

**SINGLE-FACTOR ANALYSIS ON THE KINETICS OF OLEIC ACID ESTERIFICATION PROCESS WITH TRIMETHYLOL PROPANE (TMP) AT DIFFERENT AMOUNTS OF p-TSA AS CATALYST**

**Assist. Prof. Vasil Kopchev, PhD**

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms, Machines, Logistic and Chemical Technologies, "Angel Kanchev" University of Ruse  
E-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

**Assist. Prof. Stanislav Bayryamov, PhD**

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms, Machines, Logistic and Chemical Technologies, "Angel Kanchev" University of Ruse  
E-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

***Abstract:** The present study investigates the kinetics of esterification of oleic acid with trimethylol propane at different amounts of catalyst: 0,5, 1% and 5%. p-TSA was used as catalyst and was compared to kinetic of process without catalyst. The process is carried out under vacuum, reaction temperature 120 ° C and the time duration of 1200 min. Best results and significantly higher reaction rate of the process were recorded at 5 w% of p-TSA respectively, but we observed high darkness of the mixture and have some problems with washing of the mixture probably due to increasing of emulsification properties of reaction mixture at higher amounts of catalyst.*

***Keywords:** Trimethylol propane, Biodegradable lubricants, Oleic acid, Esterification, p-TSA*

**ВЪВЕДЕНИЕ**

Дизайнът, разработването и получаването на биоразградими, екологично чисти смазочни материали, използвайки растителни масла, като изходни суровини, намират все по-голямо място в съвременната индустрия, през последните години (Héry, C. and Battersby, N. S., 1998; Uosukainen, E., Linko, Y.-Y., Lämsä, M., Tervakangas, T. and Linko, P., 1998; Wu, X., Zhang, X., Yang, S., Chen, H. and Wang, D., 2000; Linko, Y.-Y., Tervakangas, T., Lämsä, M. and Linko, P., 1997). Един от основните недостатъци при тяхното използване като базово масло за получаването на смазочни продукти, се явява нестабилността им към окисление. Освен това, други отрицателни показатели са недобрите нискотемпературни характеристики и недостатъчната корозионна устойчивост на металите, придадени от лошите антикорозионни свойства на смазочните материали от растителен произход.

Едни от продуктите, служещи като базово масло за получаването на биоразградими смазочни материали, се явяват естерите на триметилпропана или накратко наречени ТМП-естерите. Основна роля, за смазочните качества на ТМП-естерите, играе тяхната структура, зависеща както от броя на естерифицираните хидроксидни групи при триметилпропана (ТМП), така и от природата на киселинния остатък в тяхната молекула. Поради факта, че подобно на глицерола, триметилпропанът е тривалентен алкохол, едната, двете или трите хидроксидни групи биха могли да бъдат естерифицирани, като така могат да се получат моно-, ди- и три-естери на този разклонен алкохол. При нарастване на процентното съдържание на три-естерите на триметилпропана, базовото масло се характеризира с подобряване на температурните свойства, с повишаване на високотемпературната устойчивост, в сравнение с маслото с повече моно-естери и ди-естери на този алкохол. Наличието на неестерифицирани хидроксидни групи, в съответните моно- и ди-естери, води до спад в термичната стабилност на маслото (Euchenne, V., Mouloungui, Z. and Gaset, A., 1998). Въз основа на процентното съдържание на моно-, ди- и три-естерите на ТМП, се получават продукти с различни свойства, намиращи разнообразни приложения в съвременната индустрия.

Целта на настоящата работа е, със своите кинетични изследвания на моделната реакция на естерификация на тривалентния разклонен алкохол триметилпропан с олеинова

киселина, да допринесе за оптимизиране на условията с цел – получаване на смазочни продукти с желани свойства и различно приложение.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Минералните и синтетичните масла, получени на базата на нефтопродукти все още заемат основен дял от производството на смазочни материали, независимо от това, че някои автори твърдят точно обратното, а то е, че повече от 90% от всички съвременни смазочни материали могат да бъдат определени като биоразградими. Въпреки това, независимо от високата себестойност на крайните продукти и от някои други недостатъци по отношение на експлоатационните показатели (Havet L. *et al.*, 2001; Kim, J, Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S. H., Lee, S., 2010), все по-голям интерес се наблюдава към екологично чистите и биоразградимите синтетични смазочни материали (ССМ), произведени от възобновяеми суровини, като напр. растителни масла и животински мазнини. Точно две от основните причини, биоразградимите синтетични смазочни материали (ССМ) да намират все по-широко приложение в съвременната индустрия, са екологичната чистота, както и това, че източниците за тяхното получаване са напълно възобновяеми. Те биха могли да бъдат както природни растителни продукти, така и модифицирани естери и други производни на растителните масла, използвани като базови течности за приготвяне на екологично чисти, биоразградими лубриканти.

Тези ССМ представляват естери, амиди, полуацетали/ацетали и полукетали/кетали и др. производни на алкохолите, амините, аминоклохолите, както и на висшите мастни киселини. Поради недостатъците на някои многовалентни алкохоли (глицерол, етиленгликол, 1,2-пропиленгликол) с вицинално разположени хидроксидни групи (при съседни въглеродни атоми), като напр. термична и окислителна нестабилност, усилията (в световен мащаб) са насочени към производството на полиестери на ВМК с такива алкохоли, като триметилпропан, неопентилгликол, пентаеритрит (пентаеритритол) и други, които трудно търпят термична деструкция, дехидратация или окисление. Въпреки това, приложението им все още не е достатъчно разширено, поради наличието на някои недостатъци при тези съединения, като лошите им нискотемпературни свойства и съагрегацията, която често протича като нежелан процес (Kim, J, Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S. H., Lee, S., 2010).

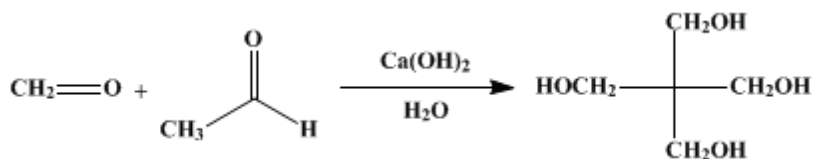
Получаването и на други екологично чисти, биоразградими течности за смазочни материали на базата на продукти от петролната промишленост, като полиалфаолефини, полигликоли, полиалкиленгликоли и синтетични естери е описано в литературата и в различни патенти (Mang, T., Gunstone, F. D., 1997; R. van Voorst, Alam, F., 2000; Rees, M., EP 0468109 A1, 1992; Duncan, C.B., EP 0904338 A, 1999; Wittenbrink, R. J., Ryan, D. F., Bauman, R. F., EP 0876446 A, 1998).

През последните десетилетия са разработени различни биоразградими естери на многовалентните алкохоли (намиращи приложение като екологично чисти смазочни материали), получени чрез реакция на преестерификация на растителни масла с разклонени неополиоли като триметилпропан (ТМП), неопентилгликол (НПГ) и пентаеритритол (ПТ). (Uosukainen *et al.*, 1998; Pavlovicova and Cvengros, 1999; Schlosberg *et al.*, 2001). Тези разклонени поливалентни алкохоли са предпочетени, поради своята термична стабилност и стабилността към окисление, дължащи се на липсата на *цис*-вицинални хидроксидни групи, за разлика от наличието на такива в молекулите на глицерола, етиленгликола и 1,2-пропандиола (изопропиленгликола).

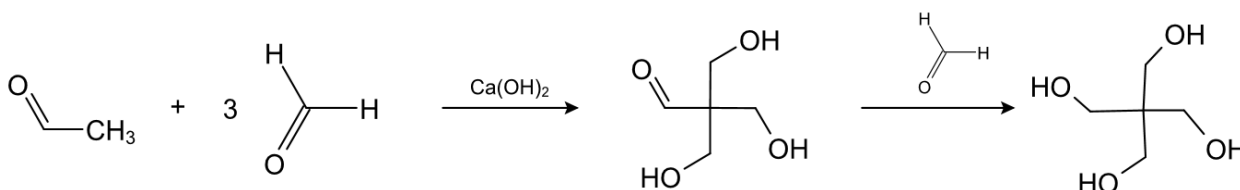
Пентаеритритолът представлява разклонен алкохол с четири хидроксидни групи, широко използван за производство на пластмаси, бои, експлозивни материали, козметични продукти, както и много други комерсиални продукти. За пръв път се появяват данни за него през 1891г., от немския химик Бернард Толенс и неговия студент П. Уиганд (Tollens, B., Wigand, P., 1891).

Промишлено се получава чрез алкално катализирана присъединителна реакция между 1 еквивалент ацеталдехид и 3 еквивалента формалдехид, получавайки продукт, нар.

пентаеритроза. След това пентаеритрозата взаимодейства в Каницарова реакция с четвърти еквивалент формалдехид, водейки до получаването на крайния продукт пентаеритритол (Schurink, H. B. J., 1925) по следната схема на сумарната реакция:

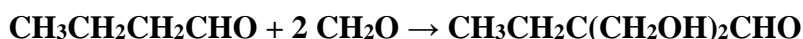


или разделена на споменатите етапи:



Що се отнася до триметилпропан (ТМП), той се синтезира чрез реакция, протичаща в два стадия, подобно на синтеза на пентаеритритол (Werle, P., Morawietz, M., Lundmark, S., Sörensen, K., Karvinen, E., Lehtonen, J. 2008):

1) **Първи стадий:** реакция на кондензация на бутанал с мравчен алдехид в молни съотношения 1 : 2:



2): **Втори стадий:** Каницарова реакция между продукта от първия стадий с трети еквивалент мравчен алдехид в алкална среда:



Естерите на висшите мастни киселини с тривалентния разклонен алкохол триметилпропан намират различни индустриални приложения като смазочни масла за двутактовите двигатели, смазочни продукти в металорежещата промишленост, като хидравлични течности, охлаждащи водни емулсии и др. (Yunus R. *et al.*, (2003), поради отличните смазочни качества, сравнително високата термична стабилност, ниската летливост, както и по-ниските нива на хидролиза в сравнение с техните природни аналози - простите мазнини (триглицеридите) (Héry, C. and Battersby, N. S., 1998). Тяхното получаване се реализира по два основни начина:

- 1) Чрез реакция на естерификация (алкално и киселинно катализирана)
- 2) Чрез реакция на преестерификация (катализирана от киселина или основа).

За разлика от алкално катализираната реакция на преестерификация, която е за предпочитане пред киселинно катализираната, реакцията на естерификация на мастните киселини с поливалентните алкохоли, се провежда предпочетено в кисела среда, като за целта и в двата случая се използват хомогенни или хетерогенни катализатори.

Типични хомогенни катализатори, намиращи приложение, за получаването на естери, посредством реакции на естерификация и преестерификация, са пара-толуенсулфоновата киселина (p-TSA), фосфорна киселина (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), сярна киселина (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), натриева основа (NaOH), натриев метилат (NaOMe), натриев етилат (NaOEt) и др., като нерядко се използват хетерогенни катализатори, като калаен оксалат (SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) или катионообменни смоли. Заради навлизането на зелената химия в индустрията, през последните години все повече расте интересът и към биокаталитичното получаване на биоразградими, екологично чисти естери, като биодизел, смазочни материали, разтворители, повърхностно активни вещества и др., от растителни масла, използвайки ензима свободна или имобилизирана липаза (Linko, Y.-Y., Tervakangas, T., Lämsä, M. and Linko, P., 1997; Linko, Y.-Y., Lämsä, Hunhtala, M. A, and

Rantanen, O, 1995a; Linko, Y-Y. and Seppälä, J., 1996). Липазата е ензим, отнасящ се към трета група ензими – хидролази (триацилглицеролацилхидролаза или триацилглицеролхидролаза), с код ЕС 3.1.1.3.

От всички възможни катализатори, като един от най-предпочитаните си остава пара-толуенсулфоновата киселина (p-TSA). P-TSA представлява типична Брьонстедова киселина, често използвана в практиката на органичния синтез, като катализатор при процеси на естерификация и преестерификация, както и други кондензационни реакции, напр. при получаването на амиди, полуацетали/ацетали и полукетали/кетали. Тя е най-често използваният катализатор при азеотропната дестилация, поради много добрата му разтворимост в бензен, толуен, ксилен, мезитилен и други хидрофобни разтворители. Последните са и най-често използваните разтворители при този тип процеси. Недостатъкът на този катализатор се състои в създаването на силно кисела среда, не позволяваща провеждането на „деликатни“ реакции при меки условия. Освен това, катализаторът създава условия за редица странични реакции, там където е възможно тяхното протичане, като напр. окисление, дехидратация, деструкция и др. В по-големи концентрации, катализаторът води до потъмняване на реакционната смес, като следствие от горе посочените процеси, както и до увеличаване на емулгирането ѝ. Следователно, изборът на този катализатор (p-TSA) би следвало да бъде направен, след като се знае какви са целите, какви са свойствата на изходните вещества и на получените реакционни продукти, при какви условия може да протече реакцията, както и по какъв начин тези условия биха могли да бъдат контролирани и смекчени.

#### Опитна постановка

Директна естерификация под вакуум бе проведена по следния начин:

В тригърлена колба, снабдена с прав хладник с вакуум, термометър и магнитна бъркалка, към 250 гр. (279,33 ml.,  $d_4^{20}=0.895$  g/mL, 0.885 mol,  $M_w=282.4614$  g/mol) олеинова киселина (предварително изсушена под вакуум при  $T=50^{\circ}\text{C}-60^{\circ}\text{C}$ ), при умерено разбъркване на магнитната бъркалка се добавят 38.3 гр. триметилпропан (0.285 mol,  $M_w=134.17$  g/mol) при нагряване до  $58^{\circ}\text{C}$  ( $d_4^{20}=1.084$  g/mL,  $M_p=58^{\circ}\text{C}$ ) до пълното му разтваряне. След това се добавя съответното количество: 0,5 w%, 1 w%, 5 w% p-толуенсулфонова киселина (катализатор) или реакцията тече без участието на катализатор, веднага след което реакционният съд се поставя под вакуум при температура  $120^{\circ}\text{C}$ . След спиране на реакцията (в края на кинетичния експеримент), реакционната смес се охлажда, след което се промива с наситен p-p на  $\text{NaHCO}_3$  и след това с преситен p-p на  $\text{NaCl}$ .

#### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

0,5%, 1% и 5% p-TSA са използвани като масов % (%-на концентрация) от този катализатор, на базата на масата на мастните киселини, като оптимален синтез (на базата на най-ниските стойности на киселинното число на реакционната смес: 0,24 mg KOH/g) бе осъществен при използване на 5 % катализатор при стехиометрични количества олеинова киселина (500g) и 38,9 g ТМП за 240 мин. при  $120^{\circ}\text{C}$ .

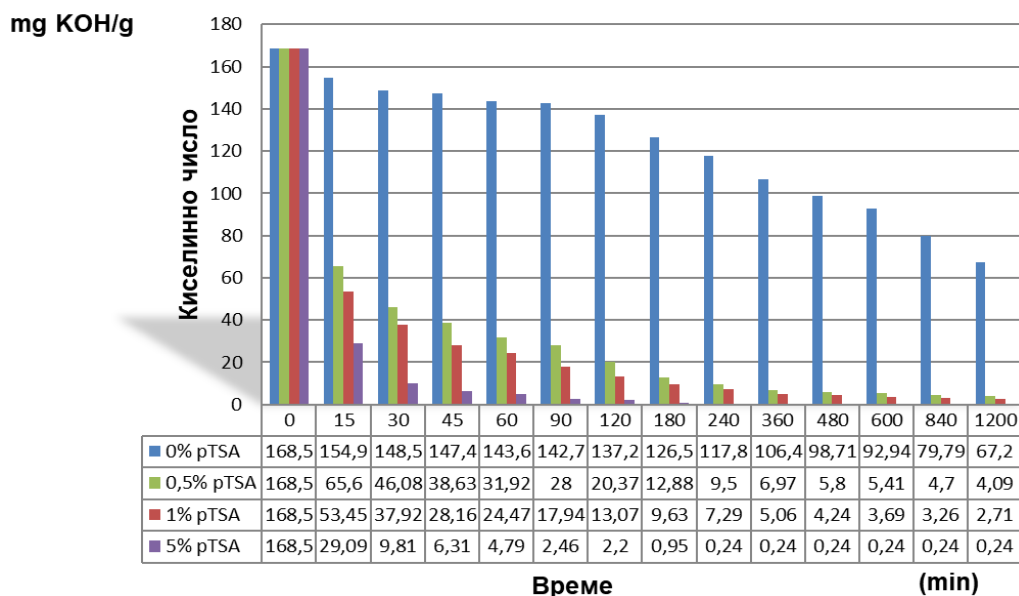
В края на реакцията на синтез катализаторът и нереагиралата киселина (излишъкът от ацилния компонент) се неутрализират и отстраняват, а продуктът се филтрува, промива и суши. За разлика от алкално катализираната реакция на преестерификация на метилови естери на висшите мастни киселини (FAME) с триметилпропан, киселинно катализираната реакция на естерификация на олеиновата киселина протича при по-меки условия, напр. сравнително по-мек, щадящ и по-ефективен катализатор, както и по-ниска температура на провеждане на реакцията.

За провеждането на моделната реакция на синтез на ТМП-естери на олеиновата киселина, както и за изследване на кинетиката на тази реакция, авторите избират за катализатор p-TSA.

Реакцията на естерификация на олеинова киселина с триметилпропан е проведена като моделна реакция за синтез на биоразградими смазочни материали (масла). Поради

преобладаването на олеиновата киселина в рапичното масло, тя беше използвана като ацилен компонент, на базата на който се получава биоразградимият смазочен материал. Ходът на реакцията беше проследен чрез понижаване на киселинното число с течение на времето, дължащо се на намаляване на количеството на нереагиралата олеинова киселина.

За разлика от алкално катализираната реакция на преестерификация на метиловите естери на висшите мастни киселини (в частност метилов естер на олеиновата киселина), при този процес не се изисква значителен излишък на ацилен компонент (олеинова киселина), тъй като реакцията се провежда при 120 °С под вакуум, а това от своя страна създава условия за отстраняване на един от продуктите (вода) на реакцията и от там – необходимите условия за изтегляне равновесието по посока на получаването на естерите.



Фиг. 1 Зависимост на киселинното число на реакционната смес от времето и w% p-TSA като катализатор.

На фигура 1 е представен еднофакторния анализ на кинетиката (чрез промяна на киселинното число на реакционната смес) на моделната киселинно катализирана естерификационна реакция за получаване на ТМП-естери на олеиновата киселина, използвайки p-TSA като катализатор.

Ходът на реакцията беше проследен чрез понижаване на киселинното число с течение на времето, дължащо се на намаляване на количеството на нереагиралата олеинова киселина. Киселинното число беше отчетено по стандарт БДС EN 14104 „Мазнини и маслени производни. Метилови естери на местни киселини. Определяне на киселинното число.” Измерената стойност на изходното киселинно число на реакционната смес, преди започване на реакцията е 168,5 mg KOH/g масло, съобразявайки се с киселинното число от p-TSA (при наличие) и игнорирайки го на базата на изчисления.

Както се вижда от таблицата и графиката на Фигура 1, при протичане на реакцията без използване на катализатор, се наблюдава бавна промяна на киселинното число от 168,5 mg KOH/g масло до 67,2 mg KOH/g масло след 1200 мин..

Реакцията на естерификация с участието на 0,5% p-TSA води до ускоряването ѝ, измерена на базата понижаване стойността на киселинното число, още на 15-та минута от 168,5 mg KOH/g до 65,6 mg KOH/g, което е с повече от 60% в сравнение с първоначалната стойност. Реакцията тече по-интензивно до 360-та минута, когато стойността на киселинното число се понижава до 6,97 mg KOH/g и стига на 1200 мин. до 4,09 mg KOH/g.

Прилагайки 1% p-TSA, скоростта на реакцията се увеличава, като наблюдаваното интензивно понижение на киселинното число е до 9,63 mg KOH/g на 180-та мин., а на 1200-та мин. киселинното число е 2,71 mg KOH/g.

При използване на 5% p-TSA, още на 15-та минута, стойността на киселинното число рязко спада от 168,5 mg KOH/g до 29,09 mg KOH/g, като след 240 мин. стойността му остава постоянна (0,24 mg KOH/g).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвана е кинетиката на киселинно катализираната моделна реакция на естерификация на олеинова киселина с триметилпропан, като 0,5%, 1% и 5% p-TSA са използвани като катализатор. На базата на проведените кинетични експерименти е установено, че най-бързо протича реакцията при използване на 5% p-TSA като катализатор (спрямо олеиновата киселина), като реакцията приключва за 240 мин. при 120 °C, с наблюдаващо киселинно число 0,24 mg KOH/g, което след това остава постоянно. Въз основа на проведения експеримент може да се подберат оптимални условия за провеждане на реакцията, включвайки вариации в диапазона между 2% и 5% p-TSA като катализатор (спрямо олеиновата киселина). Предстои да бъдат направени още изследвания на моделната реакция, с цел – да се подбере оптималното количество p-TSA, което от една страна ефективно да катализира бързото протичане на реакцията, а от друга да не предизвиква други нежелани процеси, като емулгиране и потъмняване на реакционната смес. Последните водят както до затруднения в пречистването на крайния продукт, така и до влошаване на неговите търговски качества.

### REFERENCES

- Héry, C. and Battersby, N. S., (1998), Development and Application of Environmentally Acceptable Hydraulic Fluids, *SAE Trans., J. Commercial Vehicles 107*: 63–74, Section 2.
- Uosukainen, E., Linko, Y.-Y., Lämsä, M., Tervakangas, T. and Linko, P., (1998), Transesterification of Trimethylolpropane and Rapeseed Oil Methyl Ester to Environmentally Acceptable Lubricants, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75:1557–1563.
- Wu, X., Zhang, X., Yang, S., Chen, H. and Wang, D., (2000), The Study of Epoxidized Rapeseed Oil Used as a Potential Biodegradable Lubricant, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 (5): 561–563.
- Linko, Y.-Y., Tervakangas, T., Lämsä, M. and Linko, P., (1997), Production of Trimethylolpropane Esters of Rapeseed Oil Fatty Acids by Immobilized Lipase, *Biotechnol. Tech.*, Vol. 11 (No.11): 889–892.
- Eychenne, V., Mouloungui, Z. and Gaset, A., (1998), Total and Partial Eruicate of Pentaerythritol. Infrared Spectroscopy Study of Relationship Between Structure, Reactivity, and Thermal Properties, *Ibid.*, 75: 293–300.
- Havet L., et al., (2001), Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants, *Wear*, 248: 140-146.
- Kim, J, Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S. H., Lee, S., (2010), Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake, *Food Chemistry, Volume 118, Issue 2*, 15 January, Pages 398-402
- Mang, T., Gunstone, F. D., (1997), in: *Lubricants, Lipid Technologies and Applications*, New York, (Ed.), p. 737.
- R. van Voorst, Alam, F., (2000), *JSL 16 (4)*: 313.
- Rees, M., EP 0468109 A1 (1992), Ethyl Petroleum Additives.
- Duncan, C.B., EP 0904338 A (1999), Exxon Chemical Patents INC.
- Wittenbrink, R. J., Ryan, D. F., Bauman, R. F., EP 0876446 A (1998), Exxon Research and Engineering Company.
- Tollens, B., Wigand, P., (1891). "Ueber den Penta-Erythrit, einen aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwerthigen Alkohol (On pentaerythritol, a quaternary alcohol synthetically produced from formaldehyde and acetaldehyde)".

Schurink, H. B. J., (1925). "Pentaerythritol". *Organic Syntheses*. 4: 53. doi:10.15227/orgsyn.004.0053, Collective Volume, 1, p. 425

Peter Werle, Marcus Morawietz, Stefan Lundmark, Kent Sörensen, Esko Karvinen, Juha Lehtonen, (2008), "Alcohols, Polyhydric" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim,.

Yunus R. *et al.*, (2003), 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 No 2, December 2003, p 35-41

Linko, Y-Y, Lämsä, Hunhtala, M. A, and Rantanen, O, (1995a). *J Am Oil Chem Soc* 72, 1293–1299.

Linko, Y-Y. and Seppälä, J., (1996). *Chemtech*, 26 (8), 25–31.