

УДК 544.344

О ПРИМЕНЕНИИ ОРТОФОСФАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЯ

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург
Высшая школа технологии и энергетики

Рассмотрены опубликованные данные о применении кислых и средних ортофосфатов калия и натрия в качестве катализаторов переэтерификации триглицеридов для получения биодизельного топлива. Обсуждена возможность реакции алкоголиза ортофосфатов щелочных металлов с образованием соответствующих алкоголятов.

Ключевые слова: ортофосфаты калия и натрия, растворимость, спирты, алкоголиз, алкогольаты, биодизельное топливо, переэтерификация

DOI 10.26456/vtchem2019.1.13

Биодизельное топливо, представляющее собой низшие алкиловые (обычно метиловые, реже этиловые и изопропиловые) эфиры высших карбоновых кислот, завоевывает в последние годы всё большую популярность в странах ЕС, Латинской Америки, Австралии, США и Канаде. [1]. Сырьем для получения биодизеля являются триглицериды – растительные масла (в том числе липиды водорослей) и животные жиры (включая их отходы), а также жирные кислоты таллового масла [1]. Возобновляемость сырья, наряду с нетоксичностью, биоразлагаемостью, отсутствием в составе сернистых соединений и сокращением выбросов CO₂, считаются главными достоинствами биодизеля, по сравнению с нефтяным топливом. Известно, что переэтерификация сложных эфиров осуществляется в избытке спирта, а в качестве катализаторов наиболее часто применяются щелочные металлы, их сплавы и алкогольаты [2]. В случае получения биодизеля из триглицеридов побочным продуктом является глицерин, считающийся в настоящее время одним из основополагающих органических веществ «зеленого» органического синтеза. Самыми распространенными катализаторами переэтерификации триглицеридов являются гидроксиды калия и натрия [1, 2], спиртовые растворы которых содержат алкогольат-ион. Именно рост спроса (по экономическим, экологическим, политическим и другим

причинам) и, следовательно, производства биодизельного топлива способствует разработке новых гетерогенных катализаторов переэтерификации, например, производных щелочноземельных металлов, цинка, олова, вольфрама, церия и др. [1]. Перспективным направлением можно считать получение катализаторов из дешевых возобновляемых природных источников: скорлупы косточек фруктов, кофейных ягод, орехов, яиц; костей животных; раковин моллюсков, панцирей диатомовых водорослей и т. п. (в том числе золы на их основе).

В последнее время были опубликованы сведения о применении солей щелочных металлов и слабых неорганических кислот при получении биодизельного топлива переэтерификацией растительных масел и животных жиров, например, использование карбонатов, кислых и средних ортофосфатов калия и натрия, а также полифосфата натрия [3-15]. В табл. 1 представлены литературные данные о каталитическом действии средних и кислых ортофосфатов калия и натрия при переэтерификации различных масел и жиров.

Следует также упомянуть эффективное использование ортофосфата натрия в качестве катализатора переэтерификации диметилкарбоната глицерином. Выход глицерилкарбоната составил 99,5% за 1 ч при температуре реакции 70°C и концентрации Na₃PO₄ 3% (вес.) [16].

Однако именно алкоголят-ион, непосредственно используемый или образованный из металла или какого-либо другого соединения и спирта, обладает каталитическим действием в реакции переэтерификации [2], но при использовании ортофосфатов щелочных металлов этот факт либо не учитывается, либо трактуется, на наш взгляд, некорректно. Известно [17-21], что соединения щелочных металлов (некоторые соли слабых неорганических кислот, такие как, карбонаты, сульфиды, цианиды, орто- и пиррофосфаты; гидроксиды; (алкил)амиды; гидриды; металлоорганические соединения; ацетилениды и др.) могут вступать при определенных условиях в реакцию алкоголиза (1) с одно- и многоатомными спиртами с образованием соответствующих алкоголятов:



где: X -- H, алкил, C≡C(H), N, N₃, NH₂, NR₂, N(SiR₃)₂, S, CO₃, PO₄, CN, P₂O₇; M – щелочной металл.

Таблица 1

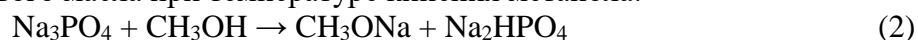
Применение кислых и средних ортофосфатов калия и натрия в качестве катализаторов переэтерификации триглицеридов

Катализатор и его кол-во (вес. или мол. %)	Растительное масло или животный жир (триглицерид)	Условия переэтерификации (температура, время)	Макс. выход алкиловых эфиров жирных кислот (биодизеля), %	Ссылка
K_3PO_4 (3%)	Рапсовое	$65^\circ C$; 1-6 ч	~100	[3]
Na_3PO_4 (3%)				
K_3PO_4 (3%)	Отработанные пищевые масла и жиры	$50^\circ C$; 1,5 ч	92	[4]
Na_3PO_4 (2%)			63,1	
K_2HPO_4 (2%)		$60^\circ C$; 2 ч	0,2	
Na_2HPO_4 (2%)			14,3	
KH_2PO_4 (2%)			0	
NaH_2PO_4 (2%)			0,6	
K_3PO_4 ($\leq 4\%$)	Отработанные пищевые масла и жиры	$30-60^\circ C$; 0,5-2 ч	97,3	[5]
Na_3PO_4 (1%)	Пальмовое	$210^\circ C$; 0,5 ч	98,5	[6]
K_3PO_4 (3%)	Пальмовое (очищ.)	Ультразвук; $65^\circ C$	80	[7]
K_3PO_4 ($\leq 1\%$)	Соевое	$180-260^\circ C$; 0,5 ч	95,6	[8]
Na_3PO_4 (1%)	Рапсовое	$65^\circ C$; ≤ 2 ч	82,4	[9]
Na_3PO_4 ($\leq 4\%$)	Рапсовое	$60-80^\circ C$; ≤ 2 ч	99,7	[10]
K_3PO_4 (1%)	Ятрофа (очищ.)	Ультразвук; $50^\circ C$; 45 мин	98	[11, 12]
Na_3PO_4	Подсолнечное	$50^\circ C$; ≤ 25 ч	~100 (конверсия масла, КМ, %)	[13]
NaH_2PO_4			0 (КМ)	
Na_2HPO_4		$50^\circ C$; 4 ч	0,2 (КМ)	
K_2HPO_4			0,6 (КМ)	
K_3PO_4 (10%)	Отработанные пищевые масла и жиры	$65^\circ C$; 1-3 ч	85	[14]

Сведения о растворимости в спиртах и алкоголизе некоторых солей щелочных металлов и слабых неорганических кислот подробно рассмотрены нами в обзоре [17]. Реакция (1) может быть использована в основе лабораторных методов получения алкоголятов щелочных, а в некоторых случаях и других металлов. Кроме того, алкоголиз гидроксидов щелочных металлов является одним из промышленных методов получения этилатов и метилатов калия и натрия [19]. По данным [17, 18, 21] карбонаты, сульфиды и цианиды натрия и калия реагируют с метанолом, другими спиртами, этиленгликолем,

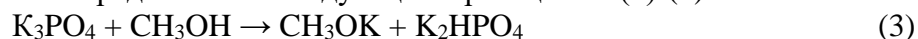
метилцеллозольвом и глицерином, а ортофосфаты – только с этиленгликолем. В настоящее время применение спиртовых растворов карбонатов щелочных металлов в качестве катализаторов (в том числе переэтерификации) уже рассматривается только с точки зрения образования алкоголята по реакции (1) [15, 17]. Сведений о применении сульфидов для данной цели в литературе мы не обнаружили. Использование же спиртового (метанольного или этанольного) раствора цианида калия в качестве катализатора переэтерификации известно [2], но описывается без образования алкоголята по реакции (1).

В [3, 9] сообщается о возможной реакции метанолиза ортофосфата натрия (2) при переэтерификации триглицеридов рапсового масла при температуре кипения метанола:



В [17] мы приводим объяснение алкоголиза той или иной соли, точнее требование к соли, которая может вступать в реакцию алкоголиза. Одно из них – это растворимость соли в спирте, этиленгликоле и глицерине. Конечно о классической растворимости соли в этом случае говорить нельзя, так как имеет место химическая реакция. Тем не менее, мы считаем, что неорганическая соль щелочного металла и слабой неорганической кислоты, обладающая «кажущейся» растворимостью в спирте около 2 г (безводной соли) в 100 г абсолютно сухого спирта, будет представлять в спиртовом растворе алкогольтгенерирующую систему. Кроме того, в результате реакции алкоголиза помимо алкоголята должны образовываться либо летучие вещества (или вода в случае алкоголиза гидроксидов), либо менее растворимые в спирте кислые соли. Действительно, эти «правила» объясняют, например, метанолиз и этанолиз вышеперечисленных солей и соединений щелочных металлов, а также, например, невозможность метанолиза «малорастворимых» гидрокарбонатов и гидросульфидов температуре 20-35°C, а также сульфитов и нитритов. При этом мы не отрицаем алкоголиз гидрокарбонатов глицерином и этиленгликолем, а также метанолиз при более высоких температурах, который можно объяснить их разложением, так как известно, что термическое разложение гидрокарбоната натрия начинается при 60°C.

Теоретически возможно три ступени алкоголиза ортофосфатов щелочных металлов [3]. На примере метанолиза ортофосфата калия они могут быть представлены следующими реакциями (3)-(5):



Однако, вероятно, равновесие реакций (2)–(5) сдвинуто в сторону исходных веществ. Растворимость ортофосфатов калия и натрия в метаноле при 25°C крайне низкая и составляет менее 1 г в 100 г, что отмечено авторами работ [3-14]. Данные соли более растворимы в

этиленгликоле, чем в метаноле и поэтому, на наш взгляд, генерируют этиленгликоляты по реакции (6) [17, 18, 21]:



где: М – К или Na.

Нам не удалось получить метилат калия по реакциям (3) и (4) при температуре 25-30°C, в том числе в циркуляционной установке, в которой по патенту [18] был синтезирован концентрированный раствор метилата калия из карбоната и метанола. Отметим также, что невозможность реакции (5) объясняется тем, что в ней образуется более сильная кислота (ортофосфорная). Поскольку движущей силой реакций (2)–(4) является, в том числе, и образование менее растворимых кислых ортофосфатов, необходимо учитывать влияние температуры реакции алкоголиза, с повышением которой увеличивается их растворимость, и равновесие этих реакций сдвигается влево. Заметим, что при рассмотрении образования алкоголятов из ортофосфатов при переэтерификации триглицеридов мы не учитывали растворимость исходной соли в триацилглицеридах, а также продуктов реакций (2)–(4) в образующихся глицерине и алкиловых эфирах жирных кислот.

Мы считаем, что каталитическое действие ортофосфатов калия и натрия в реакции переэтерификации можно также объяснить присутствием даже незначительных количеств воды или кислот (особенно в случае переэтерификации отработанных масел и жиров). Например, при наличии в реакционной массе остаточной воды за счет гидролиза ортофосфата образуется гидроксид, метанольный раствор которого содержит алкоголят-ион. Также со-катализатором может быть глицерат щелочного металла из образующегося глицерина.

Список литературы

1. Ahmad M., Khan M.A., Zafar M., Sultana S. Practical handbook on biodiesel production and properties. - Boca Raton: CRC Press, 2012. - 167 p.
2. Otera J. Transesterification // Chem. Rev. - 1993. - V. 93, № 4. - P. 1449-1470.
3. Malins K. The potential of K_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 and Na_2CO_3 as reusable alkaline catalysts for practical application in biodiesel production // Fuel Process. Technol. - 2018. - V. 179. - P. 302-312.
4. Pukale D.D., Maddikeri G.L., Gogate P.R., Pandit A.B., Pratap A.P. Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst // Ultrason. Sonochem. - 2015. - V. 22. - P. 278-286.
5. Guan G., Kusakabe K., Yamasaki S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil // Fuel Process. Technol. - 2009. - V. 90. - P. 520-524.

6. Thinnakorn K., Tscheikuna J. Biodiesel production via transesterification of palm olein using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst // *Appl. Catal., A*. - 2014. - V. 476. - P. 26-33.
7. Choedkiatsakul I., Ngaosuwan K., Assabumrungrat S. Application of heterogeneous catalysts for transesterification of refined palm oil in ultrasound-assisted reactor // *Fuel Process. Technol.* - 2013. - V. 111. - P. 22-28.
8. Yin J.Z., Ma Z., Shang Z.Y., Hu D.P., Xiu Z.L. Biodiesel production from soybean oil transesterification in subcritical methanol with K_3PO_4 as a catalyst // *Fuel*. - 2012. - V. 93. - P. 284-287.
9. De Filippis P., Borgianni C., Paolucci M. Rapeseed oil transesterification catalyzed by sodium phosphates // *Energy Fuels*. - 2005. - V. 19, № 6. - P. 2225-2228.
10. Jiang S.T., Zhang F.J., Pan L.J. Sodium phosphate as a solid catalyst for biodiesel preparation // *Braz. J. Chem. Eng.* - 2010. - V. 27, № 1. - P. 137-144.
11. Satyanarayana Murthy Y.V.V., Resapu R.R., Satyanarayana M.R.S., Jogi R. Transesterification of degummed *Jatropha curcas* oil using tri-potassium phosphate as base catalyst // *Int. J. Chem. React. Eng.* - 2015. - V. 13, № 3. - P. 395-406.
12. Jogi R., Satyanarayana Murthy Y.V.V., Satyanarayana M.R.S., Nagarjuna Rao T., Javed S. Biodiesel production from degummed *Jatropha curcas* oil using constant-temperature ultrasonic water bath // *Energy Sources, Part A*. - 2016. - V. 38, № 17. - P. 2610-2616.
13. Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S., Gandía L.M. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil // *Catal. Today*. - 2008. - V. 133-135. - P. 305-313.
14. Viola E., Blasi A., Valerio V., Guidi I., Zimbardi F., Braccio G., Giordano G. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis // *Catal. Today*. - 2012. - V. 179. - P. 185-190.
15. Behnia M.S., Emerson D.W., Steinberg S.M., Alwis R.M., Dueñas J.A., Serafino J.O. A simple, safe method for preparation of biodiesel // *J. Chem. Educ.* - 2011. - V. 88, № 9. - P. 1290-1292.
16. Okoye P.U., Abdullah A.Z., Hameed B.H. Glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate using trisodium phosphate // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* - 2016. - V. 68. - P. 51-58.
17. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Сиваков А.А., Голикова В.С. Растворимость в спиртах и алкоголиз карбонатов, сульфидов, цианидов и фосфатов щелочных металлов // *Изв. вузов. Хим. хим. технол.* - 2018. - Т. 61, № 12. - С. 14-23; и ссылки, цитируемые в статье.
18. Loder D.J., Lee D.D. Preparation of alkali metal alkoxides // *Pat. 2278550 USA (1942)*.
19. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The chemistry of metal alkoxides. - New York: Kluwer Academic Publisher, 2002. - 568 p.
20. Евдокимов А.Н., Курзин А.В. Растворимость пирофосфата натрия в этиленгликоле, метилцеллозольве и глицерине // *Вестник Тверского Гос. Ун-та. Серия: Химия*. - 2017. - № 3. - С. 78-81.

21. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Голикова В.С., Федоров В.А. Растворимость ортофосфатов калия и натрия в этиленгликоле // Журн. прикл. химии. - 2012. - Т. 85, № 5. - С. 842-843.

**ON THE USE OF SODIUM AND POTASSIUM
ORTHOPHOSPHATES AS CATALYSTS IN THE
TRANSESTERIFICATION REACTION OF TRIGLYCERIDES FOR
THE BIODIESEL PRODUCTION**

A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint
Petersburg
Higher School of Technology and Energetics

The published data on the application of sodium and potassium orthophosphates as catalysts in the transesterification reaction of triglycerides for the biodiesel production have been considered. The possibility of alcoholysis reaction for the alkali metal orthophosphates with formation of the corresponding alkoxides was discussed.

Keywords: *potassium and sodium orthophosphates, solubility, alcohols, alcoholysis reaction, alkoxides, biodiesel, transesterification*

Об авторах:

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – кандидат химических наук, зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: eanchem@mail.ru

КУРЗИН Александр Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: zakora@mail.ru

Поступила в редакцию 21 февраля 2019 года