване на тетраедричния интермедиат при реакция на хидролиза (осапунване) на ацилглицеролите (ТАГ, ДАГ и МАГ)

EP_1 – разлика в енергиите между основните състояния на системите, т.е. разлика в енергиите на образуване на продукта (основно състояние на продукта: метилов естер на ВМК) при преестерификационната реакция и енергията на основното състояние на ацилглицерола (разлика между E на метилови естер на ВМК и ацилглицерола).

EP_2 – разлика в енергиите между основните състояния на системите, т.е. енергия на образуване на продукта (основно състояние на продукта: алкална сол на ВМК) при последователната хидролизна

реакция (осапунване) и енергията на основното състояние на метиловия естер на ВМК (разлика между E на алкалната сол на ВМК и на метиловия естер на ВМК).

E_{p2}' - разлика между енергиите в основните състояния на системите (разлика между E) на алкалната сол на ВМК и на ацилглицерола: $E_{p2}' = E_{p1} + E_{p2}$.

Тъй като енергетичното състояние на системата на алкалната сол на ВМК (сапуна) е най-стабилно, образуването му подлежи на термодинамичен контрол, докато синтезът на метилов естер на ВМК се осъществява чрез кинетичен контрол на реакцията: $E_{p1} < E_{p2} < E_{p2}'$ ($\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_2'$, съответно $\Delta H_1 < \Delta H_2 < \Delta H_2'$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на сравнителния анализ на активиращите енергии ($E_{акт}$), определени чрез теоретичните симулации на основната реакция на преестерификация на растителни масла с алкохол, както и на съпътстващите странични реакции, се дава обща представа за процесите, които протичат или биха могли да протекат при определени условия. В резултат на това е установено кои фактори оказват най-голямо влияние на основния процес (кои от тях водят до повишаване на скоростта на основната реакция и понижават възможността за протичане на нежелани странични такива), което неминуемо ни дава ясна посока, в кое направление тези фактори да бъдат оптимизирани, за осъществяване на кинетично-контролирания синтез на биодизелови горива с цел – повишаване на добивите, чистотата на крайните продукти, както и намаляване на консумативите, енергията, реакционното време, а оттам и на себестойността на крайния продукт.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гауптман, З., Грефе, Ю., Ремане, Х. Органическая химия. Москва, Издательство “Химия”, 1979. 129
- [2] Петков, Д. Биоорганична химия I. Информационни биополимери. С., УИ “Св. Климент Охридски”, 1998. 131
- [3] Терней, А. Современная органическая химия, Москва, Издательство “Мир”, 1981. 130
- [4] Тютюнников Б., Химия Жиров, Пищевая промышленность, Москва – 1966. 38
- [5] Asakuma Y. et al., Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel Fuel 88 (2009) 786–791. 126
- [6] Bayramov, S. G. et al., Unambiguous Evidence for Efficient Chemical Catalysis of Adenosine Ester Aminolysis by Its 2'/3'-OH. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (18), 5790-5791. 133
- [7] Changalov M. M. et al., 2'/3'-O-peptidyl Adenosine as a General Base Catalyst of its Own External Peptidyl Transfer: Implication for the Ribosome Catalytic Mechanism. *ChemBioChem*. 2005; 6 (6): 992-996. 134
- [8] Changalov, M. , Petkov, D.D. Linear free energy relationships and kinetic isotope effects reveal the chemistry of the Ado 2'-OH group. *Tetrahedron letters*, 2007. 135
- [9] Fukuda H. et al., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* Vol. 92 No.5, 2001, 405-416. 101
- [10] Jencks, W. Catalysis in chemistry and enzymology. Mc-Graw-Hill Book Company, 1969. 132

За контакти:

Гл. ас. д-р Васил Петров Копчев, Катедра “Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 228, e-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран