

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

МЕЛЬНИК ЮРІЙ РОМАНОВИЧ



УДК 66.094.942+66.095.132

**НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ
ЕСТЕРІВ ВИЩИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Реутський Віктор Володимирович,
професор кафедри технології органічних продуктів
Національного університету «Львівська політехніка»

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Зажигалов Валерій Олексійович,
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
завідувач відділу окислювальних гетерогенно-
каталітичних процесів

доктор технічних наук, професор
Курта Сергій Андрійович,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені
Василя Стефаника», професор кафедри хімії

доктор технічних наук, доцент
Глікіна Ірина Маратівна,
Східноукраїнський національний університет імені
Володимира Даля, професор кафедри хімічної інженерії
та екології

Захист відбудеться «16» грудня 2021 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ауд. 226).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий «16» листопада 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н.



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Метиллові, етилові, пропілові, бутилові естери, моно- і дигліцериди, аміноестери вищих жирних кислот застосовують як біопаливо, сировину для синтезу вищих жирних спиртів і поверхнево-активних речовин, пластифікатори для лакофарбових матеріалів і полімерів, інгібітори корозії тощо. Найпоширенішими промисловими способами одержання естерів вищих жирних кислот є трансестерифікація тригліцеридів та естерифікація вищих жирних кислот аліфатичними спиртами.

Водночас, розширення сировинної бази вимагає встановлення оптимальних умов трансестерифікації олій та естерифікації вільних жирних кислот для конкретного виробництва вищевказаних естерів, а застосування існуючих промислових каталізаторів трансестерифікації (гідроксидів і метилатів натрію чи калію) висуває жорсткі вимоги до відсутності в складі сировини води і вільних жирних кислот. Використання вказаних промислових каталізаторів також характеризується складністю розділення продуктів реакції та утворенням значної кількості забруднених продуктами їх нейтралізації стічних вод.

Тому перспективним є застосування гетерогенних каталізаторів, насамперед сполук d-металів, які виявляють каталітичну активність як кислоти Льюїса, та деяких p-металів, насамперед олова, сполуки якого виявляють високу активність у реакції естерифікації.

Розроблення теоретичних основ застосування оксидів, солей, гідроксидів вищевказаних металів та катіонітів з іммобілізованими іонами цих металів як каталізаторів одержання естерів вищих жирних кислот покликане забезпечити їх ефективне використання в технологічному процесі та усунення недоліків гомогенних каталізаторів.

Відповідно, комплексний підхід до визначення закономірностей процесів трансестерифікації олій та естерифікації вільних жирних кислот у присутності сполук d- і p-металів та розроблення наукових основ технологій естерів вищих жирних кислот з використанням нових каталізаторів є актуальним завданням і становить наукову і практичну цінність.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» – «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» та виконувалась у межах науково-дослідної роботи «Теоретичні основи трансестерифікації в присутності гетерогенних каталізаторів» (№ державної реєстрації 0116U002845) та держбюджетної науково-дослідної роботи «Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук» (№ державної реєстрації 0116U004139), у виконанні яких автор брав безпосередню участь.

Мета і завдання досліджень.

Метою роботи є розроблення наукових основ технологічних процесів одержання естерів жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів і естерифікацією вільних жирних кислот у присутності сполук d- і p-металів.

Завдання досліджень:

- розробити гетерогенні каталізатори процесів трансестерифікації тригліцеридів олій на основі сполук d- та p-металів та визначити оптимальні умови їх застосування;
- встановити взаємозв'язок між фізико-хімічними властивостями каталізаторів та швидкістю реакцій трансестерифікації та естерифікації;
- визначити вплив каталізатора на технологічні показники трансестерифікації тригліцеридів;
- встановити закономірності трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності оксидів, солей і гідроксидів d- та p-металів та іонів з іммобілізованими іонами цих металів
- визначити закономірності естерифікації вільних жирних кислот у присутності оптимальних каталізаторів;
- встановити вплив умов процесу трансестерифікації олій та естерифікації вільних жирних кислот спиртами C_2-C_4 на його технологічні показники;
- створити технології естерів вищих жирних кислот із застосуванням розроблених каталізаторів.

Об'єкт досліджень – процеси одержання естерів вищих жирних кислот.

Предмет досліджень – трансестерифікація тригліцеридів олій та естерифікація вищих жирних кислот спиртами C_2-C_4 у присутності каталізаторів, що містять іони d- і p-металів.

Методи досліджень. Експериментальні результати досліджень отримано з використанням сучасних методів досліджень: фізико-хімічних – газорідинна хроматографія, фотоелектроколориметрія, кондуктометрія; хімічних – визначення кислотного числа; методів математичної статистики для встановлення довірчого інтервалу констант швидкості та перевірки відтворюваності результатів досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів.

Встановлено закономірності впливу каталізаторів – оксидів, солей та гідроксидів d- і p-металів (IV періоду і IV групи, зокрема) та іонів цих металів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8, на кінетичні та технологічні показники процесів трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій спиртами C_2-C_4 .

Встановлено взаємозв'язок між кислотністю поверхні досліджених каталізаторів – оксидів d- і p-металів, та початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів. Показано, що на поверхні досліджених оксидів переважають слабкі кислотні центри, які відповідають за каталіз реакцій трансестерифікації тригліцеридів та естерифікації вільних жирних кислот.

Встановлено, що найвищу активність як каталізатори реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 виявляють оксиди цинку, нікелю (II), олова (IV) та катіоніт з іммобілізованими іонами Zn^{2+} , Ni^{2+} і Sn^{2+} . Виявлена подібність рядів каталітичної активності оксидів металів та іонів цих металів,

імобілізованих на катіоніті, вказує на визначальну роль катіону d- або p-металу як каталізатора реакції.

Встановлено, що досліджені оксиди металів одночасно з каталізом реакції трансестерифікації каталізують естерифікацію вільних жирних кислот, присутніх в олії.

Встановлено вплив ультразвуку на магнітнпорядкований стан оксидів-каталізаторів, що виявляється в активуванні кислотних центрів оксидів заліза (II), кобальту (II, III) і нікелю (II), які володіють антиферомагнітними властивостями. Встановлено, що під час трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом у присутності оксиду заліза (II) в полі ультразвукових хвиль початкова швидкість витрати тригліцеридів збільшується в 1,04 і 1,35 рази, відповідно, а застосування ультразвуку під час каталізу іншими оксидами d-металів, за винятком Co_3O_4 і NiO , у присутності яких швидкість реакції зростає незначно чи практично не змінюється, веде до зниження початкової швидкості реакції.

Показано, що каталіз трансестерифікації більшістю солей зумовлений попереднім утворенням комплексів між катіонами d-металів та проміжними і кінцевими продуктами реакції трансестерифікації (моно-, дигліцеридами й вільним гліцерином).

Показано, що реакційна здатність спиртів $\text{C}_2\text{--C}_4$ у реакції трансестерифікації за умови каталізу оксидами металів та катіонітом КУ-2-8 з імобілізованими іонами металів знижується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга спирту.

Вперше визначено кінетичні характеристики реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності каталізаторів – оксидів металів.

Практичне значення одержаних результатів.

Встановлено оптимальні умови реакції одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів спиртами $\text{C}_2\text{--C}_4$ у присутності оксидів d- і p-металів та катіоніту КУ-2-8 з імобілізованими іонами цих металів, за яких конверсія тригліцеридів досягає 100 %.

Показано, що оксид цинку, забезпечує високі значення конверсії тригліцеридів соняшникової олії в реакції з етанолом, який містить до 5 мас. % води, що суттєво знижує вимоги до спиртової сировини, яку використовують в процесі трансестерифікації олій із застосуванням розроблених каталізаторів. Показано, що введення до реакційної суміші незначної кількості естеру нижчої карбонової кислоти та аліфатичного спирту (зокрема до 30 г/дм³ етилацетату в етанолі) забезпечує конверсію тригліцеридів соняшникової олії вищу, ніж у реакції з безводним етиловим спиртом навіть за умови вмісту води в етанолі 8–10 мас. %.

Показано придатність катіоніту з імобілізованими іонами металів та оксидів металів для повторного застосування як каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів рафінованої та відпрацьованої соняшникової олії етанолом та бутан-1-олом зі збереженням максимальних значень конверсії тригліцеридів та питомої продуктивності реактора.

Визначені енергію активації та передекспоненційний множник реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю (II) можна застосовувати для прогнозування конверсії вільних жирних

кислот, які містяться в неочищених або відпрацьованих оліях, під час трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності вказаних оксидів.

Випробування каталізатора КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , обробленого розчином лугу, на ТОВ «Інтер-Синтез» (акт від 16.06.2021 р.) у процесі трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії головною фракцією етилового спирту показало, що вказаний каталізатор забезпечує середню питому продуктивність реактора $216,3 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ при конверсії тригліцеридів $96,3 \%$, що свідчить про його високу активність.

Випробування, проведені на дослідно-промисловій установці підприємства ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.) (акти випробувань від 30.06.2017 р. та 21.10.2019 р.) з одержанням дослідних партій етилових (за умови каталізу оксидом цинку) та *n*-пропілових (у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+}) естерів вищих жирних кислот, підтвердили ефективність досліджених каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів.

Апробація способу одержання бутилолеату реакцією естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксиду цинку здійснена на ТОВ «Поліком.» (акт від 04.08.2021 р.) показала, що досліджений каталізатор забезпечує конверсію олеїнової кислоти $93,7 \%$ і вихід бутилолеату $92,1 \%$, з одержанням побічних продуктів – олеатів цинку та кальцію, які можуть мати промислове використання.

За результатами досліджень отримано патенти України на корисну модель №119586 «Каталізатор трансестерифікації» та №142112 «Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами».

Результати досліджень впроваджені та використовуються в навчальному процесі кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» під час читання лекцій і проведення лабораторних занять з курсів «Каталіз в органічному синтезі» і «Промислова органічна хімія» та виконання магістерських кваліфікаційних робіт студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах роботи і полягає в науковому обґрунтуванні мети, формулюванні завдань цієї роботи, плануванні та виконанні основної частини експериментів, теоретичному обґрунтуванні та узагальненні отриманих результатів досліджень, визначенні напрямків практичної реалізації результатів роботи та участі в промисловому випробуванні розроблених каталізаторів і одержанні дослідної партії етилових та *n*-пропілових естерів вищих жирних кислот.

Експериментальні результати, отримані особисто автором, є найважливішою складовою опублікованих наукових праць, в яких висвітлено результати роботи. Співавторами публікацій є науковці, з якими проводили дослідження закономірностей трансестерифікації тригліцеридів та естерифікації вільних жирних кислот у присутності каталізаторів, що містять іони металів. Автор висловлює щирю вдячність науковому консультанту д.т.н., проф. В.В. Реутському. Вклад автора у вирішення завдань, які виносяться на захист, є основним.

Апробація роботи.

Основні положення дисертаційної роботи представлені та опубліковані в тезах доповідей міжнародних і всеукраїнських конференцій: II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи» (м. Львів, 2015 р.); II Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (ARCTOS2) (м. Львів, 2015 р.); IX Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення – 2016» (м. Вінниця, 2016 р.); VIII, IX, X Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2016, 2018, 2020 рр.); I, III International scientific conference: Chemical technology and engineering (СТЕ-2017, 2021) (м. Львів, 2017, 2021 рр.), Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні погляди у майбутнє '2018» (м. Одеса, 2018 р.); IX Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2019 р.); XXII Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія – 2019» (м. Сєверодонецьк, 2019 р.); XXIII Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія – 2020» (м. Сєверодонецьк, 2020 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології в науці та освіті» (м. Сєверодонецьк, 2020 р.).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлений у 22 наукових публікаціях, в тому числі 1 стаття у науковому періодичному виданні іншої держави, що входить до наукометричної бази даних Web of Science, 19 статей у наукових фахових виданнях України, з них 11 – у наукових фахових виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз даних (в т.ч. 4 у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus і Web of Science) і 2 патентах України на корисну модель.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, основної частини (сім розділів), висновків, списку використаних джерел (257 найменування) і 9 додатків. Матеріали основної частини викладені на 256 сторінках, містять 49 рисунків і 44 таблиці. Загальний обсяг дисертації – 335 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих у дисертаційній роботі результатів; відзначено особистий внесок здобувача в наукові праці, опубліковані зі співавторами; зазначено наукові конференції, на яких були оприлюднені результати досліджень; вказано кількість наукових праць, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації.

У **першому розділі** за результатами огляду літератури розглянуто кінетичні та технологічні аспекти процесів трансестерифікації тригліцеридів й естерифікації вільних жирних кислот, вказано напрямки застосування в промисловості естерів вищих жирних кислот та гліцерину як побічного продукту одержання вказаних естерів трансестерифікацією. Виконано аналіз застосування каталізаторів різного

типу в процесах одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів та естерифікацією жирних кислот. Розглянуто переваги і недоліки різних типів промислових і перспективних каталізаторів процесу трансестерифікації тригліцеридів. Показано, що в процесах естерифікації вищих жирних кислот та естерифікації кислот присутніх в неочищених оліях найвищу активність виявляють традиційні кислотні каталізатори. Обґрунтовано необхідність досліджень процесів одержання естерів вищих жирних кислот у присутності гетерогенних каталізаторів, що містять іони d- і p-металів, за однакових умов з метою встановлення закономірностей процесу, покращення його технологічних показників і вибору ефективних промислових каталізаторів, розширення асортименту сировини за рахунок використання неочищених та відпрацьованих олій та технічних сумішей вищих жирних кислот та спиртів (в тому числі побічних продуктів та відходів виробництва). Сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

У **другому** розділі наведено характеристики речовин, які використовували в дослідженнях. Описано методики експериментів, аналізів і розрахунків за отриманими результатами досліджень та методику розрахунків екологічних показників процесу трансестерифікації. Описано методики визначення кислотності та основності поверхні оксидів металів зворотнім титрування їх водних суспензій, методику визначення питомої поверхні оксидів металів титруванням їх водної суспензії розчином метиленового синього. Реакцію трансестерифікації спиртами C_2-C_4 досліджено в стаціонарних умовах в реакторі з мішалкою, а реакцію естерифікації в стаціонарних умовах у реакторі з мішалкою і в нестаціонарних умовах з відгонкою води. Швидкість перемішування магнітною мішалкою становила не менше 400 об/хв., що забезпечувало перебіг реакції в кінетичній області. Вказано, що конверсію досліджуваних олій розраховували в перерахунку на тригліцериди, а початкову швидкість реакції трансестерифікації визначали, як відношення кількості прореагованого тригліцериду до заданого інтервалу часу та об'єму реакційної суміші.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження закономірностей трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії спиртами C_1-C_4 у присутності каталізаторів, що містять іони d-металів, та порівняння реакційної здатності спиртів C_1-C_4 у реакції трансестерифікації при каталізі оксидами металів та іонами металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8.

Встановлено, що характер зміни кривих концентрації тригліцеридів та їх конверсії в часі в реакції трансестерифікації спиртами C_2-C_4 є схожим для різних видів каталізаторів: у початковий період реакції (до 30–60 хв) реакція відбувається швидко, а потім різко сповільнюється (рис. 1). Показано, що за 30 хв конверсія тригліцеридів в реакції етанолізу при мольному співвідношенні тригліцериди : етанол, близькому до 1 : 4, досягає 40–80 % при каталізі оксидами металів і 33–69 % – при каталізі іонами металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8. Характер зміни конверсії тригліцеридів при каталізі етанолізу аніонітом АВ-17-8 є іншим – у його присутності спостерігається істотно нижча швидкість реакції, яка зберігається практично незмінною протягом усієї реакції (рис. 1б).

Характер зміни конверсії тригліцеридів у реакції етанолізу залишається незмінним також при каталізі оксидами металів зі ступенем окиснення +3 і +4, таких

як Cr_2O_3 , Co_2O_3 та SnO_2 , хоча всі вказані катализатори за винятком оксиду олова (IV) виявляють нижчу активність у реакції трансестерифікації.

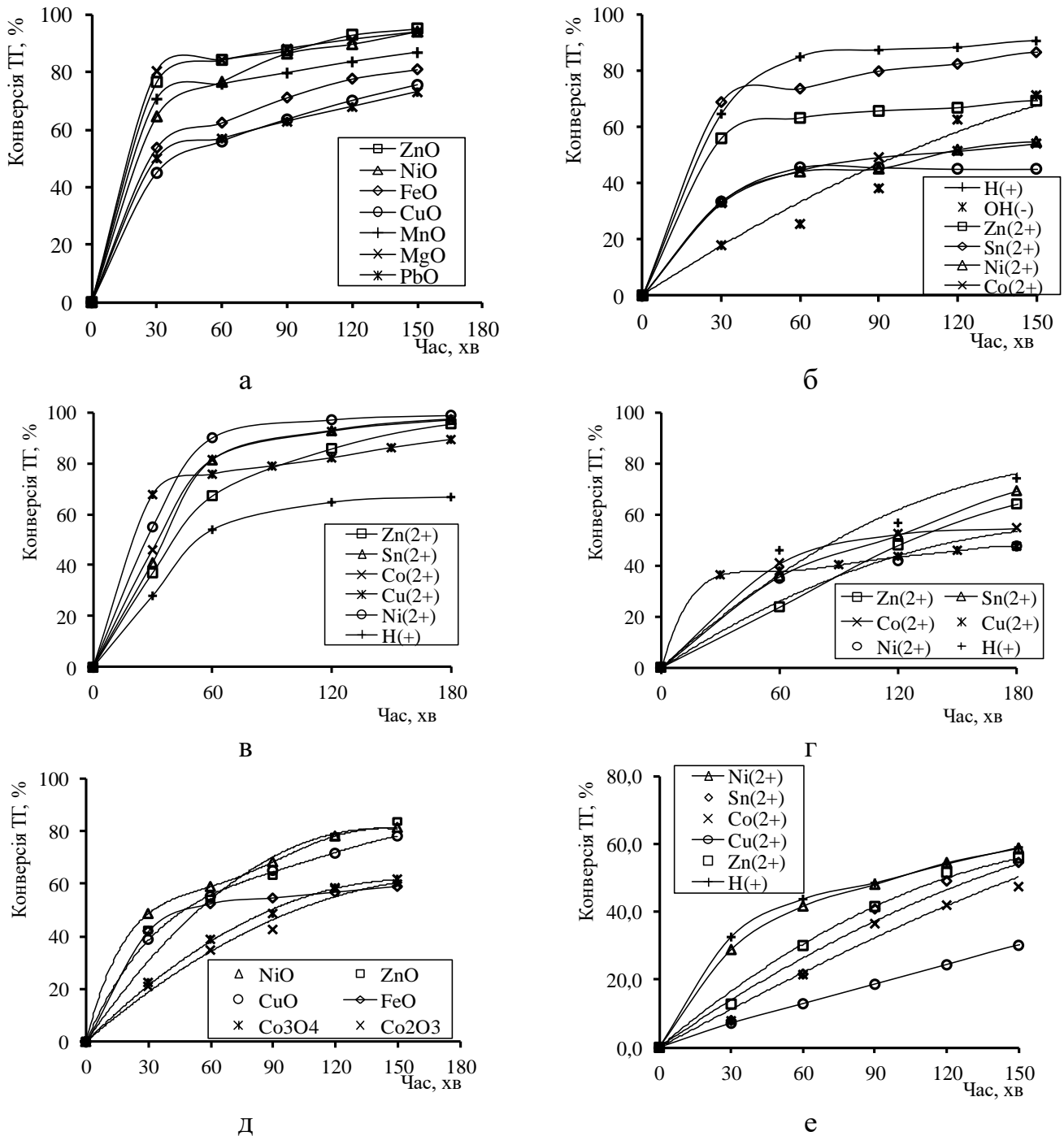


Рисунок 1 – Типові криві зміни конверсії тригліцеридів у реакції їх трансестерифікації етанолом (а, б), пропан-1-олом (в), пропан-2-олом (г) та бутан-1-олом (д, е) у присутності оксидів металів (а, д) і катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів (б, в, г, д).

Встановлено ряди активності досліджених оксидів металів та катіоніту з іммобілізованими іонами металів за значенням початкової швидкості реакції етанолізу (а, в) та конверсією тригліцеридів, досягнутою на однаковий час (б, г):

а) $\text{ZnO} > \text{SnO}_2 > \text{MnO} > \text{NiO} > \text{FeO} > \text{PbO} > \text{CuO} \approx \text{Co}_3\text{O}_4 \approx \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Co}_2\text{O}_3$;

- б) $\text{ZnO} \approx \text{NiO} > \text{SnO}_2 \approx \text{MnO} > \text{FeO} > \text{CuO} > \text{PbO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Co}_2\text{O}_3$;
 в) $\text{Sn}^{2+} \approx \text{H}^+ > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+}$, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8;
 г) $\text{H}^+ > \text{Sn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Co}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8.

Можна констатувати, що наведені ряди активності для оксидів металів та іонів металів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8, значною мірою подібні, а найвищу активність виявляють оксиди цинку, нікелю (II) та олова (IV), та катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Zn^{2+} , Ni^{2+} і Sn^{2+} та у Н-формі.

Встановлено, що при трансестерифікації тригліцеридів пропан-1-олом у присутності іонів металів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8, початкова швидкість реакції та конверсія тригліцеридів є вищими порівняно з досягнутими під час трансестерифікацією тригліцеридів пропан-2-олом (рис. 1в, г). Конверсія тригліцеридів у реакції їх трансестерифікації пропан-1-олом за 30 хв є нижчою, ніж при етанолізі й становить 28–68 %. У реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_3 найвища конверсія досягається в присутності каталізаторів, що містять катіони цинку, нікелю (II) та олова (II).

При трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом криві зміни конверсії тригліцеридів мають більш плавний характер (рис. 1д, е), що зумовлено нижчою реакційною здатністю бутан-1-олу. Найвища початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом та їх конверсія спостерігаються в присутності оксидів нікелю (II) та цинку та іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8 іонів Zn^{2+} і Ni^{2+} . Високу активність в реакції бутанолізу виявляє також оксид заліза та катіоніт у Н-формі.

Для всіх досліджених оксидів металів та катіоніту з іммобілізованими іонами металів, як і для Н-катіоніту характерне зниження кислотного числа реакційної суміші під час реакції трансестерифікації, що свідчить про одночасний перебіг естерифікації вільних жирних кислот, присутніх в олії.

Встановлено, що оксиди металів й іони металів, іммобілізовані на катіоніті, діють під час реакції як гетерогенні каталізатори. Відсутність вилуговування іонів металів у реакційну суміш перевіряли відомим з літератури методом – відділяли каталізатор від реакційної суміші ще до завершення реакції, після чого продовжували реакцію з отриманим фільтратом. Відсутність зміни конверсії тригліцеридів свідчила про те, що каталізатор у фільтраті відсутній.

Застосування як каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів етанолом солей та гідроксидів металів показало, що в реакції етанолізу гідроксиди, органічні й неорганічні солі металів діють подібно до оксидів металів та іонів металів, іммобілізованих на катіоніті, – спостерігається стрімке зростання конверсії тригліцеридів у перші 30–60 хв реакції. При каталізі солями металів найвищу активність виявляють сполуки міді (II) і нікелю (II), проте всі досліджені солі (сульфати міді (II), нікелю (II), цинку, ацетати нікелю (II) і міді (II) та оксалат нікелю (II)) за винятком сульфату марганцю (II) забезпечують конверсію тригліцеридів понад 85 % за 150 хв реакції, а при збільшенні її тривалості до 240 хв конверсія тригліцеридів перевищує 95 %.

При трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності більшості досліджених солей металів спостерігається період індукції тривалістю від 30 хв

(сульфат цинку) до 120 хв (сульфат марганцю (II)), протягом якого конверсія тригліцеридів не перевищує 5 % (рис. 2).

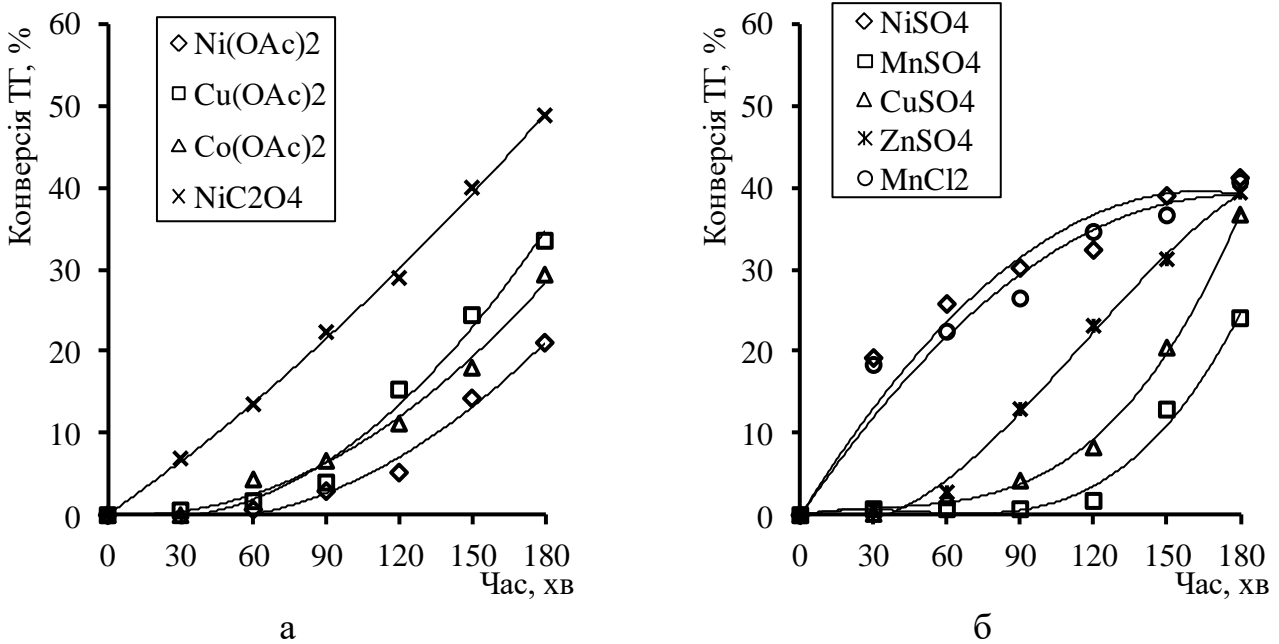


Рисунок 2 – Вплив органічних (а) і неорганічних (б) солей металів на конверсію тригліцеридів в реакції бутанолізу

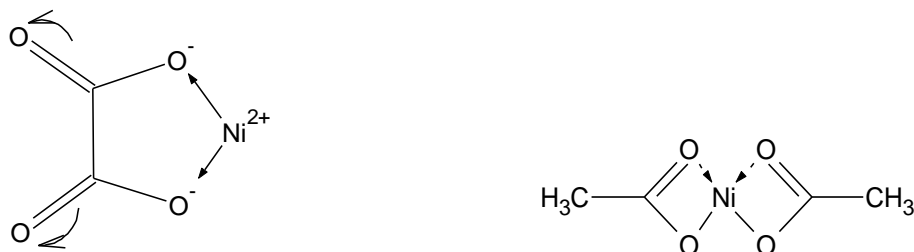
Встановлено, що при каталізі ацетатами кобальту (II) і міді (II) та хлоридом марганцю (II) відбувається повне розчинення каталізаторів, а решта досліджених каталізаторів, за винятком оксалату нікелю (II), також частково розчиняються.

Застосуванням як каталізатора попередньо приготованого розчину сульфату міді в гліцерині експериментально підтверджене припущення, що період індукції для більшості солей зумовлений формуванням каталітичних комплексів між моно-, дигліцеридами й вільним гліцерином та іонами металів, (табл. 1). Використання такого каталізатора дає змогу повністю усунути період індукції та веде до істотного збільшення конверсії тригліцеридів (табл. 1). Збільшення концентрації каталізатора, яке супроводжується збільшенням кількості гліцерину, внесеного в розчин, закономірно веде до зниження конверсії тригліцеридів.

Таблиця 1 – Застосування попередньо приготованого розчину каталізатора в реакції трансестерифікації тригліцеридів. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10

Початкова концентрація, моль/дм ³		Мольне співвідношення тригліцериди : гліцерин	Конверсія тригліцеридів на 180 хв, %
CuSO ₄	гліцерин		
0,0013	0,0087	66,7	69,7
0,0023	0,0174	34,1	67,1
0,0169	–	–	36,7

Очевидно, що при каталізі оксалатом нікелю (II) вища початкова швидкість реакції та відсутність періоду індукції зумовлені зменшенням електронної густини на катіоні металу за рахунок індукційного ефекту та збільшенням електрофільності Ni^{2+} , що забезпечує високу каталітичну активність оксалату нікелю (II) та чіткіше виявляється при нижчій реакційній здатності бутан-1-олу порівняно з етанолом. Одночасно для ацетатів металів збільшення електрофільності іону металу не характерне:



При каталізі реакції бутанолізу сполуками одного й того самого металу за умови їх оптимального вмісту спостерігається зниження конверсії тригліцеридів, яка досягається на 150 хв реакції в ряду оксид – катіоніт – сульфат (рис. 3а). У реакції етанолізу активність оксидів і сульфатів металів є практично однаковою, тоді як такий самий іон металу, іммобілізований на катіоніті КУ-2-8 забезпечує найнижчу конверсію тригліцеридів за однаковий час (рис. 3б).

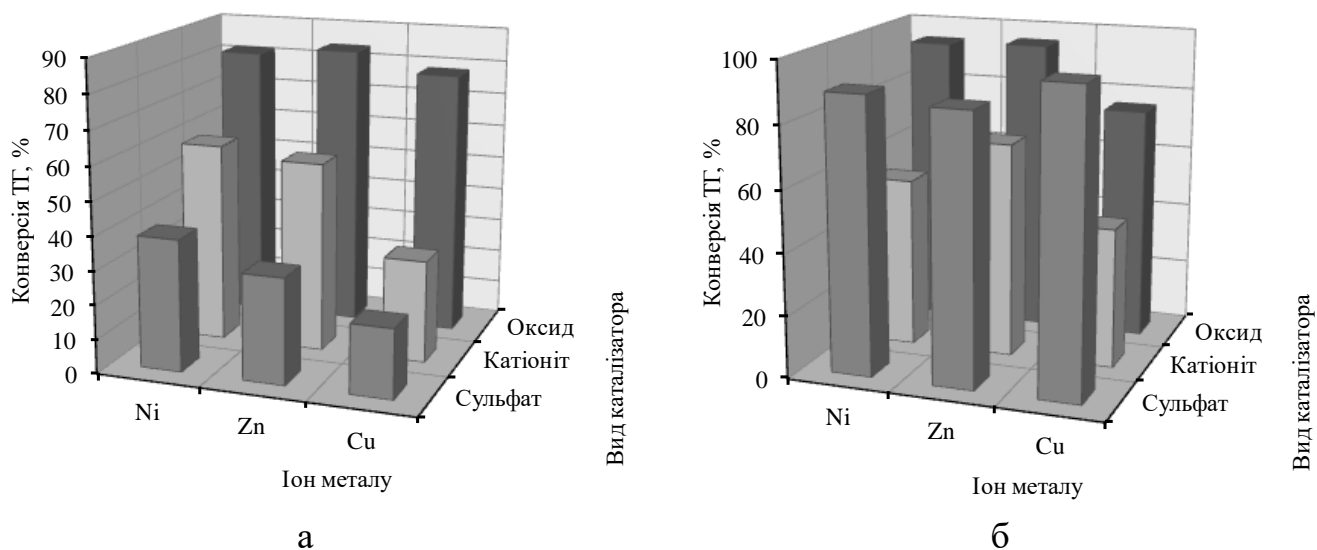


Рисунок 3 – Вплив виду каталізатора та іону металу на конверсію тригліцеридів на 150 хв реакції бутанолізу (а) та етанолізу (б)

Порівняння реакційної здатності спиртів $\text{C}_1\text{--C}_4$ у реакції трансестерифікації при каталізі оксидами металів та іонами металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, при близьких умовах реакції показало, що реакційна здатність спиртів знижується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга. При трансестерифікації тригліцеридів спиртами $\text{C}_1\text{--C}_4$ найвищу активність виявляє катіоніт з іммобілізованими іонами Sn^{2+} , Zn^{2+} та Ni^{2+} , причому саме каталізатор КУ-2-8/ Ni^{2+} забезпечує найвищі початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію

тригліцеридів в їх реакції метанолу, пропан-1-олу та бутан-1-олу (рис. 4а). При катализі оксидами металів значно чіткіше помітне зниження реакційної здатності спиртів зі збільшенням довжини ланцюга аліфатичного спирту (рис. 4б).

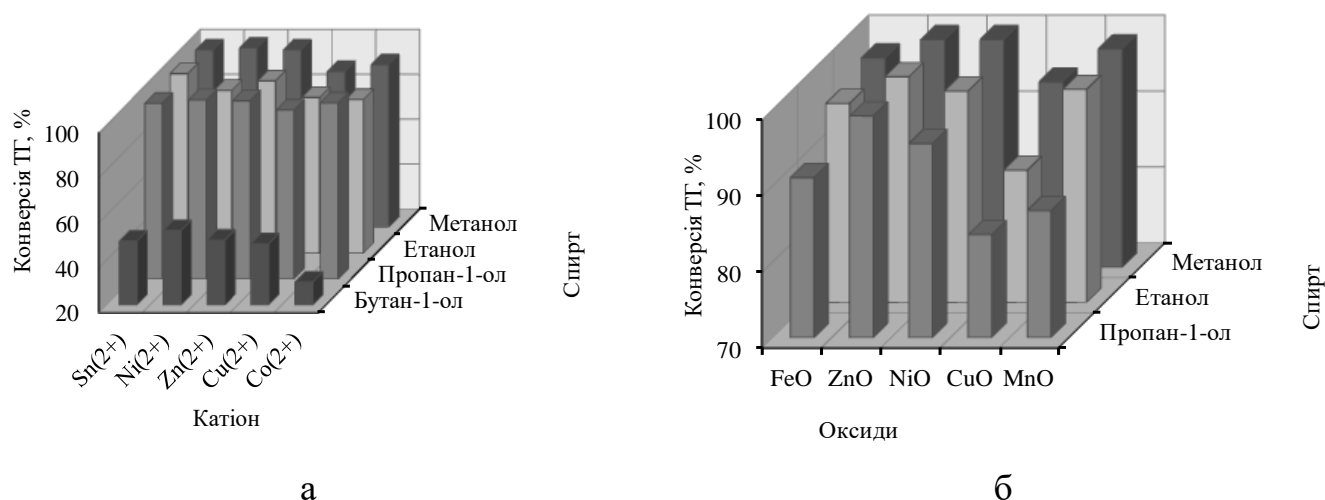


Рисунок 4 – Залежність конверсії тригліцеридів від виду іону металу, іммобілізованого на катіонітї КУ-2-8, (а) і виду оксиду металу (б) та аліфатичного спирту

Для досліджених оксидів металів визначено питому площу поверхні, основність і кислотність поверхні катализаторів та зміну водневого потенціалу водної суспензії оксиду металу (табл. 2). Встановлено, що всі досліджені оксиди металів характеризуються низькою питомою площею поверхні – в межах 0,6–1,5 м²/г.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні властивості досліджених оксидів металів

Катализатор	Кількість кислотних центрів на поверхні катализатора, ммоль/м ²	Кількість основних центрів на поверхні катализатора, ммоль/м ²	Питома площа поверхні, м ² /г
PbO	0,219	0,030	0,6
FeO	0,156	0,049	1,1
CuO	0,191	0,053	0,7
MnO	0,303	0,074	0,9
NiO	0,170	0,055	1,2
ZnO	0,151	0,044	1,5

За зміною водневого потенціалу водної суспензії оксидів металів встановлено, що рН суспензії після занурення кожного з досліджених оксидів металів у дистильовану воду спочатку знижується (орієнтовно протягом 100 с), а в подальшому, до 240 с, залишається практично постійним. Такий характер кривих зміни рН водної суспензії оксидів металів, тобто відносно тривале (десятки і сотні секунд) зниження рН та встановлення рівноважного значення водневого потенціалу

водної суспензії оксидів металів, свідчить про те, що на поверхні досліджених оксидів металів переважають саме слабкі кислотні центри.

Спостерігається кореляція між кислотністю поверхні досліджених оксидів металів і початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів (рис. 5) – із збільшенням значення кислотності поверхні початкова швидкість реакції етанолізу і бутанолізу зростає.

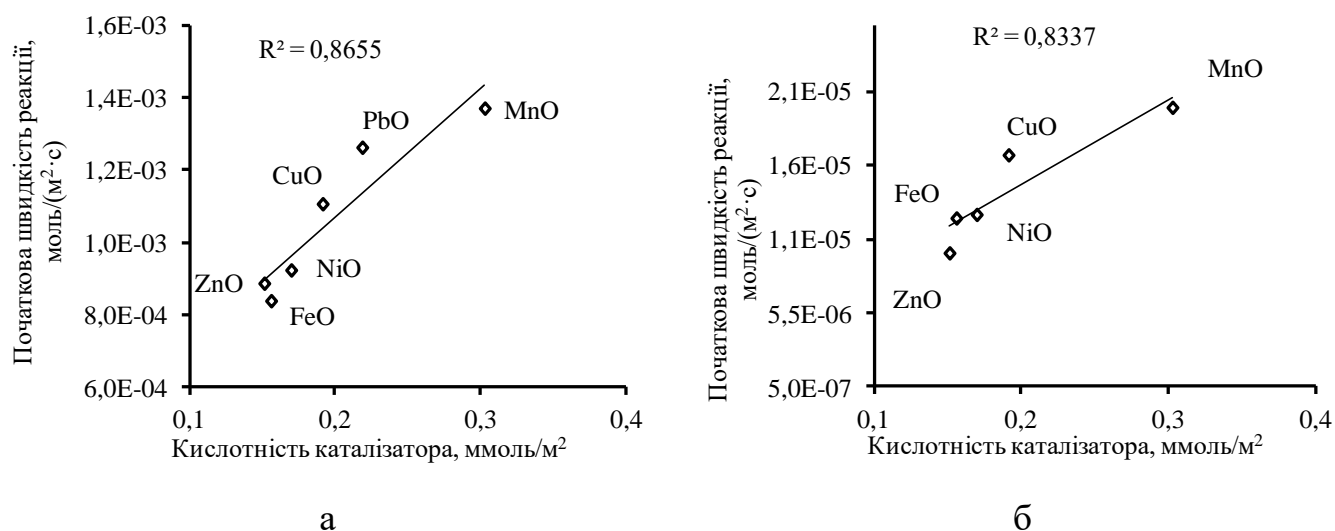


Рисунок 5 – Залежність початкової швидкості реакції етанолізу (а) та бутанолізу (б) від кількості кислотних центрів на поверхні оксидів металів

Отримані результати, разом із даними визначення зміни рН водної суспензії оксидів металів, свідчать про те, що реакція трансестерифікації відбувається на слабких кислотних центрах вказаних каталізаторів, і, очевидно, за кислотним механізмом.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження впливу температури реакції, мольного співвідношення реагентів, вмісту каталізатора на трансестерифікацію тригліцеридів (ТГ) спиртами C_2-C_4 у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів.

Встановлено, що підвищення температури реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом в інтервалі 333–353 К і бутан-1-олом в інтервалі 353–383 К веде до закономірного зростання початкової швидкості реакції (рис. 6). Дещо менша залежність швидкості реакції бутанолізу від температури очевидно зумовлена різним її впливом на окремі стадії реакції трансестерифікації тригліцеридів (рис. 6). При бутанолізі за співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4 рівноважна конверсія тригліцеридів є низькою й досягається за 180 хв у всьому дослідженому інтервалі температур, тоді як за такого самого мольного співвідношення реагентів при етанолізі рівноважна конверсія, яка є істотно вищою, досягається лише за температури 348 К.

Вплив зміни мольного співвідношення тригліцериди : етанол у межах 1 : 4 – 1 : 8 при каталізі катіонітом КУ-2-8 у H^+ -формі та в межах 1 : 3,7 – 1 : 4,5 при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} і мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол в межах 1 : 4 – 1 : 10 при каталізі

катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} досліджено при вмісті каталізатора 2 мас. %.

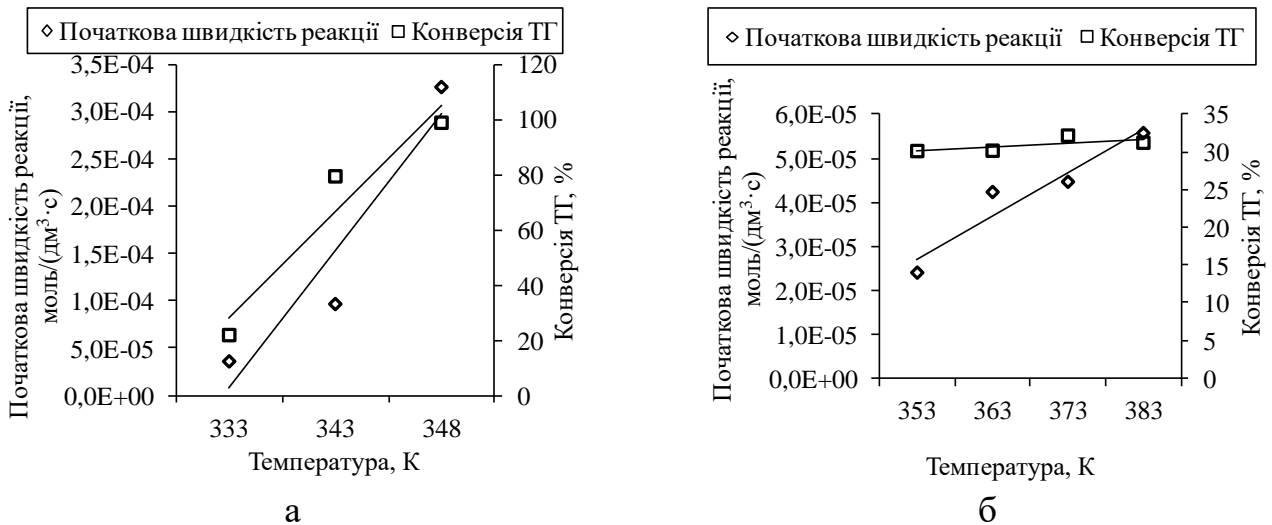


Рисунок 6 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів за 180 хв при їх взаємодії з етанолом (а) і бутан-1-олом (б) від температури реакції. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 у Н-формі (а) і катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} (б), мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %

Встановлено, що для всіх досліджених каталізаторів характерна екстремальна залежність початкової швидкості трансестерифікації тригліцеридів етанолом від мольного співвідношення реагентів (рис. 8).

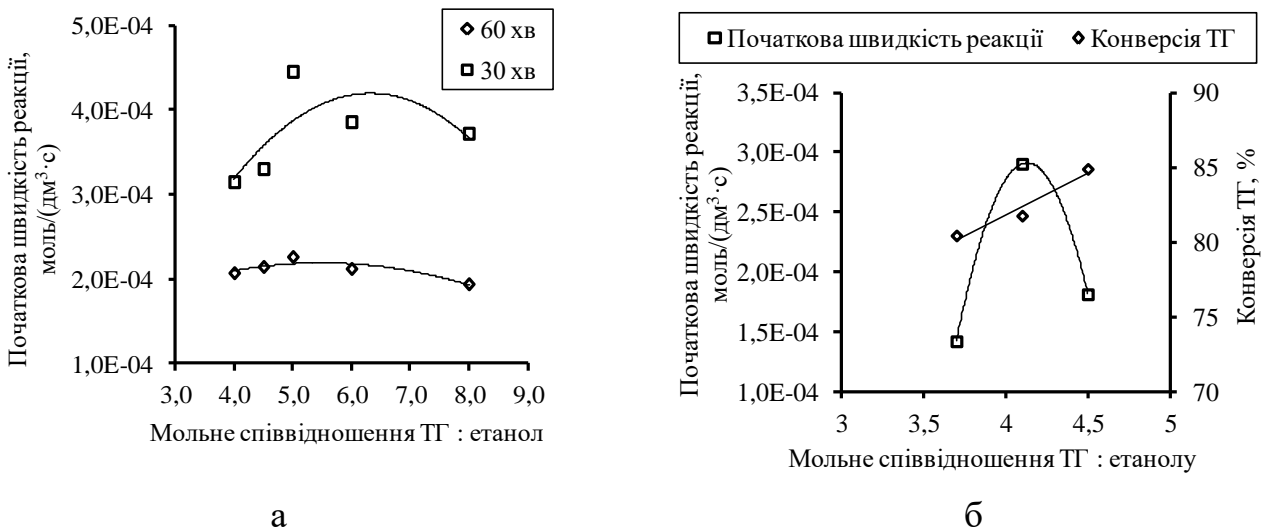


Рисунок 7 – Залежність швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів на 180 хв при їх взаємодії з етанолом (а) та головною фракцією етилового спирту (б) від мольного співвідношення тригліцериди : етанол. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 у Н-формі (а), катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} (б), температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 2 мас. %

Максимум початкової швидкості реакції досягається при мольному співвідношенні тригліцериди : спирт – 1 : (5–6) при використанні абсолютного етанолу та 1 : 4 при етанолізі головною фракцією етилового спирту.

Збільшення мольного співвідношення тригліцериди : етанол з 1 : 4 до 1 : 4,5 забезпечує повне перетворення тригліцеридів вже за 90 хв. Подальше підвищення мольного співвідношення реагентів до 1 : 8 веде до зниження тривалості реакції у 2 рази – до 45 хв. Показано, що збільшення мольного співвідношення тригліцериди : етанол підвищує питому продуктивність реактора, проте при збільшенні співвідношення реагентів від 1 : 5 до 1 : 8 цей приріст є значно меншим і становить близько 14 % (табл. 3). Очевидно, що збільшення питомої продуктивності реактора зумовлене зниженням тривалості реакції.

Таблиця 3 – Залежність питомої продуктивності реактора від мольного співвідношення тригліцериди : етанол. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 у Н-формі, температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 2 мас. %

Мольне співвідношення тригліцериди : етанол	Конверсія ТГ, %	Час, хв	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·год)
1 : 4,0	90,6	150	295
1 : 4,5	99,2	90	508
1 : 5,0	99,9	60	752
1 : 6,0	98,5	60	706
1 : 8,0	100	45	860

Збільшення мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол веде до підвищення початкової швидкості реакції (рис. 8). Конверсія тригліцеридів при цьому істотно зростає лише в інтервалі мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол 1 : (4–6), а подальше збільшення мольного надлишку спирту незначно підвищує конверсію тригліцеридів. Відносно низька конверсія тригліцеридів у реакції бутанолізу зумовлює при збільшенні мольного співвідношення зниження питомої продуктивності за бутиловими естерами вищих жирних кислот (рис. 9).

Вплив вмісту каталізатора в реакційній суміші досліджено при трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ в межах 1–8 мас. % і етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі в межах 0,5–4 мас. % для порівняння.

В обох випадках спостерігалася екстремальна залежність як початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами, так і конверсії тригліцеридів від вмісту каталізатора в реакційній суміші (рис. 10).

Як при етанолізі, так і при бутанолізі, максимальна початкова швидкість реакції трансестерифікації досягається при вмісті катіоніту в реакційній системі 2 мас. % (рис. 10). Зменшення вмісту каталізатора веде до зниження початкової швидкості реакції на 31,3 % (етаноліз) та 73,0 % (бутаноліз). Збільшення вмісту каталізатора в реакційній суміші до максимального для даної системи веде до різкого зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів – у 4,8 та 151,8 разів, відповідно.

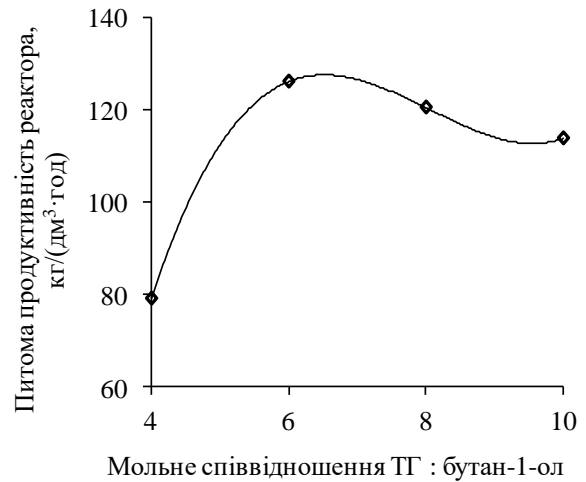
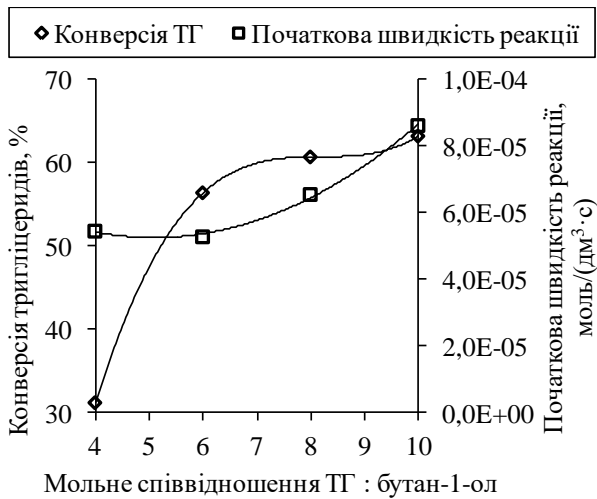


Рисунок 8 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом та їх конверсії на 150 хв від мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8/ Ni^{2+} , температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 2 мас. %

Рисунок 9 – Залежність питомої продуктивності реактора від мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8/ Ni^{2+} , температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 2 мас. %

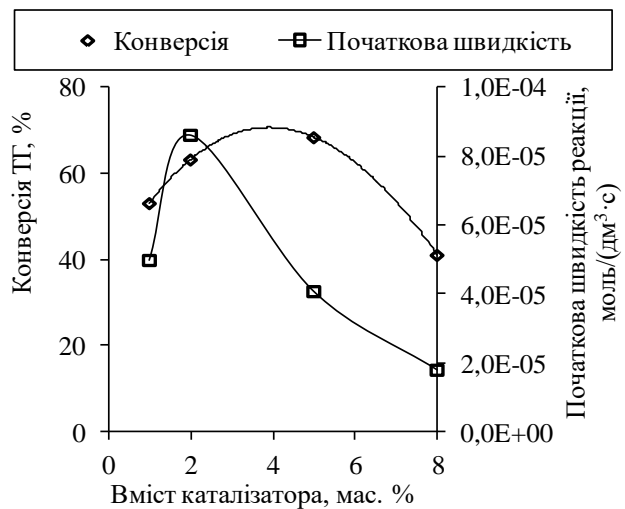
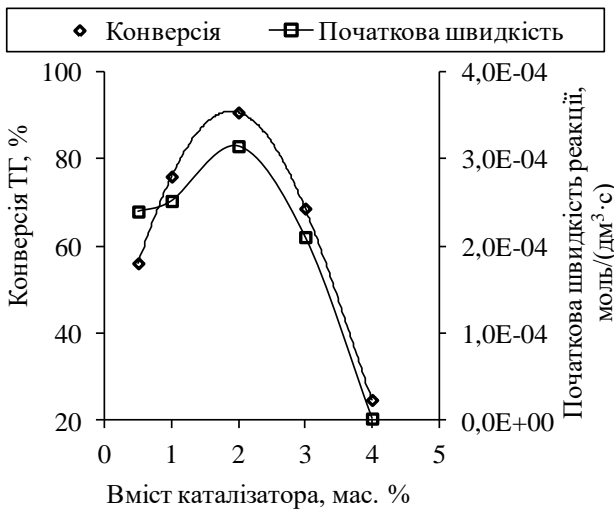


Рисунок 10 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів на 150 хв при їх взаємодії з етанолом (а) і бутан-1-олом (б) від вмісту каталізатора в реакційній суміші. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 у Н-формі (а), катіоніт КУ-2-8/ Ni^{2+} (б), температура реакції – 348 К (а), 383 К (б), мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 4 (а), 1 : 10 (б)

Конверсія тригліцеридів також має екстремальну залежність від вмісту каталізатора в реакційній суміші (рис. 10). При етанолізі екстремум залежності конверсії тригліцеридів від вмісту каталізатора співпадає з максимальним значенням початкової швидкості трансестерифікації тригліцеридів – він відповідає вмісту каталізатора в реакційній суміші 2 мас. %. При трансестерифікації тригліцеридів

бутан-1-олом максимум конверсії від вмісту каталізатора виражений менш яскраво й знаходиться в досить широкому інтервалі його вмісту 2–5 мас. %.

Зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів, очевидно, зумовлене наявністю вологи в досліджених каталізаторах – при високому вмісті катіоніту з іммобілізованими іонами металів кількість води (моль) стає співмірна з початковою кількістю тригліцеридів. Подальші дослідження реакції етанолізу показали, що при вмісті води в ректифікованому етанолі понад 6,2 % спостерігається істотне зниження швидкості реакції та конверсії тригліцеридів (розділ 7).

Запропоновано здійснювати обробку катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів 0,1 М розчином гідроксиду натрію. Встановлено, що властивості каталізатора істотно залежать від тривалості обробки. При обробці катіоніту з іммобілізованими іонами металів протягом 90 хв підвищується початкова швидкість реакції трансестерифікації та збільшується конверсія тригліцеридів за 240 хв (табл. 4). Подальше збільшення тривалості обробки каталізатора до 7 діб веде до зниження початкової швидкості реакції та конверсії тригліцеридів (табл. 4).

Таблиця 4 – Вплив обробки катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів розчином NaOH на показники процесу. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{r} \cdot 10^5$, моль/(дм ³ ·с)	Конверсія тригліцеридів на 240 хв, %
КУ-2-8/Cu ²⁺	2,10	41,7
КУ-2-8/Cu ²⁺ (90)*	5,28	60,3
КУ-2-8/Cu ²⁺ (7)**	1,85	38,4
КУ-2-8/Ni ²⁺	8,62	70,8
КУ-2-8/Ni ²⁺ (7)	2,60	56,5

* – тривалість обробки каталізатора становила 90 хв;

** – тривалість обробки каталізатора становила 7 діб.

Збільшення мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол до 1 : 12 при каталізі обробленим протягом 90 хв катіонітом з іммобілізованими іонами міді підвищує конверсію тригліцеридів за 240 хв до 68,6 %, що на 8,5 % вище, ніж при мольному співвідношенні реагентів 1 : 10. Подальше підвищення мольного надлишку спирту до 1 : 15 забезпечує за 240 хв досягнення конверсії тригліцеридів 82,7 %. Початкова швидкість реакції трансестерифікації при цьому зростає, досягаючи значення $7,83 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), а потім, при підвищенні мольного співвідношення до 1 : 15, знижується в 1,65 рази.

Очевидно, що зміна активності дослідженого каталізатора пов'язана із взаємодією іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8 іонів Cu²⁺ з аніонами OH⁻, що призводить до зміни електронної густини на катіоні. Подальша тривала обробка розчином лугу очевидно веде до утворення на поверхні катіоніту гідроксиду міді (II), який поступово розкладається з утворенням оксиду міді (II). Таке перетворення підтверджується зміною забарвлення обробленого 0,1 М розчином лугу протягом 7 діб катіоніту, яке відповідає забарвленню оксиду міді (II).

У п'ятому розділі роботи наведено результати дослідження впливу температури реакції, мольного співвідношення реагентів, вмісту каталізатора та ультразвукової обробки на закономірності трансестерифікації тригліцеридів етанолом і бутан-1-олом у присутності оксидів металів. Встановлено, що при бутанолізі тригліцеридів у присутності оксиду заліза (II) характер впливу температури на їх конверсію близький до того, що спостерігається при каталізі катіонітом з іммобілізованими катіонами Ni^{2+} – конверсія тригліцеридів на 150 хв реакції найбільш істотно зростає в інтервалі 363–373 К. Збільшення температури реакції в інтервалі 363–373 веде до значного зростання початкової швидкості, проте подальше підвищення температури на швидкість реакції впливає незначно (рис. 11). Показано, що при підвищенні температури реакції від 383 К до 388 К, яка є близькою до температури кипіння спирту, початкова швидкість реакції залишається практично незмінною, а конверсія тригліцеридів зростає незначно, тому оптимальною температурою для трансестерифікації ТГ бутан-1-олом у присутності оксидів металів слід вважати температуру понад 378 К.

◆ Конверсія ТГ, % □ Початкова швидкість реакції

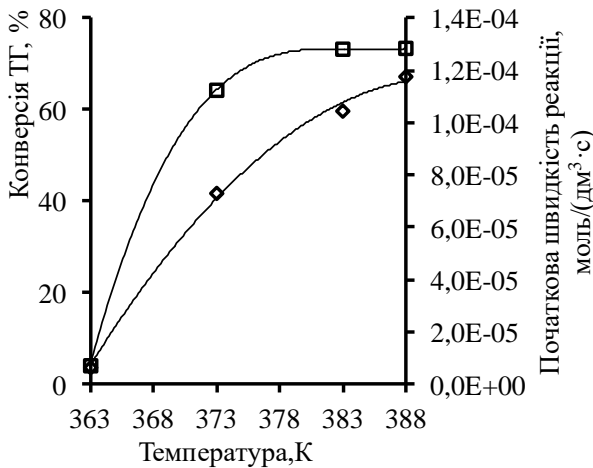


Рисунок 11 – Залежність початкової швидкості реакції та конверсії тригліцеридів на 150 хв від температури реакції. Каталізатор – FeO, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10

Вплив мольного співвідношення реагентів у реакції етанолізу при каталізі оксидом цинку подібний до того, що спостерігається при каталізі катіонітом з іммобілізованими іонами Co^{2+} – початкова

швидкість реакції досягає максимального значення при мольному співвідношенні реагентів близько 1 : 4. При трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності оксиду цинку збільшення мольного співвідношення веде до підвищення конверсії тригліцеридів, яка при мольному співвідношенні тригліцериди : етанол – 1 : 5,7 за 150 хв досягає майже 100 %.

Бутаноліз тригліцеридів при різних мольних співвідношеннях реагентів досліджено при каталізі оксидами нікелю (II), заліза (II) та цинку (рис. 12). Оскільки вплив мольного співвідношення реагентів досліджено при вищих значеннях мольного надлишку спирту, ніж при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , закономірності впливу мольного співвідношення на реакцію бутанолізу очевидно є відмінними. Встановлено, що в присутності досліджених оксидів металів в інтервалі співвідношень реагентів 1 : (10–12) швидкість незначно зростає (ZnO) або є практично незмінною, а при підвищенні мольного надлишку спирту до 1 : 20 вона знижується в 1,12–1,31 рази.

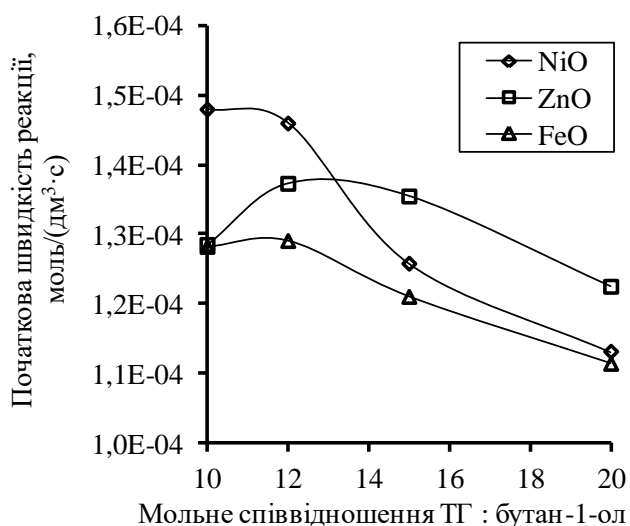


Рисунок 12 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації від мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол. Вміст каталізаторів – 0,25 мас. %, температура – 383 К

Підвищення мольного співвідношення реагентів до 1 : 15 дає змогу досягти у присутності всіх вказаних каталізаторів за 150 хв конверсії тригліцеридів понад 94 %, а збільшення співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол до 1 : 20 забезпечує повне перетворення тригліцеридів за такий самий час.

Вплив вмісту каталізатора на реакції етанолізу і бутанолізу досліджено в інтервалі 0,125–0,500 мас. %. Як і при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів, у присутності оксидів металів спостерігається екстремальна залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів від вмісту каталізатора в реакційній суміші (рис. 13).

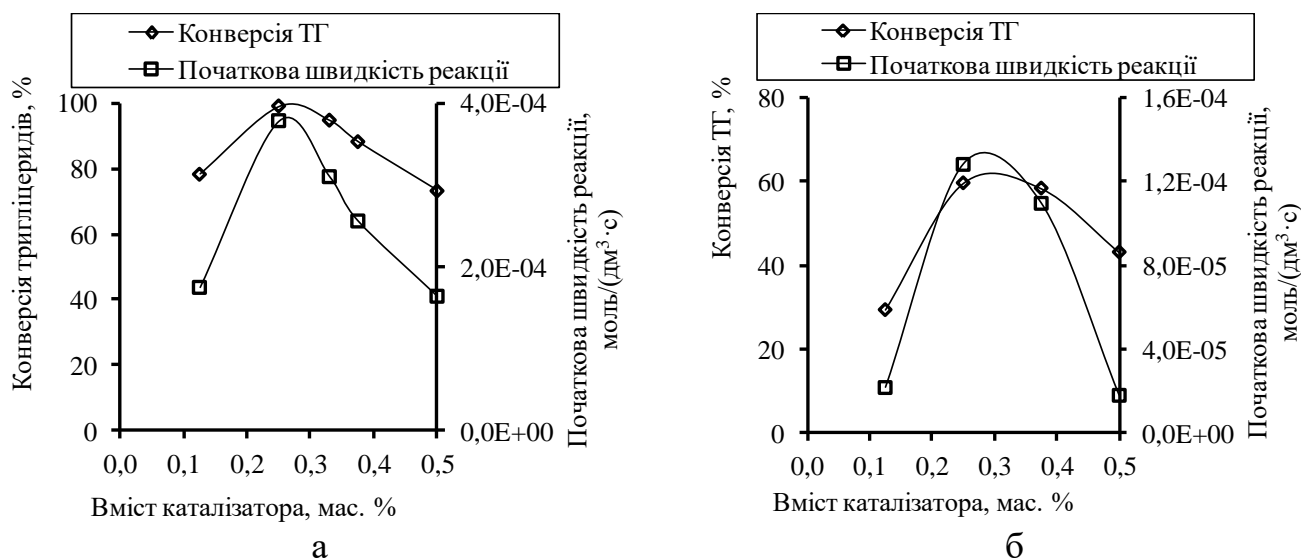


Рисунок 13 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів при їх взаємодії з етанолом (а) і бутан-1-олом (б) від вмісту каталізатора. Каталізатор – ZnO (а) і FeO (б), мольне співвідношення тригліцериди : спирт – 1 : 5,7 (а) і 1 : 10 (б), температура реакції – 348 К (а) і 383 К (б)

При збільшенні вмісту каталізатора при трансестерифікації тригліцеридів етанолом від 0,125 мас. % до 0,25 мас. % початкова швидкість реакції зростає в 2,2 рази, а при подальшому збільшенні вмісту оксиду цинку знижується в 2,3 рази. При бутанолізі також спостерігається різке підвищення початкової швидкості реакції в інтервалі вмісту оксиду заліза (II) 0,125–0,250 мас. % – у 5,9 разів від $2,16 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с) до $1,28 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). Подальше збільшення вмісту каталізатора зумовлює таке саме різке зниження початкової швидкості реакції

трансестерифікації тригліцеридів. Як і при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів, оптимальний вміст каталізатора при етанолізі і бутанолізі є практично однаковим – він становить 0,25–0,33 мас. %.

Оскільки вміст вологи в досліджених каталізаторах – оксидах металів – є зnikomо низьким основною причиною таких результатів є агломерація частинок каталізатора. Агломерація частинок каталізатора супроводжується механічним блокуванням його поверхні, що при низьких значеннях питомої площі поверхні (табл. 2) веде до зниження кількості активних центрів і, відповідно, швидкості реакції.

Здійснення реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності оксиду міді (II) у вигляді гранул розміром 3–5 мм підтверджує таке припущення – застосування каталізатора у вигляді гранул за умови однакового вмісту каталізатора у реакційній суміші веде до істотного зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації (приблизно на 36 %) з одночасним зменшенням конверсії тригліцеридів на 150 хв реакції – вона досягає лише 62,0 %, що на 13,6 % нижче, ніж при каталізі дрібнодисперсним оксидом міді (II) (табл. 5).

Таблиця 5 – Вплив розмірів частинок каталізатора на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію тригліцеридів на 150 хв. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 3,8, каталізатор – CuO

Вміст каталізатора, мас. %	Розмір частинок каталізатора, мм	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	Конверсія тригліцеридів на 150 хв, %
Мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 3,8			
0,25	0,044–0,063	2,2	75,6
0,25	3–5	1,4	62,0
Мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 5,7			
0,25	0,044–0,063	3,2	91,6
0,50	3–5	3,3	90,4
1,00	3–5	3,5	93,8

Застосування гранульованого CuO у кількості, вищій за кількість дрібнодисперсного каталізатора у 2–4 рази, забезпечує співмірну з каталізом дрібнодисперсним оксидом міді (II) початкову швидкість реакції трансестерифікації (табл. 4) при практично однаковій конверсії тригліцеридів за 150 хв реакції – 91,6 % і 90,4–93,8 %, відповідно.

Застосування ультразвукової обробки реакційної суміші при трансестерифікації тригліцеридів етанолом і бутан-1-олом веде до зниження початкової швидкості реакції на 4–18 % та зменшення конверсії тригліцеридів на 0,8–7,3 %. Незначне підвищення конверсії тригліцеридів в реакції трансестерифікації спостерігається в присутності оксидів заліза (II) і кобальту (III) при етанолізі та оксидів заліза (II) і кобальту (II+III) при бутанолізі – воно становить

0,5–10,0 %. Попередня ультразвукова обробка каталізатора з подальшим його застосуванням у реакції трансестерифікації на показники реакції не впливає.

Здійснення трансестерифікації під дією ультразвуку при надлишковому тиску 0,2–0,3 МПа є ефективним лише за температури реакції 363 К, коли конверсія тригліцеридів у реакції бутанолізу при каталізі FeO становить 3,0–17,8 %. При збільшенні температури до 373–383 К при застосуванні ультразвуку конверсія тригліцеридів з підвищенням тиску знижується. Виявлені закономірності можна пояснити зниженням в'язкості системи з підвищення температури та ступеня перетворення тригліцеридів і, відповідно, істотним зниженням ефективності дії ультразвуку. Зокрема встановлено, що барботування азоту повністю нівелює вплив ультразвуку як на початкову швидкість реакції трансестерифікації, так і на конверсію тригліцеридів за 150 хв реакції.

Застосування ультразвуку практично не впливає на характер залежності початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом від вмісту каталізатора – оптимальний вміст оксиду заліза (II) також знаходиться в мажах 0,25–0,33 мас. % (рис. 14).

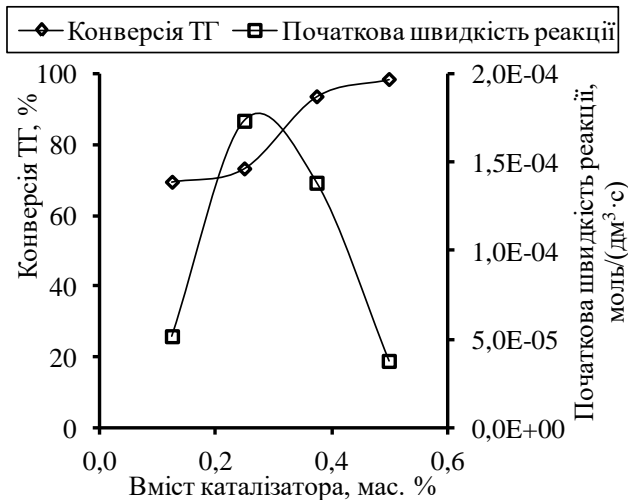


Рисунок 14 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів на 150 хв від вмісту FeO при ультразвуковій обробці реакційної суміші. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10

Водночас, при застосуванні ультразвуку початкова швидкість реакції при збільшенні вмісту каталізатора до 0,5 мас. % знижується приблизно в

4,5 рази, тоді як за відсутності ультразвукової обробки більше ніж у 7 разів. Можна стверджувати, що під дією ультразвуку агломерати каталізатора, які утворюються за рахунок злипання його частинок, частково руйнуються. Разом з тим ультразвук чинить значний вплив на залежність конверсії тригліцеридів від вмісту каталізатора – при його збільшенні від 0,125 до 0,375 мас. % конверсія тригліцеридів за 150 хв зростає від 69,3 % до 93,5 %, а при подальшому підвищенні вмісту каталізатора залишається практично незмінною. Застосування ультразвуку зсуває оптимальне значення вмісту каталізатора в область вищих концентрацій.

Характер залежності початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом від мольного співвідношення реагентів за умови застосування ультразвуку істотно відрізняється від того, який спостерігається за відсутності ультразвукової обробки. Початкова швидкість реакції знижується практично в 2 рази при підвищенні мольного співвідношення тригліцериди : спирт до 1 : 12 і досягає мінімального значення, яке становить близько $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), а в подальшому підвищується при співвідношенні 1 : 15 на 25–27 % і далі залишається практично незмінною – становить близько $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). Характер залежності

конверсії тригліцеридів від мольного співвідношення тригліцеридів загалом ідентичний тому, що спостерігається за відсутності ультразвуку.

У шостому розділі наведено результати дослідження закономірностей естерифікації вищих жирних кислот спиртами та аміноспиртами. Поряд з трансестерифікацією тригліцеридів важливим методом одержання естерів вищих жирних кислот є їх естерифікація. В розділі наведено результати дослідження естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів, естерифікації кислот соапстоку технічними сумішами спиртів – головною фракцією етилового спирту та сивушною олією та взаємодії олеїнової кислоти та суміші етаноламінів.

Естерифікацію олеїнової кислоти бутан-1-олом досліджено у присутності оксидів цинку, нікелю (II), міді (II) та заліза (II) в стаціонарних умовах при мольному співвідношенні олеїнова кислота : бутан-1-ол – 1 : 7,6, температурі реакції – 383 К та вмісті каталізатор – 0,25 мас. %. За такого надлишку спирту при застосуванні квазігомогенної моделі реакція описується рівнянням першого порядку за кислотою та нульового за спиртом. Встановлено, що досліджені каталізатори виявляють невисоку активність у реакції естерифікації – конверсія олеїнової кислоти досягає 7,1–12,9 %, а при каталізі оксидами цинку та міді (II) відбувається їх взаємодія з олеїновою кислотою з утворенням відповідних олеатів. Встановлено, що ефективна константа швидкості реакції естерифікації, яка містить у своєму значенні також концентрацію каталізатора, зростає при зниженні основності поверхні каталізатора (рис. 15а). Разом з тим, залежності між кислотністю поверхні каталізатора та значенням константи швидкості реакції на спостерігається (рис. 15б).

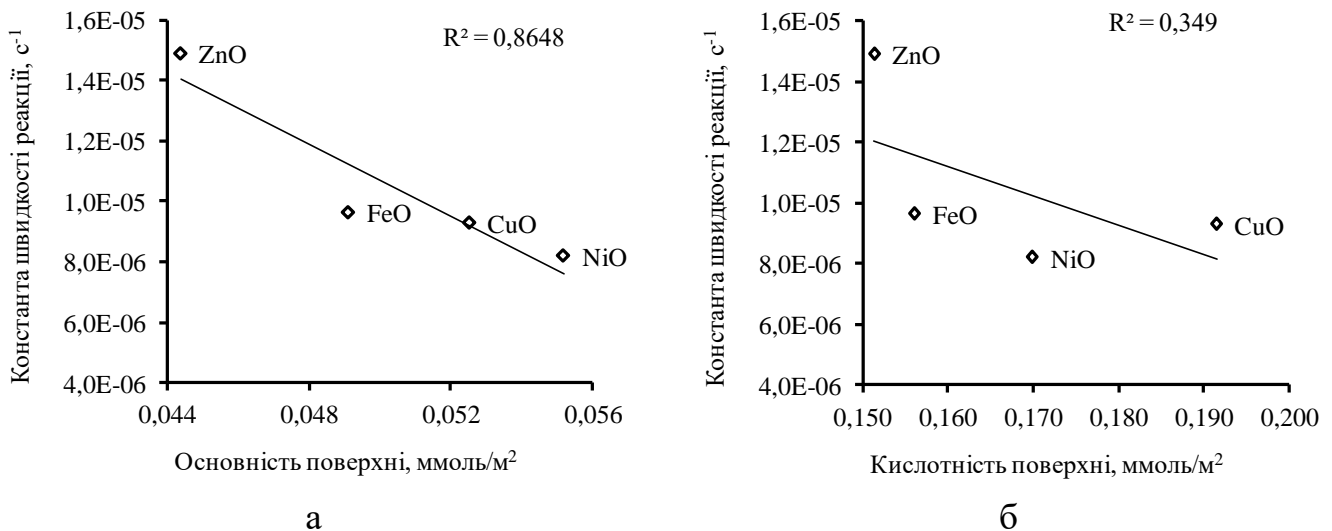


Рисунок 15 – Залежність значення ефективної константи швидкості реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом від основності (а) і кислотності (б) поверхні каталізатора

Для оксидів цинку та нікелю визначено енергію активації та передекспоненційний множник, які становлять: 136,4 кДж/моль і $1,4 \cdot 10^{13}$ дм³/(моль·с),

відповідно у присутності ZnO та 97,6 кДж/моль і $4,1 \cdot 10^7$ дм³/(моль·с), відповідно у присутності NiO.

З використанням визначених енергії активації та передекспоненційного множника розраховано конверсію олеїнової кислоти для нестационарного процесу її естерифікації бутан-1-олом та виконано орієнтовний розрахунок конверсії вільних жирних кислот під час трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом у присутності оксидів нікелю та цинку (табл. 6, 7). Отримані результати добре корелюють з експериментальними значеннями, що дає можливість застосовувати отримані значення енергії активації та передекспоненційного множника для прогнозування конверсії жирних кислот в реакції трансестерифікації відпрацьованих або неочищених олії бутан-1-олом при каталізі оксидами цинку чи нікелю.

Таблиця 6 – Порівняння розрахункової та експериментальної конверсії олеїнової кислоти в реакції її естерифікації бутан-1-олом. Початковий вміст каталізатора – 0,25 мас. %, початкове мольне співвідношення олеїнової кислоти : бутан-1-ол – 1 : 3,6

Каталізатор	Середня температура реакції, К	Розрахована константа швидкості реакції естерифікації, $k \cdot 10^5$, дм ³ /(моль·с)	Розрахована конверсія олеїнової кислоти, %	Конверсія олеїнової кислоти, %
ZnO	399	2,4	80,0	75,9
NiO	401	1,0	53,7	47,5

Таблиця 7 – Порівняння розрахункової та експериментальної конверсії вільних жирних кислот в реакції їх естерифікації під час трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом. Вміст каталізатора – 0,25 мас. %, температура реакції – 383 К, початкове мольне співвідношення кислоти : бутан-1-ол – 1 : 1251

Каталізатор	Розрахована константа швидкості реакції естерифікації, $k \cdot 10^5$, дм ³ /(моль·с)	Розрахована конверсія кислот, %	Конверсія кислот, %
ZnO	1,4	40,6	32,1
NiO	1,1	49,3	35,3

Оскільки експериментально встановлено порівняно низьку ефективність досліджених гетерогенних каталізаторів трансестерифікації в реакції естерифікації олеїнової кислоти, для естерифікації кислот соапстоку як каталізатор досліджено *n*-толуенсульфоїксогену і катіоніт КУ-2-8 у Н-формі. Недоліком застосування досліджених гетерогенних каталізаторів (оксидів металів та катіоніту з іммобілізованими іонами металів) також є їх взаємодія з компонентами реакційної суміші – вищими жирними кислотами та аміноспиртами з утворенням розчинних сполук.

Естерифікацію вищих жирних кислот соапстоку здійснювали головною фракцією етилового спирту та сивушною олією. Встановлено, що при мольному

співвідношенні кислоти : етанол 1 : (11,0–15,8) конверсія кислот соапстоку за 300 хв є практично однаковою і становить 44,2–44,5 %. Низька конверсія вільних жирних кислот при естерифікації в стаціонарних умовах, очевидно, зумовлена присутністю води в головній фракції та важкокиплячих домішок у соапстоці.

Естерифікація соапстоку в нестационарних умовах з відгонкою утвореної води у вигляді азеотропної суміші з бенzenом при його вмісті в реакційній суміші 13,7 мас. %, мольному співвідношенні вищі жирні кислоти : етанол – 1 : 4,4 і концентрації *n*-толуенсульфокислоти – $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ за 300 хв забезпечує конверсію вищих жирних кислот лише 44,2 %. Зниження мольного співвідношення реагентів з одночасним збільшенням вмісту бензену до майже 20 мас. % дає змогу досягнути конверсії кислот 80,1 %.

Для усунення домішок, що містяться в соапстоці та прискорення реакції запропоновано здійснювати екстрагування кислот головною фракцією етилового спирту з подальшою естерифікацією отриманого екстракту. Встановлено, що в інтервалі масового співвідношення соапсток : головна фракція – 1 : (3,12–0,29) зменшення кількості екстрагенту відносно маси нейтралізованого соапстоку забезпечує майже лінійне збільшення виходу фільтрату в перерахунку на головну фракцію етилового спирту в 3 рази. Вихід осаду в перерахунку на соапсток при цьому залишається практично постійним і становить 28,2–32,7 %. Встановлено, що середня молекулярна маса кислот, які екстрагуються, є практично постійною при всіх співвідношеннях соапсток : головна фракція і становить 274–299. Показано, що при зменшенні кількості екстрагенту знижується мольне співвідношення етанол : кислоти з 21,2 : 1 до 1,4 : 1, при цьому мольне співвідношення етанол : вода в екстракті залишається постійним – 3,9 : 1 (табл. 8).

Таблиця 8 – Вплив мольного співвідношення етанол : кислоти в екстракті на їх конверсію. Концентрація *n*-толуенсульфокислоти – $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Масове співвідношення соапсток : головна фракція	Мольне співвідношення		Час, хв	Конверсія кислот, %
	кислоти : етанол	вода : етанол		
1 : 3,12	1 : 21,2	1 : 3,9	180	44,5
1 : 0,94	1 : 5,7	1 : 3,9	150	47,0
1 : 0,29	1 : 1,4	1 : 3,9	65	74,0
1 : 0,29	1 : 1,4	1 : 3,9	120	76,4

При естерифікації отриманих екстрактів у присутності бензену в кількості 8,3–13,0 мас. % встановлено, що зниження мольного співвідношення етанол : кислоти веде до підвищення конверсії кислот і значного зменшення тривалості реакції – при найнижчому співвідношенні реагентів конверсія вільних жирних кислот становить 74,0 % і досягається вже за 65 хв. Збільшення тривалості реакції при такому співвідношенні реагентів до 120 хв дає змогу досягнути конверсії кислот – 76,4 % (табл. 9). Отже, естерифікація екстракту вільних жирних кислот є більш ефективною, оскільки дає змогу скоротити час реакції в 3 рази, при досягненні практично однакової конверсії кислот з одночасним відділенням на стадії екстрагування всіх нелетких компонентів, які при естерифікації соапстоку залишаються у складі продуктів реакції та забруднюють їх.

При естерифікації вільних жирних кислот індивідуальними спиртами, які є основними компонентами сивушної олії, в присутності катіоніту КУ-2-8 встановлено, що вища конверсія досягається при естерифікації кислот соапстоку 3-метилбутан-1-олом – за 300 хв реакції при мольному співвідношенні кислоти : спирт – 1 : 5,6 конверсія кислот становить 92,6 %, тоді як за таких самих умов при естерифікації 2-метилпропан-1-олом їх конверсія досягає лише 78,9 %, а збільшення мольного надлишку спирту до 1 : 7,5 не дає змогу за 300 хв досягнути конверсії кислот вище 84,0 % (табл. 9). При естерифікації вільних жирних кислот 2-метилпропан-1-олом при мольному співвідношенні реагентів – 1 : 3,9 і 1 : 5,6 відділення води з реакційної суміші відбувається неефективно, що зумовлене низькою температурою реакції, обмеженою температурою кипіння реакційної суміші. Застосування бензену при естерифікації вільних жирних кислот соапстоку 2-метилпропан-1-олом у присутності КУ-2-8 зменшує тривалість реакції у 2 рази – нагромадження води у пастці Діна-Старка припиняється за 150 хв, проте конверсія кислот також знижується на 7,2 % і становить 76,8 %.

Таблиця 9 – Вплив умов процесу на конверсію кислот соапстоку при їх естерифікації 3-метилбутан-1-олом та 2-метилпропан-1-олом. Вміст КУ-2-8 у Н-формі – 1,4 мас. %, концентрація *n*-толуенсульфо кислоти – 0,02 моль/дм³

Каталізатор	Мольне співвідношення кислоти : спирт	Температура реакції, К	Тривалість реакції, хв	Конверсія кислот, %
2-метилпропан-1-ол				
КУ-2-8	1 : 3,9	374–388	300	62,5
КУ-2-8	1 : 5,6	373–386	300	78,9
КУ-2-8	1 : 7,5	373–383	300	84,0
3-метилбутан-1-ол				
КУ-2-8	1 : 5,6	403–413	300	92,6
<i>n</i> ТСК	1 : 1,8	389–433	40	91,5
<i>n</i> ТСК	1 : 3,3	394–428	40	95,0
<i>n</i> ТСК	1 : 6,3	391–415	40	95,1

Естерифікація кислот соапстоку 3-метилбутан-1-олом у присутності *n*-толуенсульфо кислоти (за умов однакової концентрації іонів Н⁺ при застосуванні обох вказаних вище каталізаторів) відбувається значно швидше – конверсія кислот 91,5–95,1 % досягається вже за 40 хв (табл. 9).

При естерифікації кислот соапстоку спиртами, які є основними компонентами сивушної олії, встановлено, що незалежно від виду спирту чи каталізатора при збільшенні мольного надлишку спирту зростає рівноважна конверсія кислот та незначно збільшується максимальна температура реакції (табл. 9).

При естерифікації вільних кислот соапстоку сивушною олією за мольного співвідношення кислоти : спирти 1 : 7,5, яке є оптимальним для взаємодії з кислотами 2-метилпропан-1-олу, в присутності катіоніту КУ-2-8 конверсія кислот за 300 хв реакції становить лише 22,6 %. Застосування бензену в кількості близько 10 мас. % для інтенсифікації відгонки води та зниження мольного співвідношення

реагентів до 1 : 5,6 дає змогу підвищити середню температуру реакції на 5 К та конверсію кислот до 83,2 %. Подальше зменшення мольного співвідношення реагентів веде до різкого (на 24,8 %) зниження конверсії кислот, незважаючи на те, що температура реакції дещо зростає. Очевидно, нижча конверсія кислот при їх естерифікації сивушною олією порівняно конверсією, досягнутою при естерифікації індивідуальними спиртами C₄ і C₅, які є основними компонентами сивушної олії, пов'язана з вмістом у ній значної кількості води і спиртів C₂–C₃. Ці компоненти сивушної олії є взаємно розчинними, тому відділення води з реакційної суміші відбувається неефективно.

Як при естерифікації кислот соапстоку, при взаємодії олеїнової кислоти з сумішшю етаноламінів як каталізатор використано *n*-толуенсульфо кислоту і катіоніт КУ-2-8 у Н-формі, оскільки при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів спостерігається вилуговування катіонів металів у реакційну суміш, що очевидно пов'язане з присутністю в складі реагентів амінних груп, які утворюють стійкі комплекси з катіонами металів. Взаємодія олеїнової кислоти і суміші етаноламінів включає послідовні та паралельні реакції О- та N-ацилювання з утворенням іміно- або аміноетилотдадек-9-еноатів (аміноестерів) та гідроксиетилотдадек-9-енамідів (гідроксиамідів), відповідно. За таких умов склад продуктів реакції залежить від реакційної здатності реагентів і напівпродуктів, співвідношення реагентів та тривалості реакції. Очевидно що продукти взаємодії етаноламінів за обома функціональними групами утворюватимуться лише за умови значного надлишку олеїнової кислоти і високої тривалості реакції. Встановлено, що при збільшенні мольного співвідношення олеїнова кислота : етаноламіни в інтервалі 1 : (1,1–0,51) зростає конверсія олеїнової кислоти (табл. 10).

Таблиця 10 – Вплив мольного співвідношення олеїнова кислота : етаноламіни на технологічні показники процесу. Тривалість реакції – 125 хв, температура – 383К

Мольне співвідношення кислота : етаноламіни	Вміст каталізатора, мас. %	Конверсія кислоти, %	Селективність, %	
			гідроксиаміди	аміонестери
1 : 1,1*	2,8	61,0	83,3	16,7
1 : 0,55*	2,8	39,7	39,5	60,5
1 : 0,51*	2,8	37,9	38,9	61,1
1 : 1,1**	0,8	48,2	93,9	6,1
1 : 1,65	3,1	81,6	79,4	20,6
1 : 1,70	7,3	93,6	81,6	18,4
1 : 1,71	13,6	92,7	79,2	20,8

* – вміст бензену – 28,5 мас. %.

** – каталізатор – *n*-толуенсульфо кислота.

При зменшенні мольного співвідношення олеїнова кислота : етаноламіни з 1 : 1,1 до 1 : 0,55 моль селективність за гідроксиамідами зменшується з 83,3 % до 39,5 % і одночасно зростає селективність за продуктами естерифікації з 16,7 % до 60,5 %. Нижча активність *n*-толуенсульфо кислоти, порівняно з катіонітом КУ-2-8

(табл. 10), пов'язана з тим, що кислота взаємодіє з етаноламінами з утворенням відповідних онієвих солей. Встановлено, що збільшення вмісту катіоніту КУ-2-8 понад 7,3 мас. % на конверсію олеїнової кислоти не впливає.

Селективності утворення гідроксиамідів та аміноестерів практично не залежать від вмісту каталізатора і становлять ~80 і ~20%, відповідно (табл. 11). Залежно від співвідношення реагентів чи кількості каталізатора, при взаємодії олеїнової кислоти та етаноламінів переважає один із напрямків перетворень компонентів реакційної суміші. Зокрема, при підвищенні мольного надлишку олеїнової кислоти до 1 : (0,55–0,51) досягається висока селективність за аміноспиртами, яка досягає 60,5–61,1 %.

У **сьомому розділі** розглянуто технологічні основи одержання естерів вищих жирних кислот та визначено умови досягнення економічної ефективності в пропонуванних процесах. Критеріям застосування досліджених каталізаторів є високі конверсія тригліцеридів (не менше 95 %) та питома продуктивність реактора.

Встановлено, що реакційна здатність олій за досягнутою на 150 хв конверсією тригліцеридів у присутності досліджених каталізаторів зменшується в ряду:

соняшникова > ріпакова > лляна.

Зниження реакційної здатності олії веде до збільшення тривалості реакції, яка необхідна для досягнення конверсії тригліцеридів понад 95 %, що зумовлює зменшення питомої продуктивності реактора порівняно з трансестерифікацією тригліцеридів соняшникової олії – на 2–11 % (при каталізі ZnO і NiO) та в 1,96–2,23 рази при каталізі катіонітом КУ-2-8 у Н-формі.

Важливою відмінністю ріпакової та лляної олій, є в 4–8 разів вище значення кислотного числа порівняно з соняшниковою. Встановлено, що конверсія вільних жирних кислот ріпакової та лляної олій у присутності оксиду цинку становить 14,0–14,3 %, а при каталізі оксидом нікелю – 5,7–14,0 %.

Закономірності трансестерифікації рафінованої та відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом при каталізі ZnO і NiO є практично ідентичними. Застосування відпрацьованої олії веде до зниження питомої продуктивності реактора, проте лише до 5 % у присутності ZnO та на 3–8 % при каталізі NiO. Конверсія тригліцеридів, порівняно з використанням рафінованої соняшникової олії практично не змінюється.

Застосування ректифікованого етилового спирту з вмістом води 6,2 мас. % дає змогу збільшити конверсію тригліцеридів на 2,9 % порівняно з використанням абсолютизованого етанолу при одночасному збільшенні тривалості реакції з 150 хв до 180 хв (табл. 11). Трансестерифікація тригліцеридів головною фракцією етилового спирту з вмістом води 9,2 мас. % поряд із підвищенням конверсії тригліцеридів до 98,7 % забезпечує зниження тривалості реакції – 90 хв порівняно з 150 хв при застосуванні абсолютизованого етанолу (табл. 11). Проте підвищення вмісту води у ректифікованому спирті з 6,2 % до 8,6 мас. % веде до різкого зниження конверсії тригліцеридів до 77,0 %, а подальше збільшення вмісту води до 17,8 % – аж до 61,4 %.

Очевидно, що головна фракція містить домішки, які впливають на перебіг реакції трансестерифікації. Однією з таких домішок є етилацетат. Встановлено, що застосування безводного етанолу з вмістом етилацетату 30 г/дм³ веде до підвищення

конверсії тригліцеридів до 98,1 % з одночасним зменшення тривалості реакції до 90 хв (табл. 12). Конверсія тригліцеридів та питома продуктивність реактора при трансестерифікації тригліцеридів етанолом з вмістом води 8 мас. % у присутності етилацетату практично співпадають з досягнутими при використанні головної фракції етилового спирту (табл. 11, 12).

Таблиця 11 – Вплив виду спиртовмісної сировини на технологічні показники реакції трансестерифікації соняшникової олії. Температура реакції – 348 К, каталізатор – КУ-2-8 у Н-формі, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4

Етанол	Конверсія тригліцеридів, %	Час реакції, хв	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·с)
Абсолютизований	90,6	150	295
Ректифікований	93,5	180	227
Головна фракція	98,7	90	497

Таблиця 12 – Вплив етилацетату на технологічні показники реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом. Температура реакції – 348 К, каталізатор – КУ-2-8 у Н-формі, вміст каталізатора – 2 мас. %, вміст етилацетату – 30 г/дм³, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4

Вміст води, мас. %	Конверсія тригліцеридів, %	Час реакції, хв	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·год)
0	90,6	150	293*
0	98,1	90	500
8	98,8	90	493
0	99,3	45	882**

* – за відсутності етилацетату

** – мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 7

Встановлено, що присутність в етанолі 5 мас. % та 10 мас. % води при каталізі ZnO веде до незначного зниження конверсії тригліцеридів за 150 хв на 0,6–4,3 %.

Перевагою досліджуваних каталізаторів є їх легке відділення від реакційної суміші фільтруванням або центрифугуванням, що дає змогу використовувати їх повторно. Встановлено, що конверсія тригліцеридів соняшникової олії при повторному застосуванні каталізатора катіоніту КУ-2-8 у Н-формі становить 88,6–90,6 % при питомій продуктивності реактора в повторних дослідах 293±12 кг/(м³·год). При повторному використанні катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn²⁺ в реакції етанолізу конверсія тригліцеридів за 150 хв у 5 повторних дослідах знаходиться в межах 85,8–87,1 %. За таких умов середня питома продуктивність реактора за етиловими естерами становить 274±10 кг/(м³·год). Дослідження повторного використання катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ проведено на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської області). На дослідно-промисловій установці отримано дослідну партію естерів вищих жирних кислот і пропан-1-олу.

При п'ятиразовому застосуванні вказаного каталізатора конверсія тригліцеридів становила $99,5 \pm 0,3$ %. За таких умов середня питома продуктивність реактора за естерами досягала $662 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$. Можливість повторного використання як каталізаторів реакції трансестерифікації відпрацьованої олії бутан-1-олом оксидів металів досліджено на прикладі оксиду цинку та оксиду нікелю (II). Конверсія тригліцеридів при повторному застосуванні досліджених оксидів знаходиться в межах $96,7$ – $97,3$ % (ZnO) та $96,1$ – $98,1$ % (NiO), а питома продуктивність реактора є практично однаковою: при каталізі бутанолізу ZnO середня питома продуктивність реактора становить $184 \pm 1 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ а в присутності NiO – $148 \pm 2 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$.

Принциповою особливістю та перевагою досліджених каталізаторів є відсутність стадії нейтралізації та відмивання каталізатора за рахунок його повторного використання. Застосування досліджених гетерогенних каталізаторів дає змогу практично ліквідувати водні стоки (за винятком процесів з використанням етанолу з вмістом води). Можливість відділення каталізатора фільтруванням також дає змогу істотно спростити технологічну схему та зменшити металомісткість процесу. Різниця в технології процесу трансестерифікації за умови каталізу катіонітом КУ-2-8 і оксидами металів полягає лише у типі фільтру, який необхідно використати для відділення каталізатора. Оскільки при використанні пропан-1-олу і бутан-1-олу продукти реакції є гомофазною системою, для розділення реакційної суміші запропоновано спочатку здійснювати випарювання непрореагованого спирту, з подальшим розділенням утворених естерів та гліцерину у сепараторі.

Виходячи із вказаних вище критеріїв як каталізатор трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії безводним етанолом запропоновано використовувати КУ-2-8/Sn²⁺, який забезпечує найвищу питому продуктивність реактора за етиловими естерами вищих жирних кислот – майже $700 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ (табл. 13) за температури реакції 348 К, мольного співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 6 та вмісту каталізатора – 2 мас. %. Застосування катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами цинку або нікелю (II), які дають змогу досягнути високої конверсії тригліцеридів – $96,7$ % і $92,5$ %, відповідно, – обмежене істотно нижчою продуктивністю одиниці об'єму реактора.

Застосування як каталізатора оксиду цинку може бути аргументоване можливістю його використання у реакції трансестерифікації як рафінованої соняшникової олії, так і нерафінованої ріпакової чи лляної олії. Вказаний каталізатор забезпечує як високу конверсію тригліцеридів ($95,6$ % і $94,8$ % при застосуванні соняшникової та ріпакової олій відповідно), так і високу питому продуктивність реактора – 472 та $351 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$, відповідно (табл. 13). При застосуванні для трансестерифікації соняшникової та ріпакової олій головної фракції етилового спирту найвища питома продуктивність досягається при застосуванні каталізатора КУ-2-8/Cu²⁺(90) (табл. 13). Кращим каталізатором трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії пропан-1-олом є КУ-2-8/Ni²⁺, застосування якого за температури реакції 348 К дає змогу досягнути конверсії тригліцеридів $96,5$ % за 90 хв за мольного співвідношення тригліцериди : пропан-1-ол – 1 : 4 та вмісту каталізатора – 2 мас. %. За таких умов питома продуктивність реактора досягає майже $461 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ (табл. 13). При застосуванні як каталізатора КУ-2-8/Sn²⁺ питома продуктивність

реактора є лише на 5 % нижчою, проте конверсія тригліцеридів становить лише 92,7 %.

Для трансестерифікації соняшникової олії (рафінованої та відпрацьованої) бутан-1-олом за температури реакції 383 К запропоновано використовувати оксид цинку (табл. 13) при його вмісті 0,25 мас. % та мольному співвідношенні тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 15 і 1 : 20, відповідно. Слід також врахувати, що при значному вмісті вільних жирних кислот у відпрацьованій соняшниковій олії з метою уникнення взаємодії оксиду цинку з кислотами, доцільніше використовувати як каталізатор оксид нікелю (II).

Таблиця 13 – Технологічні показники трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₂–C₄. Вміст каталізатора: оксиди металів – 0,25 мас. %, катіоніт з іммобілізованими іонами металів – 2 мас. %, температура реакції: етанол, пропан-1-ол, головна фракція етилового спирту – 348 К, бутан-1-ол – 383 К

Спирт	Мольне співвідношення тригліцериди спирт	Каталізатор	Тривалість реакції, хв.	Конверсія тригліцеридів, %	Питома продуктивність реактора за естерами, кг/(м ³ ·год)
Етанол	1 : 6	KY-2-8/Sn ²⁺	60	95,8	688
Етанол	1 : 5,7	ZnO	90	95,6	472
Етанол	1 : 5,7*	ZnO	120	94,8	351
Етанол	1 : 5,7*	NiO	150	93,0	275
Пропан-1-ол	1 : 4	KY-2-8/Ni ²⁺	90	96,5	461
Пропан-1-ол	1 : 6,5	KY-2-8/Ni ²⁺	60	95,1	582
Бутан-1-ол	1 : 15	FeO	150	94,0	166
Бутан-1-ол	1 : 15	ZnO	120	97,1	186
Бутан-1-ол	1 : 15	FeO	150	94,0	150
Бутан-1-ол	1 : 20**	ZnO	120	96,8	160
Головна фракція	1 : 4	KY-2-8 / Cu ²⁺ (90)	90	94,4	438
Головна фракція	1 : 4*	KY-2-8 / Cu ²⁺ (90)	150	96,4	268

* – ріпакова олія;

** – відпрацьована соняшnikова олія, решту – соняшnikова олія.

Кращим каталізатором естерифікації залишається традиційний кислотний каталізатор, тому естерифікацію вищих жирних кислот нейтралізованого соапстоку головною фракцією етилового спирту запропоновано здійснювати в присутності *n*-толуенсульфо кислоти. Вказаний каталізатор забезпечує високу продуктивність процесу. Перевагами пропонованого процесу є те, що як сировину використовують

відходи, а відходи, що утворюються в процесі естерифікації можуть бути використані:

- осад, який залишається після екстрагування, як і соапсток, може бути застосований як корм для тварин, оскільки в його складі залишається достатня кількість нейтральних жирних компонентів;
- кальцієві солі непрореагованих вільних жирних кислот, які утворюються при нейтралізації продуктів реакції кристалічним оксидом кальцію, можна використовувати як сиккативи або в суміші з солями цинку в гумових виробках.

На прикладі одного із запропонованих каталізаторів трансестерифікації (КУ-2-8/Sn²⁺) здійснено розрахунок екологічних показників (Е-фактор) та показано істотно вищу ефективність запропонованих каталізаторів порівняно з промисловими з точки зору їх екологічності (табл. 14).

Таблиця 14 – Вплив виду каталізатора на екологічні показники процесу трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом

Показник	NaOH	КУ-2-8/Sn ²⁺	
		без регенерування етанолу	з регенеруванням етанолу
Е-фактор	0,33	0,18	0,04
Атомна ефективність (atom efficiency), АЕ, %	68,8	95,8	95,8
Масова інтенсивність (mass intensity), МІ	1,3	1,2	1,2
Масова продуктивність (mass productivity), МР, %	75,3	84,8	84,8
Ефективність реакційної маси (reaction mass efficiency), RME	75,3	84,8	96,6
Використання атомів (atom utilization), АУ	71,7	91,6	91,6
Параметр впливу розчинника та каталізатора на навколишнє середовище (solvent and catalyst environmental impact parameter), f	2,2	1,4	1,4
Стехіометричний фактор (stoichiometric factor), SF	1,09	1,13	1,13

Запропоновані каталізатори трансестерифікації тригліцеридів дають змогу отримати економічний ефект, який зумовлений використанням активних гетерогенних каталізаторів, вартість яких незначно перевищує вартість традиційних каталізаторів (а при повторному застосуванні є значно нижчою), можливістю використання сировини низької якості або відходів інших виробництв, в тому числі з вмістом води і вільних жирних кислот, істотним зменшенням кількості стічних вод.

У випадку одержання естерів вищих жирних кислот естерифікацією нейтралізованого соапстоку головною фракцією етилового спирту чи сивушною олією основними перевагами процесу є використання як сировини відходів або побічних продуктів інших виробництв (соапсток і головна фракція етилового спирту), можливість одержання естерів високої чистоти за рахунок естерифікації спиртового екстракту вільних жирних кислот, раціонального використання утворених у процесі естерифікації відходів.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-технічну проблему – розроблення наукових основ одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів та естерифікацією вищих жирних кислот спиртами C_2-C_4 у присутності гетерогенних каталізаторів – оксидів d- та p-металів та катіоніту з іммобілізованими іонами цих металів.
2. Показано, що оксиди цинку, нікелю і олова та іони цих металів, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8, як каталізatori трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 забезпечують питому продуктивність за етиловими, пропіловими і бутиловими естерами вищих жирних кислот – 350–690, 460–580 і 160–190 кг/(м³·год), відповідно, при конверсії тригліцеридів – 95,1–97,1 %.
3. Встановлено взаємозв'язок між фізико-хімічними властивостями каталізаторів та швидкістю реакцій трансестерифікації та естерифікації, зокрема визначено, що каталіз реакції трансестерифікації тригліцеридів оксидами d- та p-металів відбувається на слабких кислотних центрах, а активність досліджених оксидних каталізаторів пропорційна до кількості кислотних центрів на їх поверхні.
4. Встановлено, що реакційна здатність спиртів C_2-C_4 у реакції трансестерифікації соняшникової олії за умови каталізу оксидами d- та p-металів та іонами цих металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, зменшується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга.
5. Показано, що розроблені каталізatori дають змогу переробляти реакційну суміш з вмістом води до 5–6,2 мас. % у складі спиртової сировини зі збереженням конверсії тригліцеридів, а гомогенізація реакційної суміші додаванням незначної кількості естеру нижчих карбонової кислоти та спирту (зокрема до 30 г/дм³ етилацетату в етанолі) за умови вмісту води в етанолі 8–10 мас. % забезпечує конверсію тригліцеридів соняшникової олії вищу, ніж у реакції з безводним етиловим спиртом.
6. Встановлено, що застосування ультразвуку під час трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом у присутності FeO підвищує початкову швидкість реакції в 1,04 та 1,35 рази відповідно, а під час каталізу іншими оксидами d-металів, за винятком Co_3O_4 і NiO, у присутності яких швидкість реакції зростає незначно чи практично не змінюється, веде до зниження початкової швидкості реакції. Такі результати зумовлені дією ультразвуку на магнітопорядкований стан каталізаторів – оксидів металів, яка у сполук, що володіють антиферромагнітними властивостями (FeO, Co_3O_4 і NiO) виявляється у активації кислотних центрів.

7. Встановлено, що досліджені оксиди металів виявляють активність у реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом. Визначено передекспоненційний множник та енергію активації реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності ZnO і NiO, за допомогою яких можна прогнозувати ступінь перетворення присутніх в олії вільних жирних кислот в реакції їх естерифікації, що відбувається одночасно з трансестерифікацією тригліцеридів у присутності ZnO і NiO.
8. Запропоновано спосіб одержання естерів екстрагуванням вільних жирних кислот з нейтралізованого соапстоку головною фракцією етилового спирту з подальшою естерифікацією отриманого екстракту в присутності *n*-толуенсульфо кислоти. Показано, що такий прийом знижує тривалість реакції естерифікації в 3 рази порівняно з естерифікацією вільних жирних кислот соапстоку. Встановлено, що в реакції естерифікації соапстоку сивушною олією конверсія жирних кислот досягає 83,2 % за мольного співвідношення жирні кислоти : спирти 1 : 5,6 та вмісту бензену 11,3 мас. %.
9. Встановлено, що при взаємодії олеїнової кислоти і суміші етаноламінів співвідношення продуктів реакції не залежить від вмісту каталізатора в реакційній суміші та визначається мольним співвідношенням реагентів, що дає змогу регулювати склад продуктів реакції, зокрема збільшення мольного надлишку олеїнової кислоти веде до підвищення селективності за аміноестерами, яка досягає 61,1 %.
10. Встановлено, що досліджені каталізатори можна використовувати повторно не менше п'яти разів у процесі трансестерифікації як рафінованої, так і відпрацьованої соняшникової олії зі збереженням продуктивності одиниці об'єму реактора та конверсії тригліцеридів.
11. Промислові випробування оксиду цинку та катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni²⁺ в реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та пропан-1-олом здійснені на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Івано-Франківської обл.) показали, що за умови багаторазового використання вказані каталізатора забезпечують конверсію тригліцеридів в межах 99,1–99,5 % при виході естерів вищих жирних кислот понад 96 %. Визначення властивостей вказаних естерів показало, що вони практично відповідають вимогам ДСТУ 6081:2009 «Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги». Промислові випробування способу одержання бутилолеату в присутності оксиду цинку як каталізатора естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом на ТОВ «Поліком.» (акт від 04.08.2021 р) показали, що досліджений каталізатор дає змогу досягнути конверсії олеїнової кислоти 93,7 % і виходу бутилолеату 92,1 % з одночасним одержанням олеатів цинку та кальцію, які можуть мати промислове використання.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Стаття в закордонному виданні, яке включене до міжнародної наукометричної бази

1. Yu. Melnyk. Technological Aspects of Vegetable Oils Transesterification with Ethanol in the Presence of Metal Oxides / Yu. Melnyk., R. Starchevskiy, S. Melnyk // *Kem. Ind.* – Vol. 69, №(7-8). – 2020. – С. 365–370. (**Web of Science**) *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Статті у фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз

1. S. Melnyk. The reaction of oleic acid with a mixture of ethanolamines / S. Melnyk, R. Danyliuk, Yu. Melnyk, V. Reutskyy // *Chemistry & Chemical Technology.* – Vol.12. – №1. – 2018. – P.13–17. (**Scopus, Web of Science**) *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
2. Yu. Melnyk. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂–C₄ in the presence of ionites / Yu. Melnyk, S. Melnyk, Z. Palyukh, B. Dzinyak // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* – №1/6(94) – 2018. – P. 10–16. (**Scopus**) *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень, визначенні шляхів застосування продуктів реакції.*
3. Мельник С.Р. Порівняння активності оксидів металів у реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₁–C₄ / Мельник Ю.Р., Терін А. А., Мельник С. Р // *Питання хімії та хімічної технології.* – 2020. – № 6 (133). – С. 99–105. (**Scopus**) *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
4. Yu. Melnyk. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides / Yu. Melnyk., R. Starchevskiy, S. Melnyk // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* – 2019. – №4. – P. 95–100. (**Scopus**) *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
5. Мельник Ю.Р. Переробка рослинних олій шляхом їх алкоголізу ізопропіловим спиртом / Мельник Ю.Р., Мельник С.Р., Палюх З. Ю., Надала О.С. // *Науковий вісник НЛТУ України. Збірник науково-технічних праць.* – 2015. – Вип. 25.3. – С. 135–139. (**Index Copernicus**) *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
6. Мельник Ю.Р. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів / Мельник Ю.Р., Палюх З.Ю., Мельник С.Р. // *Вісник Східноукраїнського НУ ім. Володимира Даля.* – №3 (220). – 2015. – С. 78–82. (**Index Copernicus**) *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

7. Мельник Ю.Р. Гетерогенно-каталітична трансестерифікація триолеату гліцерину в полі ультразвукових хвиль / Мельник Ю.Р., Стачевський Р.О. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – №42 (1214). – 2016. – С. 188–192. **(Index Copernicus)** *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
8. Палюх З.Ю. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів / Палюх З.Ю., Мельник С.Р., Мельник Ю.Р. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – №23 (1245). – 2017. – С. 158–163. **(Index Copernicus)** *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
9. Мельник Ю.Р. Естерифікація ненасичених жирних кислот спиртами сивушної олії / Мельник Ю.Р., Безділь В.В., Мельник С.Р. // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 45 (1321). – С. 179–185. **(Index Copernicus)** *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
10. Мельник Ю.Р. Естерифікація жирних кислот соапстоку естеро-альдегідною фракцією / Мельник Ю.Р., Онуфрак К.О., Андрушко В.О., Мельник С.Р. // Вісник Східноукраїнського Національного університету ім. Володимира Даля. – №7 (248). – 2018. – С. 51–55. **(Index Copernicus)** *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
11. Мельник Ю.Р. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності оксидів металів / Мельник Ю.Р., Старчевський Р.О., Мельник С.Р. // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2019. – № 5 (1330). – С. 132–138. **(Index Copernicus)** *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
12. Мельник Ю.Р. Кінетичні та технологічні аспекти одержання бутилолеату в присутності оксидів металів / Мельник С. Р., Старчевський Р.О., Мельник Ю.Р., Оржеховська О.Є., Магорівська Г.Я. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2020. – № 4 (6). – С. 114–121. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Статті у наукових фахових виданнях України

13. Мельник Ю.Р. Трансестерифікація тригліцеридів рослинних олій головною фракцією етилового спирту / Мельник Ю.Р., Мельник С. Р., Магорівська Г. Я. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2021. № 1 (7). – С. 72–79.

Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.

14. Мельник Ю.Р. Вплив фізико-хімічних властивостей оксидів d-металів на трансестерифікацію соняшникової олії / Мельник Ю.Р., Мельник С. Р., Магорівська Г. Я., Реутський В. В. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2021. – № 2 (8). – С. 113–120. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
15. Мельник Ю.Р. Трансестерифікація рослинних олій бутан-1-олом у присутності гетерогенних каталізаторів / Мельник Ю.Р., Реутський В. В., Мельник С. Р., Магорівська Г. Я. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2021. – № 2 (266) – с. 80–84. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
16. Мельник Ю.Р. Трансестерифікація тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами C₁–C₄ / Мельник Ю.Р., Мельник С. Р., Безділь В.В., Магорівська Г. Я. // Хімія, технологія речовин та їх застосування. –2021. – №1(4). – с.99–104. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
17. Палюх З.Ю. Вплив параметрів процесу на алкохоліз соняшникової олії етиловим спиртом / Палюх З.Ю., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – №12 (1184). – 2016. – С. 163–168. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
18. Палюх З.Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину бутан-1-олом / Палюх З.Ю., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016 – №841. – С. 123–127. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
19. Мельник Ю.Р. Каталіз трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом солями двовалентних металів / Мельник Ю.Р., Палюх З.Ю., Кузик М.В., Пожарська О.В., Мельник С.Р. // Вісник Східноукраїнського Національного університету ім. Володимира Даля. – №5 (229). – 2016. – С. 33–37. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Патенти

20. Пат. 119586 Україна, МПК В01 J 23/00, В01 J 31/08, С07 С 67/02. Каталізатор трансестерифікації / Мельник Ю.Р., Палюх З.Ю., Мельник С.Р.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – №u201704279 ; заявл. 28.04.2017 ; опубл. 25.09.2017, Бюл. №18. *Участь автора полягає в синтезі каталізаторів, постановці задачі досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

21. Пат. 142112 Україна, МПК С07 С 67/02 10, В01 J 31/08. Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами / Мельник Ю.Р., Старчевський Р.О., Мельник С.Р.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – №u201912179 ; заявл. 23.12.2019 ; опубл. 12.05.2020, Бюл. №9. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

АНОТАЦІЯ

Мельник Ю.Р. Наукові основи технологій естерів вищих жирних кислот. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертація присвячена розробленню наукових основ технології естерів вищих жирних кислот. Встановлено закономірності одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів та естерифікацією вищих жирних кислот аліфатичними спиртами. Встановлено, що оксиди металів та іони металів, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8, у реакції трансестерифікації діють як гетерогенні каталізатори. Показано, що активність оксидів металів у реакції трансестерифікації зумовлена присутністю слабких кислотних центрів та зростає зі збільшенням поверхневої кислотності досліджених оксидів. Найвищу активність в реакції трансестерифікації виявляють каталізатори, які містять іони цинку, нікелю та олова. Встановлено оптимальні умови застосування досліджених каталізаторів та визначено вплив умов на технологічні показники процесу трансестерифікації, зокрема, конверсію тригліцеридів та питому продуктивність реактора. Досліджено закономірності естерифікації вищих жирних кислот сумішами спиртів. Запропоновано здійснювати екстрагування кислот соапстоку головною фракцією етилового спирту з подальшою естерифікацією отриманого екстракту при каталізі п-толуенсульфо кислотою. Показано можливість повторного використання запропонованих каталізаторів при трансестерифікації відпрацьованих та нерафінованих олій та застосування сумішей спиртів, зокрема головної фракції та сивушної олії. Здійснено дослідно-промислову апробацію результатів досліджень, зокрема одержання дослідної партії *n*-пропілових та етилових естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією соняшникової олії.

Ключові слова: естери вищих жирних кислот, спирти, каталізатор, оксиди металів, катіоніт, трансестерифікація, естерифікація, соапсток.

АННОТАЦИЯ

Мельник Ю.Р. Научные основы технологий эфиров высших жирных кислот. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2021.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологии эфиров высших жирных кислот. Установлены закономерности получения сложных эфиров путем переэтерификации триглицеридов и этерификации высших жирных кислот алифатическими спиртами. Как катализаторы переэтерификации триглицеридов спиртами C_1-C_4 исследованы оксиды, гидроксиды и соли металлов, а также ионы металлы, иммобилизованные на катионите КУ-2-8. Установлено, что оксиды металлов и катионит КУ-2-8 с иммобилизованными ионами металлов в реакции действуют как гетерогенные катализаторы. Показано, что активность оксидов металлов в реакции переэтерификации обусловлена присутствием слабых кислотных центров и растет с увеличением поверхностной кислотности исследованных оксидов. Установлена схожесть рядов активности оксидов металлов и ионов металлов, иммобилизованных на катионите КУ-2-8, для всех исследованных алифатических спиртов. Показано, что самую высокую активность в реакции переэтерификации триглицеридов проявляют катализаторы, содержащие ионы цинка, никеля и олова. Установлены оптимальные условия применения исследованных катализаторов и изучено влияние температуры реакции, мольного соотношения триглицериды : спирт, содержания катализатора в реакционной смеси, обработки катализатора раствором щелочи и ультразвуковой обработки на технологические показатели процесса переэтерификации, в частности конверсию триглицеридов и удельную производительность реактора. Установлены оптимальные условия использования катализаторов реакции переэтерификации – оксидов металлов и катионита с иммобилизованными ионами металлов. Исследованы закономерности этерификации высших жирных кислот смесями спиртов и аминоспиртов. При этерификации олеиновой кислоты бутан-1-олом в присутствии оксидов металлов определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель, использование которых позволяет моделировать процесс этерификации высших жирных кислот бутан-1-олом. Предложено осуществлять экстракцию кислот соапстока головной фракцией этилового спирта с последующей этерификацией полученного экстракта в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Установлены оптимальные условия этерификации кислот соапстока сивушным маслом. Установлено, что при взаимодействии олеиновой кислоты со смесью этаноламинов в реакционной смеси происходят реакции этерификации и аммонолиза, продуктами которых есть аминоспирты и гидроксиамиды, соответственно. Установлено, что соотношение селективностей образования указанных продуктов определяется мольным соотношением реагентов – этаноламины : олеиновая кислота. Показано, что увеличение мольного избытка олеиновой кислоты позволяет существенно увеличить селективность за аминоэфирами. Определены основные технологические особенности получения эфиров высших жирных кислот переэтерификацией и этерификацией. Установлен ряд активности исследованных растительных масел в реакции переэтерификации триглицеридов алифатическими спиртами в присутствии оксидов металлов и катионита с иммобилизованными ионами металлов. Экспериментально показана возможность использования в реакции переэтерификации подсолнечного масла ректифицированного этанола вместо абсолютизированного. Показана возможность повторного использования предложенных катализаторов для переработки

отработанных и нерафинированных растительных масел и применения смесей спиртов, в частности головной фракции этилового спирта и сивушного масла. Проведена экономическая оценка использования предложенных катализаторов, которая свидетельствует, что расходы на сырье существенно уменьшаются за счет повторного использования катализатора. Расчет экологических показателей процесса переэтерификации триглицеридов этанолом в присутствии катионита с иммобилизованными ионами олова, показал преимущество предложенных катализаторов над традиционным – гидроксидом натрия, даже при отсутствии регенерации непрореагированного этанола. Осуществлено опытно-промышленную апробацию результатов исследований, в частности получение опытной партии n-пропиловых и этиловых эфиров высших жирных кислот переэтерификацией подсолнечного масла.

Ключевые слова: эфиры высших жирных кислот, спирты, катализатор, оксиды металлов, катионит, переэтерификация, этерификация, соапсток.

ABSTRACT

Melnyk Yu.R. Scientific Foundations of Higher Fatty Acids Esters Technologies. – On the Rights of Manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree (technical sciences) in speciality 05.17.04 – Technology of Organic Synthesis Products. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of scientific foundations and the technology of higher fatty acids esters. The regularities of higher fatty acids esters obtaining by triglycerides transesterification and higher fatty acids esterification with aliphatic alcohols have been established. It is found that metal oxides and cation exchange resin KU-2-8 with immobilized metal ions act in the reaction as heterogeneous catalysts. It is shown that the metal oxides activity in the transesterification reaction is due to the presence of weak acid sites and increases with an increase in the surface acidity of the investigated metal oxides. It is shown that the highest activity in the transesterification reaction is exhibited by catalysts containing ions of zinc, nickel and tin. The optimal conditions for the use of the investigated catalysts are established. The effect of conditions on the technological parameters of the transesterification process, in particular on the triglycerides conversion and the reactor specific productivity of higher fatty acids esters, is studied. The regularities of higher fatty acids esterification by alcohol mixtures have been investigated. It is proposed to carry out the acids extraction from the soapstock with the head fraction of ethyl alcohol, followed by esterification of obtained extract catalyzed with p-toluenesulfonic acid. The possibility of proposed catalysts using for the processing of used and unrefined vegetable oils, and alcohols mixtures, in particular the ethyl alcohol head fraction and fusel oil, is shown. The possibility of ethyl alcohol using with a water content of up to 10% is established. The industrial testing of research results has been carried out, in particular, obtaining a pilot batch of n-propyl and ethyl esters of higher fatty acids by sunflower oil transesterification. The possibility of re-use of metal oxides and cation exchange resin KU-2-8 with immobilized metal ions as the transesterification reaction catalysts is shown.

Key words: higher fatty acids esters, alcohols, catalyst, metal oxides, cation exchange resin, transesterification, esterification, soapstock.