

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE KINETICS OF OLEIC ACID ESTERIFICATION PROCESS WITH TRIMETHYLOL PROPANE (TMP)

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 process temperatures. 1% p-TSA was used as catalyst. The process was carried out under vacuum and the reaction rate was monitored by analyzing the acid number of the mixture. The reaction was studied at following temperatures: 90, 105, 120 and 150 °C, and the duration time was 1200 min. There was noticed significantly higher speed of the process at temperature of 150 °C in comparison with the other studied reaction temperature. However, final acid values recorded at 120 °C and 150 °C and time duration of 1200 min are close, i.e. 2.71 and 2.5mgKOH/g, but they are significantly lower than acid values observed at 90 °C and 105 °C, which are 5.66 and 4.35 mgKOH / g, respectively.*

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

ВЪВЕДЕНИЕ

В световен мащаб, търсенето на енергия и продукти на химическата и фармацевтичната промишленост нараства все повече и повече. Изкопаемите ресурси като нефт и природен газ за момента задоволяват нуждите от горива, смазочни материали, органични съединения, мономери и т.н., но потреблението непрекъснато нараства.

От друга страна нефтопродуктите оказват негативно въздействие върху околната среда. Смята се, че годишно се използват 30 до 40 милиона тона смазочни материали, от които 20 милиона тона (55%) биха могли да попаднат обратно в околната среда. Тези смазочни материали след навлизането в околната среда предизвикват замърсяване на почви, води и нарушават екологичния баланс. (Syahir, A.Z., at al., 2017).

Използването на растителни масла като заместител на конвенционалните смазочни масла започва да се изучава от 1993 година, макар че са се ползвали като смазочни материали още от древността (Chowdary K., at al., 2021). Съвременните изисквания към смазочните масла се основават на конкретни физикохимични и трибологични характеристики, които голяма част от естествените масла не покриват.

Световната научна общност е насочила вниманието си към потребление както на „Зелена енергия“, от възобновяеми източници така и към възможна замяна или поне ограничаване на потреблението на нефтопродукти като смазочни материали. Понятието „биоразградими масла“ се отнася до всички смазочни материали, получени от суровини на биологична основа, т.е. растителни масла, животински мазнини или други естествени въглеводороди (Salimon et al., 2010b).

Доказано е, че част от възобновяемите смазочни материали на биологична основа имат добри смазочни качества, висока температура на възпламеняване, висок вискозитетен индекс и добри противоизносни и противозадирни свойства в сравнение с минералните масла (Soni, S., Agarwal, M., 2014).

Въпреки че растителните масла имат своите предимства, широкото използване на маслата на биологична основа все още е ограничено поради големите предизвикателства, свързани с техните възможности и мащаби на производство както и липса на държавна

политика в тази посока. Някои растителни масла имат проблеми по отношение на окислителна стабилност и нискотемпературни характеристики. Тези недостатъци могат да бъдат преодоляни чрез подходящи химически модификации и добавяне на подходящи добавки. (Syahir, A.Z., et al., 2017).

ИЗЛОЖЕНИЕ

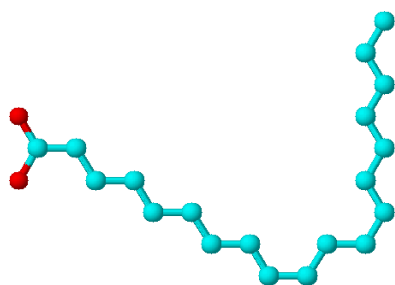
Растителните масла се състоят главно от естери на тривалентния алкохол глицерол и висши мастни киселини – триацилглицероли. Основните разлики в техните свойства се дължат на разнообразието от висши мастни киселини, които се съдържат в маслата. Най-често висшите мастни киселини в състава на триацилглицеролите на растителните масла са с C16 и C18 и в зависимост от наличието или липсата на двойни връзки ги делим на наситени и ненаситени ВМК. В таблица 1 е представен съставът на някои от масовите масла, произвеждани и потребявани у нас.

Таблица 1. Състав на ВМК в растителни масла като процент от масата на общото количество мастни киселини (Honary L, Richter E., 2011).

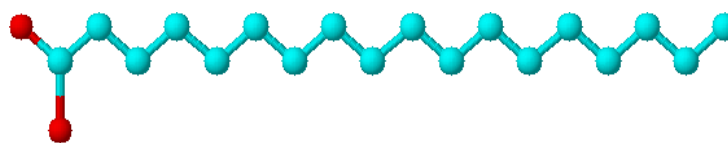
Растителни и животински масла	Съотношение наситени/ненаситени ВМК	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Палмово масло	1	45	4	40	10	-
Слънчогледово масло	7,3	7	5	19	68	1
Рапично масло	15,7	4	2	62	22	10
Маслиново масло	4,6	13	3	71	10	1
Царевично масло	6,7	11	2	28	58	1
Памучно масло	2,8	22	3	19	54	1
Свинска мас	1,2	26	14	44	10	-
Говжда лой	0,9	24	19	43	3	1

Наличието на двойни връзки при ненаситените ВМК се отразява върху температурата на топене на маслото, разтворимостта и химическата реактивоспособност. С повишаване на степента на ненаситеност, температурата на топене намалява, а разтворимостта и химическата реактивоспособност нарастват. Тези свойства се отразяват и на окислителната стабилност на маслото и тенденциите към полимеризация. Обратно, маслата с по-голяма степен на наситеност т.е по-малко двойни връзки притежават по-голяма химическа инертност, по-малка разтворимост и по-високи температури на топене (Honary L, Richter E., 2011).

От значение е и позицията и вида на двойната връзка. „trans“ позицията не променя геометрията на молекулата за разлика от „cis“, което позволява молекулите да се „слепват“ подобно на наситените ВМК, докато тези с „cis“ конфигурация са пространствено разделени, вследствие промяната в геометрията на молекулата, поради ъгъла на двойната връзка.



„cis”-ненаситена ВМК



„trans”-ненаситена ВМК/наситена ВМК

Фиг.1 Пространствено разположение на молекулите на ВМК в състава на растителните и животински масла.

В таблица 2 са посочени някои основни физикохимични характеристики, които дават представа за качествата на растителните масла и техните модификации. Те са сравнени с характеристиките на моторно масло 20W-40 и хидравлично масло ISO VG-46. (Zulkifli, N.W.M, at al., 2013), Salih, N., Salimon, J., Yousif, E., (2011), (McNutt, J., He, Q., 2016), (Padmaja, K.V.,at al., (2012), (Sripada P.K., Sharma R.V., Dalai A.K., 2013).

Таблица 2. Физикохимични показатели на смазочни масла

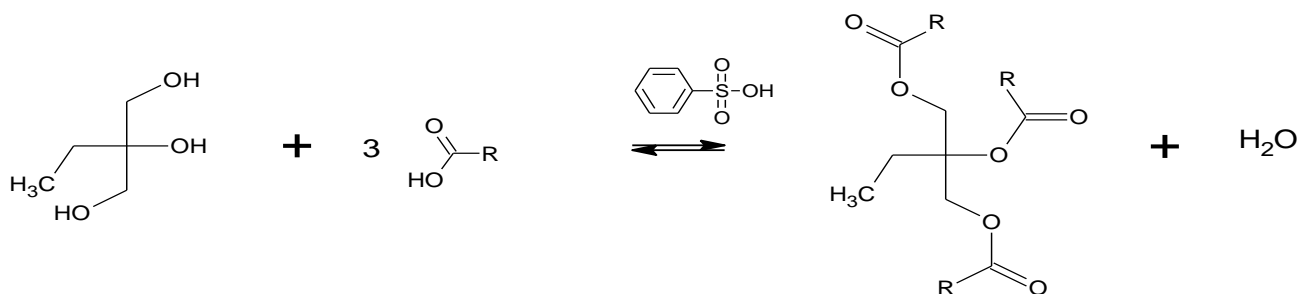
Вид масло	Плътност 15°C (kg/m ³)	Вискозитет 40°C (cSt)	Вискозитет 100°C (cSt)	Вискозитетен индекс	Температура на застиване °C	Пламна температура °C
Слънчогледово масло	0,920-0,927	40,05	8,65	203	-12	252
Рапично масло	0,910-0,917	45,60	10,07	180	-12	240
Палмово масло	-	38,4	-	-	24	252
Палмов ТМП естер	0,867	40,03	9,15	221	-36,15	228
Канола ТМП естер	-	40,5	7,8	204	-66	-
ТМП-триолеат	0,931	23,8	5,3	165	-36	286
НПГ-диолеат	0,923	11,2	3,2	162	-33	254
ПЕ - тетраолеат	0,9480	36,1	7,3	172	+3	296
ISO VG 46	-	> 41,4	> 4,1	> 90	-6	220
SAE20W-40	-	105	13,9	132	-6	200

Един от вариантите за модификация на растителните масла, за да се преодолеят недостатъците на триацилглицеролите е замяна на глицерола от друг поливалентен алкохол: неопентилгликол (NG), пентаеритрол (PE) и триметилпропан (TMP) (1). От изброените поливалентни алкохоли най-предпочитан е TMP. В таблица 3 са посочени условията, при които някои автори извършват модификация на растителни масла или свободни мастни киселини с TMP.

Вид на МК	Катализатор	Съотношение	Време	Температура	Автор
Палмово масло	0.9% NaOCH ₃	3,9:1	4h	130°C	(Ebtisam K.H., at al 2017)
Масло от ятрофа	2% H ₂ SO ₄	4:1	3h	150°C	(Arbain, N.H., Salimon, J. 2011)
Рициново масло	0,8% o- H ₃ PO ₄	4:1	1h	120°C	(Musa U., at al., 2015)
Масло от ятрофа	2% p-TSA	4:1	3h	150°C	(Arbain, N.H., Salimon, J. 2011)
Олеинова киселина	2% H ₂ SO ₄	3,9:1	6h	150°C	Mahmud H.A., at al., (2015)

В настоящото изследване се цели получаването на ТМП – триолеат директно от ТМП и олеинова киселина, като се проследи кинетиката на процеса на база периодично отчитане на киселинното число на реакционната смес. Киселинното число се отчита по стандарт БДС EN 14104 „Мазнини и маслени производни. Метилови естери на местни киселини. Определяне на киселинното число.” Като в резултата се отчита и количеството катализатор, което присъства в микса.

Реакцията протича по следното уравнение:



Фиг. 2 Естерификация на ТМР с олеинова киселина в присъствие на катализатор p-TSA

Като катализатор на реакцията се ползва 1% паратолуенсулфонова киселина (p-TSA) спрямо масата на олиновата киселина. p-TSA притежава свойства на киселинен катализатор. В резултат на процеса се отделя вода, която бива изтегляна от процеса под вакуум. Експериментът е проведен в четири температурни режима 90°C, 105°C, 120°C и 150°C.

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°C ($d_4^{20}=1.084$ g/mL, $M_p=58^{\circ}\text{C}$) до пълното му разтваряне. След това се добавя 1 w% p-толуенсулфонова киселина (катализатор), веднага след което реакционният съд се поставя под вакуум при съответните температури 90°C, 105°C, 120°C, и 150°C. След спиране на реакцията (в края на кинетичния експеримент), реакционната смес се охлажда, след което се промива с наситен p-p на NaHCO₃ и след това с преситен p-p на NaCl.

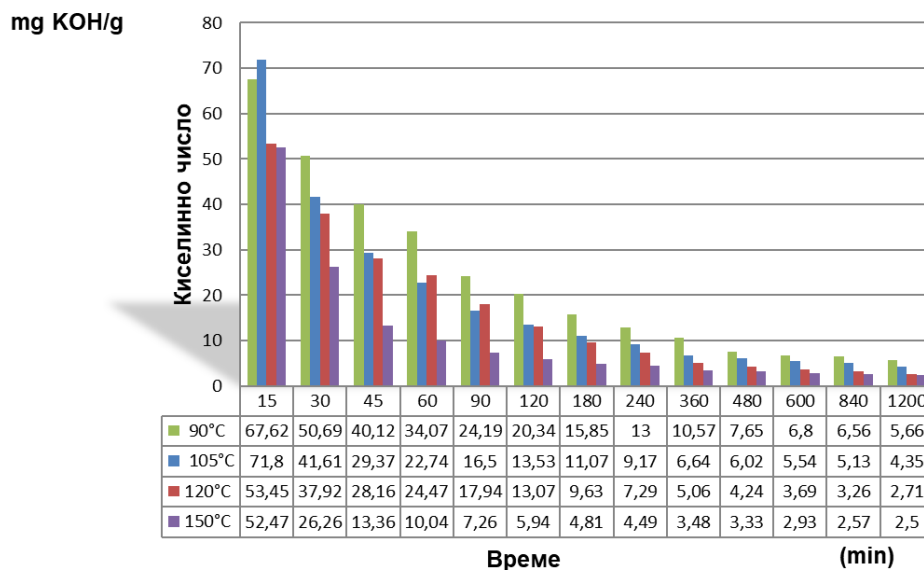
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Както е видно от таблица 1, в голяма част от растителните масла преобладава наличието на олеинова киселина. Още повече, че “cis” формата на олеиновата киселина (фиг.1) притежава геометрия на молекулата, която препятства „слепването“ на молекулите. По подобен начин ТМР и наличието на етилова група при втория въглероден атом дава възможност за стерични ограничения и редуцира β-окислението за разлика от естерите на глицерола. Именно това бяха причините да се подберат тези две вещества за провеждане на

кинетичните изпитания.

p-TSA бе избрана поради по „мекото“ си действие в сравнение с неорганичните протонни катализатори. Органичният ѝ характер предполага по-голяма разтворимост в олеиновата киселина и по-добра конвекция в реакционната смес.

Кинетичните изследвания бяха проведени, като на определени периоди от време от реакционната смес бе отделяна проба и определяно киселинното число. Резултатите са представени на фиг. 2., като данните показват стойностите на киселинното число в даден момент от експеримента, като е калкулирано и количеството KOH, необходимо за неутрализация на катализатора в пробата.



Фиг. 2 Зависимост на киселинното число на реакционната смес от времето и температурата на провеждане на реакцията

Ходът на реакцията беше проследен чрез понижаване на киселинното число с течение на времето, дължащо се на намаляване 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 фигура 2, с нарастване на температурата расте и скоростта на естерификационната реакция, отчетена чрез намаляването на киселинното число в реакционната смес. При провеждане на реакцията при температура 90 °C, още на 15-та минута киселинното число спада от 168,5 mg KOH/g до 67,62 mg KOH/g (40,13% от изходната стойност на киселинното число), като на 180-та минута то вече е едва 15,85 mg KOH/g, което е 9,41% от изходното киселинно число. След 180-та минута понижаването е по-бавно – от 13,00 mg KOH/g на 240-та минута, до 5,66 mg KOH/g на 1200-та минута.

При провеждане на реакцията при температура 105 °C реакцията тече по-интензивно до 45-та минута (29,37 mg KOH/g), на 180-та минута е отчетено киселинно число 11,07 mg KOH/g, което е с повече от 90% (93,43%) в сравнение с първоначалната стойност. След 360-та минута, реакцията значително се забавя, когато стойността на киселинното число се понижава от 6,64 mg KOH/g и стига до 4,35 mg KOH/g на 1200 минута.

При температура 120 °C на провеждане на реакцията, скоростта се увеличава, като от 53,45 mg KOH/g на 15-та минута, наблюдаваното по-интензивно понижение на киселинното

число е до 180-та минута (9,63 mg KOH/g). След 180-та минута, скоростта на реакцията се понижава, като на 240-та минута, стойността на киселинното число е 7,29 mg KOH/g, а на 1200-та минута, киселинното число е 2,71 mg KOH/g.

При прилагане на по-висока температура на провеждане на реакцията (150 °C), на 15-та минута, стойността на киселинното число спада от 168,5 mg KOH/g до 52,47 mg KOH/g, което не е много различно от стойността на киселинното число на 15-та минута, при провеждане на реакцията при 120 °C (53,45 mg KOH/g). След 30-та минута обаче, разликите стават по-големи: 1,4 пъти на 30-та минута (37,92 mg KOH/g / 26,26 mg KOH/g); 2,1 пъти на 45-та минута (28,16 mg KOH/g / 13,36 mg KOH/g) до 2,4 пъти на 60-та минута (24,47 mg KOH/g / 10,04 mg KOH/g), като тази тенденция се запазва и след 60-та минута, след което тази разлика в стойностите намалява. Крайната стойност на киселинното число при провеждане на реакцията при 150 °C е 2,50 mg KOH/g).

Вижда се, че нарастването на температурата в диапазона между 105 °C и 120 °C не оказва никакво влияние върху скоростта на реакцията, наблюдавана чрез промяната в киселинното число. Единствената по-съществена промяна е в крайната стойност на киселинното число на 1200-та минута: 2,71 mg KOH/g (при 120 °C) към 4,35 mg KOH/g (при 105 °C). От друга страна, при по-висока температура (150 °C), скоростта на реакцията нараства, но това от своя страна води до увеличаване възможността за протичане на нежелани странични реакции, като окисление, дехидратация и деструкция, водещи до потъмняване на реакционната смес. С това от една страна се понижават добивите, а от друга – качеството на крайния продукт.

Въз основа на резултатите от проведените изследвания, от една страна, препоръчително е да се проведе реакцията при по-ниска температура (<120°C), напр. между 105 °C и 110 °C за по дълго време, което би довело до нейния контрол и избягване протичането на нежеланите странични реакции. От друга страна, скоростта при същия температурен диапазон би могла да се увеличи, както и минимизирането на страничните реакции, но с промяна на другите показатели, като количеството катализатор (p-TSA) и съотношението между триметилпропан и ВМК, което е обект на следващи изследвания.

ИЗВОДИ

Направените изследвания показаха трайна тенденция за по-бързо намаляване на киселинното число на реакционната смес с повишаване на температурата. При температура 150°C скоростта на процеса е значително по-голяма в сравнение с другите изследвани температурни режими, като се отчита почти 2 пъти по-ниско КЧ на отделните етапи в сравнение с това при 90°C, но крайните стойности на КЧ при 120°C и 150°C отчетени при 1200 мин. са близки: 2,71 и 2,5 mg KOH/g и значително по-ниски от стойностите отчетени при 90°C и 105°C, които са 5,66 и 4,35 mg KOH/g съответно.

Негативното влияние на високата температура е потъмняване на реакционната смес, вероятно поради засилени процеси на окисление, което прави препоръчително провеждането на реакцията при по-ниска температура (<120°C) за по дълго време, но промяна на ВМК или количеството катализатор биха могли да променят тази тенденция. Именно това е обект на следващи изследвания.

REFERENCES

Arbain, N.H.; Salimon, J. (2011), The Effects of Various Acid Catalyst on the Esterification of *Jatropha curcas* Oil Based Trimethylolpropane Ester as Bilubricant Base Stock, e-J. Chem., 8, S33–S40.

Chowdary K., et al., (2021), A review of the tribological and thermophysical mechanisms of bio-lubricants based nanomaterials in automotive applications. J Mol Liq., 339:116717.

Ebtisam K.H., M.S. Elmelawy, A.K. Salah, N.M. Elbasuny, (2017), Manufacture of Environment Friendly Biolubricants from Vegetable Oils, Egypt. J. Pet., 26, 53–59.

Honary L, Richter E., (2011), Biobased Lubricants and Greases: Technology and Products, First Edition, Wiley, ISBN: 978-0-470-74158-0

Mahmud H.A., N. Salih, J. Salimon, (2015), Oleic Acid Based Polyesters of Trimethylolpropane and Pentaerythritol for Biolubricant Application, *Malasian J. Anal. Sci.* 19 (2015) 97–105.

McNutt, J., He, Q., (2016), Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *J. Ind. Eng. Chem.* 36, 1-12.

Musa U., at al., (2015), , Synthesis and Characterization of Trimethylpropane-Based Biolubricants from Castor Oil, in: *Proceedings of the 45th Annual Conference of NSChE, 5th Nov–7th Nov, 2015. Warri: Annual Conference of NSChE, 5th Nov–7th Nov, 2015*, pp. 248–253.

Padmaja, K.V., at al., (2012), 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks. *Ind. Crops Prod.*, 35, 237–240.

Salih, N., Salimon, J., Yousif, E., (2011), The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triester biolubricants. *Ind. Crops Prod.*, 34, 1089-1096.

Salimon, J., Salih, N., Yousif, E., (2010b), Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112, 519-530.

Soni, S., Agarwal, M., (2014), Lubricants from renewable energy sources e a review. *Green Chem. Lett. Rev.* 7, 359-382.

Sripada P.K., Sharma R.V., Dalai A.K., (2013), Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel, *Ind Crops Prod.*, 50, 95–103.

Syahir, A.Z., at al., (2017) A review on bio-based lubricants and their applications. *J. Clean. Prod.*, 168, 997–1016.

Zulkifli, N.W.M, at al., (2013), Wear prevention characteristics of a palm oil-based TMP (trimethylolpropane) ester as an engine lubricant, *Energy* 54, 167-173.