

Краткие сообщения / Brief communication

УДК 662.756.3

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-773-778>

Переэтерификация подсолнечного масла в среде суб- и сверхкритического диметилкарбоната

© Н.П. Тигунцева, Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Резюме: Разработка экологически безопасных способов получения биодизельного топлива и освоение новых возобновляемых источников энергии на сегодняшний день являются актуальными задачами. Цель работы – оценка влияния продолжительности и температуры обработки подсолнечного масла в среде суб- и сверхкритического диметилкарбоната на выход и состав метиловых эфиров карбоновых кислот. Эксперимент выполнен в автоклаве периодического типа в интервале температур 150–325 °С, мольное соотношение масло : диметилкарбонат = 1 : 9. Химический состав продуктов переэтерификации исследован методом ГХ-МС. Показано, что в субкритических условиях в интервале 150–225 °С переэтерификация масел практически не происходит. Увеличение выхода метиловых эфиров наблюдается при температурах выше 225 °С с максимумом (90,6 % масс.) в сверхкритической области при 280 °С. При обработке в субкритических условиях в течение 9 мин выход метиловых эфиров не превышает 80 % масс. При этом в составе продуктов переэтерификации наряду с метиловыми эфирами обнаружены моно- и диглицериды жирных кислот, метанол, глицерин и продукты его превращений, содержание которых с повышением температуры снижается. Продукт переэтерификации масла в сверхкритических условиях представлен по составу метиловыми эфирами карбоновых кислот. Содержание примесей не более 1 %. Влияние продолжительности обработки на выход метиловых эфиров наиболее выражено в субкритических условиях процесса. В сверхкритических условиях более 80 % триглицеридов масла превращается в метиловые эфиры карбоновых кислот в течение 3–5 мин обработки. На основании проведенных исследований обоснован выбор температурных условий процесса переэтерификации масла в среде диметилкарбоната и получены дополнительные сведения о составе продуктов.

Ключевые слова: диметилкарбонат, суб- и сверхкритические условия, переэтерификация, подсолнечное масло, метиловые эфиры карбоновых кислот, биодизельное топливо

Информация о статье: Дата поступления 15 апреля 2019 г.; дата принятия к печати 25 ноября 2019 г.; дата онлайн-размещения 30 декабря 2019 г.

Для цитирования: Тигунцева Н.П., Фомина Е.С., Евстафьев С.Н. Переэтерификация подсолнечного масла в среде суб- и сверхкритического диметилкарбоната // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, N 4. С. 773–778. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-773-778>

Transesterification of sunflower oil in a sub- and supercritical dimethyl carbonate medium

Nadezhda P. Tiguntceva, Elena S. Fomina, Sergej N. Evstaf'ev

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: At present, the development of environmentally friendly methods for producing biodiesel and the development of new renewable energy sources appears to be an urgent task. The present article reports on a study aimed at assessing the effect of the duration and temperature of sunflower oil processing in sub- and supercritical dimethyl carbonate media on the yield and composition of methyl esters of carboxylic acids. The experiment was carried out using a batch type autoclave in the temperature range of 150–325 °С and an oil : dimethyl carbonate molar ratio equal to 1 : 9. The chemical composition of transesterification products was studied using the GC-MS method. Under subcritical conditions in the range of 150–225 °С, no transesterification of oils practically is detected. An increase in the yield of methyl esters is observed at temperatures

above 225 °C with a maximum value of 90.6 % mass identified in the supercritical region at 280 °C. When processed under subcritical conditions for 9 min, the yield of methyl esters does not exceed 80 % of the mass. Along with methyl esters, transesterification products were represented by mono- and diglycerides of fatty acids, methanol, glycerine and the products of glycerine transformations. The content of these products decreased under an increase in temperature. The transesterification product of oil under supercritical conditions is represented by the composition of methyl esters of carboxylic acids. The content of impurities is not more than 1 %. The effect of the treatment duration on the yield of methyl esters is shown to be most pronounced in the subcritical conditions of the process. Under supercritical conditions, more than 80 % of the oil triglycerides are converted to carboxylic acid methyl esters within 3–5 minutes of treatment. Based on the conducted studies, the choice of temperature conditions for the transesterification of oil in dimethyl carbonate medium was substantiated and additional information on the composition of the products was obtained.

Keywords: dimethyl carbonate, sub- and supercritical conditions, transesterification, sunflower oil, methyl esters of carboxylic acids, biodiesel

Information about the article: Received April 19, 2019; accepted for publication November 25, 2019; available online December 30, 2019.

For citation: Tiguntceva NP, Fomina ES, Evstaf'ev SN. Transesterification of sunflower oil in a sub- and supercritical dimethyl carbonate medium. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(4):773–778 (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-773-778>

ВВЕДЕНИЕ

Вредное воздействие на экологию использованного нефтяного дизельного топлива и сокращение запасов нефти способствовали разработке способов получения биодизельного топлива из растительных масел: в настоящее время эфиры рапсового масла используются в качестве топлива в Европе, а эфиры пальмового масла – в Малайзии [1, 2].

Биодизельное топливо обычно получают путем переэтерификации из пальмового, соевого и рапсового масел [3–6] и животных жиров [7]. Традиционный способ его получения представляет собой многостадийный процесс, включающий переэтерификацию триглицеридов масла метанолом в присутствии щелочного катализатора, фракционирование полученных продуктов и очистку. К основным недостаткам этого процесса относят его продолжительность, сложность очистки продукта, высокие требования к составу сырья, токсичность метанола и продуктов очистки.

Проведение переэтерификации в среде сверхкритического метанола без катализатора [8, 9] и с катализатором [10] позволило существенно сократить продолжительность процесса и снизить требования к составу масел, в частности, по содержанию воды и свободных карбоновых кислот. Недостатками оставались токсичность метанола и проведение реакции в условиях высоких температур (350–400 °C). В целях повышения экологичности процесса производства вместо метанола было предложено использовать этанол [11–15] и диметилкарбонат при атмосферном давлении [16, 17] и в сверхкритических условиях [18–21]. Было показано, что переэтерификация диметилкарбонатом имеет практические перспективы, поскольку

ку диметилкарбонат является экологически чистым реагентом и имеет высокую метилирующую способность. Процесс протекает с высокой скоростью, а полученное биотопливо по ряду характеристик превосходит традиционное биодизельное топливо. Однако для широкого практического внедрения требуются дополнительные исследования, так как недостаточно сведений о механизме переэтерификации, а также о составе продуктов в зависимости от условий процесса, в частности, мало изучена переэтерификация диметилкарбонатом в субкритических условиях.

Цель настоящей работы – дать сравнительную оценку влияния продолжительности и температуры обработки подсолнечного масла в среде суб- и сверхкритического диметилкарбоната на выход и состав метиловых эфиров карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена с нерафинированным подсолнечным маслом, приобретенным в торговой сети. В качестве метилирующего реагента использован диметилкарбонат. Критические параметры диметилкарбоната [16]: температура – 274,9 °C; давление – 4,63 МПа.

Переэтерификацию масла проводили в автоклаве объемом 8 см³, изготовленном из нержавеющей стали, в интервале температур 150–325 °C и продолжительности изотермической выдержки от 3 до 13 мин. Скорость нагрева автоклава до заданной температуры составляла 20 град/мин, скорость охлаждения – 50 град/мин. Мольное соотношение масло : диметилкарбонат = 1 : 9.

Количественное содержание диметилкарбоната, свободных и метилированных карбоно-

вых кислот в продуктах переэтерификации определяли методом ГХ-МС на хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP 5975 фирмы «Agilent Technologies». Энергия ионизации – 70 эВ. Температура: сепаратора – 280 °С, ионного источника – 230 °С. Кварцевая колонка 30000×0,25 мм со стационарной фазой (95 % диметил-5 % дифенилполисилоксан). Условия анализа: 3 мин изотермы при 45 °С с последующим подъемом температуры до 180 °С со скоростью 25 град/мин и затем – до 230 °С со скоростью 4 град/мин с выдержкой в течение 20 мин при 230 °С. Идентификацию компонентов осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров «NIST11». В качестве внутреннего стандарта использовали ацетонитрил.

Кислотное и эфирное числа масла определяли по ГОСТ 52110-2003 и ГОСТ 5478-90 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходное масло характеризуется относительно высоким содержанием свободных карбоновых кислот. Кислотное число масла в пересчете на олеиновую кислоту составило 0,86 % масс. В их составе в преобладающих количествах присутствуют такие ненасыщенные кислоты, как олеиновая, линолевая и линоленовая. На долю насыщенных кислот, представленных пальмитиновой и стеариновой кислотами, приходится около 11 %. Высокое содержание триглицеридов кислот (ЭЧ = 97,8 % масс.) в комплексе со свободными карбоновыми кислотами обеспечивает достаточно высокий выход метиловых эфиров

при обработке масла диметилкарбонатом.

Согласно полученным данным, выход метиловых эфиров повышается с увеличением температуры и продолжительности обработки.

В субкритических условиях в интервале температур 150–225 °С процесс переэтерификации масла практически не протекает. Выход метиловых эфиров не превышает 1,5 % (рис. 1). При последующем повышении температуры он резко возрастает, достигая 60,5 % масс. при 260 °С обработке в течение 9 мин. При увеличении продолжительности до 13 мин выход эфиров составил 70,6 %. Максимальный выход метиловых эфиров – 90,6 % масс., был получен при продолжительности обработки 9 мин в сверхкритических условиях при 280 °С. В этих условиях 92,3 % триглицеридов масла превратилось в метиловые эфиры кислот. Использование температуры обработки более 300 °С нежелательно, так как выход эфиров снижается, вероятно, из-за их низкой термостойкости.

Влияние продолжительности обработки на выход метиловых эфиров наиболее выражено в субкритических условиях (рис. 2). Так, при 260 °С при повышении продолжительности обработки с 3 до 9 мин выход метиловых эфиров увеличился практически на 60 %, в то время как при 280 °С – лишь на 12 %. Следует отметить, что процесс переэтерификации масла в сверхкритических условиях протекает с большей скоростью, поскольку при 280 °С в течение 3 мин около 80 % свободных карбоновых кислот и триглицеридов масла превращаются в метиловые эфиры, в то время как в субкритических условиях при 260 °С – не более 1,5 %.

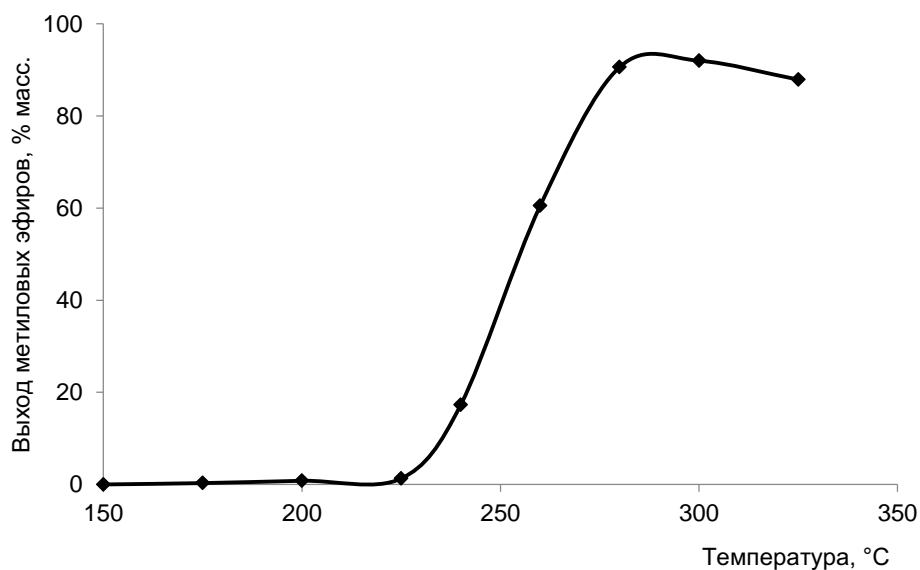


Рис. 1. Зависимость выхода метиловых эфиров от температуры переэтерификации (продолжительность 9 мин)

Fig. 1. Methyl esters yield versus transesterification temperature (duration 9 min)

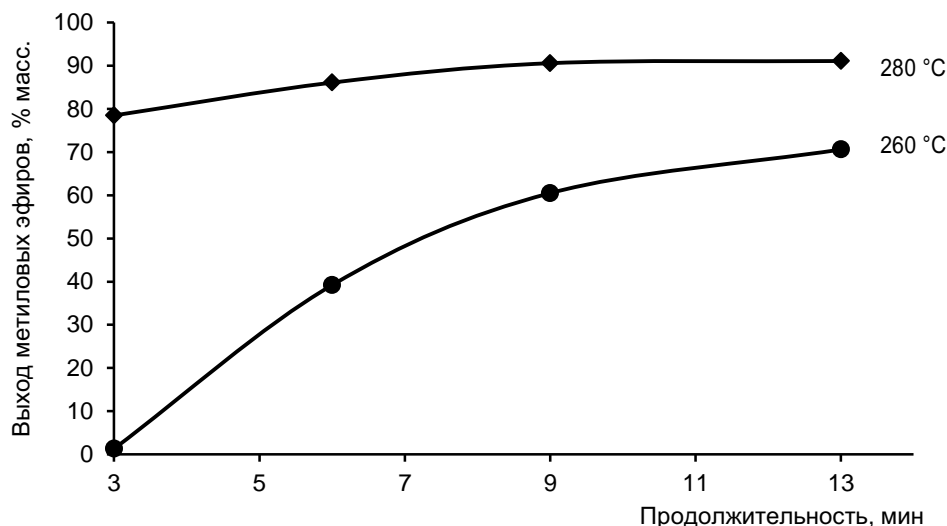


Рис. 2. Зависимость выхода метиловых эфиров от продолжительности обработки

Fig. 2. Methyl esters yield versus duration of treatment

Основными компонентами продукта переэтерификации масла, полученного в среде сверхкритического диметилкарбоната при 280 °C (9 мин), являются метиловые эфиры насыщенных (C₈–C₁₉) и ненасыщенных кислот (C₁₆–C₂₀). На долю последних, представленных эфирами пальмитолеиновой, олеиновой, линолевой и эйкозадиеновой кислот, приходится 84 % от общего содержания эфиров. Доминирующим является метилолеат (65 % отн.). Содержание примесей, представленных в основном алканами, не превышает 1 %. Глицеринкарбонат, цитрамаловая кислота и глиоксаль, образование которых предполагают при сверхкритической переэтерификации диметилкарбонатом [16], не обнаружены, что свидетельствует о необходимости дополнительных исследований механизма процесса переэтерификации масел в среде диметилкарбоната.

Отличительной особенностью продуктов переэтерификации подсолнечного масла в сверхкритических условиях является присутствие в их составе моно- и диглицеридов жирных кис-

лот, метанола, глицерина и продуктов его превращений (глицидола, 1-метоксипропандиола, 1,3-диметокси-2-пропанола, 2-пропенил-оксиметилоксирана и др.). С повышением температуры обработки их содержание снижается.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования:

– подтверждена возможность проведения переэтерификации подсолнечного масла в среде суб- и сверхкритического диметилкарбоната без использования катализаторов с получением высокого выхода метиловых эфиров карбоновых кислот;

– установлено, что переэтерификация масла диметилкарбонатом протекает в интервале температур 225–280 °C;

– показано, что в составе продуктов сверхкритической переэтерификации наряду с метиловыми эфирами присутствуют моно- и диглицериды жирных кислот, метанол, глицерин и продукты его превращений. Содержание примесей в продукте сверхкритической переэтерификации не превышает 1 %.

REFERENCES

1. Balat M, Balat H. Progress in biodiesel progressing. *Applied Energy*. 2010;87(6):1815–1835. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
2. Wan Z, Hameed BH. Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide catalyst. *Bioresource Technology*. 2011;102(3):2659–2664. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.119>
3. Zabeti M, Wan Daud WMA, Aroua MK. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*. 2009;90(6):770–777. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.010>
4. Kim H-J, Kang B-S, Kim M-J, Park YM, Kim D-K, Lee J-S, et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*. 2004;93-95:315–320. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.007>
5. D'Cruz A, Kulkarni MG, Meher LC, Dalai AK. Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 2007;84(10):937–943. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1121-x>
6. Irmawati R, Shafizah I, Nur Sharina A, Abastabar Ahangar H, Taufiq-Yap YH. Transester-

ification of Palm Oil by Using Silica Loaded Potassium Carbonate (K_2CO_3/SiO_2) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Energy and Power*. 2014;4(1):7–15. <https://doi.org/10.5923/j.ep.20140401.02>

7. Encinar JM, Sámchez N, Martínez G, García L. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*. 2011;102(23):10907–10914. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.068>

8. Kusdiana D, Saka S. Methyl Esterification of Free Fatty Acids of Rapeseed Oil as Treated in Supercritical Methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 2001;34(3):383–387. <https://doi.org/10.1252/jcej.34.383>

9. Zhou C, Wang C, Wang W, Wu Y, Yu F, Chi R, et al. Continuous production of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a vertical tubular reactor: I. Phase holdup and distribution of intermediate product along the axial direct direction. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2010;18:626–629.

10. Kusdiana D, Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 2001;80(5):693–698. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00140-X)

11. Vieitez I, Pardo MJ, da Silva C, Bertoldi C, de Castilhos F, Oliveira JV, et al. Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*. 2011;56(3):271–276. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.034>

12. Vieitez I, Irigaray B, Casullo P, Pardo MJ, Grompone MA, Jachmanian I. Effect of free fatty acids on the efficiency of the supercritical ethanolysis of vegetable oils from different origins. *Energy and Fuels*. 2012;26(3):1946–1951. <https://doi.org/10.1021/ef201977s>

13. Vieitez I, da Silva C, Alckmin I, de Castilhos F, Oliveira JV, Grompone MA, Jachmanián I. Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol. *Jour-*

nal of Supercritical Fluids. 2011;56(3):265–270. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.033>

14. Tan KT, Gui MM, Lee KT, Mohamed AR. Supercritical alcohol technology in biodiesel production: a comparative study between methanol and ethanol. *Energy Sources. Part A*. 2010;33(2):156–163. <https://doi.org/10.1080/15567030902937226>

15. Velez A, Soto G, Hegel P, Mabe G, Pereda S. Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol. *Fuel*. 2012;97:703–709.

16. Ilham Z, Saka S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. *Bioresource Technology*. 2009;100(5):1793–1796. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.050>

17. Kwon EE, Yi H, Jeon YJ. Boosting the value of biodiesel byproduct by the non-catalytic transesterification of dimethyl carbonate via a continuous flow system under ambient pressure. *Chemosphere*. 2014;113:87–92. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.055>

18. Fabbri D, Bevoni V, Notari M, Rivetti F. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. *Fuel*. 2007;86(5-6):690–697. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.09.003>

19. Dawodu FA, Ayodele OO, Xin J, Zhang S. Dimethyl carbonate mediated production of biodiesel at different reaction temperatures. *Renewable Energy*. 2014;68:581–587. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.02.036>

20. Ilham Z, Saka S. Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. *Fuel*. 2012;97:670–677. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.066>

21. Ilham Z, Saka S. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Bioresource Technology*. 2010;101(8):2735–2740. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.053>

Критерии авторства

Тигунцева Н.П., Фомина Е.С., Евстафьев С.Н. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Тигунцева Н.П., Фомина Е.С., Евстафьев С.Н. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Contribution

Nadezhda P. Tiguntceva, Elena S. Fomina, Sergej N. Evstaf'ev carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Nadezhda P. Tiguntceva, Elena S. Fomina, Sergej N. Evstaf'ev have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

AUTHORS' INDEX

Тигунцева Надежда Павловна,

к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉e-mail: tignadezhda@yandex.ru

Фомина Елена Сергеевна,

к.х.н., старший преподаватель,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: lenafomina1982@yandex.ru

Евстафьев Сергей Николаевич,

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
химии и пищевой технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: esn@istu.edu

Nadezhda P. Tiguntceva,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉e-mail: tignadezhda@yandex.ru

Elena S. Fomina,

Cand. Sci. (Chemistry), Senior Lecturer,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: lenafomina1982@yandex.ru

Sergej N. Evstaf'ev,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Head of Chemistry
and Food Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: esn@istu.edu