

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Вронский Виталий Евгеньевич

директор, ООО «БЕЛХИМТЕХ»,

РФ, г. Смоленск

E-mail: himteh.zapad@gmail.com**Латышевич Ирина Александровна**

канд. хим. наук, науч. сотр.,

ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»,

Беларусь, г. Минск

E-mail: fat.acid18@gmail.com

FRACTIONATION OF POLYUNSATURATED FATTY ACIDS

Vitali Vronski

CEO of BELKHIMTEH LLC,

Russia, Smolensk

Irina Latyshevich

Ph.D. Chem.,

Researcher at the Institute of Physical-Organic Chemistry,

Belarus, Minsk

АННОТАЦИЯ

Наиболее распространенное растительное масло, которое используется при производстве биодизеля на территории СНГ - рапсовое масло. Кроме энергетических и эксплуатационных характеристик, качественное биодизельное топливо должно быть высокоустойчиво к окислению. Этого невозможно достичь если масло содержит в своем составе полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК). Следовательно, необходимо очистить биодизельное топливо оставив насыщенные жирные кислоты и мононенасыщенные жирные кислоты. Целью данного исследования было экстракция ПНЖК, в частности линолевой и линоленовой кислот и определить предпочтительные условия в процессе разделения для получения товарного биодизельного топлива с низким показателем йодного числа.

Фракционирование проводили при температуре от 25 до 36°C, со временем экстракции, равным 3 и 5 часов, а также при соотношениях масла и растворителя 1:2 и 1:3. В качестве растворителей использовались диметилсульфоксид и н-гептан. Результаты проведенных опытов показали, что ПНЖК можно отделить методом фракционирования в мягких условиях при температуре 36 °C, времени экстракции 5 ч, при соотношении масла и растворителя 1:3.

ABSTRACT

The most common vegetable oil used in the production of biodiesel in the CIS is rapeseed oil. In addition to energy and performance characteristics, high-quality biodiesel fuel must be highly resistant to oxidation. This cannot be achieved if the oil contains polyunsaturated fatty acids (PUFA). Therefore, it is necessary to purify biodiesel, leaving saturated fatty acids and monounsaturated fatty acids. The purpose of this study was to extract PUFA, in particular linoleic and linolenic acids, and to determine the preferred conditions in the separation process for obtaining commercial biodiesel with a low iodine number.

Fractionation was performed at temperatures from 25 to 36 °C, with extraction times of 3 and 5 hours, as well as at oil-solvent ratios of 1:2 and 1:3. Dimethyl sulfoxide and n-heptane were used as solvents. The results of the experiments showed that PUFAs can be separated by fractionation under mild conditions at a temperature of 36 °C, an extraction time of 5 hours, with an oil-solvent ratio of 1:3.

Ключевые слова: фракционирование, жирные кислоты, биодизельное топливо.**Keywords:** fractionation, fatty acids, biodiesel.

Введение

Рапсовое масло (РМ) широко используется в пищевой и непищевой промышленности. Это привело к тому, что производство рапсового масла ежегодно увеличивается в большей мере за счет производства биодизеля.

Жирные кислоты — это карбоновые кислоты с длинными углеводородными цепями, которые могут быть насыщенными или ненасыщенными. Жирные кислоты получают из натуральных жиров и масел, они являются неотъемлемой частью многих биологических процессов. Выделение жирных кислот из смесей является фундаментальным этапом в их применении.

Экстракция растворителем включает в себя перенос жирных кислот или их эфиров из одной жидкой фазы в другую, основанный на различной растворимости. Процесс зависит от таких факторов, как полярность растворителя, растворимость жирных кислот и природа смеси. Выбор растворителя имеет решающее значение, так как он должен избирательно растворять целевые жирные кислоты, оставляя примеси в исходной фазе.

В последнее время РМ начали использовать в качестве устойчивого источника для производства энергии [1]. РМ может быть преобразовано в топливо с помощью реакции этерификации [2]. Однако использование биодизельного топлива, получаемого из РМ, содержащего ПНЖК, в качестве топливной смеси имеет свои недостатки. Двойные связи в масле и высокие температуры в двигателе вызывают окисление и появление вредных отложений в топливной системе двигателя. Следовательно, качественное биодизельное топливо должно иметь низкое йодное число и как результат высокую устойчивость к окислению.

Фракционирование — это один из процессов, используемых для разделения раствора на несколько основных компонентов или фракций. Обычно используемым методом фракционирования является экстракция растворителем (жидкостно-жидкостная экстракция). Принцип экстракции растворителем заключается в разделении на основе различий в растворимости. Растворимость зависит от полярности соединения, при этом полярные соединения растворяются в полярных растворителях, а неполярные соединения растворяются в неполярных растворителях [3]. Распространенные растворители включают гексан, диэтиловый эфир и хлороформ. Растворители с низкой температурой кипения предпочтительны для легкого извлечения жирных кислот и минимального термического разложения.

В подобном исследовании фракционирования масла из семян каучука использовался н-гексан в качестве растворителя [4]. В качестве этерифицирующего агента использовали метанол, а в качестве катализатора HCl для получения биодизеля с низким йодным числом. В другом исследовании по фракционированию масла [5] в качестве растворителя использовался диметилсульфоксид (ДМСО)

в соотношении масло:растворитель 1:2. Результаты показали, что использование ДМСО увеличивало процент фракционированных ПНЖК.

Целью данного исследования было отделение ПНЖК от РМ и определение оптимальных условий для процесса фракционирования с целью получения топлива с низким йодным числом.

Материалы И Методы

Материалами, использованными в этом исследовании, были гидратированное недезодорированное рапсовое масло, смесь н-гептан-ДМСО (1:1, по объему), деминерализованная вода, силикагель, четыреххлористый углерод, йодид калия, тиосульфат натрия, раствор крахмала, и реактив Вийса. Использовалось следующее оборудование: стеклянный стакан, эксикатор, разделительная воронка, магнитная мешалка с нагревом, мерный стакан, набор инструментов для дистилляции, аналитические весы и термостат.

Стадия экстракции растворителем

Полярные растворители имеют высокую диэлектрическую проницаемость, а неполярные - низкую диэлектрическую проницаемость. Дипольный момент — это векторная сумма моментов связи и одиночных парных моментов в молекуле. Из всех ПНЖК в составе исследуемого масла наибольшее долю имеет линолевая кислота, ее дипольный момент равен 1,922 D, она может растворяться в ДМСО, который имеет дипольный момент 3,96 D, при этом она не растворяется в н-гептане, который неполярен и имеет нулевой дипольный момент.

Экстракцию ПНЖК проводили предварительно переведя жирные кислоты масла в метиловые эфиры. В качестве растворителя использовалась смесь н-гептана и ДМСО представляющая собой смесь растворителей различной полярности. Использование н-гептана направлено на предотвращение того, чтобы насыщенные жирные кислоты (НЖК) и мононенасыщенные жирные кислоты (МЖК) растворились в ДМСО, чтобы ДМСО использовался для растворения ПНЖК.

Приготовленные эфиры РМ и растворитель в соотношениях 1:2 и 1:3 по объему были помещены в емкости для экстракции. Растворитель добавляли в экстракционный аппарат при соответствующей температуре и перемешивали в течение 3 и 5 часов. Затем смесь эфиров РМ и растворителя поместили в разделительную воронку и дали отстояться до образования 2 слоев. Верхний слой (неполярная фаза) отделяли от нижнего слоя (полярная «водная» фаза). Неполярную фазу перегоняли при 110 °C для отделения н-гептана от смеси жирных кислот. Анализировали йодное число в неполярной фазе. Для концентрирования водной фазы нижний слой охлаждали при температуре 14 °C для образования кристаллов ДМСО. Водную фазу отделяли от кристаллов ДМСО и проводили анализ по йодному числу.

Анализ по йодному числу

Йодное число определяли на основе предложенного метода по ГОСТ 5475-69. Образец помещали в коническую мерную емкость. После добавления

15 мл четыреххлористого углерода и 25 мл реактива Вийса, закрывали и хранили в темной комнате 1-2 ч. Затем добавляли 10 мл 20% раствора KI и 200 мл дистиллированной воды. После этого емкость закрывали и встряхивали. После добавляли 2 мл 0,5% раствора крахмала в качестве индикатора и титровали 0,1N стандартным раствором тиосульфата натрия.

Анализ методом ГХ-МС.

Композиции эфиров РМ анализировали с использованием газового хромато-масс-спектрометра Shimadzu, оснащенного колонками RTX-5 MS размером 30×0,25×0,25 с автоинжектором. Образцы разбавлялись в 20 раз перед загрузкой в колонку.

Результаты

Исследование состава масла с помощью ГХ-МС анализа

ГХ-МС использовали для анализа содержания химических соединений, содержащихся в РМ сырье, и определения количества каждого компонента пиков метилового эфира. Результаты ГХ-МС анализа до фракционирования представлены на рисунке 1.

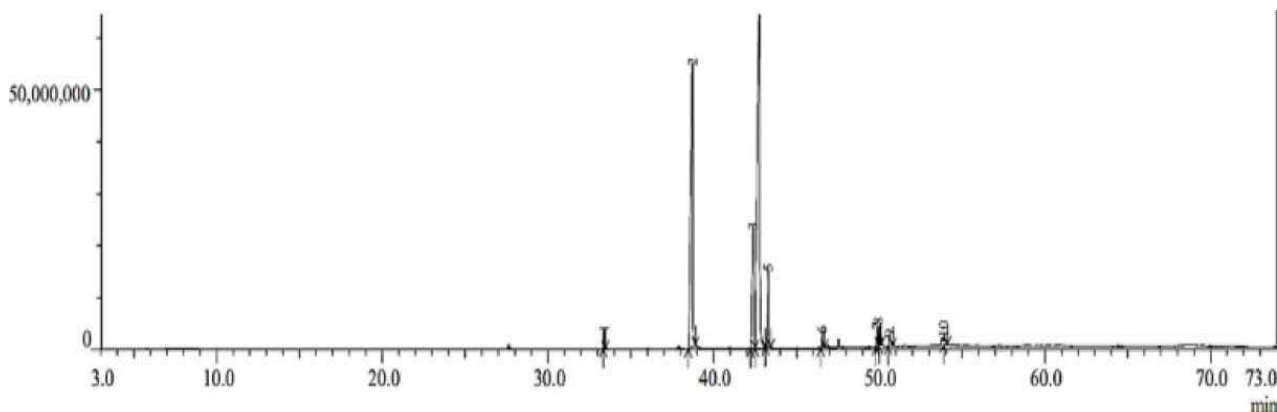


Рисунок 1. ГХ-МС анализ метиловых эфиров РМ перед фракционированием

Таблица 1.

Исходный состав по ГХ-МС до фракционирования

№	Время	Площадь	%	Наименование
1	33.298	13515455	0,91	Мистриновая метиловый эфир 9,12-Octadecadienoic acid methyl ester Octadeca-9,12,15-trienoic acid, methyl ester Octadec-9-enoic acid, methyl ester Octadecanoic acid, methyl ester Hexadecanoic acid, methyl ester Bicyclo-[10.1.0]-tridec-1 Di-(9-Octadecenoyl)-Glycerol Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) ester 9-Octadecenoic acid (Z)- 2,3-dihydroxypropyl ester
2	38.579	347865845	23,38	Линолевая, метиловый эфир
3	42.289	193564654	13,01	Линоленовая, метиловый эфир
4	42.817	795554143	53,46	Олеиновая, метиловый эфир
5	43.241	42744541	2,87	Стеариновая, метиловый эфир
6	46.501	30963265	2,08	Пальмитиновая, метиловый эфир
7	49.794	14568855	0,98	БИЦИКЛО-[10.1.0]-ТРИДЕК-ЕН
8	49.899	12678514	0,85	Диолеил глицериновый эфир
9	50,756	24255896	1,63	Пальмитиновая 1,2-гидроксиметил-этиловый эфир
10	53.866	12458746	0,84	Олеиновая - 2,3-дигидроксипропиловый эфир
		1488169914	100,00	

Фракционированные эфиры РМ анализировали с помощью ГХ-МС для определения жирнокислотного состава. Этот анализ проводился для образцов фракционированных при температуре 36°C, со временем экстракции 5 часов и соотношением РМ:растворитель 1:3. Полученные результаты,

представленные на рисунке 2, выявили увеличение коэффициента экстракции с повышением температуры до 36 °С, что не наблюдалось в других подобных исследованиях [6].

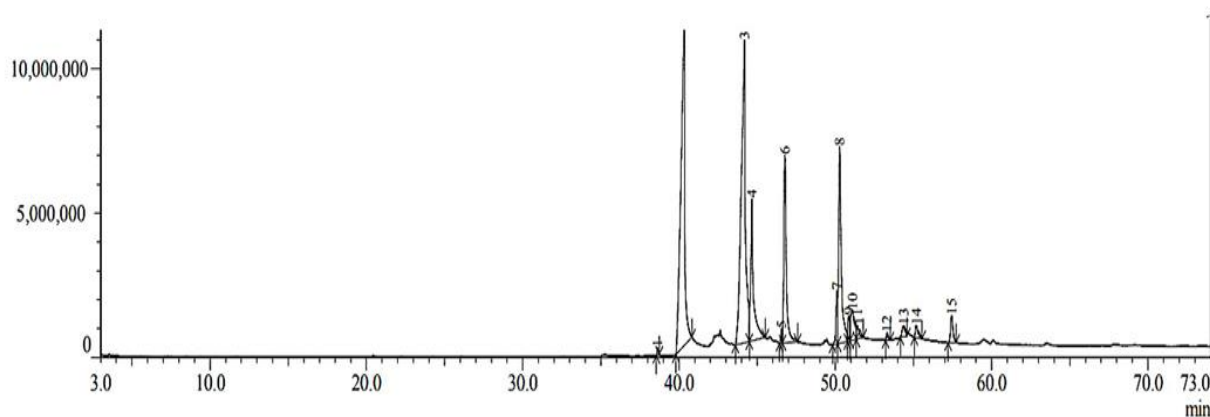


Рисунок 2. ГХ-МС хроматограмма РМ после фракционирования

Таблица 2.

Состав по ГХ-МС после фракционирования

№	Время	Площадь	%	Наименование
1	38.621	1392133	0,21	Пальмитиновая, 2-гидрокси-1,3-пропанол эфир
2	40.348	201226456	29,65	Олеиновая, метиловый эфир
3	44.085	194007522	28,59	Олеил-олеиновый эфир
4	44.668	61141336	9,01	Стеариновая, метиловый эфир
5	46.566	3004532	0,44	Стеариновая, 2-гидрокси-1,3-пропанол эфир
6	46.763	71348928	10,51	Линоленовая, метиловый эфир
7	50.090	13284093	1,96	БИЦИКЛО-[10.1.0]-ТРИДЕК-ЕН
8	50.271	80976731	11,93	Пальмитиновая, метиловый эфир
9	50.863	7315296	1,08	Диолеил глицириновый эфир
10	51.096	17856487	2,63	Линоленовая, метиловый эфир
11	51.417	4929383	0,73	Арахидовая, метиловый эфир
12	53.297	1637070	0,24	Эруковая, метиловый эфир (изомер)
13	54.367	5624955	0,83	Пальмитиновая, 2-гидрокси-1-гидроксометиловый эфир
14	55.177	4938322	0,73	Тетрапентаконтан
15	57.435	9993494	1,47	Пальмитолеиновая, метиловый эфир
		678676738	100	

Таблица 2 иллюстрирует, что имело место снижение содержания олеиновой кислоты в РМ с 53,46% до 29,65% после процесса фракционирования. Это связано с тем, что олеиновая кислота имеет две функциональные группы: неполярную углеводородную группу (С-Н) и полярную группу карбоновой кислоты (-COOH) с дипольным моментом 1,18 D, что означает, что в ДМСО растворена только часть соответствующей кислоты.

Согласно результатам ГХ-МС анализа, в процессе фракционирования почти полностью удалена линоленовая и преимущественно линолевая кислоты. Увеличение числа двойных связей приводит

к тому, что образцы становятся более полярными и имеют более высокую степень ненасыщенности.

Основываясь на результатах ГХ-МС-анализа в этом исследовании, растворители н-гептана и ДМСО смогли отделить ПНЖК и некоторое количество олеиновой кислоты в РМ, как показано в таблице 3.

Наблюдалось снижение содержания метиловых эфиров олеиновой кислоты их трансформация и потеря содержания ПНЖК в конечном продукте после процесса фракционирования.

Таблица 3.

Изменение содержания жирных кислот до и после фракционирования

№	Кислота	РМ до фракционирования (%)	РМ после фракционирования (%)
1	Пальмитиновая	3,71	12,14
2	Стеариновая	2,87	9,01
3	Олеиновая	53,46	29,65
4	Линолевая	23,38	10,51
5	Линоленовая	13,01	2,63

Изменение йодного числа после фракционирования

Устойчивость к окислению — это важный параметр качества биодизельного топлива по которому устанавливается срок годности топлива. Биодизельное топливо подвержено окислению из-за наличия двойных связей в составе жирных кислот, света, тепла, воздуха, микроэлементов, высокой температуры, антиоксидантов и пероксидов. Низкая устойчивость биодизеля к окислению зависит от количества и положения двойных связей в его химическом составе. Полиненасыщенные жирные кислоты более подвержены окислению чем мононенасыщенные жирные кислоты. Присутствие ПНЖК в жирных кислотах вызывает увеличение окислительной нестабильности биодизельного топлива [7].

Результаты анализа на йодное число

Йодное число указывает на степень ненасыщенности масла [8]. Йодное число — это содержание ненасыщенных жирных кислот в масле. Чем выше

йодное число, тем выше уровень ненасыщенных жирных кислот в масле.

Таблица 4 показывает, что йодное число в неполярной фазе находится в диапазоне от 70 до 82, в то время как в водной фазе оно находится в диапазоне от 111 до 195. Йодное число линоленовой кислоты равно 273,5, йодное число линолевой кислоты равно 172,4, йодное число олеиновой кислоты равно 85,6, а йодное число НЖК равно нулю. Это доказывает, что на величину йодного числа влияет содержание ПНЖК в РМ.

При фракционировании РМ получают концентрат эфиров РМ, содержащий НЖК, ограниченное количество ПЖК и небольшую фракцию ПНЖК. Йодное число исходного РМ, полученное титрованием, составило 98,4 (г·I₂ /100 г). Данные по йодному числу для каждой фракции РМ приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Йодное число продуктов РМ в неполярной фазе и водной фазе

Опыт	РМ/Растворитель	Температура (°C)	Время (ч)	Йодное число в неполярной фазе (г I ₂ /100 г)	Йодное число в водной фазе (г I ₂ /100 г)
1	1:2	25	3	82,19	111,63
2	1:2	36	3	79,51	125,66
3	1:2	25	5	78,12	132,01
4	1:2	36	5	77,52	143,28
5	1:3	25	3	74,89	148,61
6	1:3	36	3	74,34	153,12
7	1:3	25	5	71,32	178,39
8	1:3	36	5	70,25	194,68

Йодное число в неполярной фазе сырья уменьшается, поскольку ПНЖК в РМ были отделены. На это указывает увеличение йодного числа в водной фазе.

Влияние температуры.

Изменение йодного числа показало, что имело место влияние температуры на устойчивость фракционированного РМ к окислению (рисунки 4 и 5). Чем выше была температура фракционирования,

тем выше была потенциальная окислительная стабильность. Это связано с тем, что количество растворенных ПНЖК в ДМСО увеличивается с повышением температуры, что приводит к снижению йодного числа в неполярной фазе, а это определяет увеличение устойчивости к окислению [9].

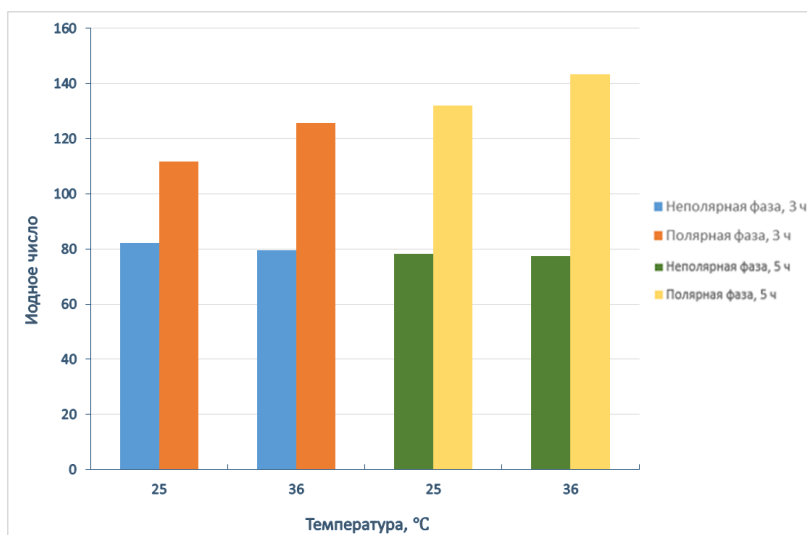


Рисунок 4. Влияние температуры и времени на йодное число в соотношении 1:2

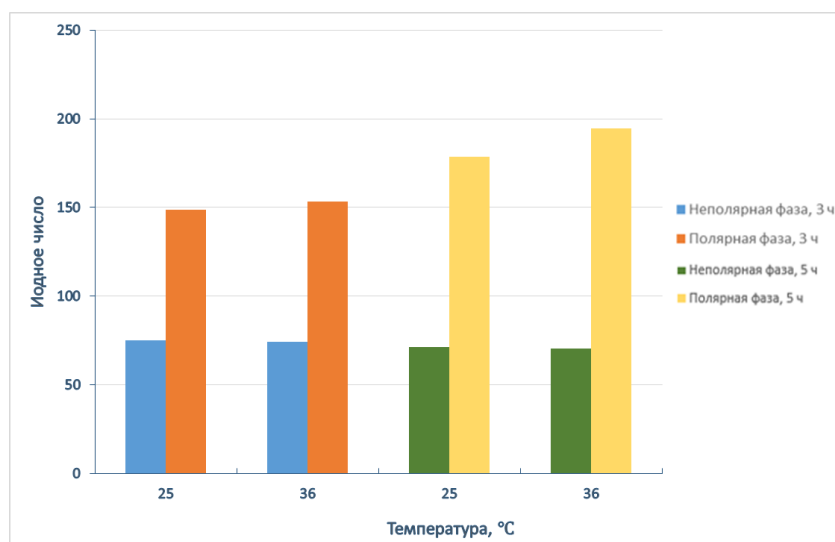


Рисунок 5. Влияние температуры и времени на йодное число в соотношении 1:3

Влияние соотношения РМ: растворитель.

Влияние соотношения РМ: растворитель на процесс фракционирования и устойчивость к окислению можно рассчитать путем определения йодного числа в неполярной и водной фазах. Рисунки 4 и 5 показывают, что существует значительная разница между значением йодного числа неполярной фазы и водной фазы. Высокое йодное число вызвано присутствием ПНЖК. Также продемонстрировано, что чем больше соотношение РМ:растворитель, тем ниже йодное число в неполярной фазе. Это связано с тем, что использование большего количества растворителей приводит к отделению большего количества ПНЖК от РМ, что приводит к увеличению йодного числа в водной фазе. Как показано в Таблице 4, чем больше отношение РМ к растворителю, тем выше будет устойчивость к окислению и тем больше ПНЖК будет растворено в водной фазе.

Влияние времени.

Анализ рисунков 4 и 5 также демонстрирует, что чем длительнее экстракция, тем ниже будет йодное число. Это связано с тем, что ПНЖК лучше отделяются от РМ при более длительной экстракции. Продолжительность экстракции влияла на объем экстрагированного ПНЖК. Более длительное время экстракции приводило к тому, что время контакта между растворителем и сырьем было больше, что означало, что в растворителе растворялось больше

веществ, содержащихся в сырье. Это связано с тем, что в ДМСО растворялось больше ПНЖК, что приводило к снижению йодного числа в неполярной фазе.

Заключение

В результате фракционирования жирных кислот, полученных из гидратированного рапсового масла с использованием н-гептана и диметилсульфоксида в качестве растворителей, удалось выделить полиненасыщенные жирные кислоты. Это было доказано методом газовой хромато-масс-спектрометрии, согласно которому фракционированное рапсовое масло имело общее снижение количества ПНЖК на 64% от первоначального содержания в масле. Результаты измерения йодного числа также доказывают, что соотношение рапсового масла к используемому растворителю влияет на качество и окислительную стабильность продукта.

Наибольший выход ПНЖК для исследованного процесса фракционирования достигнут при использовании метиловых эфиров рапсового масла в соотношении к растворителю 1:3, температура экстракции 36°C и время экстракции 5 часов. Описанный способ может найти свое применение для улучшения окислительной стабильности биодизельного топлива.

Список литературы:

1. Кучкина А.Ю. Источники сырья, методы и перспективы получения биодизельного топлива / Кучкина А.Ю., Сушиц Н.Н. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2014.
2. Кондрашева Н.К., Еремеева А.М. Получение биодизельного топлива из растительного сырья // Записки Горного института – 2023. Т. 260 с.
3. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа, часть первая. – М.: «Химия», 1972 – 359 с.
4. Setyawardhani D.A., Distantina S., Henfiana H., Dewi, A.S. Manufacture of biodiesel from saturated fatty acids of rubber seed oil. // The Proceedings of the chemical and Process Engineering, Semarang, Indonesia, October 2010. p.21.
5. Chang H.-Y., Gladstone S. Separation of oleic acid and linoleic acid by solvent extraction // Journal of the American Oil Chemists' Society – 1965, Vol. 42. p.346-347.
6. Teramoto M., Matsuyama H., Ohnishi N., Uwagawa S., Nakai K. Extraction of ethyl and methyl esters of polyunsaturated fatty acids with aqueous silver nitrate solutions // Ind. Eng. Chem. Res. -1994. Vol. 33. p.341-345.

7. Giakoumis E.G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation //Renew. Energy – 2013, Vol.50. p.858–878.
8. Масла растительные. Методы определения йодного числа: ГОСТ 5475-69 Введ. 01.01.1970. М.: Минпищепром СССР, 1970. 23 с.
9. Прокопенко Л. Г., Бойняжева Л. И., Павлова Е. В. Полиненасыщенные жирные кислоты в растительных маслах // Масложировая промышленность. 2009. № 2. с. 11–12.
10. Dunn, R.O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). Fuel Process. Technol. 2005, 86, 1071–1085.