

## Аддитивен анхимерен реагент- и субстрат-подпомогнат катализ при алкално-катализираната преестерификация на растително масло в хода на синтеза на биодизелово гориво

Станислав Байрямов, Васил Копчев

**Additive anchimeric reagent- and substrate-assisted catalysis in the alkaline-catalyzed vegetable oil transesterification, during the biodiesel fuel synthesis:** In this paper we describe the mechanism of the additive anchimeric reagent- and substrate-assisted catalysis in the alkaline-catalyzed vegetable oil transesterification, during the process of the biodiesel fuel synthesis. The mechanism is revealed on the basis of kinetic studies of methanolysis of 2-hydroxyethyl oleate/2-hydroxyisopropyl oleate and 3-hydroxypropyl oleate as substrate mimics of diglycerides; 1/2-mono-oleoyl glycerol; and propyl oleate as a substrate mimic of triacylglycerol (triglycerides), previously synthesized by the authors.\* The results show that the base-catalyzed vegetable oil transesterification is accompanied by the additive anchimeric catalysis, which can be substrate-assisted (in the transesterification of diglycerides and monoglycerides) and reagent-assisted (during the transesterification of triglycerides). These results would provide possibilities for optimizing of the reaction conditions, i.e. by acceleration of the transesterification reaction and by minimizing of the undesired side reactions, leading to decrease of the product yields and quality.

\* These results will be described elsewhere.

**Key words:** anchimeric reagent- and substrate-assisted catalysis, methanolysis, base-catalyzed transesterification, diglycerides (diacylglycerols), monoglycerides (monoacylglycerols), propyl oleate, vegetable oil, biodiesel, triglycerides (triacylglycerols), fatty acids methyl esters (FAME).

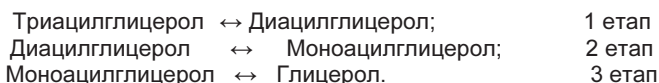
### ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години производството на биодизел (FAME) нарасна до огромни мащаби, поради необходимостта от присъствието му като биодобавка в конвенционалното дизелово гориво, съгласно европейските норми. Това неимоверно се съпровожда с възникване на куп проблеми, свързани с технологиите за неговото получаване, пречистване, както и съхраняване. Получаването на биодизелово гориво е една хомогенна алкално-катализирана преестерификационна реакция\*\* на растително масло като изходна суровина (субстрат), използвайки метанол като реагент и основа (или метален алкохолат) като катализатор [1+5]. Тези условия благоприятстват запазването на структурата на ненаситената въглеводородна опашка в ацилната част, но за сметка на това провокират възникването на нежелани странични реакции на хидролиза. Освен това недостатъчният контрол при провеждането на реакцията би могъл да има като резултат – непълното протичане на реакцията с образуването на ди- и моноглицериди. Това налага провеждането на контрол на реакцията от една страна, а от друга насочването ѝ в желаната посока, чрез промяна в първоначалните условия. Разкриването на пълния механизъм, по който се осъществява тази реакция би спомогнало за оптимизирането на условията и насочването ѝ в тази желана посока.

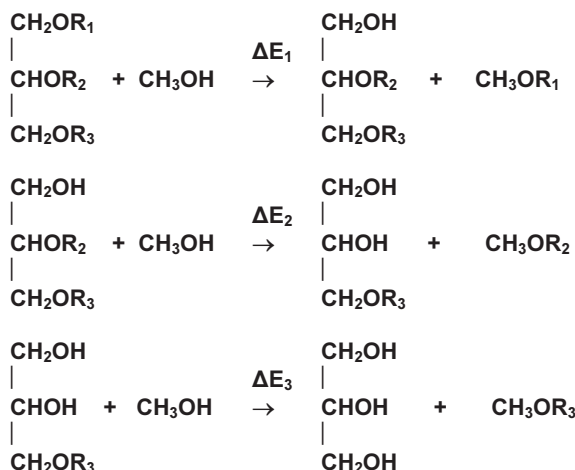
\*\* Получаването на метилови естери на висши мастни киселини (FAME) може да стане и чрез провеждането на хетерогенна алкално-катализирана трансестерификационна реакция [6], както и на хомогенна- и хетерогенна киселинно-катализирана естерификация на висши мастни киселини (ВМК) и преестерификация на растителни масла [7+11], но този тип катализ ( $H^+$ ), води до появата на нежелани странични реакции на окисление на страничната верига на ВМК, както и реакция на разпадане на глицерола, посредством бета-елиминирание, с последващо образуване на окислителни продукти и полимери.

### 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). Това става на три етапа, на всеки, от които се отделя съответният алкилов естер:



Етапите на протичане на процеса и съответните активиращи енергии ( $\Delta E$ ) са представени на фиг.1



Фиг.1. Етапи на протичане на процеса на преестерификация

Реакциите на всеки един от етапите са обратими, което налага използването на стехиометричен излишък от алкилов алкохол спрямо триацилглицерола - за изтегляне на равновесието на процеса надясно към увеличаване количеството на продукта, съгласно закона за действие на масите.

Като алкални катализатори се използват предимно основи или алкохолати като например калиева или натриева основи, и техните алкоксиди. При хомогенната алкално-катализирана реакция се наблюдава висок добив на алкилови естери при сравнително нисък излишък от алкохол, малка концентрация на катализатора и ниска температура. Това прави този тип катализ особено предпочитан, но и той има недостатък, свързан с протичането на нежеланата странична реакция на осапунване (алкална хидролиза) и като следствие от това – влошаване качеството на биодизеловото гориво.

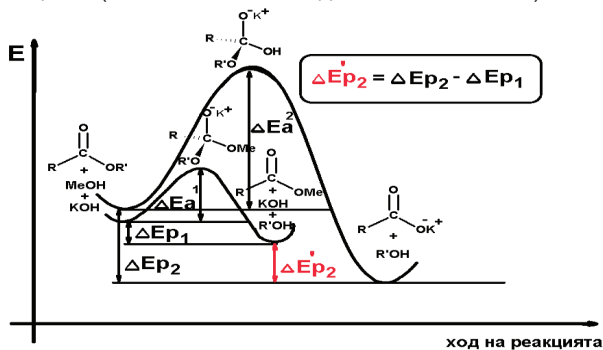
Процесът на хидролиза е много подобен на този на преестерификация по своята същност, но поради по-голямата полярност на молекулата на водата интензивността на процеса е по-малка, тъй като за хидролиза е необходима по-висока активираща енергия: *Еакт*. При този процес полярността на водната молекула оказва влияние в обратна посока. Следователно процесът на хидролиза тече по-трудно от процеса на алкохолиза по три причини:

- по-слабата нуклеофилност на хидроксилния анион;
- по-високата активираща енергия (*Еакт* 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, хидроксилният анион по-трудно атакува електрофилния С-атом от естерната връзка.

Тъй като сапуните са термодинамично по-стабилни обаче, те предпочетено биха се образували с течение на времето, поради нарастване на тяхната концентрация, съгласно закона за действие на масите, както и при увеличаване на

температурата (преодолява се в този случай енергетичният бариер). Беше споменато също, че сапуните са термодинамично по-стабилни в сравнение с алкиловите естери и естерите на глицерола, поради което те биха се образували предпочетено в края на реакцията и при промяна в съответните параметри, както е споменато по-горе.

При процеса на алкална преестерификация са възможни нежелани странични реакции. При наличие на вода, в присъствие на алкален катализатор се наблюдават реакции на алкална хидролиза на естерите, както беше споменато по-горе. На фиг.2. е дадена енергетична диаграма с усреднените стойности на конкурентните (паралелни) реакции на метанолиза и хидролиза на три-, ди- и моноглицериди. Съгласно енергетичната диаграма, тъй като двете конкурентни (паралелни) реакции протичат по сходен механизъм, създават се условия за установяване на относителната реакционна способност на реагентите (метанол, съотв. метоксиден анион и вода, съотв. хидроксиден анион), като при метанола, съотв. метоксидния анион относителната реакционна способност е по-голяма от тази при водата, съотв. хидроксидния анион, съгласно факта, че е по-силен нуклеофил. Поради голямото молно съотношение между метанола, триглицеридите, под влияние на калиевата основа (съгласно закона за действие на масите), реакцията на метанолиза е необратима спрямо триглицеридите, при което се спазва условието за кинетичен контрол, докато при хидролиза на триглицеридите, поради сравнително по-малкото количество вода, реакцията е обратима – условие за термодинамичен контрол. По този начин протича конкурентната (паралелна) реакция на метанолиза с хидролиза, но хидролизата не оказва такова голямо влияние, поради високата концентрация метанол (голяма разлика в броя молове: еквивалентните/молни съотношения) в началото на реакцията (съгласно закона за действие на масите).



Фиг.2. Енергетична диаграма на конкурентните (паралелни) реакции метанолиза и хидролиза на три-, ди- и моноглицериди.

$\Delta E_a^1$  - усреднена стойност от изменението на енергиите (чието изменение представлява активизиращите енергии) за образуване на тетраедричния интермедиат при метанолиза (трансестерификация) на три-, ди- и моноглицериди.  $OR^-$  - остатък от диглицерид, моноглицерид и глицерол

$\Delta E_a^2$  - усреднена стойност от изменението на енергиите (чието изменение представлява активизираща енергия) на образуване на тетраедричния интермедиат при реакция на хидролиза (осапунване) на три-, ди- и моноглицериди.

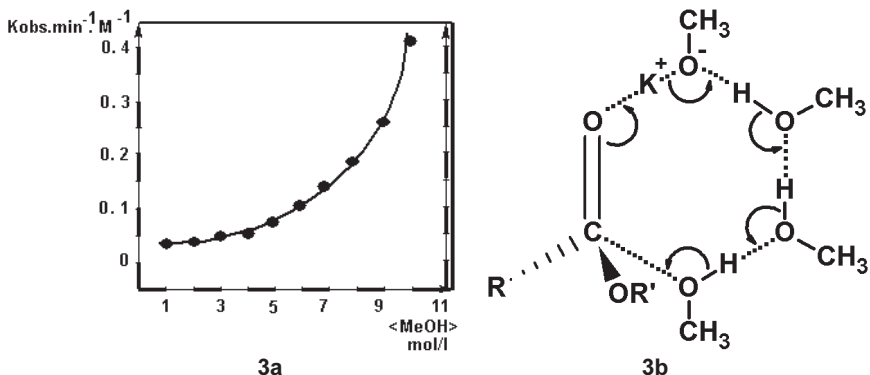
$\Delta E_{r1}$  - разлика в енергиите между основните състояния на системите, т.е. енергия на образуване на продукта (метилов естер на ВМК) при трансестерификационната реакция (разлика между  $E$  на метиловия естер на ВМК и на глицерида).

$\Delta E_{r2}$  - разлика в енергиите между основните състояния на системите, т.е. енергия на образуване на продукта (алкална сол на ВМК) при конкурентната хидролизна реакция (осапунване) (разлика между  $E$  на алкалната сол на ВМК и на три-, ди- и моноглицериди на ВМК).

$\Delta E_{r2}'$  - разлика в енергиите между основните състояния на системите:  $\Delta E_{r2}$  и  $\Delta E_{r1}$ :  $\Delta E_{r2}' = \Delta E_{r2} - \Delta E_{r1}$ .

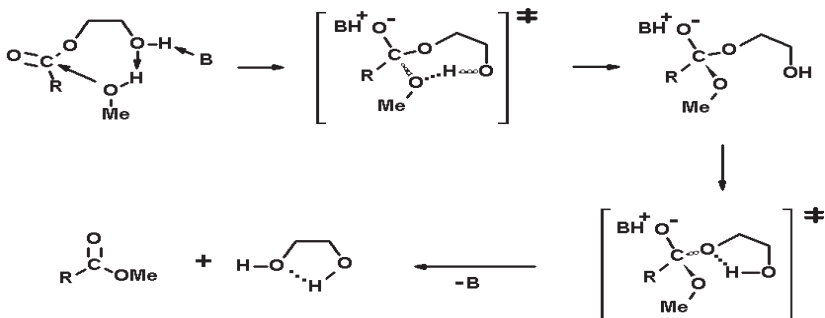
Реакцията на алкохолиза, аминολиза, както и на хидролиза при функционалните производни на карбоксилите киселини (естери, амиди, хлориди или анхидриди) винаги протича по механизъм, включващ образуване на тетраедричен интермедиат или тетраедрично преходно състояние в зависимост от техните енергии. Поради по-ниската *Еакт* за образуване на тетраедричен интермедиат или тетраедрично преходно състояние при метанолизата на глицеридите, метиловите естери на ВМК се образуват по-бързо и по-лесно. Независимо от това обаче, от енергетическа гледна точка метиловите естери на ВМК се намират на по-високо ниво на ординатата, характеризираща енергията на системата. Въпреки, че хидролизата на глицерид или метилов естер на висша мастна киселина (FAME) би трябвало да се осъществява най-трудно (тетраедричният интермедиат или тетраедричното преходно състояние на съответната реакция е с най-висока *Еакт* за достигането им, което означава, че в този случай той най-бавно би се формирал), сапуните обаче са най-стабилен продукт, за разлика от метиловите естери на висши мастни киселини. Сравнено с останалите възможни продукти на реакцията, както и с изходните субстрати, солите на висшите мастни киселини са термодинамично най-стабилни. С течение на времето и при нарастване на температурата (също и при увеличаване на количеството влага/вода, идваща от сапуните) броят на сапуните се увеличава (като нежелана конкурентна странична реакция на хидролиза на три-, ди- и моноглицеридите и последователна реакция на хидролиза на метиловите естери на висшите мастни киселини), поради преодоляване на този енергетичен бариер, което ни навежда на мисълта, че за тази цел е необходимо реакцията да бъде контролирана (чрез постигане на кинетичен контрол: синтез на най-бързо образуващия се продукт (с най-ниска *Еакт*), но по-нестабилен, т.е. с по-малка  $\Delta E$ ).

Наистина при провеждане на кинетика на синтез на алкилови естери, диацилглицеролите и особено моноацилглицеролите най-трудно се превръщат, но за това оказва влияние и количеството метанол (концентрация), което намалява с времето и в резултат на това реакцията се забавя. По принцип тя е най-бърза в началото, поради казаното по-горе, а и поради по-големите количества ТАГ. В началото реакцията тече бързо и поради образуване на вътрешнокомплексен клъстер от метанолните молекули, метоксидния анион и естерната група на глицерида, улесняващ протичането на реакцията. Този клъстер се образува вследствие на голямата концентрация на метанолните молекули и създаване на ефективна локална (моларна) концентрация, като причина за улеснената нуклеофилна атака към електрофилния карбонилен С-атом от естерната връзка на глицерида, вследствие благоприятната ориентация на нуклеофила. Като доказателство за това бихме могли да посочим кинетичните изследвания на метанолиза (трансестерификация) на пропилолеата (1-олеил 2,3-ди-деоксиглицерола), който се явява миметичен субстрат на триацилглицерола. Резултатите от първоначалните изследвания показват, че с увеличаване на концентрацията метанол се стига до момент, от който скоростта на реакцията рязко нараства, както се вижда от графиката 3а. Поради съотношението между молвете реагент (метанол) и субстрат (пропилолеат) би могло да се заключи, че при използването на 9 mol метанол нататък, скоростта на реакцията рязко нараства, което означава 3-кратен излишък от реагента (при използване на 3 mol субстрат). Това се вижда от стойностите на наблюдаваната скоростна константа от втори порядък, показваща вероятността от образуване на вътрешнокомплексен клъстер от 3 метанолни молекули (3b). Тук бихме могли да заключим, че се наблюдава реагент-подпомогнат анхимерен катализ:

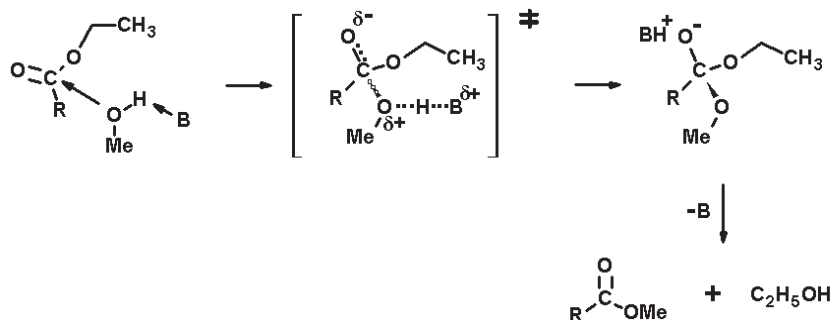


Фиг.3. 3а. Ефект от концентрацията на метанола върху реактивоспособността на пропилолеата (1-олеил 2,3-ди-деоксиглицерола), като субстратна мимика на триацилглицерола. Наблюдаваната константа от втори порядък ( $K_{obs}$ ) е в зависимост от различните концентрации метанол. 3б. Вътрешнокомплексен клъстер от метанолни молекули.  $R'$  – пропилов остатък при моделната реакция, или от диглицерид (при първия етап на метанолиза на растителното масло, т.е. метанолиза на триглицерид).  $R$  – алкилов остатък от ВМК (в случая олеинова).

Както беше споменато по-горе, 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 глицерида. 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 глицерид в крайния етап на реакцията. С други думи е необходимо да се стабилизира оксианиона, чрез вътрешномолекулна (или вътрешнокомплексна) Н-връзка с участието на протонната совалка:



Фиг.4.  $E_{акт}$  за образване на преходните състояния и тетраедричния интермедиат е по-малка.  $R$  – алкилов остатък от ВМК.



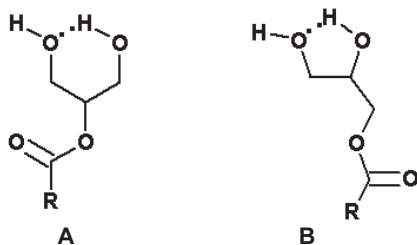
Фиг.5. *Еакт.* за образуване на преходните състояния и тетраедричния интермедиат е по-голяма. R – алкилов остатък от ВМК.

По този начин би могло да се каже, че с участието на *цис*-ориентираната вицинална ОН-група се ускорява реакцията, при което се наблюдават 3 типа катализ:

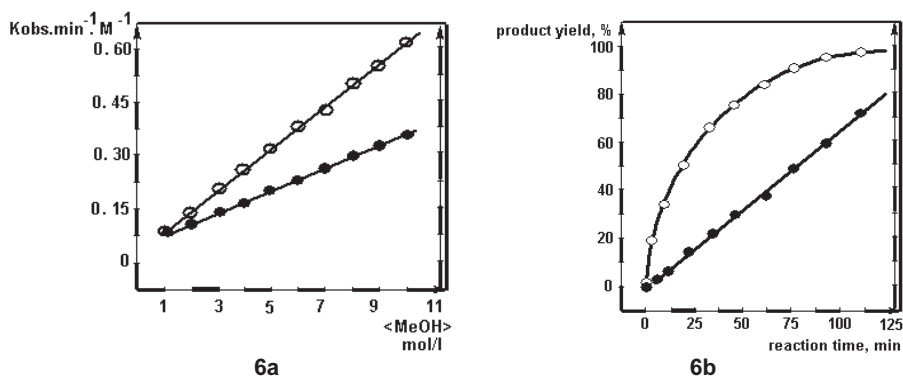
- субстрат-подпомогнат катализ
- анхимерен катализ
- протонно-совалков катализ.

Разбира се и трите вида катализ са тясно свързани помежду си (в голяма част от случаите вторият и третият тип катализ са подвидове на първия), като дялът на всеки един от тях зависи от конкретните условия на протичане на реакцията: рН на средата, разтворител, вид на реактантите (субстрат и реагент) и др.

Що се отнася до моноацилглицеролите, те би трябвало да се метанолизират наистина трудно поради образуване на по-силна вътрешномолекулна водородна връзка (условно обозначена като връзка А<sub>1</sub>) между двете вицинални *цис*-ОН-групи на моноглицерида (разположени при съседни въглеродни атоми) или *цис*-ОН-групи, разположени през един С-атом (условно обозначена като връзка А<sub>2</sub>), 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 (условно обозначена като връзка В). По този начин се получава разрушаване на тази връзка (връзка В) (*Байрямов и сътр.*). Това разрушаване на вътрешномолекулната водородна връзка (връзка В) се дължи на образуването на по-силни Н-връзки между двете съседни 2'-ОН-групи (връзки А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub>). Предварителните паралелни кинетични изследвания с алкохолиза (преестерификация) на 1/2-О-моноолеилглицерол, както и на 2-хидроксиетилолеат/2-хидроксиизопропилолеат и 3-хидроксипропилолеат като субстратни мимики на 1,2/1,3-О-диацилглицерола, с еднакви количества алкохол, установяват наличие на това влияние. Наистина, както е видно от графиката, 1/2-О-моноолеилглицеролът се метанолизира по-трудно от субстратните мимики на 1,2/1,3-О-диацилглицерола, поради силното влияние помежду си на съседните хидроксилни групи при 1/2-О-моноолеилглицерола, образуващи здрава водородна връзка със сключване на пет-членен цикъл (1-О-олеилглицерол) В и шест-членен цикъл (2-О-олеилглицерол) А Фиг.6.



Фиг.6. Взаимно влияние на съседните хидроксилни групи при 1/2-О-моноолеилглицерола, образуващи здрава водородна връзка със сключване на шест-членен цикъл (2-О-олеилглицерол) **A** и пет-членен цикъл (1-О-олеилглицерол) **B**



Фиг.7. 7а. Ефект от концентрацията на метанола върху реактивоспособността на 1,2/1,3-О-диацилглицерола, имитирани чрез 2-хидроксиетилолеат/2-хидроксиизопропилолеат и 3-хидроксипропилолеат като субстратни мимики (○) и 1/2-О-моноолеилглицерола (●). 7б. Зависимост на добива на метилов естер от времето, използвайки гореспоменатите субстратни мимики. Наблюдаваната константа от втори порядък (Kobs) е в зависимост от различните концентрации метанол.

Освен това, както е видно от усреднените стойности на кривите на добивите от продукта (метилов естер) 6b, при използване на еднакви количества алкохол, метанолизата на 2-хидроксиетилолеат/2-хидроксиизопропилолеат и 3-хидроксипропилолеат протича по-бързо (кривата има параболовиден характер) от алкохолизата на 1/2-О-моноолеилглицерола, която има линеен характер. Получените резултати показват, че в хода на алкално-катализираната трансестерификационна реакция на синтез на биодизелово гориво (FAME), най-бързо се осъществява метанолиза на диестерите, при което се наблюдава субстрат-подпомогнат катализ, а по-бавно се превръщат триестерите (реагент-подпомогнат катализ) и моноестерите (смесен механизъм на субстрат-подпомогнат катализ: частично активиране и инхибиране). Разбира се, тази реакция се осъществява по-този начин, ако се използват еднакви количества алкохол и катализатор за всички субстрати и се изключат останалите фактори, като концентрация на реагента, активност на катализатора, както и инхибиране от нежелан продукт, натрупан при евентуално протичане на странична хидролитична реакция.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резултатите от кинетичните изследвания, доказващи наличие на анхимерен субстрат-подпомогнат и реагент-подпомогнат катализ биха дали възможност за ускоряване на реакцията на трансестерификация и увеличаване на нейния дял спрямо останалите нежелани странични реакции, тъй като наличието на съпътстващи реакции като цяло води до намаляване качеството и добива на алкилови естери, поява на нежелани странични продукти (сапуни, свободни МК, моно и диацилглицероли) и големи загуби при пречистването на крайните продукти.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nimcevic D. et al., Preparation of Rapeseed Oil Esters of Lower Aliphatic Alcohols, *JAACS*, Vol. 77, no. 3 (2000) 275-280
- [2] a. Veljkovic V.B. et al., The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives, *Fuel* 90 (2011) 3141–3155; b. Veljkovic V.B. et al., Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel* 89 (2010) 665–671
- [3] Rashid U., F.Anwar, Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel* 87 (2008) 265–273
- [4] Kisel - Demirbas A., Progress and recent trends in biodiesel fuels / *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 14–34
- [5] Dias J.M. et al., Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality, *Fuel* 87 (2008) 3572–3578
- [6] Li E., V. Rudolph, Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts, *Energy & Fuels*, Vol. 22, No. 1, 2008
- [7] Su C.-H., Recoverable and reusable hydrochloric acid used as a homogeneous catalyst for biodiesel production *Applied Energy* 104 (2013) 503–509
- [8] Chongkhong S. et al., Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, *Biomass and Bioenergy* 31 (2007) 563–568
- [9] De Jong M.C. et 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
- [10] Wang J-F. et al., Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis, *Process Safety and Environment Protection* 86 (2008) 441-447
- [11] Noshadi I. et al., Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM), *Fuel* 94 (2012) 156–164

## За контакти:

Гл. ас. д-р Станислав Георгиев Байрямов, катедра “Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Тел.: 082/ 888 228, 888 459.

Гл. ас. д-р Васил Петров Копчев, катедра “Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Тел.: 082/ 888 228, 888 459

**Докладът е рецензиран**