

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

На правах рукопису

МЕЛЬНИК ЮРІЙ РОМАНОВИЧ


УДК 66.094.942+66.095.132

ДИСЕРТАЦІЯ
НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ
ЕСТЕРІВ ВИЩИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

Спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


Ю.Р. Мельник

Науковий консультант – **Реутський Віктор Володимирович**, доктор технічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

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



/Б.О.Дзіняк/

Львів – 2021

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. У дисертаційній роботі досліджено кінетичні закономірності та технологічні особливості одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів та естерифікацією вищих жирних кислот спиртами C_2-C_4 у присутності оксидів d- і p-металів.

Досліджено вплив каталізатора – оксидів, гідроксидів та солей металів, а також іонів металів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8 – на реакцію трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 , визначено такі фізико-хімічні характеристики оксидів металів як кислотність та основність поверхні та питома площа поверхні каталізатора і проаналізовано їх вплив на швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів. Встановлено взаємозв'язок кислотності поверхні каталізаторів – оксидів металів – і початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів.

Показано, що оксиди металів та катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів у трансестерифікації реакції діють як гетерогенні каталізатори. Встановлено, що найвищу каталітичну активність у реакції трансестерифікації виявляють сполуки цинку, нікелю та олова. Встановлено схожість рядів активності оксидів металів й іонів металів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8, в реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 , що свідчить про визначальну роль катіону d- і p-металів в каталізі реакції трансестерифікації. Показано, що в присутності обох видів каталізаторів реакційна здатність спиртів C_2-C_4 знижується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга.

Показано, що в реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом при каталізі солями металів спостерігається період індукції тривалістю 30-120 хв, який може бути усунутий застосуванням як каталізатора солі металу, попередньо розчиненої в гліцерині. Встановлено, що каталіз трансестерифікації тригліцеридів більшістю досліджених солей металів зумовлений утворенням комплексів між іоном металу та моно-, дигліцеридами і вільним гліцерином, які є проміжними і кінцевими продуктами реакції. Показано, що в реакції бутанолізу тригліцеридів солі металів діють як гомогенний каталізатор.

Показано, що активність оксидів металів у реакції трансестерифікації зумовлена присутністю слабких кислотних центрів та зростає зі збільшенням кислотності поверхні досліджених оксидів.

Встановлено оптимальні умови застосування каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом – оксидів металів та катіоніту з іммобілізованими іонами металів, за яких ступінь перетворення тригліцеридів досягає 100 % та вивчено вплив умов реакції на технологічні показники процесу трансестерифікації зокрема конверсію тригліцеридів та питому продуктивність реактора.

Показано, що при каталізі катіонітом з іммобілізованими іонами металів та оксидами металів підвищення температури реакції веде до збільшення початкової швидкості реакції та конверсії тригліцеридів за умови, що за час реакції не було досягнуто рівноважної конверсії. Встановлено, що оптимальною є температура дещо нижча, ніж температура кипіння.

При дослідженні впливу мольного співвідношення тригліцерида : етанол при каталізі реакції етанолізу тригліцеридів катіонітом КУ-2-8 встановлена екстремальна залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації від мольного надлишку спирту. Показано, що збільшення мольного співвідношення тригліцерида : етанол з 1 : 4 до 1 : 8 дає змогу підвищити питому продуктивність реактора за етиловими естерами вищих жирних кислот у понад 2,9 разів за рахунок зменшення тривалості реакції.

Встановлено екстремальну залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації етанолом та бутан-1-олом та конверсії тригліцеридів від концентрації оксиду металу або катіоніту з іммобілізованими іонами металів. Показано, що зниження швидкості реакції та конверсії тригліцеридів при високому вмісті каталізатора в реакційній суміші зумовлене присутністю води у катіоніті та агломерацією частинок каталізатора – оксиду металу.

Досліджено вплив ультразвуку на конверсію тригліцеридів у реакції етанолізу та бутанолізу при каталізі оксидами металів. Показано, що застосування ультразвуку для інтенсифікації реакції трансестерифікації доцільне при трансестерифікації тригліцеридів етанолом або бутан-1-олом лише в присутності оксиду заліза (II). Підвищення початкової швидкості реакції трансестерифікації при каталізі FeO у присутності ультразвуку та її зниження при каталізі рештою оксидів d-металів за винятком Co_3O_4 і NiO, у присутності яких швидкість зростає незначно або практично не змінюється, очевидно зумовлена активацією кислотних центрів оксиду заліза під дією ультразвуку за рахунок його впливу на магнітопорядкований стан досліджених оксидів.

Важливим методом одержання естерів вищих жирних кислот є їх естерифікація аліфатичними спиртами та аміноспиртами. Досліджено закономірності одержання естерів вищих жирних кислот реакцією їх естерифікації бутан-1-олом, головною фракцією етилового спирту, сивушною олією та сумішшю етаноламінів.

При естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів встановлено, що оксиди цинку та міді (II) взаємодіють з олеїновою кислотою з утворенням відповідних олеатів. Визначено ефективні константи швидкості реакції при каталізі оксидами цинку, міді (II), нікелю (II) і заліза (II) та енергію активації і передекспоненційний множник реакції естерифікації в присутності оксидів цинку та нікелю (II). Показано, що визначені енергія активації і передекспоненційний множник можуть бути застосовані для

прогнозування конверсії олеїнової кислоти в реакції естерифікації в нестационарних умовах та прогнозування ступеня перетворення вільних жирних кислот в реакції естерифікації при трансестерифікації відпрацьованої або неочищеної олії бутан-1-олом в присутності оксидів цинку і нікелю (II).

Показано, що ефективними каталізаторами естерифікації кислот соапстоку сумішами спиртів та олеїнової кислоти етаноламінами є традиційні кислотні каталізатори. Встановлено, що для естерифікації вільних жирних кислот, виділених із соапстоку, можна застосовувати суміші спиртів – головну фракцію етилового спирту або сивушну олію. Для усунення важкокиплячих забруднень вільних жирних кислот та зменшення тривалості реакції естерифікації запропоновано здійснювати екстрагування кислот за допомогою головної фракції етилового спирту з подальшою їх естерифікацією в присутності п-толуенсульфо кислоти. За таких умов ступінь перетворення кислот досягає 76,4 % за 120 хв. Досліджено естерифікацію в стаціонарних і нестационарних умовах вільних жирних кислот, виділених із соапстоку, 2-метилпропан-1-олом та 3-метилбутан-1-олом, які є основними компонентами сивушної олії. Встановлено, що незалежно від виду спирту і каталізатора при здійсненні реакції у нестационарних умовах зменшення мольного надлишку спирту веде до збільшення температури реакції естерифікації. Показано, що конверсія вищих жирних кислот у реакції їх естерифікації сивушною олією при каталізі катіонітом КУ-2-8 за умов оптимальних для естерифікації 2-метилпропан-1-олом досягає лише 22,5 %. Зниження мольного надлишку спиртів та застосування речовини-азетропоутворювача – бензену дає змогу підвищити конверсію кислот до 83,2 %.

При одержанні аміноестерів естерифікацією олеїнової кислоти етаноламінами, встановлено, що залежно від співвідношення олеїнова кислота : етаноламіни в реакційній суміші, переважає один із напрямків перетворень компонентів реакційної суміші – О- або N-ацилювання. Показано, що при високому надлишку моно- та діетаноламінів вони переважно вступають у

реакції N-ацилювання, а збільшення мольного надлишку олеїнової кислоти веде до зростання частки реакцій естерифікації. Збільшення мольного співвідношення олеїнова кислота : етаноламіни до 1 : 0,55 дозволяє досягнути селективності за естерамінами понад 60 %. Встановлено, що використання катіоніту КУ-2-8 як каталізатора взаємодії олеїнової кислоти і етаноламінів, поряд з достатньо високою швидкістю перетворення реагентів, дає змогу легко відділяти каталізатор від продуктів реакції фільтруванням чи декантуванням.

Визначено основні технологічні особливості одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією та естерифікацією. Визначено ряди активності досліджених олій у реакції трансестерифікації. Показано можливість повторного використання запропонованих каталізаторів для трансестерифікації відпрацьованих та нерафінованих олій та застосування сумішей спиртів, зокрема головної фракції та сивушної олії. Встановлено, що при використанні відпрацьованої олії ступінь перетворення тригліцеридів є незначно нижчим ніж при трансестерифікації рафінованої соняшникової олії. Встановлено, що запропоновані каталізатори дають змогу здійснювати трансестерифікацію тригліцеридів етанолом з високою їх конверсією навіть за умови вмісту води в етанолі до 6,2 мас. %. Встановлено, що використання етанолу з вмістом етилацетату до 30 г/дм³ дозволяє здійснювати трансестерифікацію тригліцеридів з вмістом води в спирті до 8-10 мас. % з вищою конверсією тригліцеридів, ніж при використанні абсолютизованого етанолу.

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.

Список публікацій здобувача:

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. Starchevskyi, S. Melnyk // *Chem. 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

2. Мельник Ю.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.*
3. Yu. Melnyk. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides / Yu. Melnyk., R. Starchevskyi, 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.*
4. S. Melnyk. The reaction of oleic acid with a mixture of ethanolamines / S. Melnyk, R. Danyliuk, Yu. Melnyk, V. Reutskyu // *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.*

5. 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.*
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

- «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 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 естероальдегідною 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 «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 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. 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. – Вип. 25.3. – 2015. – С. 135–139. (**Index Copernicus**) *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Статті у наукових фахових виданнях України

13. Палюх З.Ю. Вплив параметрів процесу на алкоголіз 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.*
14. 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.*
 15. Палюх З.Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину бутан-1-олом / Палюх З.Ю., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – №841. – 2016. – С. 123–127. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
 16. 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 НТУ «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.*
 17. Мельник Ю.Р. Трансестерифікація тригліцеридів рослинних олій головною фракцією етилового спирту / Мельник Ю.Р., Мельник С.Р., Магорівська Г.Я. // Вісник НТУ «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.

18. 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 НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 2021. – № 2 (8). – С. 113–120. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
19. 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.*
20. 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.*

Патенти

1. 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.*

2. Пат. 142112 Україна, МПК C07 C 67/02 10, B01 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.*

Наукові праці, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Melnyk, S. Influence of Ultrasound on Kinetics of Esterification of Natural Oils / S. Melnyk, R. Starchevskiy, Y. Melnyk // 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry : Book of Abstracts. Inst. of Environmental Science, Istanbul, Turkey, Yune 17–Yuly 1, 2016. – P. 140.
2. Палюх, З. Ю. Одержання біодизельного палива трансестерифікацією рослинних олій спиртами C₂–C₃ / З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Тези доповідей VIII міжнародної науково-технічної конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2016. – С. 106.
3. Мельник, Ю. Р. Одержання етилових естерів з відходів переробки рослинної сировини / Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник, Р. В. Данилюк, В. С. Щербій // IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С. 318–321.
4. Трансестерифікація рослинних олій бутан-1-олом на модифікованих іоннообмінних каталізаторах / Ю. Мельник, А. Комарецька, О. Оржеховська, С. Мельник // X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів. – Видавництво Львівської політехніки, 2020. – С. 277.
5. Palyukh, Z. Salts of divalent metals as catalysts of transesterification reaction of sunflower oil by ethanol and butan-1-ol / Z. Palyukh, Yu. Melnyk, S. Melnyk //

- International scientific conference: Chemical technology and engineering CTE-2017. – Ukraine, Lviv, June 26-30th, 2017 – Lviv, 2017. P. 147–148.
6. Melnyk Y., Melnyk S., Mahorivska H. Transesterification of vegetable oil by ethanol in the presence of heterogeneous catalysts // Chemical technology and engineering : proceedings of the 3rd International scientific conference , June 21–24th, 2021, Lviv, Ukraine. – 2021. – С. 148–149.
 7. Мельник, Ю. Р. Алкоголіз рослинних олій спиртами C_2-C_3 / Ю. Р. Мельник, З. Ю. Палюх, С. Р. Мельник // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи». – Львів: ЛДУ БЖД, 2015. – С. 221–222.
 8. Палюх, З. Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину спиртами C_4-C_5 / З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей Дев'ятої наукової конференції студ., аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. Донецький національний університет. – Вінниця.: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2016. – С. 198.
 9. Одержання n-бутилових естрів вищих жирних кислот у присутності оксидів металів / Старчевський Р.О., Оржеховська О.Е., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р. Технологія-2019 : XXII матеріали міжнар. наук.-техн. конф., 26-27 квіт. 2019 р., м. Сєвєродонецьк. Ч. I / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєвєродонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2019. – С. 15–16.
 10. Старчевський, Р. О. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності гетерогенних каталізаторів / Р. О. Старчевський, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Другий том збірника тез доповідей IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпро. – 2019. – Т. II. – С. 36.
 11. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності оброблених лугом катіонітів з іммобілізованими іонами міді / Мельник Ю.Р., Безділь В. В., Мельник С.Р. // Технологія-2020 : XXIII матеріали міжнар. наук.-техн. конф.,

24–25 квіт. 2020 р., м. Сєверодонецьк / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2020. – С. 21.

12. Старчевський, Р. О. Закономірності трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом у присутності гетерогенних каталізаторів / Р. О. Старчевський, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Интеллектуальный потенциал XXI века '2018: Сборник тезисов. – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2018. – С. 16–19.

ABSTRACT

Melnyk Yu.R. Scientific Foundations of Higher Fatty Acids Esters Technologies. – 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. In the dissertation work the kinetic regularities and technological features of higher fatty acids esters obtaining by transesterification of triglycerides and esterification of higher fatty acids by C_2 – C_4 alcohols in the presence of d- and p-metals were investigated.

The influence of the catalyst type – oxides, hydroxides and salts of metals, as well as metal ions immobilized on the cation exchange resin KU-2-8 – on the triglycerides transesterification reaction by C_2 – C_4 alcohols was studied. The physicochemical characteristics of metal oxides such as surface acidity and surface basicity and specific surface area of the catalyst were determined and their influence on the triglyceride transesterification reaction was analyzed. The relationship between the acidity of the surface of the catalysts – metal oxides, and the initial rate of the triglyceride transesterification reaction was established.

It was shown that metal oxides and cation exchange resin KU-2-8 with immobilized metal ions in the reaction of transesterification act as heterogeneous catalysts. It was found that the highest activity in the transesterification reaction is shown by catalysts containing zinc, nickel and tin ions. The similarity of the activity series of metal oxides and metal ions immobilized on KU-2-8 cation exchange resin in the triglycerides transesterification reaction by C_1 – C_4 alcohols was established. This indicates the determining role of d- and p-metal cations in the catalysis of the transesterification reaction. It was shown that in the presence of both types of catalysts the reactivity of aliphatic alcohols decreases with increasing length of the carbon chain.

It was shown that in the transesterification reaction of triglycerides with butan-1-ol during catalysis by metal salts, an induction period of 30-120 min was observed, which can be eliminated by using a metal salt previously dissolved in glycerol as a catalyst. It was found that the catalysis of triglycerides transesterification reaction by most of the studied metal salts is due to the formation of complexes between the metal ion and mono-, diglycerides and free glycerol, which are intermediate and final products of the reaction. It was shown that in the reaction of butanolysis of triglycerides, metal salts act as a homogeneous catalyst.

It was shown that the activity of metal oxides in the transesterification reaction is due to the presence of weak acid centers and increases with increasing surface acidity of the studied oxides.

The optimal conditions application of the investigated catalysts – metals oxides and metal ions immobilized on the cation exchange resin KU-2-8 – in the transesterification reaction by ethanol and butan-1-ol, at which the degree of triglycerides conversion reaches 100%, were established. The influence of reaction conditions on technological indicators of transesterification process in particular triglyceride conversion and specific reactor productivity was studied.

It was shown that increasing of the reaction temperature leads to increasing the initial reaction rate and the triglycerides conversion if equilibrium conversion is not achieved during the reaction time.

An extreme dependence of the initial rate of the transesterification reaction from the molar excess of alcohol in the reaction of ethanolysis of triglycerides at the presence cation exchange resin KU-2-8 was established. It was shown that increasing the molar ratio of triglycerides : ethanol from 1: 4 to 1: 8 allows to increase the reactor specific productivity for ethyl esters of higher fatty acids by more than 2.9 times by the reaction duration reducing.

The extreme dependence of the initial rate of the transesterification reaction by ethanol and butan-1-ol and the triglycerides conversion on the concentration of metal oxide or cation exchange resin with immobilized metal ions was established. It was

shown that the decrease in the reaction rate and triglycerides conversion at high catalyst content in the reaction mixture is due to the presence of water in the cation exchange resin and the agglomeration of catalyst particles – metal oxide.

The effect of ultrasound on the triglycerides conversion in the reaction of ethanolysis and butanolysis at catalysis by metal oxides was studied. It was shown that the using of ultrasound to intensify the transesterification reaction is appropriate at transesterification of triglycerides by ethanol or butan-1-ol in the presence of iron (II) oxide only. An increase in the transesterification reaction initial rate by FeO catalysis in the presence of ultrasound and its decrease under catalysis by the rest of the d-metal oxides, with the exception of Co_3O_4 and NiO, in the presence of which the rate increases insignificantly or practically does not change, is obviously due to the activation of acid sites of iron oxide under the action of ultrasound due to its influence on the magnetically ordered state of the studied oxides.

An important method of higher fatty acids esters obtaining is their esterification by aliphatic alcohols and aminoalcohols. The regularities of higher fatty acids esters obtaining by their esterification by butan-1-ol, the head fraction of ethyl alcohol, fusel oil and a mixture of ethanolamines were studied.

It was found during the oleic acid esterification by butan-1-ol in the presence of metal oxides that zinc and copper (II) oxides interact with oleic acid to form the oleates. The regularities of obtaining esters of higher fatty acids by esterification reaction were studied. The esterification of oleic acid by butan-1-ol at the presence of metal oxides was studied. The effective reaction rate constants at catalysis by zinc, copper (II), nickel (II) and iron (II) oxides and the activation energy and pre-exponential factor of the reaction at the presence of zinc and nickel (II) oxides at the reaction in the stationary conditions were determined. It was shown that activation energies and pre-exponential factor can be used to predict the conversion of oleic acid in the esterification reaction under non-stationary conditions and to predict the free fatty acid conversion in the esterification reaction during the transesterification of waste or crude oil with butan-1-ol at the presence of zinc and nickel (II) oxides.

It was shown that traditional acid catalysts are effective catalysts of free fatty acids esterification by alcohols mixtures and oleic acid esterification by ethanolamines. It was established that for esterification of free fatty acids isolated from soapstock can be used alcohols mixtures – the head fraction of ethyl alcohol or fusel oil. For eliminating heavy boiling impurities of free fatty acids and reducing the duration of the esterification reaction, it was proposed to extract acids from soapstock using the head fraction of ethyl alcohol with their subsequent esterification at the presence of p-toluenesulfonic acid. The acids conversion reaches 76.4% in 120 minutes under such conditions. The esterification in the non-stationary and stationary conditions of free fatty acids isolated from soapstock by 2-methylpropan-1-ol and 3-methylbutan-1-ol, which are the main components of fusel oil, was studied. It was established that regardless of the type of alcohol and catalyst during the reaction in the non-stationary conditions, the reduction of the molar excess of alcohol leads to increasing the temperature of the esterification reaction. It was shown that the conversion of free fatty acids in the esterification reaction by fusel oil at catalysis by cation exchange resin KU-2-8 under optimal conditions for esterification by 2-methylpropan-1-ol reaches only 22.5%. Reducing the molar excess of alcohols and the using of azeotropic substance – benzene can increase the acids conversion to 83.2%.

In the obtaining of aminoesters by esterification of oleic acid by ethanolamines, it was found that depending on the ratio of oleic acid : ethanolamines in the reaction mixture, dominated by one of the directions of transformation of the components of the reaction mixture – O- or N-acylation. It was shown that at a high excess of mono- and diethanolamines, they react into the N-acylation reaction mainly, and increasing the molar excess of oleic acid leads to increasing the part of esterification reactions. Increasing the molar ratio of oleic acid: ethanolamines to 1: 0.55 allows to achieve esteramines selectivity over 60%. It was found that using of cation exchange resin KU-2-8 as a catalyst the interaction of oleic acid and

ethanolamines, along with a sufficiently high rate of conversion of reagents, allows to separate the catalyst easily from the reaction products by filtration or decantation.

The main technological features of obtaining esters of higher fatty acids by transesterification and esterification were determined. The ranges of the investigated oils activity in the transesterification reaction were determined. The possibility of using the proposed catalysts for the transesterification of waste and crude vegetable oils and the using of alcohols technical mixtures in particular the head fraction and fusel oil was shown.

It was found that at using waste oil, the triglycerides conversion is slightly lower than at transesterification of refined sunflower oil. It was shown that the investigated catalysts can be easily separated from the reaction mixture and reused. It was established that the proposed catalysts allow transesterification of triglycerides with ethanol at their high conversion, even when the water content in ethanol is under 6,2 wt. %. It was found that the use of ethanol with an ethyl acetate content of up to 30 g/dm³ allows transesterification of triglycerides with a water content in alcohol up to 8-10 wt. % with the triglycerides conversion higher than when using absolute ethanol.

Experimental-industrial approbation of research results, in particular, obtaining an experimental batch of n-propyl and ethyl esters of higher fatty acids by transesterification of sunflower oil was carried out.

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

ЗМІСТ

Умовні позначення.....	24
Вступ	25
1 Методи одержання та напрямки застосування естерів вищих жирних кислот.....	33
1.1 Кінетичні закономірності одержання естерів вищих жирних кислот	33
1.2 Технологічні аспекти одержання естерів вищих жирних кислот	43
1.3 Основні напрямки застосування естерів вищих жирних кислот	90
1.4 Висновки.....	94
2 Методики досліджень і аналізів	97
2.1 Характеристика речовин, які використані в дослідженні	97
2.2 Методики приготування і обробки каталізаторів.....	99
2.3 Методики експериментів	101
2.3.1 Дослідження реакції трансестерифікації	101
2.3.2 Дослідження реакції естерифікації вищих карбонових кислот та їх сумішей.....	103
2.3.3 Дослідження взаємодії олеїнової кислоти та суміші етаноламінів ...	103
2.4 Методики аналізів	104
2.4.1 Хроматографічний аналіз	104
2.4.2 Визначення кислотного числа	105
2.4.3 Кондуктометричний аналіз.....	105
2.4.4 Визначення повної статичної обмінної ємності іонів	106
2.4.5 Визначення колірності продуктів реакції	106
2.4.6 Визначення фізико-хімічних властивостей каталізаторів.....	106
2.5 Методики розрахунків та обробки результатів досліджень	108
2.5.1 Розрахунок конверсії тригліцеридів і вільних жирних кислот в реакції трансестерифікації та початкової швидкості реакції трансестерифікації... 108	108
2.5.2 Розрахунок конверсії олеїнової кислоти і селективностей утворення продуктів реакції в реакції взаємодії олеїнової кислоти і етаноламінів	110

2.5.3 Розрахунок конверсії олеїнової кислоти в реакції естерифікації 112

2.5.4 Розрахунок екологічних показників процесу трансестерифікації..... 112

3 Закономірності одержання естерів вищих жирних кислот

трансестерифікацією тригліцеридів у присутності каталізаторів, що

містять іони d-металів 115

3.1 Вплив оксиду металу на закономірності трансестерифікації тригліцеридів
..... 116

3.1.1 Етаноліз тригліцеридів у присутності оксидів металів..... 116

3.1.2 Закономірності трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у
присутності оксидів металів..... 121

3.2 Трансестерифікація тригліцеридів у присутності солей та гідроксидів .. 123

3.2.1 Вплив солей металів та гідроксидів на взаємодію тригліцеридів з
етанолом 124

3.2.2 Закономірності бутанолізу тригліцеридів у присутності солей металів
..... 128

3.3. Закономірності трансестерифікації тригліцеридів у присутності катіоніту
з іммобілізованими іонами металів..... 132

3.3.1 Трансестерифікація тригліцеридів етанолом..... 133

3.3.2 Алкоголіз тригліцеридів спиртами C_3 у присутності катіоніту КУ-2-8 з
іммобілізованими іонами металів 136

3.3.3 Вплив катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів на
бутаноліз тригліцеридів..... 140

3.4 Порівняльна оцінка дії різних каталізаторів у реакції трансестерифікації
тригліцеридів спиртами C_1-C_4 142

3.5 Зв'язок між фізико-хімічними властивостями оксидних каталізаторів і
показниками реакції трансестерифікації 152

3.6 Висновки..... 157

4 Вплив параметрів процесу на закономірності трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₂-C₄ у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів.....	159
4.1 Вплив температури	159
4.2 Вплив мольного співвідношення реагентів	161
4.3 Вплив вмісту каталізатора	168
4.4 Вплив лужної обробки на каталітичну активність катіоніту з іммобілізованими іонами металів	172
4.5 Висновки.....	177
5 Вплив параметрів процесу на закономірності трансестерифікації тригліцеридів спиртами етанолом та бутан-1-олом у присутності оксидів металів	179
5.1 Вплив температури	179
5.2 Вплив мольного співвідношення реагентів	181
5.3 Вплив вмісту каталізатора	185
5.4 Вплив ультразвукової обробки.....	189
5.5 Висновки.....	198
6 Одержання естерів вищих жирних кислот естерифікацією спиртами та аміноспиртами	200
6.1 Взаємодія олеїнової кислоти та бутан-1-олу	201
6.2 Закономірності естерифікації вищих жирних кислот нейтралізованого соапстоку головною фракцією етилового спирту та сивушною олією.....	209
6.3 Закономірності взаємодії олеїнової кислоти та етаноламінів.....	218
6.4 Висновки.....	225
7 Технологічні аспекти одержання естерів вищих жирних кислот	227
7.1 Вплив виду оліє-жирової сировини на одержання естерів вищих жирних кислот.....	228
7.2 Вплив вмісту води в реагентах на трансестерифікацію тригліцеридів	235
7.3 Закономірності багаторазового застосування каталізаторів.....	240

7.4 Принципові технологічні схеми одержання естерів вищих жирних кислот	244
7.5 Техніко-економічні параметри процесів одержання естерів вищих жирних кислот.....	255
7.6 Висновки.....	260
Висновки.....	262
Перелік використаних джерел	265
Додатки	299

Умовні позначення

ЖК – жирні кислоти.

ТГ – тригліцериди.

УЗ – ультразвук.

МХ – мікрохвилі.

СО – соняшникова олія.

РО – ріпакова олія.

ЛО – лляна олія.

ВСО – відпрацьована соняшникова олія.

ГФ – головна фракція (етилового спирту).

МЕА – моноетаноламін.

ДЕА – диетаноламін.

ТЕА – триетаноламін.

КЧ – кислотне число.

АЧ – амінне число.

ГЕОДА – гідроксиетилоктадек-9-енаміди.

АЕОДА – іміно- або аміноетилоктадек-9-еноати.

*n*ТСК – *n*-толуенсульфоксилота.

ОК – олеїнова кислота.

КУ-2-8/Meⁿ⁺ – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Meⁿ⁺.

КУ-2-8/Meⁿ⁺(7) – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Meⁿ⁺, оброблений 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 7 діб.

КУ-2-8/Meⁿ⁺(90) – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Meⁿ⁺, оброблений 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв.

Вступ

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 C₂–C₄ 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, іммобілізованих 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 C_2-C_4 у реакції трансестерифікації за умови каталізу оксидами металів та катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими 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 C_2-C_4 у присутності оксидів d- і p-металів та катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими 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 іммобілізованими 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 луку, 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 кг/(м³·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 Ni²⁺) 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» (АРСТОС2) (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.

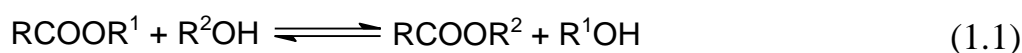
1 Методи одержання та напрямки застосування естерів вищих жирних кислот

1.1 Кінетичні закономірності одержання естерів вищих жирних кислот

Термін «трансестерифікація» застосовують як загальну назву важливого класу органічних перетворень, під час яких один естер перетворюється на інший [1].

Відомо три типи реакцій трансестерифікації [1]:

- обмін спиртових груп внаслідок взаємодії естеру зі спиртом – алкоголіз, наприклад при реакції з метанолом – метаноліз:



- обмін кислотних залишків – ацидоліз:



- реакція обміну спиртовими групами між двома естерами:



В цілому, в літературі терміни «трансестерифікація», «переестерифікація» та «алкоголіз» найчастіше застосовують як синоніми.

Вказані реакції є рівноважними, тому для досягнення високого виходу продуктів згідно принципу ле Шательє необхідно використовувати мольний надлишок спирту, іноді досить значний, або вилучати один із продуктів із реакційної суміші.

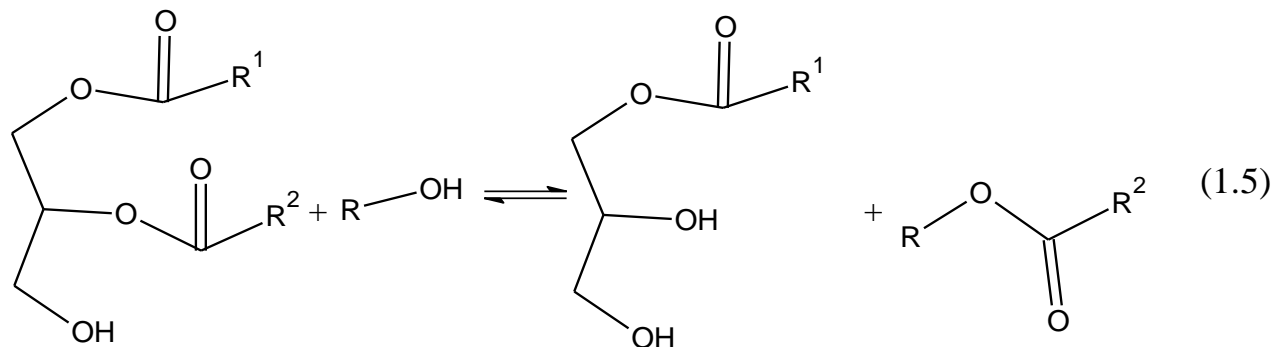
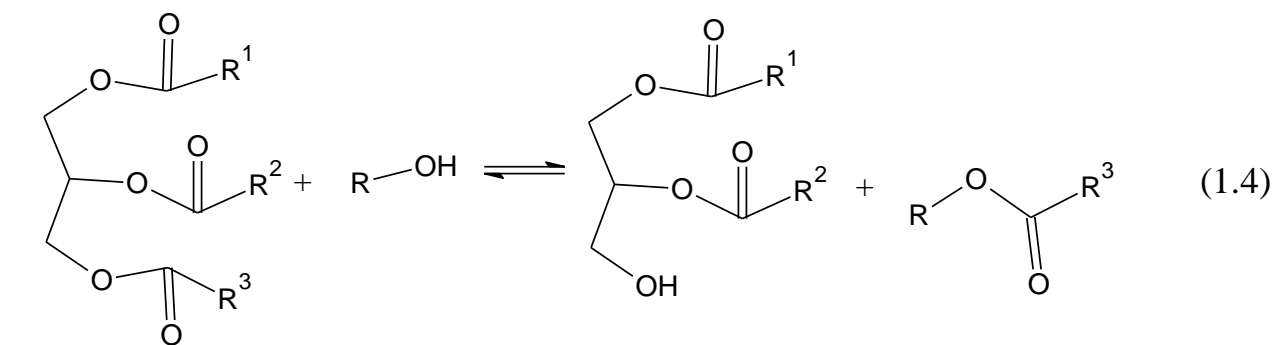
Реакції трансестерифікації застосовують за умови неможливості здійснення реакції прямої естерифікації, найчастіше коли естерифікація ускладнена з технічних причин (висока температура кипіння реагентів, низька їх взаємна розчинність чи висока в'язкість реакційної суміші). Саме із

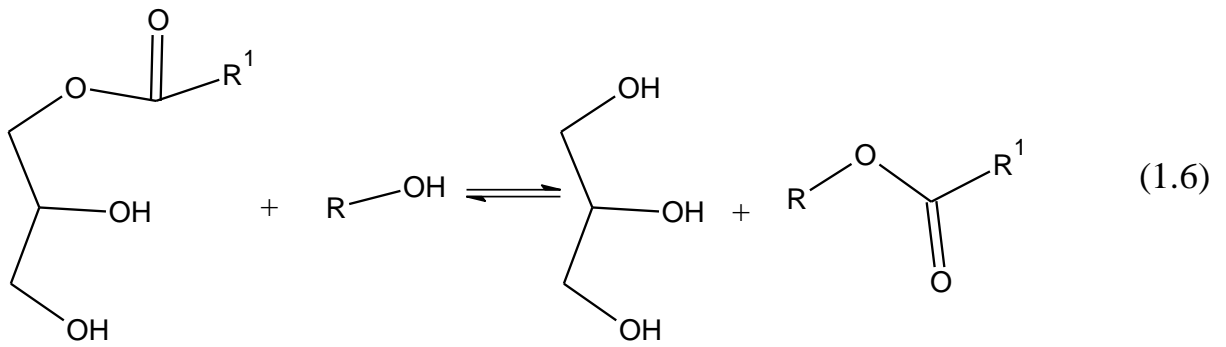
застосуванням процесів трансестерифікації отримують такі важливі продукти як поліетилентерефталат (стадію трансестерифікації диметилтерефталату етиленгліколем здійснюють у присутності ацетату цинку як каталізатора [2]), полікарбонати (взаємодією діолів із естерами вугільної кислоти), значну кількість похідних акрилової кислоти (метилметакрилат піддають трансестерифікації різними спиртами в присутності кислотних каталізаторів, найчастіше кислот Льюїса [3]) тощо.

Прикладом промислового застосування реакції ацидолізу є взаємодія полівінілацетату з бутановою кислотою з утворенням полівінілбутирату [1].

Реакція алкоголізу відбувається за відсутності каталізатора, проте швидкість досягнення рівноваги істотно зростає при використанні каталізаторів. У реакції алкоголізу використовують як основні, так і кислотні каталізатори [4].

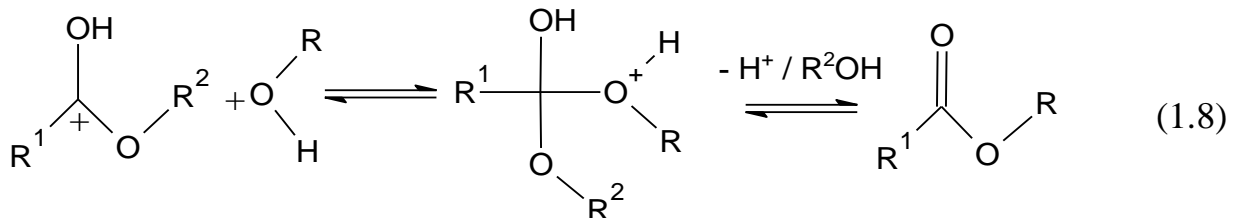
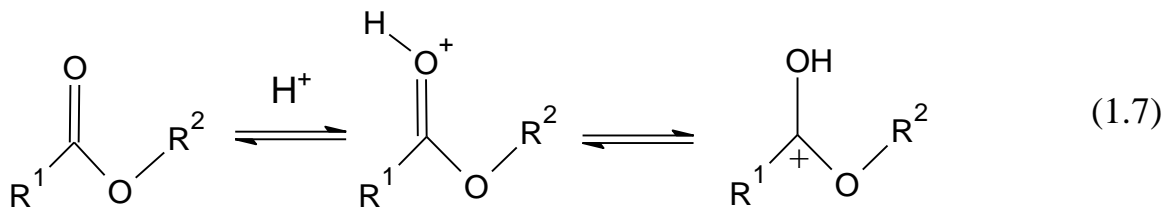
Трансестерифікація тригліцеридів аліфатичними спиртами відбувається в три стадії з утворенням спочатку дигліцеридів, а потім і моногліцеридів. Кожна з вказаних стадій також є рівноважною:





Оскільки каталізаторами алкоголізу тригліцеридів є сполуки основної та кислотної природи, зрозуміло, що механізм обох видів каталізу буде різним.

Механізм кислотного каталізу взаємодії тригліцеридів з аліфатичними спиртами в присутності кислот Бренстеда (сульфатна та її органічні похідні) описано в роботах [4, 5]:

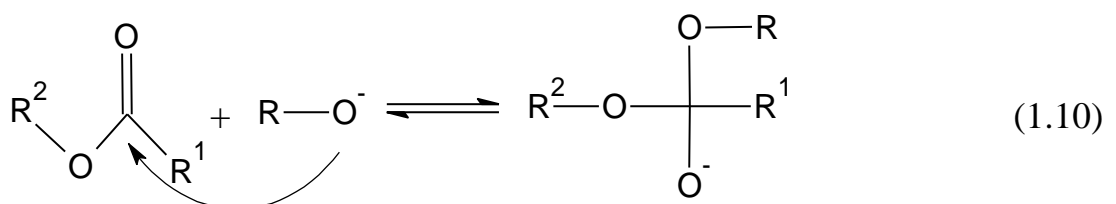


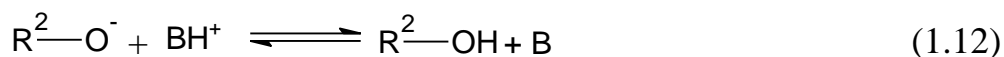
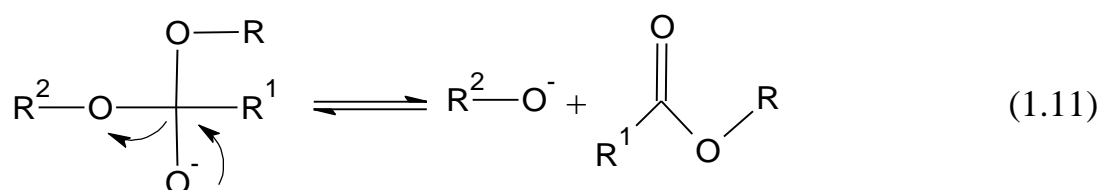
де R – алкільна група спирту;

R¹ – вуглецевий ланцюг жирної кислоти;

R² – дигліцерид.

Механізм основного каталізу реакції трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами розглянуто в роботах [6–8]:





де В – основа.

Кінетичні закономірності трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами вивчено в роботах [5, 9–12].

У роботі [13] показано, що при використанні як каталізатора метоксиду натрію трансестерифікація тригліцеридів досліджених олій метанолом відбувається з близькими результатами. Авторами показано, що вихід метилових естерів вищих ЖК мало залежить від виду олії та за температури 25 °С знаходиться в межах 61–68 %. Підвищення температури реакції до 100 °С дає змогу збільшити вихід естерів орієнтовно на 10 %. Результати досліджень авторами складу олій використаних для метанолізу показали, що основними їх компонентами є тригліцериди, до складу яких входять олеїнова (18:1) та лінолева (18:2) кислоти. Вміст вказаних кислотних залишків у складі тригліцеридів знаходиться в межах 79,4–91,8 %.

У роботі [14] на прикладі реакції трансестерифікації триацетину показано, що збільшення концентрації гетерогенного каталізатора СаО з 1 до 3 мас. % не веде до підвищення рівноважної конверсії триацетину, а лише зменшує час її досягнення на 10–15 хв. Авторами встановлено, що за відсутності каталізатора метаноліз триацетину практично не відбувається. В роботі показано, що реакційна здатність аліфатичних спиртів у реакції трансестерифікації триацетину в присутності СаО знижується в ряду:



Авторами встановлено, що збільшення мольного співвідношення метанол : триацетин понад 6 : 1 мало впливає на конверсію триацетину, а при мольному співвідношенні реагентів у межах (10–15) : 1 навіть призводить до деякого

сповільнення реакції трансестерифікації. При порівнянні перебігу реакції метанолізу триацетину та триолеїну авторами виявлено збільшення впливу стеричних перешкод та дифузійних обмежень у випадку трансестерифікації останнього.

У роботі [15] досліджено вплив мольного співвідношення ТГ : спирт, температури реакції, кількості каталізатора (сульфатна кислота), вмісту води та вільних жирних кислот на кінетику реакції трансестерифікації ТГ. Авторами показано, що збільшення мольного співвідношення спирт : тригліцериди з 3,3 : 1 до 6 : 1 веде до збільшення конверсії ТГ більш ніж на 10 %. Подальше підвищення мольного надлишку спирту до 30 : 1 є набагато менш ефективним і дає змогу підвищити конверсію ТГ лише на 7–8 %. У роботі встановлено, що підвищення температури реакції в межах 25–60 °С веде до практично лінійного збільшення конверсії тригліцеридів. Авторами показано, що реакційна здатність аліфатичних спиртів у реакції трансестерифікації тригліцеридів у присутності сульфатної кислоти змінюється в такому самому ряду, що й при основному каталізі, як це було наведено вище:

метанол > етанол > пропан-2-ол > бутан-1-ол.

У роботі показано, що вміст води понад 0,5 % викликає істотне інгібування реакції трансестерифікації, а присутність 5 мас. % води веде до практично повного припинення реакції трансестерифікації та зниження конверсії ТГ до лише 5,6 %. Аналогічний вплив значного вмісту вільних ЖК автори пояснюють впливом, який чинить вода, що утворюється в реакції естерифікації вказаних вільних ЖК метанолом. При цьому визначена авторами гранична концентрація вільних ЖК, при якій реакція трансестерифікації ще відбувається з достатньою швидкістю є на порядок вищою, ніж концентрація води, і становить 5 мас. %.

Авторами [16] досліджено кінетику процесу алкоголізу тригліцеридів метанолом у полі ультразвукових (УЗ) хвиль. У роботі показано, що існує залежність впливу збільшення мольного співвідношення спирт : ТГ на конверсію тригліцеридів від температури. При здійсненні метанолізу олії ятрофи за

температури 303 К спостерігається істотне зростання конверсії тригліцеридів при підвищенні мольного співвідношення реагентів від 3 : 1 до 6 : 1. Подальше збільшення мольного надлишку спирту хоч і веде до зростання конверсії ТГ, але не настільки істотного. При підвищенні температури до 323 К збільшення мольного співвідношення метанол : ТГ понад 6 : 1 зовсім не впливає на конверсію тригліцеридів. Авторами виконано лінеаризацію кінетичних кривих у координатах реакції першого та другого порядку. Показано, що експериментальні дані задовільно описуються кінетичним рівнянням реакції першого порядку (ефективна константа містить концентрацію спирту та каталізатора), що цілком закономірно узгоджується із значним мольним надлишком спирту.

Вивчення кінетики трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом у присутності гідроксиду натрію при перемішуванні реакційної суміші за допомогою гідродинамічної кавітації показало, що реакція також описується кінетичним рівнянням за першим порядком [17]. Авторами визначено енергію активації та передекспоненту для реакції метанолізу, яку здійснюють при традиційному механічному перемішуванні (92,7 кДж/моль), та при перемішуванні реакційної суміші за допомогою гідродинамічної кавітації (89,7 кДж/моль). Таким чином, авторами показано, що спосіб перемішування реакційної суміші практично не впливає на активаційні параметри процесу трансестерифікації ТГ.

Авторами роботи [18] визначено енергію активації реакції трансестерифікації тригліцеридів курячого жиру метанолом до дигліцеридів у присутності гідротальцитів, яка становить 56,8 кДж/моль. Показано, що вона є близькою до значення енергії активації цієї стадії метанолізу соєвої олії, наведеного в роботі [19]. Авторами зроблений висновок, що вид оліє-жирової сировини мало впливає на активаційні параметри реакції трансестерифікації.

У роботі [19] також наведено значення енергії активації окремих стадій реакції метанолізу ТГ. Авторами встановлено, що інтенсивність перемішування

(число Рейнольдса) впливає на перебіг реакції – аж до виникнення періоду індукції, що може бути зумовлено тим, що реакційна суміш є гетерофазною.

У роботі [20] описано механізм дії гетерогенного оксидного каталізатора. Авторами показано, що при каталізі оксидами металів на першій стадії відбувається хемосорбція метанолу на їх поверхні із розривом O–H зв'язку спирту та утворенням метоксид-іону CH_3O^- .

У роботі [21] детально вивчено кінетику трансестерифікації ріпакової, пальмової, арахісової, соєвої та соняшникової олій метанолом, етанолом, пропан-2-олом, бутан-1-олом, трет-бутанолом у присутності гідроксидів натрію та калію. Авторами враховано дифузійні чинники, коефіцієнти розподілу компонентів реакційної суміші між фазами та фізичні властивості окремих компонентів. За результатами досліджень визначено передекспоненційні множники та енергії активації окремих стадій реакції та співставлено їх із структурою продуктів реакції (кількість атомів вуглецю в ланцюгу, кількість подвійних зв'язків тощо). Розроблена авторами модель може бути використана для моделювання процесів трансестерифікації тригліцеридів у реакторах періодичної та безперервної дії.

В останні роки особливий інтерес як каталізатор реакції трансестерифікації тригліцеридів викликають ліпази. Поряд із значною кількістю робіт присвячених пошуку оптимальних умов їх використання, наприклад [22] важливе місце займають роботи з вивчення кінетики ферментативного алкоголізу олій [23]. У роботі виконано дослідження кінетики ферментативного метанолізу та етанолізу олій у присутності іммобілізованої ліпази з *Candida antarctica* (Novozyme 435) як каталізатора. Авторами визначено активаційні параметри ферментативної реакції трансестерифікації та виконано термодинамічний аналіз перехідного стану за допомогою рівняння Арреніуса. Показано, що метаноліз відбувається з вищою швидкістю ніж етаноліз за температури понад 13 °C. Термодинамічний аналіз кінетики реакцій показав,

що метанол має перевагу як акцептор ацил-іону через позитивну зміну ентропії активації реакції.

Загалом можна вказати на такі кінетичні особливості реакції трансестерифікації ТГ:

- підвищення температури практично не впливає на конверсію ТГ хоча веде до зниження тривалості досягнення її максимального значення. Вплив температури на конверсію ТГ стає помітним лише в тих випадках, коли за час реакції не було досягнуто рівноважної конверсії ТГ;
- максимальна конверсія ТГ із збільшенням мольного надлишку спирту зростає не лінійно, а за певних умов із збільшенням мольного співвідношення спирт : ТГ може практично не змінюватися;
- реакційна здатність алифатичних спиртів у реакції алкоголізу тригліцеридів у присутності основних та кислотних катализаторів змінюється в однаковому ряду (ряди зміни реакційної здатності наведено вище);
- вплив виду олії є неоднозначний – деякі дослідження свідчать про практично повну відсутність впливу виду та складу олій на кінетику реакції їх алкоголізу, інші – вказують на залежність ступеня перетворення ТГ від походження олій.

Реакція естерифікації ЖК відбувається лише в присутності катализаторів кислотного типу – кислот Бренстеда або кислот Льюїса. Механізм та кінетика реакції естерифікації вільних ЖК досліджені як на прикладі естерифікації індивідуальних кислот (наприклад олеїнової (ОК) та лінолевої [24]) так і на прикладі естерифікації сумішей вільних ЖК чи вільних кислот у складі неочищених чи відпрацьованих олій [25–27].

У роботі [24] вивчено вплив концентрації катализатора (сульфатна кислота), мольного співвідношення метанол : ЖК і температури на кінетику

процесу естерифікації. Авторами показано, що естерифікація обох досліджених кислот – олеїнової та лінолевої – в умовах досліджень описується рівнянням першого порядку (ефективна константа містить концентрацію спирту та каталізатора). У роботі також визначено енергію активації реакції естерифікації – для обох кислот вона є приблизно однаковою і знаходиться в межах 43,5–45,5 кДж/моль.

Дослідження естерифікації міристинової, лауринової, пальмітинової та стеаринової кислот метанолом у присутності каталізатора Amberlyst-15 [28] показало, що для опису кінетики реакції естерифікації ЖК метанолом можна застосовувати псевдогомогенну модель оборотної реакції. Авторами встановлено, що реакційна здатність кислот практично не залежить від довжини вуглецевого ланцюга. Вказано на певні відмінності між кінетичними параметрами реакції естерифікації (константи швидкості та енергії активації прямої та зворотної реакцій) у присутності Amberlyst-15 та оксиду ніобію, що автори пояснюють різною спорідненістю метанолу і поверхні каталізатора. Автори вважають, що в присутності Amberlyst-15 спостерігаються сильніша взаємодія метанолу з поверхнею каталізатора та механізм, контрольований кінетичним масоперенесенням, який запобігає доступу ЖК до активних центрів смоли.

Для опису процесу естерифікації олеїнової кислоти метанолом у присутності тригліцеридів (фактично модельна суміш, яка відповідає за своїм складом оліям із значним вмістом вільних ЖК) за умови каталізу катіонітом Relite CFS також використано псевдогомогенну модель оборотної реакції [29]. Отримані авторами результати свідчать, що кінетичні закономірності реакції естерифікації отримані в присутності того чи іншого каталізатора можуть бути використані для моделювання його впливу на естерифікацію вільних ЖК під час реакції трансестерифікації тригліцеридів при застосуванні неочищених чи відпрацьованих олій.

Дослідження кінетичних закономірностей естерифікації вільних ЖК олії ятрофи метанолом у присутності сульфатної кислоти як каталізатора, виконані в роботі [27], показали, що в широкому діапазоні мольного співвідношення метанол : вільні ЖК – ((20–80) : 1) – спостерігається другий порядок для прямої і зворотної реакцій. Авторами досліджено вплив концентрації каталізатора, мольного співвідношення реагентів та температури на кінетику реакції естерифікації. Визначена авторами енергія активації реакції естерифікації вільних ЖК олії ятрофи метанолом становить 46,4 кДж/моль, що добре корелює із даними роботи [24].

Дослідження естерифікації олеїнової кислоти етанолом у присутності кислоти Льюїса – $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ здійснювали як у середовищі етанолу так і в середовищі соєвої олії (вміст кислоти становив 5 і 10 мас. %) [30]. Авторами встановлено, що кінетичні закономірності перебігу реакції естерифікації олеїнової кислоти етанолом є практично ідентичними в присутності кислоти Льюїса ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та кислоти Бренстеда (сульфатна кислота). Авторами визначено енергію активації реакції естерифікації в присутності $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, яка становить 46,7 кДж/моль. Встановлено, що реакція естерифікації має перший порядок за олеїновою кислотою та каталізатором.

Кінетичні закономірності реакції естерифікації вільних ЖК етанолом у присутності монтморилоніту K10 як каталізатора досліджено в роботі [31]. Авторами досліджено вплив довжини ланцюга і ненасиченості кислот на кінетику реакції та встановлено, що ці чинники істотного впливу на показники реакції не мають. З метою пошуку оптимальних умов досліджено вплив температури, мольного співвідношення реагентів та вмісту каталізатора на конверсію вільних ЖК. Отримані авторами результати показують можливість використання одержаних закономірностей естерифікації вільних ЖК для естерифікації інших кислот чи їх сумішей. Авторами наголошено, що реакція естерифікації вільних жирних кислот є автокаталітичною, тому збільшення мольного надлишку спирту впливає на рівновагу лише до певної межі, оскільки

збільшення мольного надлишку спирту веде до зниження концентрації вільних ЖК. Показано, що монтморилоніт К10 можна застосовувати при трансестерифікації жирової сировини з низькою якістю, тобто з підвищеною кислотністю, що дає змогу здійснювати процес трансестерифікації такої сировини в одну стадію, без попередньої естерифікації вільних ЖК.

Загалом, слід зробити висновок, що кінетичні закономірності естерифікації вільних ЖК мало залежать від виду кислоти та виду каталізатора і є близькими як при безпосередньо естерифікації вільних ЖК чи їх сумішей, так і при їх взаємодії із спиртами за умов реакції трансестерифікації тригліцеридів олій.

1.2 Технологічні аспекти одержання естерів вищих жирних кислот

Закономірності одержання естерів вищих ЖК трансестерифікацією олій та жирів досліджено для широкого спектру рослинної (як рафінованої, так і неочищеної, і вже відпрацьованої) та тваринної сировини: пальмова [32], соняшникова [33], соєва [34], кокосова [35], бавовняна [36], рицинова [37], ріпакова [38] та різноманітні екзотичні види олій, характерні для тих регіонів, де проводили дослідження, [39–45]. Широко досліджують можливості використання відпрацьованих олій як сировини для одержання естерів [46–48]. Також як сировину для одержання естерів вищих ЖК досліджено досить широкий спектр тваринних жирів [49, 50] та нетрадиційну сировину, наприклад мікроводорості [51, 52]

Серед аліфатичних спиртів, для алкоголізу тригліцеридів найчастіше використовують метанол, хоча в багатьох роботах вивчено трансестерифікацію олій іншими нижчими аліфатичними спиртами. Каталізаторами реакції алкоголізу в промисловому процесі переробки олій їх взаємодією з метанолом є основні сполуки: гідроксиди або метилати натрію чи калію [53]. Водночас, сьогодні ведуть інтенсивні пошуки інших видів каталізаторів, адже відомо, що

як катализатори процесу алкоголізу можна застосовувати сполуки як основного, так і кислотного характеру.

Авторами роботи [54] вивчено трансестерифікацію тригліцеридів олії ятрофи етанолом у присутності гідроксиду натрію. В дослідженні застосовували катализатор розчинений у безводному етанолі відразу після його приготування (В1NaOH), через 12 год (В12NaOH) і через 24 год (В24NaOH) витримування в холодильнику за відсутності освітлення. У роботі показано, що вихід етилових естерів вищих ЖК залежить від способу обробки гідроксиду натрію та зростає в ряду:

$$\text{В1NaOH (82,8 \%)} < \text{В12NaOH (86,7 \%)} < \text{В24NaOH (99,3 \%)}.$$

На підставі отриманих результатів авторами зроблено висновок, що каталітичну активність у процесі алкоголізу виявляє не лише гідроксид натрію, але й етокси-іон $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$.

Авторами роботи [55] запропоновано застосовувати для алкоголізу ріпакової олії зневоднений до вмісту води 0,05–0,3 % етанол, а як катализатор – КОН або NaOH, попередньо розчинений у спирті. Вказаний спосіб дає змогу за 40–120 хв при 30–40 °С досягнути практично повного перетворення тригліцеридів на етилові естери вищих ЖК.

У роботі [56] з метою оптимізації процесу одержання метилових естерів вищих ЖК вивчено процес трансестерифікації кокосової, пальмової, арахісової, бавовняної олій та олії з рисових висівок метанолом у присутності гідроксиду натрію. Авторами досліджено вплив концентрації катализатора, кількості метанолу, температури та тривалості реакції на вихід метилових естерів вищих ЖК. Одночасно в роботі виконана оцінка можливості застосування отриманих метилових естерів як біодизелю. З цією метою для продуктів реакції визначали такі показники як відносна густина, вміст вологи, показник заломлення, кислотне число, йодне число, число омилення та пероксидне число. Дослідження метанолізу вказаних вище олій здійснювали за таких умов: вміст катализатора – 0,5–2,5 мас. %, тривалість реакції – 30–150 хв, кількість метанолу

в реакційній суміші – 120–240 см³ на 1000 см³ олії, температура реакції – 313–333 К. Авторами встановлено екстремальну залежність виходу естерів від вмісту каталізатора в реакційній суміші – при концентрації гідроксиду натрію понад 1,5 мас. %. зростає частка процесів сапоніфікації і вихід естерів вищих ЖК знижується. Встановлено оптимальні умови процесу – температура 323 К, кількість метанолу в реакційній суміші на 1 л олій – 180 см³ (для рафінованих олій) і 210 см³ (для нерафінованих олій), вміст каталізатора – 1,5 мас. %, тривалість реакції – 50 хв. Отримані за таких умов метилові естери вищих ЖК відповідають вимогам до біодизелю.

Трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової, ріпакової, оливкової та відпрацьованої олії здійснювали етанолом у присутності гідроксиду натрію [57]. Авторами досліджено вплив вмісту каталізатора (0,25–1,5 мас. %), мольного співвідношення етанол : ТГ соняшникової олії (від 6 : 1 до 12 : 1) та температури реакції та встановлено оптимальні умови реакції етанолізу. Алкоголіз решти олій досліджено за оптимальних умов встановлених при трансестерифікації соняшникової олії. За оптимальних умов (мольне співвідношення етанол : ТГ – 12 : 1, вміст каталізатора – гідроксиду натрію – 1 мас. %, температура реакції – 80 °С) максимальний вихід етилових естерів вищих ЖК досягав 81,4 %. З метою підвищення виходу естерів авторами запропоновано здійснення процесу в дві стадії з проміжним відділенням утвореного ГЛ, що дає змогу зсунути рівновагу реакції в бік продуктів. Вказаний технологічний прийом дав змогу підвищити вихід етилових естерів на 16 %. Оптимальними умовами реакції на другій стадії (реакція трансестерифікації) є такі: концентрація каталізатора – 0,75 % та мольне співвідношення етанол : ТГ – 6: 1.

Застосування капілярного реактора для безперервного синтезу метилових естерів вищих ЖК трансестерифікацією пальмової олії в присутності гідроксиду калію вивчено в роботі [58]. Авторами досліджено вплив таких умов процесу як температура реакції, мольне співвідношення метанол : ТГ пальмової

олії та концентрація каталізатора на вихід естерів вищих ЖК. При здійсненні метанолізу безперервним способом максимальний вихід метилових естерів за 179 с досягає 91 % за температури реакції – 333 К, мольному співвідношенні метанол : тригліцериди – 23 : 1 та концентрації каталізатора – 5 мас. %.

Трансестерифікацію олії, отриманої з сухих водоростей здійснювали при 335 К у присутності гідроксиду натрію протягом 4 год [59]. Особливістю вказаного процесу є те, що екстрагування олії з водоростей здійснювали безпосередньо метанолом. Авторами досягнуто виходу метилових естерів у межах 88–97 %.

У роботі [60] для прискорення реакції метанолізу запропоновано застосування суміщеного процесу – в безперервному відцентровому реакторі-сепараторі здійснювали одночасно трансестерифікацію соняшникової олії метанолом і розділення фаз. Для вказаного реактора досліджено вплив ряду параметрів (вміст каталізатора (метоксид натрію), температура, частота обертання та швидкість потоку сировини) на вихід метилових естерів вищих ЖК. Авторами встановлено умови, необхідні для досягнення виходу метилових естерів понад 96 %: швидкість подачі соняшникової олії – 12,6 мл/хв, шестикратний мольний надлишок спирту, вміст каталізатора – 1 мас. % (відносно маси олії). Вказаний вихід зумовлений вимогою до вмісту естерів вищих ЖК у біодизелі, який не може бути досягнутий при нижчому виході естерів. Реакцію здійснювали при 348 К та частоті обертання реактора 30 Гц. За вказаних умов та виходу метилових естерів вищих ЖК питома продуктивність реактора становить $61 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{хв})$ та є вищою, ніж для традиційного періодичного процесу. Як перевагу запропонованого процесу автори виділяють проведення суміщеного масообмінно-реакційного процесу в реакторі, що усуває потребу в подальшій стадії розділення продуктів реакції.

Синтез етилових естерів ЖК з олії ятрофи вивчали в реакторі періодичної дії та відцентровому реакторі-сепараторі безперервної дії з використанням етоксиду натрію як каталізатора [61]. Авторами досліджено вплив таких

параметрів процесу як швидкість обертання, температура, концентрація каталізатора та мольне співвідношення етанол : ТГ. Встановлено, що максимальний вихід етилових естерів вищих ЖК становив 98 % як у реакторі періодичної дії, так і у відцентровому реакторі-сепараторі безперервної дії. Для досягнення вказаного виходу естерів у реакторі періодичної дії необхідно забезпечити такі умови процесу: температура реакції – 70 °С, частота обертів мішалки – 600 об/хв, вміст каталізатора (етоксиду натрію) – 0,8 мас. %. При застосуванні відцентрового реактора-сепаратора безперервної дії для досягнення виходу етилових естерів вищих ЖК 98 % використовували такі умови реакції: температура – 60 °С, частота обертів реактора – 2100 об./хв., вміст каталізатора – 1 мас. %, швидкість подачі олії – 28 см³/хв. Авторами встановлено, що питома продуктивність за етиловими естерами при застосуванні безперервного відцентрового реактора-сепаратора за оптимальних умов становить 112 кг/(м³·хв).

Як один із методів інтенсифікації процесу трансестерифікації запропоновано використання ультразвукових хвиль [16]. У вказаній роботі досліджено вплив вмісту каталізатора, мольного співвідношення реагентів, температури та тривалості реакції на конверсію тригліцеридів у реакції їх метанолізу в присутності гідроксиду натрію. Авторами досліджено кінетичні закономірності процесу трансестерифікації олії ятрофи метанолом у присутності УЗ хвиль та визначено оптимальні умови реакції – мольне співвідношення метанол : ТГ – 9 : 1, температура реакції – 323 К, вміст каталізатора – 1 мас. %. За вказаних умов за 30 хв реакції при застосуванні УЗ хвиль досягнуто конверсії олії понад 93 %. Авторами зроблено висновок про ефективність використання УЗ хвиль для інтенсифікації реакції трансестерифікації ТГ.

У роботі [62] наведено результати дослідження безперервного процесу метанолізу олій у присутності основних гомогенних каталізаторів. Особливістю процесу є застосування мікрохвильового обігріву реакційного об'єму.

Встановлено, що основною перевагою застосування мікрохвильового обігріву є вища енергоефективність, порівняно з традиційним методом підведення теплоти для проведення реакції.

Досліджено періодичний та безперервний процес трансестерифікації ріпакової та соєвої олій метанолом у розчині метил-*трет*-бутилового етеру в присутності гідроксиду натрію [63]. Авторами встановлено, що застосування мікрохвильового нагрівання реакційної суміші забезпечує вищу швидкість реакції порівняно з традиційним її нагріванням. Використання мікрохвильового нагрівання реактора дає змогу за оптимальних умов досягнути виходу метилових естерів вищих ЖК 95–97 % за 1 хв. Також авторами показано, що застосування мікрохвильового нагрівання реакційної суміші дає змогу знизити кількість утворених у процесі трансестерифікації відходів.

Використання гідродинамічної кавітації в процесі трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом вивчено в роботі [17]. Авторами досліджено вплив вмісту каталізатора (гідроксид натрію), мольного співвідношення метанол : ТГ та температури реакції на конверсію відпрацьованої олії. При перемішуванні реакційної суміші за допомогою гідродинамічної кавітації вдалося за 15 хв досягнути конверсії ТГ відпрацьованої олії 98 % при вмісті в реакційній суміші каталізатора – гідроксиду натрію – 1 мас. %, мольному співвідношенні метанол : ТГ – 6 : 1 та температурі реакції – 60 °С. Авторами показано, що гідродинамічна кавітація дає змогу знизити тривалість реакції в 6 разів порівняно з традиційним механічним перемішуванням реакційної суміші з одночасним зниженням енергетичних витрат на отримання одиниці маси цільового продукту більше ніж у 6,3 рази.

Для інтенсифікації процесу трансестерифікації запропоновано поряд з традиційними каталізаторами – алкоксидами чи гідроксидами лужних металів – використовувати активатори [64] – солі металів з ряду хлоридів, бромідів, фторидів, ацетатів, форміатів, фосфатів та гідрофосфатів, сульфатів та гідросульфатів, карбонатів та гідрокарбонатів, ціанідів, ціанатів, тіоціанатів,

боратів, силікатів, алюмінатів, гексанціанофератів, алкоксидів. Додатково каталітична система повинна містити титанати з групи тетраметилтитанат, тетраетилтитанат, тетраізопропілтитанат. Ще одним компонентом каталітичної системи запропонованої авторами повинна бути речовина несольової природи із густиною принаймні $0,9 \text{ г/см}^3$ – етиленгліколь, діетиленгліколь, формамід, диметилформамадід, N-метилформамадід, ацетамід, диметилацетамід, N-метилацетамід, N-етилацетамід, пропанамід, N-метилпропанамід, N-етилпропанамід, N-метилпірролідон або диметилсульфоксид. Умови процесу алкоголізу олій у присутності запропонованих каталітичних систем такі: температура реакції – $0\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, тиск – $0,1\text{--}10 \text{ МПа}$, мольне співвідношення спирт : ТГ – $(3\text{--}20) : 1$, вміст активаторів – $0,01\text{--}25 \%$ від маси каталізатора. Застосування вказаних каталітичних систем дає змогу отримувати біодизель, який відповідає вимогам стандарту EN 14214 (EN 14214. Liquid petroleum products – Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications – Requirements and test methods). Проте, враховуючи, що гомогенні основні каталізатори навіть за відсутності активаторів дають змогу ефективно здійснювати трансестерифікацію олій метанолом, застосування такої складної каталітичної системи може бути не зовсім виправдане. Також авторами патенту не розглянуто питання переробки стічних вод, які міститимуть вказані вище компоненти каталітичної системи.

У роботі [65] виконано порівняння гомогенних основних та гетерогенних основних каталізаторів. Показано, що серед досліджених гетерогенних каталізаторів MgCO_3 має активність близьку до гомогенних каталізаторів (наприклад, NaOH). Проте враховуючи такі недоліки гомогенних основних каталізаторів як процес утворення мила та втрати каталізатора після кожного циклу виробництва, авторами зроблено висновок про переваги гетерогенних каталізаторів перед гомогенними. Разом з тим досліджені карбонати кальцію та магнію показують істотне зниження виходу естерів вищих ЖК при повторному використанні – у присутності карбонату кальцію вихід естерів знижується до

нуля за 6 циклів, а при використанні карбонату магнію – за 10 циклів. Такі результати, очевидно, свідчать про поступове вилуговування карбонатів у реакційне середовище.

У роботі [66] запропоновано використовувати реактор з кільцевим зазором для здійснення безперервного процесу метанолізу соєвої, ріпакової, кукурудзяної та інших олій, тваринних жирів тощо в присутності метоксиду натрію. Застосування реактора такої конструкції дає змогу здійснювати трансестерифікацію в інтервалі температур від кімнатної до 93 °С за 0,4–1,6 с з високим виходом естерів. Авторами встановлено, що навіть при кімнатній температурі за 1,6 с досягається конверсія олії метанолом 100 %. Підвищення температури реакції як правило веде до збільшення частки реакції утворення мила. Авторами встановлено, що запропонований реактор з кільцевим зазором також можна застосовувати для естерифікації вільних ЖК аліфатичними спиртами.

У роботі [67] розглянуто екологічні аспекти одержання естерів вищих жирних кислот, наведено кількісні характеристики впливу процесу трансестерифікації на довкілля та здійснено порівняння цих показників для процесів отримання метилових та етилових естерів вищих ЖК. Авторами встановлено, що за значенням Е-фактора (екологічний фактор, який визначається як відношення маси відходів до маси отриманого продукту) процес одержання етилових естерів має перевагу перед одержанням метилових естерів вищих ЖК. З іншого боку, за рештою екологічних показників наведених у роботі доцільнішим є одержання метилових естерів, що зумовлено вищою температурою кипіння етанолу (і, відповідно, вищою температурою реакції) та більшою тривалістю реакції етанолізу. На підставі отриманих результатів, авторами зроблено висновок, що найкращим реагентом для алкоголізу олій з точки зору екологічної безпеки є метанол, а для підвищення екологічних показників його використання запропоновано здійснити пошук відновлюваних

джерел отримання метанолу (наприклад, розглянути можливість отримання біометанолу).

Застосування гомогенних основних каталізаторів у процесах алкоголізу олій дає змогу здійснювати трансестерифікацію тригліцеридів аліфатичними спиртами з достатньо високою швидкістю (інколи тривалість процесу вимірюється секундами [66]), з високими конверсією ТГ та виходом естерів вищих ЖК. Проте використання основних гомогенних каталізаторів у реакції трансестерифікації тригліцеридів висуває високі вимоги до якості сировини (насамперед щодо вмісту вільних ЖК в оліях та щодо вмісту води в реакційній суміші чи спиртовій сировині [4]). Можливості щодо модифікування цих каталізаторів є достатньо обмежені, а інші способи не дають змоги знизити вимоги до якості сировини. Практично єдиним способом, який дає змогу ефективно здійснювати трансестерифікацію олій з підвищеним вмістом вільних ЖК за умови каталізу гомогенними основними каталізаторами є проведення процесу в дві стадії: на першій стадії в присутності кислотних каталізаторів здійснюють естерифікацію вільних ЖК, а вже на другій стадії, після нейтралізації каталізатора-кислоти, – трансестерифікацію тригліцеридів у присутності гомогенних основних каталізаторів.

Оскільки кислотні каталізатори також можна застосовувати в реакції алкоголізу, значна кількість робіт присвячена їх використанню в процесах трансестерифікації, причому як у двостадійному процесі на стадії естерифікації вільних ЖК, присутніх у складі нерафінованих чи відпрацьованих олій, так і, власне, в одностадійному процесі алкоголізу ТГ.

Значною перевагою кислотних гомогенних каталізаторів є те, що вони дають змогу здійснювати алкоголіз дешевих ліпідних сировинних ресурсів, які, як правило, мають високий вміст вільних жирних кислот (дешева оліє-жирова сировина, така як відпрацьована олія, зазвичай характеризується вмістом вільних ЖК понад 6%). Однак, у процесі естерифікації вільних ЖК аліфатичними спиртами за умови кислотного каталізу відбувається утворення

значної кількості води, що може негативно позначитися на реакції трансестерифікації, адже вода викликає гідроліз естерів з утворенням вільних ЖК. Проте, вважають що кислотний катализ, все ж таки, є менш чутливим до вологи та високого вмісту вільних жирних кислот у сировині і, отже, є більш придатним для переробки на естери низькосортних олій та тваринних жирів [30]. Автори вказаної роботи пропонують використовувати кислоту Льюїса SnCl_2 як катализатор саме першої стадії процесу переробки низькоякісної жирової сировини з високим вмістом вільних жирних кислот – реакції їх естерифікації спиртом. У роботі [30] показано, що застосування SnCl_2 як катализатора естерифікації дає змогу досягати практично такого самого виходу естерів, як і в присутності сульфатної кислоти за аналогічних умов. Автори наголошують, що досліджений ними катализатор є дешевий, менш агресивний та зручніший у використанні, ніж сульфатна кислота. Слід зазначити, що в роботі не розглянуто питання вилучення розчинного у воді хлориду олова (II) з водних стоків.

Кислотні катализатори, такі як хлоридна, сульфатна та метансульфонова кислота, запропоновано використовувати як катализатор першої стадії реакції трансестерифікації неочищеної пальмової олії [68]. Для підвищення інтенсивності реакції естерифікації вільних ЖК неочищеної пальмової олій автори використали енергію УЗ хвиль. Дослідження показало, що найвищу каталітичну активність виявляє HCl – при її вмісті в реакційній суміші – 2 %, мольному співвідношенні метанол : вільні ЖК – 15 : 1 за 90 хв за умови проведення реакції в полі УЗ хвиль вміст вільних ЖК у неочищеній пальмовій олії знижується до значення менше 1 %. Саме такий вміст кислот є допустимою межею для здійснення реакції трансестерифікації тригліцеридів у присутності основного гомогенного катализатора. Автори особливо наголошують на ефективності використання УЗ обробки реакційної суміші, хоча в роботі відсутнє порівняння отриманих результатів з показниками реакції естерифікації вільних ЖК за аналогічних умов, але за відсутності дії УЗ хвиль.

При вивченні трансестерифікації курячого жиру метанолом у присутності гідроксидів або метоксидів натрію чи калію встановлено, що отримати метилові естери, які б відповідали вимогам стандартів до біодизелю можливо лише при застосуванні гідроксидів лужних металів [69]. Оскільки курячий жир містить від 5 до 20 % вільних ЖК, це унеможлиблює безпосереднє використання основних каталізаторів та зумовлює потребу проведення процесу в дві стадії. На першій стадії, в присутності сульфатної кислоти як каталізатора, здійснювали естерифікацію вільних ЖК метанолом при його 40-а кратному надлишку за температури 60 °С протягом 80 хв. На другій стадії для ефективного перебігу реакції метанолізу використовували надлишок основного каталізатора, який був необхідний для нейтралізації непрореагованих вільних ЖК, що залишилися в курячому жирі (менше 1 %). Авторами також встановлено, що тип каталізатора істотно впливає на в'язкість продуктів реакції та вміст у них залишкового гліцерину (визначається як сумарний вміст вільного гліцерину, моно- та дигліцеридів). Вплив виду каталізатора на інші показники продуктів реакції, такі як густина, температура спалаху, вміст метанолу, температура застигання, теплота згоряння, кислотне число, був незначним.

Високий вміст вільних ЖК в оліях має ще один істотний недолік – при тривалому зберіганні якість таких олій істотно погіршується за рахунок збільшення вмісту вільних ЖК, що додатково ускладнює застосування такої сировини в реакції трансестерифікації. Авторами роботи [70] показано, що тривале зберігання олії з рисових висівок при вологості 80 % веде до збільшення вмісту вільних ЖК, який досягає 79,2 % через місяць зберігання. З метою збільшення терміну зберігання такої олії, яку в подальшому заплановано використовувати в реакції алкоголізу, авторами запропоновано здійснювати каталізовану кислотою естерифікацію вільних ЖК метанолом. У роботі показано, що при застосуванні олії з високим початковим вмістом кислот, їх конверсія в реакції естерифікації є значно вищою, ніж при низькому початковому кислотному числі. Встановлено, що проведення реакції естерифікації в

присутності сульфатної кислоти в кількості 2 мас. % за температури 60 °С та мольного співвідношення метанол : вільні ЖК – 10 : 1 за 90 хв конверсія вільних ЖК становить 99 %.

У роботі [71] розглянуто синтез ізопропілових естерів із дистилату ЖК пальмової олії за умови кислотного каталізу. Для інтенсифікації процесу запропоновано застосовувати УЗ хвилі з частотою 25 кГц та потужністю 1 кВт. Досліджено вплив технологічних параметрів, таких як мольне співвідношення реагентів, концентрація каталізатора та температура реакції. Авторами встановлено, що застосування УЗ підвищує швидкість реакції естерифікації та ступінь перетворення реагентів. Встановлено, що оптимальними параметрами процесу естерифікації є мольне співвідношення пропан-2-ол : дистилат ЖК пальмової олії – 5 : 1, концентрація каталізатора – сульфатної кислоти – 5 % від маси дистилату ЖК і температура реакції – 60 °С. За таких умов конверсія кислот досягає 80 % за 6 год реакції.

Відомо також, що солі металів (FeSO_4 , CuSO_4) можна використовувати в реакції трансестерифікації кетоестерів [72].

Трансестерифікацію олії, отриманої з рисових висівок, метанолом досліджували при використанні як каталізаторів сульфатної кислоти та ряду сполук олова – дигідрату хлориду олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 2-етилгексаноату олова ($\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$), оксиду дибутилолова ($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$) і дилаурату дибутилолова ($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$). Показано, що дилаурат дибутилолова забезпечує найкращі технологічні показники процесу трансестерифікації з виходом метилових естерів вищих ЖК 68,9 % за 4 год при мольному співвідношенні реагентів 400 : 100 : 1 (метанол : ТГ : каталізатор). Отримані авторами результати підтвердили можливість використання сполук, що містять іони металів як каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом [73]

У роботі [15] трансестерифікацію соєвої олії метанолом, етанолом, пропан-2-олом та бутан-1-олом здійснювали в присутності сульфатної кислоти. За

стандартні умов авторами було прийнято: температуру реакції – 60 °С, вміст каталізатора – 3 %, мольне співвідношення метанол : олія – 6: 1 і тривалість реакції – 48 год. Вплив умов проведення реакції та виду спирту на конверсію ТГ досліджено відхиленням досліджуваного параметру від стандартного. Авторами встановлено, що:

- алкоголіз у присутності кислотних каталізаторів відбувається набагато повільніше, ніж при каталізі основами;
- на конверсію ТГ значно впливає мольне співвідношення спирт : олія, а за умови кислотного каталізу необхідний вищий мольний надлишок спирту порівняно з основним каталізом;
- конверсія ТГ зростає зі збільшенням вмісту кислотного каталізатора в реакційній суміші. Такі результати свідчать про те, що за час реакції не було досягнуто рівноважної конверсії ТГ, тому підвищення швидкості реакції, зумовлене вищою концентрацією каталізатора, веде до збільшення конверсії ТГ;
- реакція метанолізу сильно гальмується присутністю води в реакційній суміші, зокрема при вмісті води в реакційній системі понад 0,5 %, конверсія ТГ є нижчою за 90 %. Важливо, що граничний вміст води є співмірний із граничним вмістом при основному каталізі. Разом з тим вказаний вміст води обмежує вміст вищих вільних кислот в оліє-жировій сировині значенням 5 мас. %.
- при алкоголізі соєвої олії спиртами C₂–C₄ за рахунок вищої температури реакції можна досягнути вищої конверсії ТГ. Тобто зниження реакційної здатності спирту (наприклад, при переході від метанолу до етанолу) компенсується збільшення константи швидкості за рахунок проведення реакції трансестерифікації при вищій температурі.

Кислотні каталізатори реакції трансестерифікації викликають зацікавлення, значною мірою, через намагання розширити сировинну базу оліє-

жирової сировини за рахунок використання дешевих неочищених або відпрацьованих олій та тваринних жирів з високим вмістом вільних ЖК. Такі катализатори повинні дати змогу уникнути застосування стадій попередньої обробки сировини, яка покликана зменшити вміст вільних ЖК, що знизить собівартість отриманих естерів вищих ЖК. У роботі [74] досліджено кислотні катализатори за підвищених температур, для визначення їх ефективності за різних умов. Алкоголіз соєвої олії в присутності сульфатної, хлоридної, мурашиної, оцтової та нітратної кислот вивчали при їх вмісті в реакційній суміші 0,1 та 1 мас. % за температури реакції 100 та 120 °С у запаяних ампулах. За таких умов каталітичну активність виявляє лише сульфатна кислота. Кінетичні дослідження здійснювали при 100 °С, вмісті сульфатної кислоти – 0,5 мас. % та мольному співвідношенні метанол : ТГ – 9 : 1. За таких умов конверсія ТГ за 8 год перевищував 99 %, а концентрація вільних жирних кислот у реакційній суміші знижується до значення менше 0,8 % вже за 4 год. Авторами також встановлено, що за оптимальних умов реакції не відбувається потемніння реакційної суміші за умови відсутності безперервного її контакту з повітрям.

У роботі [75] досліджено двостадійний процес трансестерифікації сировини з високим вмістом вільних ЖК метанолом. Авторами запропоновано використовувати на першій стадії як катализатор естерифікації вільних ЖК метанолом сульфатну кислоту. В роботі досліджено вплив мольного співвідношення, вмісту кислотного катализатора та тривалості реакції на конверсію вільних ЖК. З цією метою використовували модельну суміш – 20 мас. % пальмітинової кислоти в соєвій олії. При естерифікації такої суміші метанолом протягом 30 хв при мольному співвідношенні метанол : вільні ЖК – 10 : 1 та вмісті сульфатної кислот 15 % кислотне число модельної сировини знижувалося з 41,33 мг КОН/г до 1,37 мг КОН/г. Додатково авторами встановлено, що естерифікація вільних кислот етанолом відбувалася швидше, ніж метанолом. При здійсненні цієї стадії із жовтим маслом («yellow grease ...

from the Simonsen rendering plant in Quimby, Iowa» [75]) як джерелом вільних ЖК було показано, що для досягнення заданої конверсії кислот необхідно використовувати вищу концентрацію кислотного каталізатора та більший мольний надлишок аліфатичного спирту.

Сульфатну кислоту використовували для естерифікації вільних ЖК сирової пальмової олії метанолом, а на стадії метанолізу застосовували як каталізатор гідроксид натрію в роботі [76]. Вміст метанолу в реакційній суміші змінювали в межах 8–12 об. %, вміст сульфатної кислоти – 1–5 мас. %. На другій стадії використовували вищий у 2 рази надлишок метанолу (16–24 об. %) та приблизно таку саму кількість каталізатора (гідроксиду натрію) – 2–4 мас. %. Авторами встановлено, що на конверсію вільних ЖК істотний вплив має вміст кислотного каталізатора, і значно менший – кількість метанолу в реакційній суміші. Встановлено, що задовільного зниження концентрації вільних ЖК можна досягнути за температури реакції 60 °С та при вмісті сульфатної кислоти 3–5 мас. % менше ніж за 60 хв. Друга стадія процесу – власне трансестерифікація, у присутності гідроксиду натрію, при вмісті метанолу в реакційній суміші 20–24 мас. % за участю обробленої на першій стадії пальмової олії відбувається з виходом метилових естерів вищих ЖК 99 %.

Двоступеневий процес одержання метилових естерів вищих ЖК з відпрацьованих олій здійснювали в середовищі розчинника та за умови підведення теплоти до реакційної суміші за допомогою мікрохвильового випромінювання [77]. Авторами встановлено оптимальні умови процесу – мольне співвідношення метанол : ТГ – 9 : 1, вміст сульфатної кислоти – 1 мас. % та температура реакції – 333 К. За таких умов достатнього зниження вмісту вільних жирних кислот можна досягнути за 7,5 хв. На другому етапі – реакції трансестерифікації – оптимальними були такі умови: мольне співвідношення метанол : олія – 12: 1, вміст каталізатора (NaOH) – 1 мас. %, температура реакції 333 К. За таких умов при тривалості другої стадії 2 хв вихід метилових естерів вищих ЖК становив 97,4 %.

Для взаємодії сирової пальмової олії з етанолом також запропоновано використовувати двостадійний метод [78]. На першому етапі за температури реакції 70 °С, при мольному співвідношенні етанол : вільні ЖК – 24 : 1, вмісті каталізатора – сульфатної кислоти – 4 мас. % та підведенні теплоти до реакційної суміші за рахунок мікрохвильового випромінювання авторам вдалося за 60 хв знизити вміст вільних жирних кислот з 7,5 мас. % до менш, ніж 2 мас. %. Другий етап – етаноліз попередньо обробленої пальмової олії – вели при мольному співвідношенні етанол : тригліцериди – 4 : 1, вмісті каталізатора – гідроксиду калію – 1,5 мас. % та підведення теплоти за допомогою мікрохвиль потужністю 70 Вт. Такі умови реакції забезпечують за 5 хв вихід етилових естерів вищих ЖК 80 % при їх вмісті в кінцевому продукті 97,4 мас. %. Отримані таким чином етилові естери відповідають вимогам, передбаченим стандартом ASTM D6751-02 (ASTM D6751-02. Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels) [78].

У роботі [79] досліджено двостадійну трансестерифікацію олії з насіння дерева ши. Застосування двостадійного процесу зумовлено високим початковим вмістом у ній вільних ЖК – 6,86 мас. %. Визначено вплив температури (40–60 °С), швидкості перемішування (200–1400 об/хв), масового співвідношення метанол : олія ((2–6) : 1 на стадії естерифікації та (4–8) : 1 на стадії трансестерифікації) та вмісту каталізатора (1–2 об. % H₂SO₄ на стадії естерифікації та 1–2 мас. % КОН на стадії трансестерифікації). За умов, встановлених за результатами оптимізації процесу естерифікації, а саме співвідношення метанол : олія – 2 : 1, вміст сульфатної кислоти – 1,5 %, температура 52 °С і швидкість перемішування 200 об/хв., було досягнуто кінцевого вмісту вільних ЖК у олії 0,26 %. На другій стадії, при співвідношенні метанол : олія – 7 : 1, вмісті гідроксиду калію 1 %, температурі 40 °С та швидкості перемішування 800 об/хв вихід метилових естерів досягав 92,16 %. Авторами запропоновано також математичну модель для обох стадій процесу трансестерифікації.

У роботі [80] досліджено двостадійну трансестерифікацію олії *Sterculia foetida* метанолом. Першу стадію процесу – стадію естерифікації здійснювали за температури реакції 60 °С при мольному співвідношенні метанол : ТГ – 12 : 1, вмісті сульфатної кислоти – 1 об. % та швидкості перемішування – 1200 об./хв. Вказані умови були встановлені як оптимальні в роботі [81]. Другу стадію досліджено за умов близьких до тих, які були на першій стадії, лише температура становила 55 °С і вміст каталізатора – гідроксиду калію – 1 мас. %. Авторами вивчено вплив тривалості процесу на кислотне число олії на першій стадії процесу та вихід метилових естерів на другій стадії.

У роботі [82] для інтенсифікації двостадійного процесу трансестерифікації олій з високим вмістом кислот метанолом запропоновано використовувати УЗ обробку реакційної суміші. Використана авторами УЗ система реакторів дає змогу знизити на першій стадії середнє початкове значення кислотного числа олії з 17,5 мас. % до менш ніж 1 мас. %. Вихід метилових естерів при метанолізі обробленої на першій стадії олії за оптимальних умов перевищував 97 %. Авторами показано, що як конверсія вільних ЖК на першій стадії, так і вихід метилових естерів вищих ЖК на другій стадії значною мірою залежать від частоти УЗ коливань у кожному з реакторів.

У роботі [83] вивчено двостадійний процес трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом із застосуванням на першій стадії гомогенного каталізатора – сульфатної кислоти, а на другій стадії – гідроксид калію або оксид барію. Нагрівання реакційної суміші здійснювали за допомогою мікрохвильового випромінювання. Авторами встановлено, що існує екстремальна залежність виходу естерів у реакції естерифікації від вмісту сульфатної кислоти – при її вмісті в реакційній суміші понад 0,5 мас. % вихід починає знижуватися. Авторами також встановлено, що аналогічна залежність спостерігається і для другої стадії за умови каталізу гідроксидом калію – при вмісті основного каталізатора понад 2 мас. % вихід метилових естерів істотно знижується. В роботі показано високу ефективність застосування

мікрохвильового нагрівання реакційної суміші – витрата енергії на мікрохвильове нагрівання реакційної суміші в процесі трансестерифікації виявилася в 11 разів нижчою, ніж при застосуванні традиційного нагрівання.

Двостадійний процес трансестерифікації здійснюють з використанням на першій стадії як гомогенних [84], так і гетерогенних каталізаторів [85, 86]. Застосування гетерогенних кислотних каталізаторів на етапі естерифікації вільних ЖК дає змогу уникнути стадії нейтралізації та відмивання кислотного каталізатора перед здійсненням власне стадії трансестерифікації з використанням основних каталізаторів.

Олію насіння *Zanthoxylum bungeanum* із високим вмістом вільних ЖК запропоновано піддавати переробці на біодизель у дві стадії – на першій стадії знизити вміст вільних кислот їх естерифікацією в присутності сульфату заліза, а на другій – у присутності оксиду кальцію здійснити трансестерифікацію метанолом [87]. У роботі показано, що початкове кислотне число олії (41,02 мг КОН/г) може бути зменшене до менш ніж 2 мг КОН/г естерифікацією вільних ЖК у присутності сульфату заліза за таких умов: мольне співвідношення метанол : вільні ЖК – 40,91 : 1, вміст сульфату заліза – 9,75 мас. % (відносно маси вільних ЖК), температура реакції – 95 °C і тривалість реакції – 2 год. Оптимальними умовами стадії трансестерифікації тригліцеридів попередньо обробленої олії насіння *Zanthoxylum bungeanum* були такі: мольне співвідношення метанол : олія – 11,69 : 1, вміст каталізатора (оксид кальцію) – 2,52 %, тривалість реакції – 2,45 год. За таких умов конверсія тригліцеридів перевищував 96 %.

Отже, кислотні гомогенні каталізатори знаходять застосування насамперед як каталізатори реакції естерифікації вільних ЖК, які є компонентами неочищених чи відпрацьованих олій та жирів, так і індивідуальних кислот чи їх сумішей. Використання гомогенних кислотних каталізаторів у реакції трансестерифікації нашоєвується на ті самі обмеження, що й використання гомогенних основних каталізаторів – жорсткі вимоги до вмісту води і вільних

ЖК у сировині (0,5 мас. % і 5 мас. % відповідно). Одночасно, використання двостадійного процесу, як правило, веде до значного збільшення сумарної тривалості реакції.

Тому, сьогодні особливу увагу приділяють дослідженню гетерогенних основних та кислотних каталізаторів. Гетерогенні каталізатори позбавлені ряду недоліків гомогенних – їх легко виділити з реакційної суміші, відсутня необхідність нейтралізації реакційної суміші, зменшується кількість забруднених водних стоків тощо [88–90].

Оскільки серед гомогенних каталізаторів вищу активність проявляють основні каталізатори значну частку серед досліджень займають роботи з вивчення процесу трансестерифікації тригліцеридів у присутності гетерогенних основних каталізаторів, у тому числі нанесених.

Авторами патенту [91] для усунення недоліків застосування гомогенних основних каталізаторів запропоновано використовувати як каталізатор похідні гуанідину, в тому числі й іммобілізовані на поверхні полімерів. Як похідні гуанідину використано заміщені гуанідини з ряду: N-алкілгуанідин, N,N'-діалкілгуанідин, N,N'-діалкулгуанідин, N,N,N'-триалкілгуанідин, N,N',N''-триалкілгуанідин, N,N,N',N''-тетраалкулгуанідин, N,N,N',N''-тетраалкілгуанідин та N,N,N',N',N''-пентаалкілгуанідин, у вигляді гідроксидів або четвертинних гідроксидів або алкоксидів. Вказані гетерогенні основні каталізатори не витрачаються в процесі трансестерифікації та дають змогу отримувати метилові естери вищих ЖК з чистотою понад 99 % та уникнути таких стадій традиційного процесу трансестерифікації як нейтралізація та очищення реакційної суміші.

У роботі [65] виконано порівняння гомогенних та гетерогенних основних каталізаторів трансестерифікації відпрацьованої олії. Як гомогенні каталізатори використано гідроксид натрію та гідроксид калію, а як гетерогенні каталізатори – гідроксид кальцію та гідроксид магнію. Показано, що гомогенні каталізатори забезпечують вищий вихід метилових естерів, ніж гетерогенні, але їх

використання пов'язане з додатковими виробничими витратами на промивання водою. При застосуванні гетерогенного каталізатора спостерігався менший вихід естерів вищих ЖК, але не було необхідності використовувати стадію промивання водою. Ще однією перевагою застосування гетерогенного каталізатора є можливість його восьмикратного застосування, що також знижує собівартість отриманих естерів.

Порівняння активності гомогенних і гетерогенних каталізаторів у процесі трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом виконано в роботі [92]. Як гомогенні каталізатори авторами використано гідроксид натрію та гідроксид калію, а як гетерогенний каталізатор – оксид кальцію, отриманий з ячної шкаралупи курки чи страуса. Трансестерифікацію відпрацьованої олії метанолом у присутності гетерогенного основного каталізатора здійснювали в оптимальних умовах реакції (вміст каталізатора – 1,5 мас. %, мольне співвідношення метанол : олія – 10 : 1, температура реакції – 65 °С, тривалість реакції – 2 год), що дало змогу отримати метилові естери вищих ЖК з виходом близько 97 %. Гомогенний основний каталізатор за оптимальних умов (вміст каталізатора – 0,75 мас.%, мольне співвідношення метанол : олія – 6 : 1, температура реакції – 65 °С, тривалість реакції – 1 год.) забезпечив вищий вихід метилових естерів – 98 %. Авторами вказано, що така різниця у виходах естерів є незначною та не може нівелювати переваги застосування гетерогенного каталізатора.

У роботі [93] досліджено як каталізатори трансестерифікації ряд аніоноактивних смол, таких як РК208, РА308, РА306, РА306s та НРА25, які відрізняються розміром частинок та щільністю зшивання молекул полімеру. Авторами встановлено, що активність аніоноактивних смол є вищою за активність катіоноактивних смол, а найвищу активність в реакції проявляє смола із найнижчою щільністю зшивання та меншим розміром частинок. Показано, що після регенерування каталізатора, можливе багаторазове

застосування дослідженого аніоніту без втрати його каталітичної активності в реакції етанолізу триолеату.

У роботі [94] досліджено трансестерифікацію тригліцеридів соєвої олії метанолом у присутності аніонообмінної смоли IRA204Cl у проточному реакторі. Авторами вивчено вплив співвідношення діаметр : довжина реактора на вихід метилових естерів. Показано, що при співвідношенні діаметр : довжина 1 : 5 вихід метилових естерів вищих ЖК після 30 год різко знижується. При збільшенні довжини реактора в 3 рази і вище зниження виходу метилових естерів протягом перших 30 год роботи реактора практично не спостерігалось, а протягом ще 30 год вихід незначно знижувався. Авторами встановлено, що зниження активності каталізатора пов'язане з адсорбцією гліцерину на поверхні каталізатора. Висловлено припущення, що збільшення лінійної швидкості потоку в реакторі сповільнює адсорбцію гліцерину на поверхні дослідженого аніоніту.

Для трансестерифікації відпрацьованих, неочищених або так званих кислих (тобто з високим вмістом вільних ЖК) олій етанолом запропоновано використовувати іонообмінну смолу Dowex 550 А [95]. Авторами проаналізовано вплив температури реакції, початкової кількості вільних жирних кислот, мольного співвідношення спирт : олія та виду каталізатора (гомогенний або гетерогенний) на показники реакції трансестерифікації. Отримані результати показують, що іонообмінна смола Dowex 550 А дає змогу здійснювати трансестерифікацію олій з конверсією ТГ понад 90 %. Ще однією перевагою застосування запропонованого авторами каталізатора є висока чистота побічного продукту реакції – гліцерину (ГЛ).

Значну увагу як гетерогенні основні каталізатори трансестерифікації викликають оксиди та карбонати лужноземельних металів. У роботі [14] досліджено трансестерифікацію триацетину та триолеїну спиртами C_1-C_4 у присутності CaO. Авторами вивчено вплив виду спирту (метанол, етанол, пропан-2-ол та бутан-1-ол), мольного співвідношення спирт : триацетин, вмісту

катализатора, довжини ланцюга кислот у складі тригліцеридів на каталітичну активність оксиду кальцію. Авторами встановлено оптимальні умови трансестерифікації триацетину, показана можливість багаторазового використання оксиду кальцію – він зберігав каталітичну активність після п'яти циклів роботи. Застосування оксиду кальцію як катализатора трансестерифікації триолеїну метанолом дало змогу за 5 год за температури реакції 60 °С досягнути виходу метилолеату 93 %, при мольному співвідношенні метанол : триолеат – 10 : 1 та вмісті оксиду кальцію – 3 %.

Процес одержання метилових естерів вищих ЖК трансестерифікацією олії ятрофи в присутності гетерогенного катализатора – оксиду кальцію досліджено в роботі [96]. Авторами встановлено, що основність оксиду кальцію після його занурення в розчин карбонату амонію з подальшим прожарюванням, визначена за методикою наведеною в роботі [97], становить понад 26,5. За оптимальних умов (температура прожарювання катализатора – 900 °С, температура реакції – 70 °С, тривалість реакції – 2,5 год, вміст катализатора – 1,5% та мольне співвідношення метанол : олія – 9 : 1) конверсія ТГ олії ятрофи становить 93 %. Для подальшого вилучення оксиду кальцію запропоновано обробку реакційної суміші лимонною кислотою. Вказаний авторами роботи метод обробки реакційної суміші для вилучення катализатора з продуктів реакції може свідчити про його значне вилуговування в ході реакції трансестерифікації та необхідність нейтралізації реакційної суміші.

У статті [98] наведено результати трансестерифікації ріпакової олії метанолом у присутності СаО двох різних виробників. Один із випробуваних зразків СаО виявив високу каталітичну активність, у його присутності конверсія ТГ перевищує 97 %, тоді як каталітична активність іншого випробуваного зразка є низькою СаО, у його присутності конверсія ТГ досягає лише 20 %. Рентгенівський дифракційний аналіз, ІЧ-спектри й визначення питомої поверхні та розподілу пор у вказаних катализаторах вказують на відмінності обох випробуваних зразків СаО. Авторами встановлено, що

оптимальним вмістом СаО в реакційній суміші є 1–2 мас. % від маси олії, вищі концентрації призводять до збільшення утворення органоазолу, особливо в присутності води. Незважаючи на те, що використаний у роботі каталізатор є гетерогенним, автори не вивчали можливість його повторного використання.

У роботі [99] досліджено каталітичну активність трьох морфологічно різних нанокристалічних зразків MgO. Ці каталізатори досліджували в реакції трансестерифікації соняшникової та ріпакової олії, в тому числі під дією мікрохвильового та УЗ випромінювання. Використання вказаних каталізаторів в умовах мікрохвильового випромінювання забезпечувало вищі конверсії та селективність утворення метилових естерів вищих ЖК порівняно з традиційним нагріванням реакційної суміші чи при застосуванні УЗ обробки. При проведенні реакції в полі УЗ хвиль авторами роботи зафіксовано вимивання оксиду магнію (після першого циклу вилуговування оксиду магнію становило 0,27–2,90 % від початкової маси), що свідчить про перебіг у реакційній системі реакції гідролізу естерів з утворенням вільних ЖК. Запропоновані авторами каталізатори дають змогу працювати зі значно нижчими співвідношеннями метанолу та олії, ніж це показано в літературі для інших гетерогенних систем – у роботі використане співвідношення метанол : ТГ – 4 : 1, що справді є нижчим за дані, наведені в інших роботах.

У роботі [100] досліджено трансестерифікацію олії ятрофи метанолом у присутності гетерогенного основного каталізатора СаО в полі УЗ хвиль. Реакцію здійснювали в дві стадії – естерифікація та трансестерифікація. Авторами показано, що УЗ випромінювання впливає лише на стадію трансестерифікації. За допомогою рентгенографічного аналізу авторами встановлено утворення метоксиду кальцію – $\text{Ca}(\text{OMe})_2$, який є активним каталізатором реакції трансестерифікації. Оптимальні умови процесу такі: мольне співвідношення спирт : олія – 11 : 1, вміст каталізатора – 5,5 мас. %, температура реакції – 64 °С. Авторами встановлено, що інтенсивна мікроконвекція, індукована використанням УЗ випромінювання, покращує

характеристики процесів масоперенесення в реакційній системі зі зменшенням енергії активації на 20 % порівняно з системами з механічним перемішуванням. Вплив вмісту каталізатора та мольного співвідношення спирт : олія на вихід метилових естерів вищих ЖК значною мірою пов'язаний з утворенням метокси-іонів та їх дифузією до межі розділу фаз олія-спирт, що, в свою чергу, визначається об'ємними частками двох фаз у реакційній суміші. Як результат, найвищий вихід метилових естерів досягається при помірних значеннях концентрації каталізатора та мольного співвідношення спирт : олія. Авторами не вказано можливість повторного використання каталізатора, що поряд із інформацією про утворення метокси-іонів може свідчити про його інтенсивне вилуговування під час реакції.

У роботі [101] досліджено одночасне застосування мікрохвильового та УЗ випромінювання в реакції трансестерифікації відпрацьованої олії. Як каталізатор процесу трансестерифікації використовували оксид барію. Авторами визначено оптимальні умови процесу, можливість синергічного впливу мікрохвильового та УЗ випромінювання та впливу питомої потужності випромінювання на вихід метилових естерів вищих ЖК. Визначені оптимальні умови процесу трансестерифікації: мольне співвідношення метанол : олії – 6 : 1, каталізатор ВаО – 0,75 мас. %, сумарна потужності випромінювання – 200 Вт, тривалість реакції – 2 хв. Авторами наголошено на існуванні синергічного ефекту дії обох видів випромінювання – вихід метилових естерів вищих ЖК у цьому випадку досягав – 93,5 %, тоді як при застосуванні лише мікрохвильового випромінювання вихід естерів становив 91%, а при використанні УЗ випромінювання – 83,5 %.

Досліджено використання гетерогенного каталізатора в реакції трансестерифікації соняшникової олії та відпрацьованої олії [102]. Основний гідротальцитний каталізатор виявив високу активність у реакції трансестерифікації. Дослідження вели в діапазоні температури від 80 до 160 °С у реакторі періодичної дії при мольному співвідношенні метанол : олія від 12 : 1 до

48 : 1 та вмісті каталізатора 3–12 мас. % від початкової маси олії. Отримані результати показали подібну активність дослідженого гідротальциту в реакції трансестерифікації як соняшникової, так і відпрацьованої соняшникової олії. Майже кількісна конверсія олії досягнута за температури реакції 120 °С при мольному співвідношенні метанол : олія – 24 : 1, вмісті каталізатора – 6 мас.% і тривалості реакції – 6 год. Співставлення оптимальної температури реакції та температури кипіння метанолу свідчить про проведення процесу при надлишковому тиску, що висуває додаткові вимоги до конструкції реактора.

Як нанесені гетерогенні основні каталізатори часто використовують солі лужних металів на носії [103]. Авторами досліджено реакцію трансестерифікації соєвої олії метанолом на гетерогенних каталізаторах на основі калсиліту, який синтезували з водних розчинів силікату калію, гідроксиду калію та нітрату алюмінію, підтримуючи значення рН середовища близьким до 13. У роботі показано, що вказаний каталізатор має порівняно низьку активність в реакції метанолізу соєвої олії: вихід метилових естерів вищих ЖК при реакції в реакторі періодичної дії за температури 180 °С становив лише 54,4 %, а кінематична в'язкість отриманого біодизелю – 7,06 мм²/с. Для підвищення каталітичної активності калсиліту авторами запропоновано вводити до його складу невелику кількість нітрату літію методом просочення. При використанні нанесеного каталізатора вихід метилових естерів вищих ЖК при проведенні метанолізу за значно нижчої температури – 120 °С – становив 100 %, а кінематична в'язкість продуктів реакції знизилася до 3,84 мм²/с. Авторами встановлено, що в проточному реакторі безперервної дії вказаний каталізатор зберігав свою активність протягом 90 хв.

У роботі [104] досліджено каталізатори трансестерифікації ріпакової олії метанолом, які отримували нанесенням на оксиди кальцію, магнію та алюмінію нітратів літію, натрію і калію. Авторами вивчено вплив основності каталізатора на вихід метилових естерів вищих ЖК і встановлено, що ефективні

катализатори метанолізу характеризуються основністю pK_{BH+} в межах 11–15. Основність катализаторів визначали за допомогою індикаторів Гаммета розчинених у метанолі згідно методики наведеної в роботі [105]. Для підвищення активності досліджених катализаторів їх прожарювали за температури 600 °С протягом 5 год. Авторами показано, що найвищу активність виявляють такі катализатори, $LiNO_3/CaO$, $NaNO_3/CaO$, KNO_3/CaO і $LiNO_3/MgO$ (останній виключно після прожарювання). Такий результат може свідчити про вплив носія на перебіг реакції трансестерифікації, адже найвищу активність виявляють в основному катализатори де носієм є оксид кальцію. В роботі показана можливість багаторазового використання запропонованих катализаторів, хоча при їх застосуванні спостерігається певна частка вилугування каталітично активних компонентів катализатора. Також зафіксоване певне обмеження масоперенесення, яке на думку авторів, спричинене утворенням плівки гліцерину, що обмежує доступ реагентів до активних ділянок катализатора.

Трансестерифікацію ріпакової олії метанолом вивчали в присутності гетерогенних катализаторів на основі $\gamma-Al_2O_3$ [106]. На оксид алюмінію наносили гідроксиди літію, натрію, калію та карбонати натрію і калію. Авторами досліджено вплив виду сполуки лужного металу, нанесеної на носій, мольного співвідношення метанол : ТГ ріпакової олії, температури реакції, вмісту катализатора та тривалості реакції на вихід метилових естерів вищих ЖК. Встановлено, що КОН, нанесений на $\gamma-Al_2O_3$ у кількості 10 мас. %, забезпечує найвищу основність катализатора. Такий катализатор виявляє найвищу каталітичну активність у реакції трансестерифікації – у його присутності за температури 60 °С при мольному співвідношенні метанол : ріпакова олія – 12 : 1 і вмісті катализатора 3 % вихід метилових естерів вищих ЖК за 9 год становить 89,40 %.

Трансестерифікацію пальмової олії метанолом досліджено в присутності кремнезему з нанесеним карбонатом калію K_2CO_3 . Вказаний катализатор

синтезували методом просочування. Метиллові естери вищих ЖК отримували метанолізом пальмової олії за температури реакції 333 К з виходом 98,10% за таких умов: тривалість реакції – 3 год, мольне співвідношення метанол : олія – 20 : 1, вміст каталізатора – 4 мас.% при вмісті карбонату калію в складі каталізатора 4 мас.%. За результатами дослідження характеристик каталізатора авторами встановлено, що із збільшенням вмісту карбонату калію дисперсність частинок каталізатора зростає. Досліджений нанесений каталізатор характеризувався низькою питомою поверхнею та широкими порами. Просочування кремнезему карбонатом калію дає змогу створити на поверхні каталізатора сильні основні центри, які власне і каталізували реакцію метанолізу [107].

У процесі трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом досліджено гетерогенні каталізатори KF/CaO, модифіковані іонами перехідних металів (лантаном, церієм та цирконієм) [108]. Властивості каталізаторів було вивчено методами дифракції рентгенівських променів (XRD), програмованою температурою десорбцією CO₂ (CO₂-TPD), скануючою електронною мікроскопією (SEM) та енергетично-дисперсійною спектроскопією (EDS). У роботі досліджено вплив мольного співвідношення метанол : олія, вмісту каталізатора, тривалості та температури реакції на вихід метилових естерів вищих ЖК. За результатами досліджень авторами встановлено, що застосування промоторів (іонів лантану, церію та цирконію) у кількості 10 мас. % підвищує каталітичну активність каталізатора KF/CaO. При промотуванні каталізатора іонами лантану вихід метилових естерів за оптимальних умов реакції (мольне співвідношення метанол : олія – 12 : 1, тривалість реакції – 1 год, температура – 65 °С, вміст каталізатора – 4 % від маси олії) досягав 98,7 %. Вказаний каталізатор забезпечував вихід метилових естерів вищих ЖК понад 95 % протягом 10 циклів роботи. Досягнутий ефект впливу лантану автор пояснюють підвищенням основності каталізатора KF/CaO та блокуванням вилуговування іонів Ca²⁺.

У роботі [18] досліджено використання гетерогенних основних катализаторів на основі гідротальциту Mg–Al для трансестерифікації жиру птиці. Запропонований катализатор продемонстрував високу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів метанолом без ознак його вилугування в реакційну суміш. Авторами встановлено, що на каталітичну здатність суттєво впливають спосіб попередньої обробки та умови експлуатації катализатора. Ключовим чинником, що визначав активність катализатора, було його прожарювання при оптимальній температурі. Встановлено, що запропонований катализатор при його застосуванні в реакції трансестерифікації не можна піддавати попередній регідратації вологим азотом. У роботі показано необхідність попереднього контакту катализатора з метанолом – інакше спостерігалось блокування активних центрів катализатора за рахунок сильної адсорбції тригліцеридів на них. Підвищення як температури (з 60 до 120 °C), так і мольного співвідношення метанол : жир (з 6 : 1 до 60 : 1) призводило до зростання швидкості реакції трансестерифікації. Застосування розчинника (гексану, толуену, тетрагідрофурану) призвело до істотного зниження конверсії тригліцеридів (найбільше – в присутності тетрагідрофурану), яке не може бути пояснене лише ефектом розбавлення реагентів. У роботі показано, що після першого застосування катализатор значно дезактивувався, що, на думку авторів, зумовлене дезактивацією найсильніших основних центрів. У подальших циклах реакції активність катализатора зберігалась на стабільному рівні. Повторним прожарюванням на повітрі досягнута повна регенерація катализатора.

Застосування мікрохвильового випромінювання в процесах трансестерифікації не лише на стадії реакції, але й на стадії приготування катализатора досліджено в роботі [109]. Авторами запропоновано використовувати мікрохвильове нагрівання для приготування нанокатализаторів $\text{KOH}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Кращий серед досліджених катализаторів, характеризувався найбільшою площею поверхні та найвищою активністю в реакції трансестерифікації. У присутності такого катализатора конверсія ріпакової олії

досягає 83,5 %. Умови реакції трансестерифікації такі: потужність мікрохвильового випромінювання – 450 Вт, мольне співвідношення метанол : олія – 12 : 1, вміст каталізатора – 4 мас. %, тривалість реакції – 60 хв. Запропонований каталізатор показав можливість багаторазового застосування за умови регенерації прожарюванням при 700 °С після кожного циклу реакції. Проте, очевидно, що регенерація каталізатора після кожного циклу його застосування негативно вплине як на технологію виробництва, так і на собівартість цільового продукту.

Гетерогенний основний каталізатор із магнітними частинками, отриманий нанесенням Na_2SiO_3 на наночастинки Fe_3O_4 використовували в реакції трансестерифікації бавовняної олії метанолом [110]. У роботі для пошуку оптимальних умов приготування каталізатора та проведення реакцій трансестерифікації використано ортогональний експеримент. Встановлено, що каталізатор з найвищою каталітичною активністю отримують при мольному співвідношенні компонентів $\text{Si} : \text{Fe} = 2,5 : 1$, часі витримування суспензії – 2 год, температурі прожарювання – 350 °С та тривалості прожарювання – 2,5 год. Результати досліджень властивостей каталізатора вібраційним магнітометром та за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії показали, що він має хорошу специфічну намагніченість та парамагнетизм насичення, а його водостійкість є кращою, ніж у традиційних гомогенних основних каталізаторів. За оптимальних умов реакції трансестерифікації (мольне співвідношення метанол : олія – 7 : 1, вміст каталізатора – 5 мас. %, температуру реакції – 60 °С, тривалість реакції – 100 хв, швидкість перемішування реакційної суміші – 400 об./хв.) вихід метилових естерів вищих ЖК досягав 99,6 %. Авторами показано, що запропонований ними каталізатор зберігає свою активність принаймні протягом 7 циклів практично без втрати активності. Істотною перевагою вказаного каталізатора, на думку авторів, є простота його відділення за рахунок використання магнітних властивостей оксиду заліза.

У роботі [111] запропоновано використовувати для олій з високим значенням кислотного числа гетерогенний каталізатор $\text{Na}_2\text{SiO}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$. Авторами встановлено, що вказаний каталізатор у полі УЗ хвиль за оптимальних умов дає змогу досягти виходу метилових естерів вищих ЖК 97,9 %. Його перевагами є простота виділення з реакційної суміші (за допомогою магнітного поля) та можливість повторного застосування (не менше п'яти разів).

У роботі [112] запропоновано використовувати як каталізатор метанолізу олії мильного горіха залишки з котлів («bottom ash»). Вказаний каталізатор має такий склад (мас. %): кисень – 29, магній – 1,7, алюміній – 1,06, кальцій – 3,1, кремній – 4,33 і залізо – 2,9. Авторами досліджено вплив на процес метанолізу вмісту каталізатора, температури реакції, мольного співвідношення метанол : олія та тривалості реакції. За оптимальних параметрів процесу метанолізу тригліцеридів олії мильного горіха запропонований авторами каталізатор забезпечує вихід метилових естерів вищих ЖК 89 %.

У роботі [113] досліджено вплив модифікованої вугільної золи як каталізатора перетворення відпрацьованої олії на біодизель під дією УЗ хвиль. Модифікацію золи здійснювали попереднім її сплавленням з КОН у співвідношенні 1 : 1 з подальшою гідротермальною обробкою в 30 %-му розчині нітрату калію. Експериментальні результати показали, що модифікована вугільна зола при її вмісті в реакційній суміші 4,97 мас. % та мольному співвідношенні метанол : олія – 10,71 : 1 за 1,41 хв. забезпечує вихід біодизелю 95,57 %. Авторами показана можливість повторного використання запропонованого каталізатора – навіть після 8 циклів використання конверсія ТГ перевищує 90 %.

У роботі [114] запропоновано використовувати як каталізатор метанолізу пальмової олії відходи мушлі, прожарені протягом 4 год при 1000 °С. За результатами визначення структури та властивостей каталізатора встановлено, що основним його компонентом є оксид кальцію, вміст якого становить

97,53 мас. %. Авторами проведено оптимізацію параметрів реакції (тривалість та температура реакції, мольне співвідношення метанол : олія та кількість каталізатора) та використано ортогональний масив Тагучі L9 (3^4) для оцінки чинників, що впливають на перетворення пальмової олії на метилові естери вищих ЖК. За оптимальних умов реакції (вміст каталізатора в реакційній суміш – 10 мас.%, мольне співвідношення метанол : олія – 9: 1, температура реакції – 65 °C) за 3 год було досягнуто конверсії ТГ 95,44 %.

Трансестерифікацію метилпальмітату триетаноламіном у присутності Са–Al гідротальцитів з метою отримання естераміну, проміжного продукту для виробництва естеркватів, досліджено в роботі [115]. Авторами встановлено оптимальні параметри процесу – мольне співвідношення метилпальмітат : триетаноламін 1,8 : 1, температура реакції – 170 °C, тиск – 1 кПа, вміст каталізатора – 0,5 мас. %. За таких умов за 2 год конверсія ТГ становить приблизно 98 %. Авторами показано, що запропонований каталізатор може працювати без втрати активності принаймні протягом трьох циклів.

Особливості переробки сировини з високим значенням йодного числа (понад 150 г $I_2/100$ г), яка не може бути безпосередньо використана для виробництва біодизелю розглянуто в роботі [116]. Авторами досліджено одностадійний процес, що поєднує трансестерифікацію та селективне гідрування подвійних зв'язків у сировині для отримання біодизелю з олії насіння конопель. Як каталізатори вивчено ряд оксидів лужноземельних металів та лужноземельних металів, нанесених на оксид міді. Встановлено, що CuO з нанесеним SrO у кількості 10 мас. % виявляє високу каталітичну активність у реакції трансестерифікації з виходом біодизелю 96 % та забезпечив одночасне гідруванням подвійних зв'язків у сировині зі зниженим її йодного числа до 113 г $I_2/100$ г. Важливою особливістю вказаного каталізатора є його висока селективність у реакції гідрування – у продуктах реакції знижувався вміст метиллінолеату з одночасним зростанням вмісту метилолеату без істотної зміни концентрації метилстеарату. Вказаний каталізатор дає змогу отримати

біодизель, який відповідає специфікаціям EN 14214 (EN 14214:2003. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods) відносно йодного числа та цетанового числа біодизелю.

Як видно з наведеного вище, застосування основних гетерогенних катализаторів не повністю вирішує проблеми вилугування катализатора (часто катализатор ефективно працює лише декілька циклів) та застосування сировини з високим вмістом води та вільних ЖК. Можливим напрямком усунення вказаних недоліків може стати застосування гетерогенних кислотних катализаторів процесу трансестерифікації олії.

Одним із методів обробки гетерогенних кислотних катализаторів з метою підвищення їх активності є сульфування. У роботі [117] як катализатор сумісної естерифікації та трансестерифікації запропоновано використовувати сульфований оксид ніобію. Авторами досліджено одночасну естерифікацію та трансестерифікацію олії *Carapa guianensis* з високим вмістом вільних ЖК (кислотне число 33,1 мг КОН/г) безводним етанолом. У роботі досліджено вплив температури та мольного співвідношення етанол : олія при вмісті катализатора $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 5 мас. %. Конверсія олії за оптимальних умов (мольне співвідношення метанол : олія – 120 : 1, температура реакції – 260 °С за умови надлишкового тиску) в присутності цього катализатора становить 90,9 %.

У роботі [118] запропоновано використовувати як гетерогенний кислотний катализатор естерифікації, отриманий прожарюванням D-глюкози протягом 15 год при 400 °С з подальшою обробкою залишку сульфатною кислотою протягом 15 год при 150 °С. Вказаний катализатор у реакції естерифікації олеїнової кислоти метанолом виявляє вищу активність, ніж такі відомі кислотні катализатор як іонообмінна смола Amberlyst-15 чи сульфований оксид цирконію, незважаючи на майже в 50 разів нижчу питому поверхню, ніж в останнього катализатора. Авторами висловлене припущення, що більшість мікропор сульфованого оксиду цирконію участі в реакції не приймає.

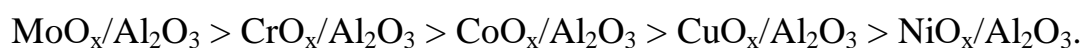
Для естерифікації пальмітинової кислоти метанолом запропоновано використовувати гетерополікислоти та їхні похідні. У роботі [119] наведено результати дослідження каталізу гетерополікислотою $H_7BW_{11}TiO_{40}$ та її заміщеними похідними (один або декілька воднів заміщені холіном) естерифікації пальмітинової кислоти за таких умов: температура реакції – $65\text{ }^\circ\text{C}$, мольне співвідношення метанол : пальмітинова кислота – $(5-30) : 1$, вміст каталізатора – $0,93-4,65$ мас. %. Вивчено також вплив вмісту води в реакційній суміші на конверсію кислоти та встановлено, що присутність води в кількості 1 мас. % практично повністю зупиняє реакцію. Найбільш чутливою до присутності води виявилася незаміщена гетерополікислота – вже при вмісті води $0,2$ мас. % конверсія пальмітинової кислоти в її присутності не перевищує 40% , а при вмісті води $0,8$ мас. % реакція естерифікації практично не відбувається. Авторами визначено, що для кращого каталізатора за температури реакції $65\text{ }^\circ\text{C}$ за 1 год при мольному співвідношенні метанол : пальмітинова кислота $25 : 1$ частота обертів каталізатора досягає 417 моль/(моль·год) при практично повній конверсії кислоти. Разом з тим авторами показана можливість багаторазового використання запропонованого каталізатора – після 4 разів використання конверсія пальмітинової кислоти в його присутності знижується лише на 5% . Гетерополікислоти також пропонують використовувати як каталізатори естерифікації гліцерину оцтовою кислотою [120].

У роботі [121] досліджено застосування сульфованого оксиду цирконію промотованого оксидом стронцію в кількості до 30 мас. % у реакції естерифікації олеїнової кислоти метанолом. Зразки каталізатора досліджували за допомогою XRD, FT-IR, BET та TEM. Авторами показано, що кислотність каталізатора має екстремальну залежність від вмісту промотора – оксиду стронцію. Максимальна його кислотність становить $6,8$ ммоль NaOH/г і досягається при вмісті оксиду стронцію 25 мас. %. Результати естерифікації олеїнової кислоти показали, що сульфований оксид цирконію промотований

25 мас. % оксиду стронцію забезпечує найвищий вихід метилових естерів вищих ЖК. Авторами встановлено оптимальні умови реакції: температура – 100 °С, мольне співвідношення метанол : ОК – 6 : 1, вміст каталізатора – 2 мас. %, тривалість реакції – 30 хв. У роботі зроблено висновок, що промотування сульфатованого цирконію оксидом стронцію підвищує багаторазового використання можливості каталізатора.

Кислотні гетерогенні каталізатори можуть бути ефективними каталізаторами реакції естерифікації вільних ЖК, у тому числі таких відходів виробництва олії як соапсток [122]. Для естерифікації соапстоку, який є лужною водною емульсією ліпідів, спочатку здійснювали лужний гідроліз присутніх у ньому моно-, ди- та тригліцеридів, після чого обробляли сульфатною кислотою з отримання «висококислої олії». Оброблена сировина характеризується високим значенням кислотного числа – до 199,1 мг КОН/г, проте містить значну кількість сульфату калію. Для вилучення сульфату калію на стадії обробки сульфатною кислотою додавали 1–5 мас. % сурфактанту – додецилбензенсульфонату натрію. При застосуванні сурфактанту кислотне число обробленого соапстоку становило 194,2 мг КОН/г. Естерифікацію «висококислої олії» здійснювали метанолом у присутності 30 мас. % Amberlyst-15 як каталізатора, що забезпечувало вихід метилових естерів вищих ЖК 81,3 %.

Каталізатори на основі оксиду металу, нанесеного на оксид алюмінію (M/Al_2O_3 , де М – оксиди Cu, Ni, Co, Mo та Cr), застосовували в реакції естерифікації олеїнової кислоти метанолом за таких умов: вміст каталізатора в реакційній суміші – 10 мас. %, температура реакції – 70 °С, тривалість – 6 год, мольне співвідношення метанол : ОК – 15 : 1 [123]. Авторами встановлено, що активність досліджених каталізаторів у реакції естерифікації зменшується в ряду:



Застосування кращого каталізатора дає змогу досягнути виходу метилових естерів вищих ЖК 76 %. У роботі також показано, що досліджені каталізатори виявляють активність у реакції дезоксигенування олеїнової кислоти. Фізико-хімічні властивості готових каталізаторів вивчали за допомогою термогравіметричного аналізу, рентгенівської дифракції, рентгенівської флуоресцентної спектроскопії, польової емісійної скануючої електронної мікроскопії та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є. Показано, що після нанесення оксиду молібдену на оксид алюмінію в отриманому каталізаторі істотно зростає частка кислотних центрів. Також для цього каталізатора характерний найбільш рівномірний розподіл нанесеного оксиду металу на носії.

Процес естерифікації вільних ЖК етанолом здійснювали в проточному реакторі безперервного типу з насипним шаром каталізатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [124]. У роботі досліджено вплив мольного співвідношення етанол : вільні ЖК та температури реакції на конверсію вільних ЖК та вихід етилових естерів вищих ЖК. Встановлено оптимальні умови процесу, за яких вихід етилових естерів становить 95 %.

Сульфований цирконієвий каталізатор запропоновано використовувати як каталізатор естерифікації вільних жирних кислот [125]. Авторами досліджено процес естерифікації лаурилової кислоти 2-етилгексаноном, пропан-1-олом і метаноном та виконано порівняння ефективності впливу запропонованого каталізатора та сульфатної кислоти іонообмінної смоли Amberlyst-5 та цеолітів. У роботі вивчено вплив вмісту каталізатора, мольного співвідношення реагентів та температури реакції на конверсію кислоти. Авторами показано, що мікропористі каталізатори непридатні для використання в реакції естерифікації вищих кислот через дифузійні обмеження, а іонообмінні смоли незважаючи на високу активність мають обмежений температурний діапазон застосування. Запропонований авторами каталізатор позбавлений вказаних недоліків.

Для естерифікації олеїнової кислоти етанолом також запропоновано використовувати як каталізатор сульфований оксид олова [126]. Авторами показано, що активність сульфованого оксиду олова є близькою до активності традиційного гомогенного каталізатора – сульфатної кислоти. У роботі розглянуто вплив умов отримання сульфованого оксиду олова на його властивості (питома поверхня, об'єм пор та середній розмір пор). Показано, що активність вказаного каталізатора при його використанні в реакції естерифікації олеїнової кислоти етанолом незначно, але рівномірно знижується.

Для естерифікації олеїнової кислоти запропоновано використовувати як каталізатор FAU-цеоліти [127]. Цеоліт типу FAU готували з ірландських сланцевих порід і досліджували як каталізатор естерифікації. Встановлено оптимальні умови приготування такого каталізатора. Для цього вивчали вплив масового співвідношення вода : сланці (4 : 1–15 : 1), тривалості змішування суспензії (1–24 год), тривалості її витримання (6–48 год) та тривалості гідротермальної обробки (6–72 год) на активність каталізатора. Авторами показано, що отриманий цеоліт близький за своїми властивостями до цеоліту типу Y. Встановлено, що отриманий авторами цеоліт дає змогу за 90 хв досягнути конверсії ОК у реакції її естерифікації етанолом – 78 %, що відповідає показнику отриманому при використанні комерційного цеоліту типу Y.

У реакції естерифікації вільних жирних кислот олії ятрофи досліджено каталізатори на основі оксиду кремнію – BF_3/SiO_2 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ та змішаний каталізатор (1 : 1 мас.) [128]. У дослідженні застосовували олію ятрофи з вмістом вільних ЖК, який змінювали в широкому діапазоні – 6,64 до 45,64 %. Авторами показано, що BF_3/SiO_2 та $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ виявляють нижчу активність у реакції естерифікації, ніж змішаний каталізатор. За рахунок синергічного ефекту при застосуванні змішаного каталізатора вміст вільних ЖК знизився з 45,64 % до 0,903 %, що відповідає їх конверсії 98 %. Авторами на прикладі естерифікації олії з вмістом вільних кислот 6,64 % показана можливість

багаторазового застосування каталізатора. Другу стадію двостадійного процесу у вказаній роботі здійснювали в присутності одного з традиційних гомогенних основних каталізаторів трансестерифікації – метоксиду натрію, після виділення з реакційної суміші гетерогенного кислотного каталізатора.

Сполуки олова пропонують використовувати також як каталізатори естерифікації вищих ЖК спиртами C_1-C_4 [129]. Авторами вивчено ефективність кислотних каталізаторів Льюїса, SnX_2 (де $X = F^-, Cl^-, Br^-$ або ^-OAc), у реакції етерифікації жирних кислот (міристинової, пальмітинової, стеаринової, олеїнової, лінолевої та ліноленової). Встановлено, що найвищу активність у реакції естерифікації виявляє бромід олова (II), для якого також спостерігається найнижча енергія активації. Найвищу реакційну здатність виявляє жирна кислота з найдовшим ланцюгом, хоча вихід естерів є високим при естерифікації всіх досліджених кислот. Авторами показано, що найвища активність спостерігається при застосуванні каталізатора з найбільш м'якими аніонами. Перевагою запропонованого каталізатора є можливість відновлення та повторного використання без втрати його каталітичної активності.

У роботі [130] досліджено вплив присутності води в реакційному середовищі на реакцію естерифікації вільних ЖК відпрацьованої соєвої олії етанолом у присутності кислоти Льюїса – хлориду олова. Авторами досліджено можливість використання вказаного каталізатора, оскільки він стійкий у присутності води та менш агресивний порівняно з традиційними гомогенними каталізаторами – мінеральними кислотами. У роботі також оцінено основні кінетичні параметри реакцій. Авторами встановлено, що хлорид олова залишається активним каталізатором навіть при відносно високому вмісті води в реакційній суміші – до 5,0 мас. %.

Досліджено естерифікацію пальмітинової кислоти метанолом за температури реакції $60\text{ }^\circ\text{C}$ у присутності сульфованих полімерів [131]. Як кислотні каталізатори використано полівініловий спирт, зшитий сульфоянтарною кислотою, і полістирен, зшитий дивінілбенzenом із

сульфокислотними групами. Встановлено, що каталізатор на основі полівінілового спирту має вищу активність у реакції естерифікації – у його присутності за 2 год конверсія пальмітинової кислоти досягає 90 % при високому мольному надлишку спирту – мольне співвідношення метанол : кислота становить 63 : 1. Встановлено, що каталізатор зберігає високу активність у реакції естерифікації протягом принаймні 8 циклів роботи. При естерифікації олеїнової та стеаринової кислот конверсія є дещо нижчою – 80 %. Авторами встановлено, що при естерифікації досліджених кислот етанолом за температури 80 °C швидкість реакції є вищою. Також показано, що вказаний каталізатор виявляє каталітичну активність у реакції одержання біодизелю з свинячого жиру.

Трансестерифікацію тригліцеридів відпрацьованої олії метанолом запропоновано здійснювати в присутності нанесених на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ каталізаторів [132]. Каталітичну активність вказаних гетерогенних каталізаторів оцінювали проведенням одночасної реакції естерифікації та трансестерифікації відпрацьованої олії. Авторами встановлено, що найвищу активність виявляє каталізатор $\text{Mo-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (вміст MgO у складі носія становив 15 мас. %), який за оптимальних умов (мольне співвідношення метанол : олія – 27 : 1, вміст каталізатора – 5 мас. %, температура реакції – 100 °C, тривалість – 4 год) забезпечує вихід метилових естерів вищих ЖК 91,4 %. Вказаний каталізатор продемонстрував можливість багаторазового використання.

У роботі [133] досліджено біфункціональні гетерогенні каталізатори естерифікації та трансестерифікації. Серед досліджених каталізаторів найвищу активність виявляє каталізатор $\text{Mo-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (з вмістом MgO 15 мас. %). У його присутності за температури 100 °C вихід метилових естерів у реакції трансестерифікації відпрацьованої олії метанолом досягає 91,4 % за 4 год при мольному співвідношенні метанол : олія – 27 : 1 та швидкості перемішування реакційної суміші – 500 об/хв. Досліджений біфункціональний

гетерогенний каталізатор характеризується значною хімічною стабільністю і може бути використаний щонайменше вісім разів без значних втрат своєї каталітичної активності.

У роботі [134] описано отримання метилових естерів вищих ЖК у присутності гетерогенного кислотного каталізатора – змішаного оксиду алюмінію і цинку, який діє в реакції трансестерифікації без втрати маси. Авторами наголошено, що такі каталізатори як оксиди магнію, олова та цинку хоч і вважаються гетерогенними, в реакції трансестерифікації діють як гомогенні, оскільки поступово перетворюються на мило чи гліцерати відповідних металів. Запропонований авторами спосіб трансестерифікації Esterfif-HTM дає змогу отримувати метилові естери вищих ЖК, які відповідають європейським вимогам до біодизелю і, що є важливим з економічної точки зору, отримувати побічний продукт реакції – гліцерин – високої чистоти.

У роботі [135] досліджено метаноліз рафінованих пальмової, соняшникової, кокосової, ріпакової та касторової олій а також олії земляного горіха. Як екологічний та не корозійний каталізатор трансестерифікації олій досліджено кристалічний карбонат марганцю. Авторами вивчено вплив температури, вмісту каталізатора та мольного співвідношення реагентів на вихід метилових естерів вищих ЖК. Використання карбонату марганцю в процесі метанолізу вказаних вище олій дало змогу досягнути конверсії ТГ від 80 % до 95 %. Встановлено, що вихід метилових естерів вищих ЖК має екстремальну залежність від мольного співвідношення реагентів. Значення екстремуму залежить від виду використаної олії – оптимальне мольне співвідношення метанол : ТГ для більшості вивчених авторами олій становить від 5 : 1 до 7 : 1. Лише для ріпакової та рицинової олії значення екстремуму зміщене в область вищого надлишку спирту і становить 12 : 1. Авторами також показано, що вихід метилових естерів вищих ЖК має екстремальну залежність від вмісту каталізатора в реакційній системі. Показано, що оптимальний вміст кристалічного карбонату магнію для всіх досліджених олій знаходиться в

межах 1–2 мас. %, а при підвищенні вмісту каталізатора до 3 мас. % вихід метилових естерів вищих ЖК різко знижується на 30–40 %. Підвищення температури реакції понад 60 °С також веде до помітного зниження виходу метилових естерів.

Як гетерогенний кислотний каталізатор трансестерифікації пальмової олії з високим вмістом вільних ЖК запропоновано використовувати тетрафенілсульфонатодисилан [136]. 1,2-диметил-1,1,2,2-Тетрафенілсульфонатодисилан, який запропоновано використовувати як каталізатор трансестерифікації, одержували сульфуванням 1,2-диметил-1,1,2,2-тетрафенілдисилану. Вивчення характеристик вказаного каталізатора методами FT-IR, ¹H-ЯМР та ¹³C-ЯМР показало, що всі його бензенові кільця сульфовані. Трансестерифікацію сирової пальмової олії метанолом з використанням вказаного каталізатора проводили в автоклаві за температури реакції від 120 °С до 160 °С. Вихід естерів вищих ЖК досягав 96 %. Після відділення каталізатора, його використовували повторно три рази за температури реакції 160 °С. Авторами встановлено, що втрати каталізатора в кожному циклі становлять 3 %, а активність каталізатора залишається незмінною – вихід естерів при його повторному застосуванні становив 96 %. Вказаний каталізатор також запропоновано використовувати в реакції естерифікації вищих ЖК вторинними спиртами (пропан-2-олом та бутан-2-олом) при 150 °С, де він забезпечує вихід естерів вищих ЖК 86 % та 48 %, відповідно.

Застосування хлориду алюмінію для трансестерифікації жирів метанолом показало, що при алкоголізі нейтральних жирів та олій реакція відбувається практично повністю як у присутності метанолу, так і при використанні етанолу [137]. Разом з тим автором показано, що незважаючи на кислотний характер каталізатора реакція естерифікації вищих ЖК (пальмова, ліолева тощо) у його присутності практично не відбувається.

Як гетерогенний кислотний каталізатор трансестерифікації рафінованої ріпакової олії метанолом запропоновано використовувати TiO₂/ZrO₂ (частка Ti

повинна становити 11 мас. %) [138]. Реакцію здійснювали в проточному реакторі безперервної дії. У роботі досліджено вплив питомої об'ємної швидкості реагентів, температури реакції та мольного співвідношення реагентів на вихід метилових естерів вищих ЖК. Авторами показано, що додавання до метанолу до 5 мас. % води веде до збільшення виходу метилових естерів, на підставі чого зроблено висновок про доцільність застосування вказаного катализатора в реакції трансестерифікації олій неосушеним етанолом, адже ректифікований етанол (наприклад харчовий) містить близько 4 мас. % води.

У роботі [139] наведено широкий огляд джерел літератури щодо використання гетерогенних катализаторів на основі SnO_2 . Авторами значну увагу приділено застосування сульфованого оксиду олова (IV) у реакціях естерифікації вільних жирних кислот та трансестерифікації олій з високим вмістом вільних ЖК (олія ятрофи, неочищена пальмова олія тощо). Авторами також наведено інформацію про застосування нанесеного на оксид кремнію чи алюмінію сульфованого оксиду олова (IV). Показано існування екстремальної залежності конверсії реагентів у реакції естерифікації та трансестерифікації від вмісту промотора в складі катализатора – сульфованого оксиду олова (IV) промотованого $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (вміст гідроксиду заліза (III) становив 0,2–3 %). В обох випадках (при естерифікації лаурилової кислоти та трансестерифікації триацетину) оптимальний вміст промотора близький до 1 мас. %.

Для здійснення одностадійної трансестерифікації олій з високим початковим значенням кислотного числа запропоновано як катализатор використовувати лігнін [140]. Перед застосуванням у реакції трансестерифікації лігнін обробляли 85 %-ю фосфатною кислотою протягом 24 год при 105 °С, після чого піддавали піролізу протягом 1 год при 400 °С та промивали дистильованою водою. Підготовлений таким чином лігнін обробляли 98 %-ю сульфатною кислотою протягом 2 год при 200 °С, промивали гарячою та холодною водою і висушували. Вказаний катализатор у кількості 1–5 мас. % (від маси ОК) використовували в реакції естерифікації олеїнової кислоти за

температури реакції 60–90 °С та при мольному співвідношенні метанол : ОК – (6–12) : 1. За оптимальних умов конверсія ОК за 5 год досягає 95,8 %. При трансестерифікації метанолом олії ятрофи (початкове кислотне число 12,7 мг КОН/г) за умов визначених для реакції естерифікації олеїнової кислоти (лише температура була вищою – 120 °С) вихід метилових естерів досягає 96,3 %.

Естерифікацію вільних ЖК (стеаринової, олеїнової та пальмітинової) нижчими спиртами (метанол, етанол, пропан-1-ол та бутан-1-ол) досліджено в присутності монтморилонітових глин [141]. Авторами досліджено вплив питомої поверхні та кислотності каталізаторів на швидкість реакції естерифікації. Найвищу каталітичну активність продемонстрував каталізатор KSF/0. Реакцію естерифікації здійснювали в реакторі напівбезперервної дії за температури 150 °С (температура в реакторі є вищою за температуру кипіння води та спирту). Застосування такого реактора забезпечувало безперервне видалення води з реакційної суміші, та естерифікацію етанолом з концентрацією 95 %.

У роботі [142] досліджено процес трансестерифікації нехарчових олій за умови каталізу Cu_2O у полі УЗ хвиль. У роботі наведено результати визначення оптимальних умов процесу в реакторі з насипним шаром каталізатора. Планування експерименту здійснювали за матрицею планування Бокса-Бенкена. Подальші експериментальні дослідження здійснювали за таких оптимальних умов: мольне співвідношення спирт : олія – 10,6 : 1, температура реакції – 62,5 °С, вміст каталізатора – 7,25 % від маси олії. Кінетичні константи різних стадій реакції трансестерифікації були визначені з використанням кінетичної моделі на основі механізму Елея-Ріделя в реакторі періодичної дії. Встановлено, що адсорбція метанолу є найповільнішим етапом процесу трансестерифікації. УЗ обробка підвищує швидкість реакції трансестерифікації, але її вплив на адсорбцію метанолу на каталізаторі Cu_2O був несприятливим. Енергія активації процесу трансестерифікації становить 90,14 кДж/моль; тоді як сума енергій активації трьох стадій реакції перетворення тригліцеридів –

40,98 кДж/моль. Ці результати вказують на сильний вплив масоперенесення на процес трансестерифікації, каталізований Cu_2O , навіть за умови обробки ультразвуком.

Для метанолізу пальмової олії, що містить 40 % вільних ЖК, запропоновано використовувати як каталізатор карбоксилати цинку [143]. У роботі встановлено оптимальні концентрацію каталізатора (4 мас. %) та мольне співвідношення спирт : ЖК (4 : 1). За таких умов конверсія як вільних ЖК, так і тригліцеридів перевищує 95 % при тривалості реакції 4 год та температурі реакції 140 °С. Авторами встановлено, що досліджений гетерогенний каталізатор під час реакції зазнав значних структурних змін – спостерігаються обмінні реакції карбоксилатних аніонів, що призводить до утворення нової каталітично активної шаруватої структури.

Вище було показано, що гетерополікислоти та їх похідні є ефективними каталізаторами естерифікації вільних ЖК, проте вони виявляють високу каталітичну активність і в реакції трансестерифікації тригліцеридів [144, 145]. У роботі [146] показано, що частковий обмін протонів на іони олова в гетерополікислоті Кеггіна складу $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ дає змогу отримати високоактивний гетерогенний каталізатор ($\text{Sn}_{1,2}\text{H}_{0,6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) трансестерифікації олії макаоби етиловим спиртом. Встановлено, що каталітична активність суттєво залежить від кількості олова в складі каталізатора, а також від природи попередників (тобто солей олова та гетерополікислот). У роботі порівняно каталітичну активність попередника (гетерополікислоти), солей олова та їх фізичної суміші та встановлено синергізм дії між катіонами Sn^{2+} та аніонами $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Досліджений каталізатор можна ефективно регенерувати, проте в реакції він зазнає сильної дезактивації, що автори пояснюють адсорбцією на його поверхні етилових естерів. Серед розчинників, які запропоновано використовувати для регенерації каталізатора вилученням естеру найбільш ефективним виявився бутан-1-ол.

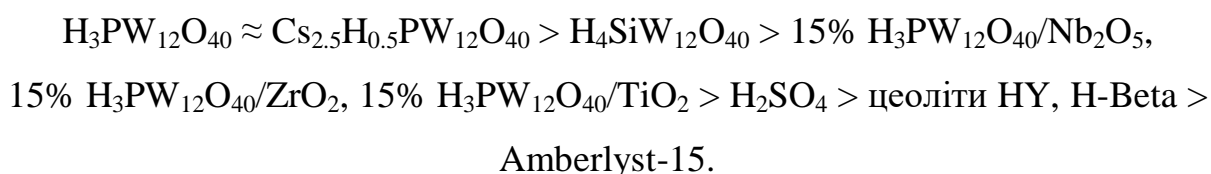
Як каталізатори трансестерифікації тригліцеридів рафінованої соєвої олії метанолом запропоновано використовувати гліцерати металів [147]. Авторами синтезовано та досліджено в реакції трансестерифікації гліцерати кальцію, барію, стронцію та цинку. Найвища конверсія ТГ спостерігається в присутності моногліцератів стронцію і барію та дигліцерату кальцію, причому в присутності останнього конверсія ТГ перевищує 99 %. У роботі показано, що дигліцерат кальцію забезпечує високу конверсію тригліцеридів (понад 96 %) за умови повторного використання (не менше трьох циклів), після чого його активність різко знижується за рахунок перетворення каталізатора на карбонат та гідроксид кальцію. Авторами наголошено, що вказані продукти перетворення каталізатора можуть бути легко регенеровані прожарюванням з утворенням оксиду кальцію CaO і подальшою взаємодією отриманого оксиду кальцію з гліцерином.

Сульфований оксид цинку, одержаний різними способами, запропоновано використовувати як каталізатор трансестерифікації соєвої олії етанолом [148]. Запропоновані каталізатори готували співосадженням та просочуванням і досліджували їхні властивості методами XRD і FT-IR. Каталізатор, приготований співосадженням, показав кращі характеристики в процесі трансестерифікації, ніж каталізатор, приготований просоченням. Активність обох каталізаторів зумовлена ефектом включення сульфат-іону в структуру оксиду цинку з утворенням активних кислотних центрів. Кращий з досліджених каталізаторів у реакції трансестерифікації соєвої олії метанолом у м'яких умовах (температура реакції – 65 °C, мольне співвідношення метанол : олія – 6 : 1, вміст каталізатора – 4 мас. %) забезпечує вихід метилових естерів вищих ЖК 80,19 % за 4 години реакції.

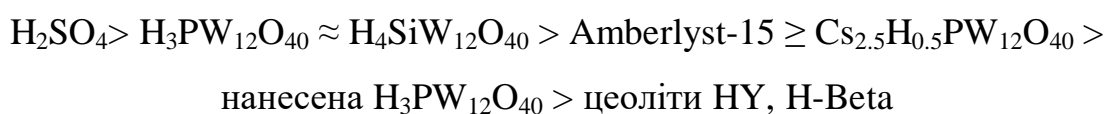
Як каталізатор естерифікації та трансестерифікації запропоновано використовувати сульфат олова [149]. Для реакції застосовано модельну суміш з високим вмістом вільних ЖК. У роботі проаналізовано вплив параметрів реакції на вихід етилових естерів вищих ЖК та досліджено можливість

багаторазового використання запропонованого каталізатора. Для модельної суміші, що містить 70 мас. % ОК, за температури реакції – 100 °С, вмісті каталізатора SnSO₄ – 5 мас. % та незначному мольному надлишку етанолу (спирт : ТГ – 3,5 : 1) за 3 год реакції досягнуто виходу етилових естерів вищих ЖК 92 %. Показано, що вказаний каталізатор можна повторно використовувати десять разів без значного зниження виходу етилових естерів.

У роботі [150] досліджено реакції естерифікації гексанової кислоти та трансестерифікації етилпропіонату і етилгексаноату надлишком метанолу (мольне співвідношення спирт : естер – 20 : 1) за температури 60 °С у присутності гетерополікислот як каталізаторів та порівняно їхню активність з традиційними гомогенними та гетерогенними каталізаторами такими як H₂SO₄, Amberlyst-15 та цеоліти HY та H-Beta. Каталітична активність (частота оборотів каталізатора, TOF) досліджених гетерополікислот значно вища, ніж у традиційних кислотних каталізаторів. Значення TOF (turnover frequency) знижується зі зменшенням сили кислоти в такому ряду:



Питома активність досліджених каталізаторів знижується в іншому ряду:



Авторами також встановлено, що каталізатор Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ проявляє високу каталітичну активність та стійкість до вилугування, тоді як нанесені гетерополікислоти в реакції трансестерифікації зазнають вилугування, і їх каталітична активність зумовлена значною мірою гомогенним каталізом.

Як каталізатори трансестерифікації запропоновано використовувати сульфовані каліксарени [151]. Активність каталізатора вивчали в реакції трансестерифікації олії насіння *Passiflora* метанолом та етанолом. Встановлено, що *n*-сульфонова кислота калікс[4]арену дає змогу досягнути за 5 год реакції

конверсії тригліцеридів 98 % при застосуванні обох спиртів (концентрація каталізатора становить 3,52 мол. % при застосуванні етанолу та 5,28 мол. % при використанні метанолу). У роботі показано, що запропонований каталізатор можна використовувати протягом двох наступних циклів без значного зниження його активності або селективності реакції. Застосування некорозійного та багаторазового органічного каталізатора є позитивним аспектом цього процесу.

Як можливі каталізатори процесу трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами в останні роки широко досліджують ліпази [152, 153]. Зокрема метаноліз бавовняної олії з використанням іммобілізованої ліпази *Candida antarctica* як каталізатора досліджено в розчиннику *трет*-бутанолі. Авторами встановлено, що інгібування ферментів, спричинене метанолом, усувається додаванням *трет*-бутанолу до реакційного середовища, що також дає змогу помітно збільшити швидкість реакції та вихід метилових естерів вищих ЖК. У роботі досліджено вплив *трет*-бутанолу, концентрації метанолу та температури реакції на вихід метилових естерів. При застосуванні реактора періодичної дії за температури реакції 50 °C за 24 год при метанолізі реакційної суміші, яка складалася з 32,5 % *трет*-бутанолу, 13,5 % метанолу, 54 % олії та 0,017 г ферменту/г олії, досягнуто виходу метилових естерів 97 %. При метанолізі суміші такого самого складу в реакторі безперервної дії з нерухомим шаром носія з іммобілізованою ліпазою при подачі реакційної суміші з об'ємною швидкістю 9,6 мл/(год·г ферменту) вихід метилових естерів досягав 95 %. Дослідження показали, що застосування іммобілізованої ліпази в реакторі безперервної дії протягом 500 год дає змогу отримувати естери з високим виходом без його помітного зниження.

Ще одним варіантом реалізації процесу трансестерифікації тригліцеридів є їх взаємодія з метанолом за відсутності каталізатора за умов, коли спирт перебуває в надкритичному стані [154, 155]. Із застосуванням технології надкритичного метанолу отримують метилові естери як трансестерифікацією

тригліцеридів [156, 157], так і естерифікацією вільних ЖК [158]. У роботі [159] як сировину використано ЖК пальмової олії – дешевий побічний продукт її виробництва. Авторами досліджено вплив мольного співвідношення метанол : ЖК ((1–12) : 1), температури (250–300 °С) та тривалості реакції (10–80 хв) на конверсію кислот. Показано, що естерифікація ЖК пальмової олії надкритичним метанолом дає змогу за оптимальних умов (мольне співвідношення метанол : ЖК – 6 : 1 та температура реакції – 300 °С) за 30 хв досягнути конверсії ЖК 94 %. Авторами встановлено, що при збільшенні вмісту води від 0 до 30 мас. % зростає частка реакції гідролізу метилових естерів. При порівнянні виходу метилового естеру, отриманого із застосуванням методу надкритичного метанолу з каталізом традиційним кислотним каталізатором, показано, що основними перевагами першого методу є істотно нижча тривалість реакції (30 хв і 9 год, відповідно) та відсутність стадії нейтралізації реакційної суміші по завершенні реакції.

Істотною перевагою застосування методу надкритичного метанолу є можливість переробки жирової сировини з вмістом води та вільних ЖК [160]. Авторами досліджено отримання метилових естерів вищих ЖК із так званих «кислих олій» одночасною естерифікацією вільних ЖК та трансестерифікацією тригліцеридів метанолом. У роботі досліджено вплив масового співвідношення метанол : олія, температури реакції та вмісту води на конверсію вільних ЖК та вихід метилових естерів вищих ЖК. Встановлено, що конверсія кислот у реакції естерифікації при співвідношенні метанол : олія – 1 : 1, температурі реакції 310 °С і тривалості 15 хв досягає 98,7 %, а вихід метилових естерів у реакції трансестерифікації при співвідношенні метанол : олія 0,25 : 1, температурі реакції 290 °С і тривалості 20 хв становить 63,5 %.

У роботі [161] досліджено трансестерифікацію ріпакової олії надкритичним метанолом. Температуру реакції змінювали в межах від 200 °С до 500 °С, а мольне співвідношення метанол : ріпакова олія – (3,5–42) : 1. Встановлено оптимальну температуру реакції (350 °С) та мольне

співвідношення реагентів (метанол : ріпакова олія – 42 : 1) та визначено константи швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів надкритичним метанолом.

У роботі [162] досліджено трансестерифікацію жирової сировини при переробці стічних вод без її попередньої обробки. При здійсненні реакції за методикою, запропонованою авторами (індукована нагріванням реакція за температури 240–390 °С у присутності оксиду кремнію), незважаючи на високий вміст домішок у сировині (~14 мас. %), вихід метилових естерів за 10 с перевищує 86%, тоді як при здійсненні реакції в умовах каталізу сульфатною кислотою метилових вихід естерів вищих ЖК становить лише 27,7 %. Запропонований авторами метод одержання метилових естерів із сировини з високим вмістом домішок має суттєву перевагу, яка полягає у відсутності потреби обробляти сировину для вилучення домішок, що зменшує економічні та енергетичні витрати на виробництво.

Ще однією альтернативою є застосування в процесі трансестерифікації тригліцеридів метанолом іонних рідин [163]. Ці сполуки мають значний потенціал використання завдяки легкості виділення з продуктів реакції, можливості їх повторного використання та низького ризику забруднення довкілля. Прикладами іонних рідин є біс-(3-метил-1-імідазол)-етилендигідроксил, 1-н-бутил-3-метилімідазолтетрафторборат, 1-н-бутил-3-метилімідазолгексафторфосфат тощо. Основним недоліком застосування іонних рідин як каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів на сьогодні є їх висока вартість.

1.3 Основні напрямки застосування естерів вищих жирних кислот

Властивості метилових та, меншою мірою, етилових естерів вищих жирних кислот (ЖК) вивчені та описані в роботах [164–170]. У вказаних дослідженнях, насамперед, зроблено наголос на визначенні таких фізичних

властивостей естерів вищих ЖК як в'язкість, температура плавлення та випаровування (а також їх залежність від температури та тиску), стійкість до окиснення тощо.

Склад естерів, які одержують трансестерифікацією олій або естерифікацією вільних ЖК визначається, насамперед, кислотним складом олії, яку застосовують як сировину. В роботі [169] вказано, що основним продуктами трансестерифікації таких олій як пальмова, соєва, ріпакова, соняшникова тощо є естери пальмітинової, стеаринової, олеїнової, лінолевої та ліноленової кислот. При трансестерифікації деяких інших олій можуть утворюватися також естери лауринової та рицинолеїнової кислот.

У промислових масштабах естери вищих ЖК одержують трансестерифікацією тригліцеридів (ТГ) олій чи тваринних жирів або естерифікацією вільних ЖК аліфатичними спиртами. Естери вищих ЖК та аліфатичних спиртів отримали поширення саме завдяки тому, що значною мірою можуть бути одержані з відновлюваної сировини – олій та тваринних жирів.

Сьогодні в промисловості у значній кількості одержують естери вищих ЖК та метанолу, пропан-2-олу, сахарози тощо. Їх використовують у різних галузях промисловості як готові продукти чи напівпродукти для інших виробництв. Метиллові естери, які одержують у промислових масштабах (понад 18 млн. т/рік на 2011 р. [171]), знаходять використання в декількох напрямках [4]:

- значну їх частину застосовують для одержання алканоламідів (найчастіше моноетанол- та діетаноламідів), які використовують як неіоногенні поверхнево-активні речовини, емульгатори, згущувачі та пластифікатори. Алканоламіди вищих ЖК входять до складу засобів для усунення плісняви, різноманітних миючих засобів, шампунів та кондиціонерів, їх застосовують у складі засобів з догляду за волоссям [172];
- вищі жирні спирти, які одержують гідруванням метилових естерів вищих ЖК, використовують як фармацевтичні та косметичні добавки,

лубриканти. Важливим напрямком застосування цих спиртів є одержання на їх основі поверхнево-активних речовин [173–176];

- ізопропілові естери, які одержують трансестерифікацією метилових естерів вищих ЖК пропан-2-олом, застосовують як пластифікатори та емоменти [177]. Ізопропілові естери вищих ЖК є стабільними до гідролізу та мають достатньо високу стійкість до окиснення. Також можливе застосування ізопропілових естерів вищих ЖК як добавки до гідроізоляційних бетонних розчинів [176]. Важливо зазначити, що пряме одержання ізопропілових естерів вищих жирних кислот їх естерифікацією, ускладнене через утворення азеотропу пропан-2-ол–вода, який значно утруднює регенерацію непрореагованого спирту [4];
- естери вищих ЖК і сахарози застосовують у харчовій промисловості в виробництві шоколаду, морозива, сухого молока, як їстівні некалорійні заміники олій. Вони також знаходять застосування у фармацевтичній, косметичній промисловості тощо завдяки їх властивостям неіоногенних поверхнево-активних речовин [178];
- власне метилові естери вищих жирних кислот використовують як біодизель, оскільки вони за своїми властивостями близькі до нафтового дизельного палива, що дає змогу використовувати їх у будь-яких пропорціях із викопним паливом [53, 179–182].

Застосування знаходять також фракціоновані метилові естери вищих ЖК у вигляді легких та важких фракцій. Їх використовують як біопаливо, мастила, рідини для обробки металів, розчинники для засобів особистої гігієни, засоби для обробки каучуку, мастильні речовини для текстилю тощо. Фракціоновані метилові естери вищих ЖК є одним з основних сировинних матеріалів у виробництві поверхнево-активних речовин, таких як етоксилати метилових естерів, сульфовані метилові естери, алканоламіді тощо [176].

Естери вищих ЖК та таких аліфатичних спиртів як бутан-1-ол або 2-етилгексанол в основному використовують як розчинники для покриттів і

друкарських фарб, як коалесценти в латексних фарбах та як мастильні матеріали при формуванні металів, тоді як епоксидовані естери талових жирних кислот, такі як епоксидований октилталат, знаходять застосування як стабілізатори ПВХ та як пластифікатори, що забезпечують нижчу в'язкість пластизолю та задані властивості полімеру при низьких температурах [183].

Відомо, що введення естерів вищих ЖК до складу біолубрикантів дає змогу покращити їх властивості [184].

Завдяки низькій леткості порівняно з традиційними розчинниками, естери вищих ЖК доцільно використовувати як замітники в різноманітних покриттях, чорнилах та очисниках для друкарського обладнання, а також як мастильні матеріали і рідини в процесах обробки металів. З цією метою використовують естери таких вищих ЖК як стеаринова, олеїнова, пальмітинова, сумішей вищих ЖК, наприклад дистилат вільних ЖК пальмової олії, та таких спиртів як 2-етилгексанол, пентаеритрит, етиленгліколь, пропіленгліколь [185]

У процесі трансестерифікації олій та тваринних жирів поряд з естерами аліфатичних спиртів утворюється значна кількість гліцерину. Можливість його виділення та подальшого застосування як товарного продукту є істотною перевагою процесу одержання естерів вищих ЖК трансестерифікацією тригліцеридів олій або тваринних жирів. Після завершення реакції трансестерифікації гліцерин відділяють від продуктів реакції відстоюванням або центрифугуванням у вигляді окремого шару. Отриманий шар, що містить гліцерин, очищають та застосовують згідно його традиційних напрямків використання (фармацевтична, косметична та харчова промисловість) або відповідно до нових напрямків, які були розроблені в останні десятиліття (корм для тварин, вуглецева сировина в процесах ферментації, виробництво полімерів, поверхнево-активних речовин, проміжних продуктів та мастил) [186].

Гліцерин хороший солубілізатор, змащувальний матеріал, пластифікатор та засіб для зволоження. Гліцерин також широко застосовують у тютюнових

виробах, синтетичних покриттях, виробництві паперу, фарб, мастильних матеріалів, текстилю, уретанових полімерів тощо [176].

У процесах одержання естерів вищих ЖК трансестерифікацією тригліцеридів і естерифікацією вільних ЖК поряд з цільовими продуктами утворюється ряд відходів, які потребують нейтралізації та очищення. При здійсненні реакції трансестерифікації ці відходи мають лужний характер, тоді як у випадку реакції естерифікації – кислий. У обох випадках утворені водні стоки містять розчинений гомогенний каталізатор, а в другому випадку ще й непрореаговані вільні ЖК. Вказані водні стоки найчастіше піддають нейтралізації з подальшою утилізацією одержаного розчину солей. Утворення лужних стоків у процесі трансестерифікації є одним з чинників, які спонукають до пошуку ефективних гетерогенних каталізаторів, які б дали змогу зменшити або й повністю ліквідувати вказані відходи.

1.4 Висновки

Наведені вище результати досліджень дають змогу зробити висновок, що як каталізatori процесів естерифікації вільних ЖК та трансестерифікації тригліцеридів використовують різні групи речовин. Водночас, застосування цих груп речовин як каталізаторів має певні спільні риси.

Гомогенні основні каталізatori, які на сьогодні є поки що практично єдиним промисловим каталізатором трансестерифікації ТГ, мають досить жорсткі обмеження щодо якості сировини, а саме вмісту в ній води та вільних ЖК. Вказане обмеження практично унеможлиблює переробку в присутності таких каталізаторів оліє-жирової сировини низької якості (неочищених, відпрацьованих олій з високим вмістом вільних кислот) [187]. Разом з тим природа гомогенних основних каталізаторів унеможлиблює їх застосування в процесах естерифікації вільних ЖК.

Гомогенні кислотні каталізатори, які є ефективними в процесі естерифікації вільних ЖК, у реакції трансестерифікації проявляють нижчу активність, що вимагає використання жорсткіших умов реакції, більшого мольного надлишку спирту та призводить до збільшення тривалості реакції. Вони також виявилися чутливими до наявності води та вільних ЖК у реакційній суміші [15, 187]. Власне, кислотні каталізатори чутливі саме до присутності води, а чутливість до наявності вільних кислот зумовлена складом продуктів реакції естерифікації цих кислот – одним із таких продуктів є вода. У випадку ж здійснення лише реакції естерифікації воду, як правило, вилучають з реакційної системи.

Застосування двостадійного процесу переробки жирової сировини з високим вмістом вільних кислот не може бути ефективним, оскільки призводить до збільшення капітальних вкладень (наявність стадії попередньої естерифікації жирової сировини в присутності кислотного гомогенного каталізатора, з подальшою його нейтралізацією та відмиванням із реакційної суміші) та істотного збільшення кількості водних стоків – поряд із стоками, що утворюються під час нейтралізації гомогенних основних каталізаторів виникають стоки зі стадії естерифікації [188].

На сьогодні більш перспективним виглядає застосування гетерогенних каталізаторів – основних та кислотних [189].

Застосування гетерогенних основних каталізаторів дає змогу здійснювати трансестерифікацію жирової сировини з досить високим вмістом вільних кислот, вони є менш чутливими до наявності води в сировині. Проте гетерогенні основні каталізатори, як і гомогенні, не каталізують реакцію естерифікації вільних ЖК, тобто при переробці жирової сировини з підвищеним вмістом вільних ЖК, продукти реакції міститимуть непрореаговані кислоти або буде спостерігатися взаємодія гетерогенного каталізатора з цими основами, що зумовлює ще один істотний недолік більшості гетерогенних

основних каталізаторів – вони поступово вилуговуються в реакційну суміш та втрачають свою активність [88, 190].

Особливий інтерес на сьогодні викликають гетерогенні кислотні каталізатори, а саме сполуки d-металів та деяких p-металів, зокрема олова, сполуки якого виявляють високу активність в реакції естерифікації. Вони можуть бути застосовані як у реакції естерифікації вільних ЖК, так і в реакції трансестерифікації ТГ. Гетерогенні кислотні каталізатори дадуть змогу здійснювати переробку низькоякісної оліє-жирової сировини в одну стадію за рахунок суміщення реакцій естерифікації вільних ЖК та алкоголізу тригліцеридів [89].

Разом з тим, на сьогодні відсутні чіткі узагальнення щодо застосування гетерогенних каталізаторів трансестерифікації. Важливо зазначити, що основну увагу в роботах з вивчення процесів трансестерифікації приділяють використанню метанолу і, значно рідше етанолу. Взаємодія інших аліфатичних спиртів з тригліцеридів практично не досліджена – в більшості робіт лише вказують на їх нижчу реакційну здатність.

Тому метою досліджень є розроблення наукових основ технологій естерів жирних кислот із застосуванням каталізаторів – оксидів, гідроксидів і солей d-металів 4-го періоду та деяких p-металів 4 групи та іммобілізованих на катіоніті іонів цих металів. Для досягнення мети необхідно дослідити закономірності трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності вказаних каталізаторів та визначити вплив виду каталізатора і умов процесу трансестерифікації олій на технологічні показники трансестерифікації тригліцеридів. Також необхідно визначити закономірності естерифікації вільних жирних кислот (у першу чергу їх сумішей таких як вільні жирні кислоти, отримані з соапстоку) спиртами C_2-C_4 та аміноспиртами. За результатами проведених досліджень необхідно створити технологію естерів вищих жирних кислот із застосуванням розроблених каталізаторів.

2 Методики досліджень і аналізів

2.1 Характеристика речовин, які використані в дослідженні

В дослідженнях використовували такі речовини:

- ❖ олії:
 - олія соняшникова рафінована, марки П (ДСТУ 4492:2017 Олія соняшникова. Технічні умови);
 - олія ріпакова нерафінована (ДСТУ 8175:2015 Олія ріпакова. Технічні умови);
 - олія лляна нерафінована (ДСТУ ISO 150-2002 Олія лляна сира, рафінована і полімеризована для лаків і фарб. Технічні вимоги та методи випробування);
 - відпрацьована соняшникова олія (відфільтрована);
- ❖ індивідуальні спирти:
 - метанол (марка х.ч.);
 - етанол (ДСТУ 4221:2003. Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови), осушений попередньо прожареним сульфатом магнію;
 - пропан-1-ол (марка х.ч.);
 - пропан-2-ол (марка х.ч.);
 - бутан-1-ол (марка ч.д.а.);
 - 2-метилпропан-1-ол (марка х.ч.);
 - пентан-1-ол (марка ч.);
 - 3-метилбутан-1-ол (марка ч.);
 - гексан-1-ол (марка ч.д.а.);
 - гліцерин, марка ПК-94 (ДСТУ ISO 1614-2003 Гліцерин технічний. Відбір проб і методи випробування. Загальні вимоги);
- ❖ технічні суміші спиртів:
 - головна фракція етилового спирту, вміст етанолу 90,8 мас. % (ДСТУ 7402:2013 Фракція головна етилового спирту. Технічні умови);

- сивушна олія з вмістом 3-метилбутан-1-олу – 63,0 мас. %, 2-метилпропан-1-олу – 14,8 мас. %, пропан-1-олу – 8,1 мас. %, етанолу – 10,2 мас. % (СОУ 24.1-00032744-001:2004 «Масло сивушне-сирець. Технічні умови»);
- ❖ суміш етаноламінів з середньою молекулярною масою – 124, вмістом монетаноаміну (МЕА) – 1,5 мас. %, діетаноламіну (ДЕА) – 40,2 мас. %, триетаноламіну (ТЕА) – 54,0 мас. % та води – 1,7 %.
- ❖ олеїнова кислота, марка «б» (ДСТУ 4830:2007 Кислоти жирні олій. Технічні умови);
- ❖ вільні жирні кислоти, виділені з соапстоку, кислотне число – 138,0 мг КОН/г (СОУ 15.4-37-207:2004 Соапсток. Технічні умови);
- ❖ бензен нафтовий, марка х.ч.;
- ❖ катіоніт КУ-2-8, перший гатунок;
- ❖ аніоніт АВ-17-8, вищий гатунок;
- ❖ п-толуенсульфофокислота (*n*ТСК), моногідрат;
- ❖ солі металів:
 - сульфат нікелю, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;
 - сульфат марганцю, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;
 - сульфат міді, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;
 - сульфат цинку, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;
 - сульфат магнію, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;
 - хлорид олова, $\text{SnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;
 - хлорид кобальту, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;
 - хлорид марганцю, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;
 - ацетат нікелю, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, марка х.ч.;
 - ацетат міді, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, марка х.ч.;
 - ацетат кобальту, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, марка х.ч.;
 - оксалат нікелю, $\text{Ni}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, марка х.ч.;

- ❖ оксиди металів (у вигляді дрібнодисперсних порошоків з розмір частинок 0,044–0,063 мм):
 - оксид цинку, ZnO, марка х.ч.;
 - оксид нікелю, NiO, марка х.ч.;
 - оксид міді¹, CuO, марка х.ч.;
 - оксид заліза, FeO, марка х.ч.;
 - оксид олова, SnO₂, марка х.ч.;
 - оксид кобальту, Co₂O₃, марка х.ч.;
 - оксид кобальту, Co₃O₄, марка х.ч.;
 - оксид марганцю, MnO, марка х.ч.;
 - оксид хрому, Cr₂O₃, марка х.ч.;
 - оксид магнію, MgO, марка х.ч.;
 - оксид свинцю, PbO, марка х.ч.;
- ❖ гідроксиди металів:
 - гідроксид цинку, Zn(OH)₂, марка х.ч.;
 - гідроксид олова, Sn(OH)₂, марка х.ч.;
- ❖ гідроксид натрію, NaOH, марка х.ч.;
- ❖ стандарт-титр HCl, 0,1 M;
- ❖ фенолфталеїн (у вигляді 1 %-го розчину у водно-спиртовому розчині), марка ч.д.а.

Фізичні і фізико-хімічні властивості вказаних вище речовин брали з літературних джерел [191, 192].

2.2 Методики приготування і обробки каталізаторів

Катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів (рис. 2.1) синтезували за методикою описаною в [193].

¹ Використовували також у вигляді гранул неправильної форми з розміром 3-5 мм.

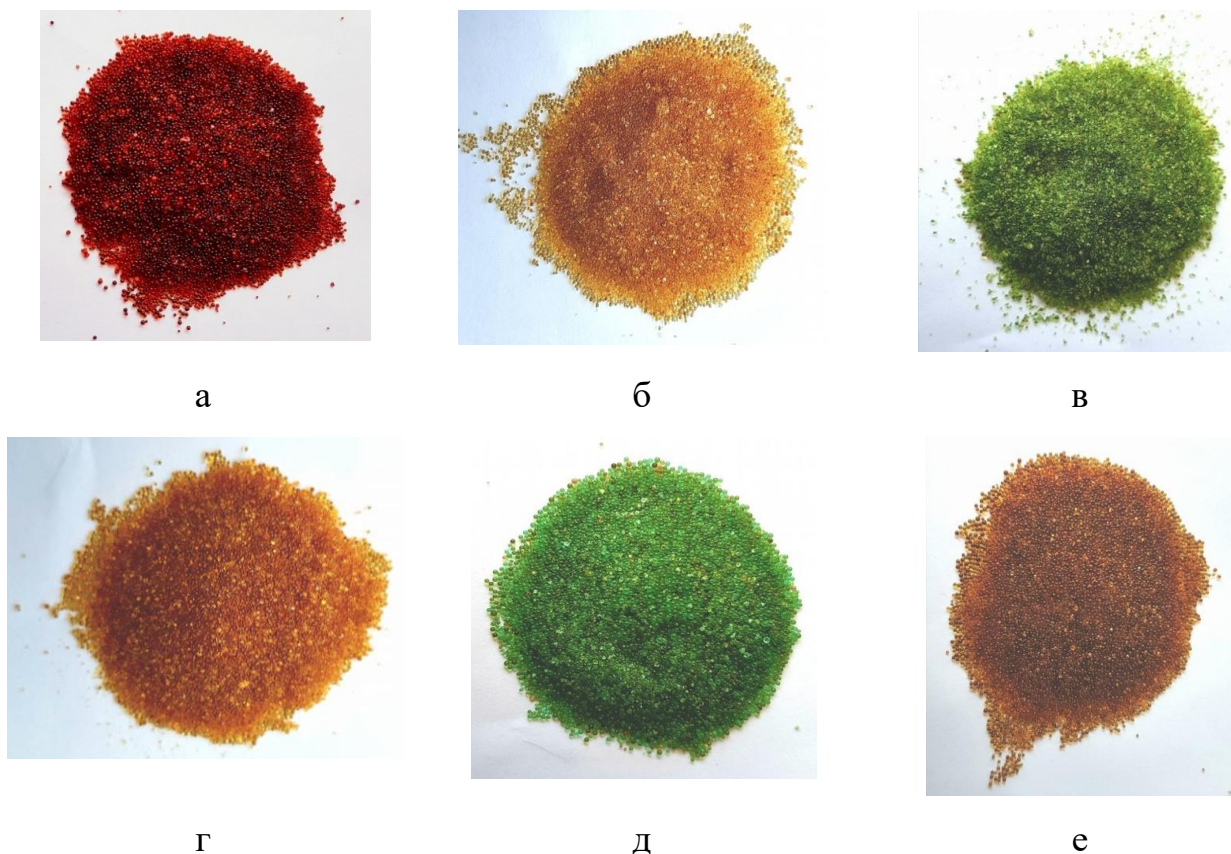


Рисунок 2.1 – Катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів: а – Co^{2+} , б – Zn^{2+} , в – Ni^{2+} , г – Sn^{2+} , д – Cu^{2+} , е – Al^{3+}

З метою активування вказані каталізатори обробляти надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 90 хв і 7 діб (рис. 2.2).

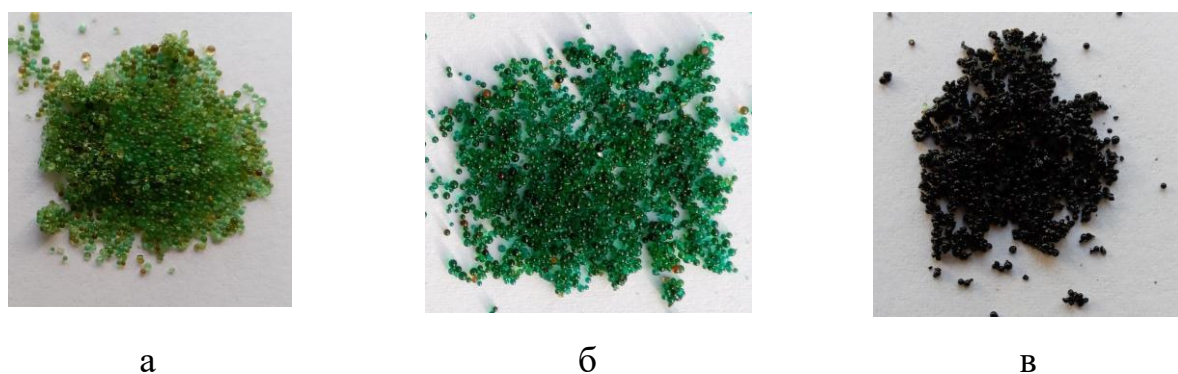


Рисунок 2.2 – Зміна зовнішнього вигляду каталізатора катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} : а – необроблений каталізатор, б – оброблений надлишком 0,1 М розчину NaOH протягом 90 хв, в – оброблений надлишком 0,1 М розчину NaOH протягом 7 діб

Оброблені таким способом каталізатори відділяли від розчину фільтруванням, промивали їх дистильованою водою (рН промивних вод повинне бути нейтральним) і сушили на повітрі.

При застосуванні як каталізатора оксиду заліза з метою активування його попередньо обробляли в полі ультразвукових хвиль частотою 22 кГц у вигляді водної суспензії протягом 15 хв, після чого відділяли фільтруванням та сушили на повітрі. Активований таким способом каталізатор використовували через 1 добу і 4 доби зберігання.

2.3 Методики експериментів

2.3.1 Дослідження реакції трансестерифікації

Трансестерифікацію тригліцеридів олій спиртами C_1-C_4 та їх сумішами (головна фракція етилового спирту і сивушна олія) досліджували в тригорлій скляній колбі обладнаній зворотним холодильником та магнітною мішалкою. Швидкість перемішування реакційної суміші становила не менше 400 об/хв. Температуру в реакторі визначали за допомогою термометра з точністю $\pm 0,2$ К. Температура реакції повинна бути нижчою за температуру кипіння досліджуваного спирту. Реакцію вели за температури 338–388 К та мольному співвідношенні ТГ : спирт – 1 : (3,6–20). За початок реакції вважали момент внесення каталізатора в реакційну суміш. Через задані інтервали часу відбирали проби реакційної суміші та визначали в них вміст спирту. Також визначали кислотне число продуктів реакції та їх колір за йодною шкалою (ЙШ). Вміст каталізатора підбирали для кожної реакційної системи індивідуально.

Для встановлення області перебігу реакції здійснювали реакцію трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та оксиду цинку (рис. 2.3). Отримані результати свідчать, що при каталізі катіонітом КУ-2-8 при швидкості перемішування реакційної суміші понад 160 об/хв. при обох значеннях вмісту каталізатора швидкість реакції трансестерифікації перестає залежати від швидкості перемішування.

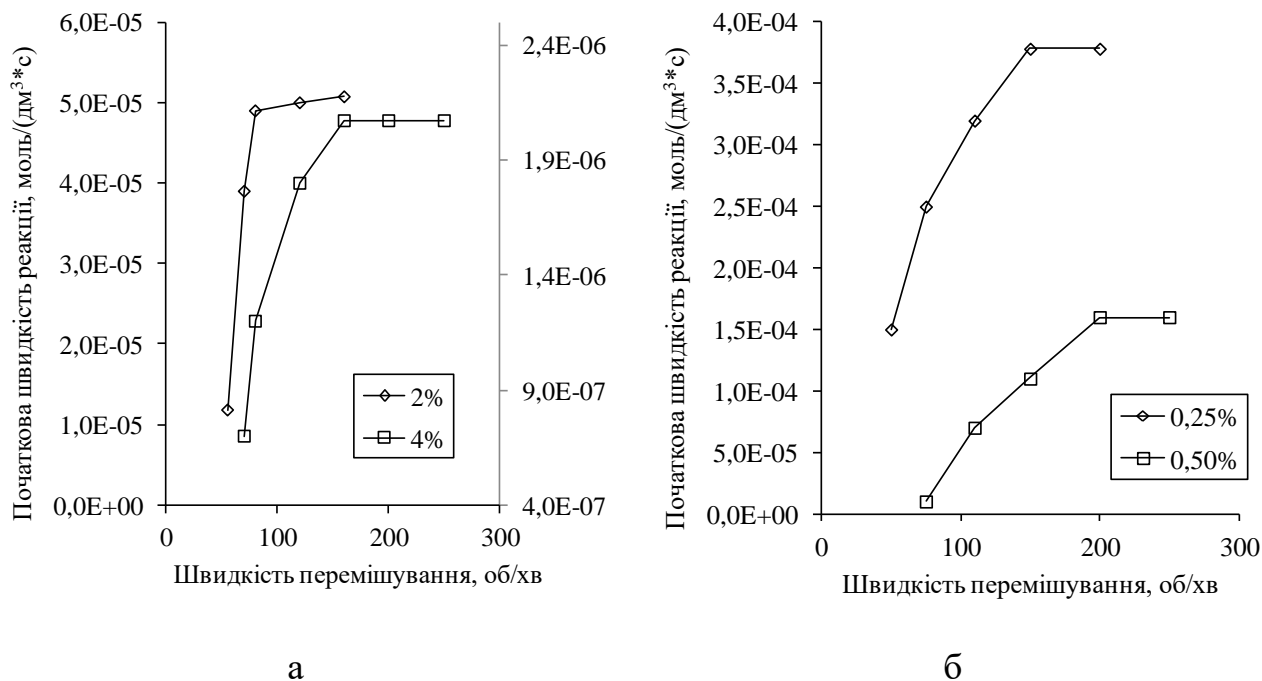


Рисунок 2.3 – Вплив швидкості перемішування реакційної суміші на початкову швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та оксиду цинку (б). Температура реакції – 348К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4 (а), 1 : 5,7 (б), вміст каталізатора – 2 % і 4 % (а), 0,25 % і 0,5 % (б)

При каталізі оксидом цинку для досягнення такого результату необхідно забезпечити дещо вищу швидкість перемішування реакційної суміші – понад 200 об/хв. Таким чином при швидкості перемішування реакційної суміші вище вказаних значень забезпечується перебіг реакції в кінетичній області. Для гарантованого здійснення реакції в кінетичній області використовували швидкість перемішування реакційної суміші понад 400 об/хв.

Дослідження реакції трансестерифікації в полі УЗ хвиль вели в скляному реакторі обладнаному зворотним холодильником і сорочкою, в яку з термостата подавали теплоносії. Ультразвукові коливання генерували за допомогою магнітостріктора зануреного в реакційну суміш. Як генератор ультразвукових коливань використовували генератор УЗДН-2Т. Перемішування реакційної

суміші забезпечували використанням магнітної мішалки з швидкістю обертання 400 об/хв. Температуру в реакторі контролювали за допомогою термопари з точністю $\pm 0,2$ К. Температура реакції становила 348–388 К, а мольне співвідношення ТГ : спирт – 1 : (3,6–20,0). Вміст каталізатора підбирали для кожної реакційної системи індивідуально.

2.3.2 Дослідження реакції естерифікації вищих карбонових кислот та їх сумішей

Естерифікацію вищих ЖК та їхніх сумішей (соапсток) здійснювали в тригорлій круглodonній колбі, обладнаній пасткою Діна-Старка та зворотним холодильником. Перемішування реакційної суміші здійснювали магнітною мішалкою з швидкістю обертання 600 об/хв. Реакцію вели за умови кипіння реакційної суміші для вилучення води, що утворюється в реакції естерифікації. Мольне співвідношення кислота (у перерахунку на олеїнову) : спирт становило 1 : (1,8–7,6). Вміст каталізатора підбирали для кожної реакційної системи індивідуально. В деяких випадках для покращення відділення води використовували речовину-азетропоутворювач – бензен.

2.3.3 Дослідження взаємодії олеїнової кислоти та суміші етаноламінів

Реакцію між олеїною кислотою і сумішшю етаноламінів вивчали в нестационарних умовах у круглodonній колбі, обладнаній пасткою Діна-Старка та зворотним холодильником, та в стаціонарних умовах без застосування пастки Діна-Старка. Перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки з швидкістю обертання не менше 400 об/хв. Температуру реакції контролювали з точністю $\pm 0,2$ К, вона становила 379 К і 403 К, відповідно. У продуктах реакції визначали кількість прореагованих аміних груп (за зміною амінного числа) та кількість прореагованої олеїнової кислоти за зміною кислотного числа. Мольне співвідношення етаноламіни : ОК змінювали в межах (0,55–1,1) : 1. Оскільки основна кількість етаноламінів у

складі технічного етаноламіну представлена ді- і триетаноламіном, олеїнова кислота завжди була в нестачі.

2.4 Методики аналізів

2.4.1 Хроматографічний аналіз

Хроматографічний аналіз використовували для визначення масового вмісту досліджуваного спирту в реакційній суміші та для визначення вмісту моноетаноламіну (МЕА) у сировині та реакційній суміші. Масову частку досліджуваних спиртів та МЕА в суміші визначали методом абсолютного калібрування. Для приготування калібрувальних сумішей використовували спирти чистотою понад 98 %.

Хроматографічний аналіз продуктів реакції трансестерифікації виконували за допомогою газорідного хроматографа ЛХМ-80 з детектором за теплопровідністю. Температурний режим хроматографічного аналізу та значення сили струму на детекторі наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Температурний режим та сила струму на детекторі при визначенні спиртів у продуктах реакції трансестерифікації

Спирт	Сила струму на детекторі хроматографа, мА	Температура, К		
		випарника	детектора	колонки
Етанол	120	483	443	353
Пропан-1-ол				
Пропан-2-ол				
Бутан-1-ол	140	498	483	373
2-Метилпропан-1-ол				

Для аналізу використано колонку довжиною 1 м та діаметром 3 мм, заповнену нерухомою фазою 5 % Silicone SE30 нанесеною на носій Chromaton

N-AW. Витрату газу-носія становила 3 дм³/год, як газ носій використовували гелій. Об'єм аналізованої проби становив 2 мкл.

При аналізі продуктів реакції естерифікації та визначенні складу сивушної олії використовували інші умови. Температура становила: випарника – 423 К, колонки – 363 К, детектора – 423 К, сила струму на детекторі – 140 мА.

Хроматографічний аналіз використовували також для визначення вмісту МЕА в технічному етаноламіні. Умови хроматографічного аналізу були такі:

- сила струму на детекторі – 140 мА;
- температура випарника – 523 К;
- температура детектора – 493 К;
- температура колонки – 423 К.

2.4.2 Визначення кислотного числа

Кислотне число (КЧ) реакційної суміші визначали за методикою наведеною в [194]. Відносна похибка визначена за результатами двох паралельних аналізів не перевищувала 3 %.

2.4.3 Кондуктометричний аналіз

Кондуктометричний аналіз використовували для визначення амінного числа (АЧ) суміші етаноламінів і реакційної суміші та кислотного числа продуктів взаємодії олеїнової кислоти й етаноламінів. З цією метою використовували кондуктометр ELWRO N5721M. Для визначення АЧ суміші етаноламінів і реакційної суміші застосовували кондуктометричне титрування 0,1 М розчином НСІ. Для визначення КЧ продуктів взаємодії етаноламінів та олеїнової кислоти застосовували кондуктометричне титрування 0,1 М розчином NaOH. Похибка визначення не перевищувала 2,8 %.

Кондуктометр ELWRO N5721M також застосовували для вимірювання електропровідності продуктів реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів.

2.4.4 Визначення повної статичної обмінної ємності іонітів

Повну статичну обмінну ємність (ПСОЄ) іонообмінних смол визначали для катіоніту КУ-2-8 у Н-формі а для аніоніту АВ-17-8 у HO^- -формі. Визначення проводили відповідно до [195]. Значення ПСОЄ для катіоніту КУ-2-8 у Н-формі становило $1,80 \pm 0,05$ ммоль H^+ /г, для аніоніту АВ-17-8 у HO^- -формі – 1,2 ммоль OH^- /г. Його використовували для розрахунку витрати катіоніту на реакцію чи для обмінної реакції з солями.

2.4.5 Визначення колірності продуктів реакції

Колірність досліджуваних олій та продуктів реакції трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2 при довжині хвилі 440 нм і ширині робочої грані кювети 10 мм. Вибір вказаної довжини хвилі зумовлений забарвленням сировини і продуктів реакції – вони мали відтінки жовтого кольору різної інтенсивності. Колірність визначену за допомогою КФК-2 виражали в $\text{мг J}_2/100 \text{ см}^3$.

2.4.6 Визначення фізико-хімічних властивостей каталізаторів

Доступну питому площу поверхні каталізаторів – оксидів металів – визначали за допомогою адсорбції метиленового синього за методикою викладеною в [196, 197]. Розрахунок питомої площі поверхні каталізатора виконували за об'ємом розчину метиленового синього з відомою концентрацією, витраченим на титрування наважки оксиду металу:

$$S_{num} = \frac{V_{MC} \cdot N_A \cdot S_{MC} \cdot C_{MC}}{M_{MC} \cdot m_{кат.}} \quad (2.1)$$

де M_{MC} – молекулярна маса метиленового синього, 319,87;

N_A – число Авогадро, $6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

S_{MC} – площа однієї молекули метиленового синього, $1,30 \cdot 10^{-18}$ м²);

C_{MC} – вміст метиленового синього в розчині, г/см³;

V_{MC} – об'єм розчину метиленового синього, витрачений на титрування, см³;

$m_{кат}$ – маса наважки оксиду металу, г.

Точність визначення площі становила $\pm 0,1$ м²/г.

Визначення кислотності та основності оксидів металів здійснювали за методикою розробленою на основі робіт [198, 199]. Концентрацію кислотних та основних центрів визначали за їх взаємодією з аміаком та оцтовою кислотою, відповідно, які вносили в вигляді водних розчинів. Наважку каталізатора (оксиду металу) поміщали в заданий об'єм розчину оцтової кислоти (аміаку) концентрацією 0,01 моль/дм³ та витримували 30 хв при інтенсивному перемішуванні. Відбирали аліквотну частину розчину оцтової кислоти (аміаку) і титрували її розчином гідроксиду натрію (сульфатної кислоти) концентрацією 0,01 (0,005) моль/дм³. Як індикатор використовували 1 %-й розчин фенолфталеїну. За визначеним об'ємом розчину гідроксиду натрію (сульфатної кислоти), витраченого на титрування, розраховували основність (кислотність) поверхні каталізатора (моль/г каталізатора):

$$C_K = \frac{k \cdot (V_A \cdot C_A - V_{СК} \cdot C_{СК})}{1000 \cdot m_K} \quad (2.2)$$

$$C_O = \frac{k \cdot (V_{OK} \cdot C_{OK} - V_{Л} \cdot C_{Л})}{1000 \cdot m_K} \quad (2.3)$$

де V_A , V_{OK} – об'єм розчину аміаку і оцтової кислоти, в який вносили наважку каталізатора, відповідно, см³;

C_A , C_{OK} – концентрація розчину аміаку і оцтової кислоти, відповідно, 0,01 моль/дм³;

$V_{СК}$, V_L – об'єм розчину сульфатної кислоти і гідроксиду натрію, витрачений на титрування аліквотної частини розчину аміаку і оцтової кислоти, відповідно, см³;

$C_{СК}$, C_L – концентрація розчину сульфатної кислоти і гідроксиду натрію, 0,005 і 0,01, відповідно моль/дм³;

k – коефіцієнт, який враховує співвідношення об'єму розчину аміаку (оцтової кислоти), в який вносили наважку каталізатора, та розчину аміаку (оцтової кислоти), взятого на титрування;

m_K – маса наважки каталізатора, г.

Точність визначення кислотності (основності) становила 3 %.

Для якісної оцінки сили кислотних центрів досліджених каталізаторів вимірювали зміну водневого потенціалу водної суспензії відповідного оксиду d-металу. Значення рН визначали за допомогою рН-метра рН-150МИ за методикою, наведеною в роботі [200]. Для цього визначали рН дистильованої води, яку для вилучення розчиненого СО₂ попередньо прокип'ятили та охолодили до 20 °С без доступу повітря. Тоді при інтенсивному перемішуванні в неї вносили наважку оксиду металу та визначали зміну рН суспензії в часі.

2.5 Методики розрахунків та обробки результатів досліджень

2.5.1 Розрахунок конверсії тригліцеридів і вільних жирних кислот в реакції трансестерифікації та початкової швидкості реакції трансестерифікації

Вплив каталізаторів на реакцію трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами оцінювали за значенням початкової швидкості реакції та за досягнутою на однаковий час конверсією тригліцеридів. Перший показник дозволяє порівняти активність каталізаторів, а другий – оцінити каталізатор з точки зору можливості його технологічного застосування.

Конверсію досліджуваних олій розраховували в перерахунку на тригліцериди. Відомо, що при еквімолярному співвідношенні реагентів (ТГ і спирт) кількість моно- і дигліцеридів у реакційній суміші є меншою за 10 %, а при мольному співвідношенні ТГ : спирт понад 1 : 4 їх вміст є істотно менший за 5 % [201]. З врахуванням того, що в дослідженнях завжди використовували мольний надлишок спирту відносно стехіометричної кількості, вважали, що кількість прореагованого тригліцериду пропорційна до кількості прореагованого спирту. Оскільки важливим показником ефективності дії каталізатора вважали досягнення максимального ступеня перетворення тригліцеридів у реакції, вказане вище припущення є тим більше слушним, адже моно- та дигліцериди є проміжними продуктами перетворення і зі збільшенням тривалості реакції та ступеня перетворення тригліцеридів їхньою кількістю в реакційній суміші можна нехтувати.

Конверсію ТГ у реакції трансестерифікації олій аліфатичними спиртами розраховували в такій послідовності:

- за масовою часткою аліфатичного спирту в реакційній суміші в i -й момент часу, яку визначали за допомогою хроматографічного аналізу, та початковою концентрацією аліфатичного спирту розраховували кількість моль прореагованого спирту:

$$n_{C,i} = \frac{m_{C,0} - \omega_{C,i} \cdot m_{PC}}{M_C}, \quad (2.4)$$

де $\omega_{C,i}$ – масова частка спирту в реакційній суміші в i -й момент реакції;

m_{PC} – маса реакційної суміші, г;

$m_{C,0}$ – початкова маса спирту в реакційній суміші, г;

M_E – молярна маса спирту, г/моль.

- розраховували конверсію ТГ з врахуванням їх початкової кількості в реакційній суміші $n_{TG,0}$:

$$K_{TG,i} = \frac{n_{C,i}}{3 \cdot n_{TG,0}} \cdot 100. \quad (2.5)$$

Конверсію вільних ЖК у реакційній суміші розраховували за значенням кінцевого $KЧ_K$ і початкового $KЧ_0$ кислотного числа реакційної суміші:

$$K_{ВЖК} = \frac{KЧ_0 - KЧ_K}{KЧ_0} \cdot 100. \quad (2.6)$$

Оскільки в літературі показано можливість використання для опису реакції трансестерифікації у присутності гетерогенних каталізаторів квазігомогенної моделі, початкову швидкість реакції трансестерифікації розраховували за рівнянням

$$r = \frac{n_{TG,0} - n_{TG,30}}{V_{PC} \cdot t}, \quad (2.7)$$

де $n_{TG,0}$ – початкова кількість тригліцеридів у реакційній суміші, моль;

$n_{TG,30}$ – кількість тригліцеридів у реакційній суміші на 30 хв, моль;

V_{PC} – об'єм реакційної суміші, дм^3 ;

t – час, с.

Для встановлення взаємозв'язку між активністю каталізаторів – оксидів металів – та фізико-хімічними властивостями каталізаторів, швидкість розраховували за рівнянням

$$r = \frac{n_{TG,0} - n_{TG,30}}{S_{КАТ} \cdot t} = \frac{n_{TG,0} - n_{TG,30}}{S_{ПИТ} \cdot m_{КАТ} \cdot t}, \quad (2.8)$$

де $S_{КАТ}$ – площа поверхні завантаженого в реактор каталізатора, м^2 ;

$m_{КАТ}$ – маса, завантаженого в реактор каталізатора, г;

$S_{ПИТ}$ – питома площа поверхні каталізатора, $\text{м}^2/\text{г}$.

2.5.2 Розрахунок конверсії олеїнової кислоти і селективностей утворення продуктів реакції в реакції взаємодії олеїнової кислоти і етаноламінів

Конверсію ОК розраховували за значеннями КЧ суміші реагентів і продуктів реакції з врахуванням зміни маси реакційної суміші:

$$K_{OK} = \frac{KЧ_0 \cdot m_0 - KЧ \cdot m}{KЧ_0 \cdot m} \cdot 100, \quad (2.9)$$

де $KЧ_0$ і $KЧ$ – кислотне число суміші реагентів і продуктів реакції, відповідно, мг КОН/г;

m_0 і m – початкова і поточна маса реакційної суміші, г.

Для розрахунку селективності утворення продуктів реакції використовували значення АЧ. Кількість моль непрореагованих амінних груп у продуктах реакції розраховували за значенням їх АЧ:

$$n_{AG,K} = \frac{AЧ_K \cdot m}{36500}, \quad (2.10)$$

де $AЧ_K$ – амінне число продуктів реакції, мг НСІ/г;

m – маса продуктів реакції, г.

Селективність утворення продуктів реакції, які містять амідні групи розраховували за формулою:

$$S_{AMД}^{OK} = \frac{n_{AG,0} - n_{AG,K}}{n_{OK,0} - n_{OK,K}}, \quad (2.11)$$

де $n_{AG,0}$ і $n_{AG,K}$ – початкова і кінцева кількість аміногруп у реакційній суміші, моль;

$n_{OK,0}$ і $n_{OK,K}$ – початкова і кінцева кількість карбоксильних груп у реакційній суміші, моль.

Селективність утворення продуктів реакції, що містять естерні групи, розраховували за формулою

$$S_E^{OK} = \frac{(n_{OK,0} - n_{OK,K}) - (n_{AG,0} - n_{AG,K})}{n_{OK,0} - n_{OK,K}}. \quad (2.12)$$

2.5.3 Розрахунок конверсії олеїнової кислоти в реакції естерифікації

При естерифікації олеїнової кислоти аліфатичними спиртами або їх сумішами концентрацію олеїнової кислоти в реакційній суміші розраховували за формулою:

$$C_{OK} = \frac{C_L (V_p - V_k) \rho_{PC}}{m}. \quad (2.13)$$

де C_L – молярна концентрація розчину NaOH, моль/дм³;

ρ_{PC} – густина реакційної суміші, г/см³;

m – маса наважки проби, г;

V_p і V_k – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування проби реакційної суміші та контрольної проби, см³.

Кислотне число продуктів реакції естерифікації розраховували за формулою:

$$KЧ = \frac{C_L (V_p - V_k) M_{KOH}}{m}, \quad (2.14)$$

де M_{KOH} – молярна маса гідроксиду калію, г/моль.

Конверсію олеїнової кислоти (у %) в реакції естерифікації розраховували за формулою (2.8).

2.5.4 Розрахунок екологічних показників процесу трансестерифікації

Для характеристики технологічного процесу трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами з точки зору його екологічності використано ряд показників, наведених в роботі [67].

Екологічний фактор (E-factor) розраховували за формулою:

$$E_f = \frac{m_B}{m_{II}}, \quad (2.15)$$

де m_B – маса відходів, що утворюються в процесі трансестерифікації, кг;

m_{II} – маса отриманих продуктів (етиліві естери і гліцерин), кг.

Високе значення E-фактора свідчить про велику кількість утворених відходів та значну шкідливість виробництва для довкілля.

Атомну ефективність (atom efficiency) розраховували за формулою:

$$AE = \frac{M_E}{M_{TG} + M_C} \cdot \eta, \quad (2.16)$$

де M_E – молярна маса естеру, моль/г;

M_{TG} – молярна маса тригліцеридів, моль/г;

M_C – молярна маса спирту, моль/г;

η – вихід естерів вищих жирних кислот, %.

Масову інтенсивність (mass intensity, MI) та масову продуктивність (mass productivity (MP)) розраховували за рівняннями:

$$MI = \frac{\sum m_i}{m_E}, \quad (2.17)$$

$$MP = \frac{1}{MI} \cdot 100, \quad (2.18)$$

де $\sum m_i$ – сума мас всіх речовин, використаних у процесі, кг

Ідеальним є значення масової інтенсивності 1 кг/кг.

Ефективність реакційної маси (reaction mass efficiency, RME) визначали за рівнянням:

$$RME = \frac{1}{1 + E_f}. \quad (2.19)$$

Використання атомів (atom utilization, AU) розраховували за формулою:

$$AU = \frac{m_{II}}{\sum m_i}, \quad (2.20)$$

де $\sum m_i$ – сума мас всіх продуктів, отриманих у процесі, кг.

Параметр впливу розчинника та каталізатора на навколишнє середовище (solvent and catalyst environmental impact parameter, f) розраховували за рівнянням:

$$f = \frac{\sum m_i}{m_E}, \quad (2.21)$$

де $\sum m_i$ – сума мас всіх реагентів, розчинників та використаного каталізатора, використаних у процесі, кг.

Стехіометричний фактор (stoichiometric factor, SF) розраховували за рівнянням:

$$SF = 1 + \frac{AE \cdot \sum m_{\text{надл}}}{m_E^T}, \quad (2.22)$$

$m_{\text{надл}}$ – стехіометрична кількість етанолу, кг;

m_E^T – маса етилових естерів вищих жирних кислот, за умови, що їх вихід становить 100 %, кг.

3 Закономірності одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів у присутності каталізаторів, що містять іони d-металів

Реакція трансестерифікації тригліцеридів може відбуватися як у присутності основних, так і кислотних каталізаторів [4]. У промисловості одержання естерів вищих ЖК трансестерифікацією тригліцеридів здійснюють виключно з використанням гомогенних основних каталізаторів – гідроксидів та метилатів калію чи натрію [202, 203] або з використанням технології надкритичного метанолу [155]. Проте в останніх дослідженнях основну увагу зосереджено на вивченні гетерогенних основних та кислотних каталізаторів, які мають ряд переваг порівняно з гомогенними, насамперед, можливість легкого відділення від реакційної суміші та багаторазового використання [189, 204].

Як видно з огляду літератури, застосування основних гетерогенних каталізаторів дуже часто супроводжується їх вилуговуванням під дією реакційної суміші [100, 105]. Відповідно, кислотні каталізатори такого недоліку значною мірою позбавлені, тому їх використання можливе при достатньо високому вмісті в сировині води та вільних ЖК [134].

Пошуки ефективних гетерогенних кислотних каталізаторів здійснюють серед різних класів сполук – такими каталізаторами виступають оксиди металів та їх суміші, солі металів, нерозчинні в реакційній суміші, тощо. Спільною їх рисою є те, що всі ці каталізатори є або кислотами Бренстеда [118, 131] або кислотами Льюїса [149].

Відповідно, саме кислотні каталізатори, які в більшості випадків є сполуками, що містять іони металів (оксиди та їх суміші, солі), можна розглядати як перспективні каталізатори трансестерифікації тригліцеридів олій нижчими аліфатичними спиртами.

З даних наукових досліджень можна зробити висновок, що лише невелика кількість металів (насамперед станум) у вигляді оксидів чи солей досліджена як

катализатори трансестерифікації. В більшості випадків такі дослідження здійснені в різних умовах та із застосуванням різних спиртів (метанол, етанол) і різних олій, що робить складним, а дуже часто неможливим порівняння їх каталітичної активності в реакції трансестерифікації.

Дослідження каталітичної активності сполук d- та p-металів проводили з використанням їх оксидів, гідроксидів, солей та іонів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8. Усі дослідження проводили в стаціонарних умовах. Для забезпечення перебігу реакції в кінетичній області, що є особливо важливим при використанні метанолу та етанолу, які утворюють з оліями гетерофазні системи, використовували інтенсивне перемішування реакційної суміші за допомогою магнітної мішалки, що дало змогу уникнути впливу на реакцію масообмінних чинників. Швидкість перемішування становила не менше 400 об/хв. Попередніми дослідженням було встановлено, що подальше збільшення швидкості перемішування реакційного середовища є недоцільним, оскільки при цьому не змінюються ні початкові швидкість реакції трансестерифікації, ні конверсія ТГ. Як джерело тригліцеридів використовували рафіновану соняшникову олію.

3.1 Вплив оксиду металу на закономірності трансестерифікації тригліцеридів

3.1.1 Етаноліз тригліцеридів у присутності оксидів металів

Дослідження етанолізу олій у присутності катализаторів – оксидів металів здійснювали за температури 348 К при мольному співвідношенні ТГ : етанол – 1 : 3,8 та вмісті катализатора 0,25 мас. %.

Типові криві витрати тригліцеридів у реакції етанолізу наведено на рис 3.1, а криві зміни ступеня їх перетворення в часі на рис. 3.2.

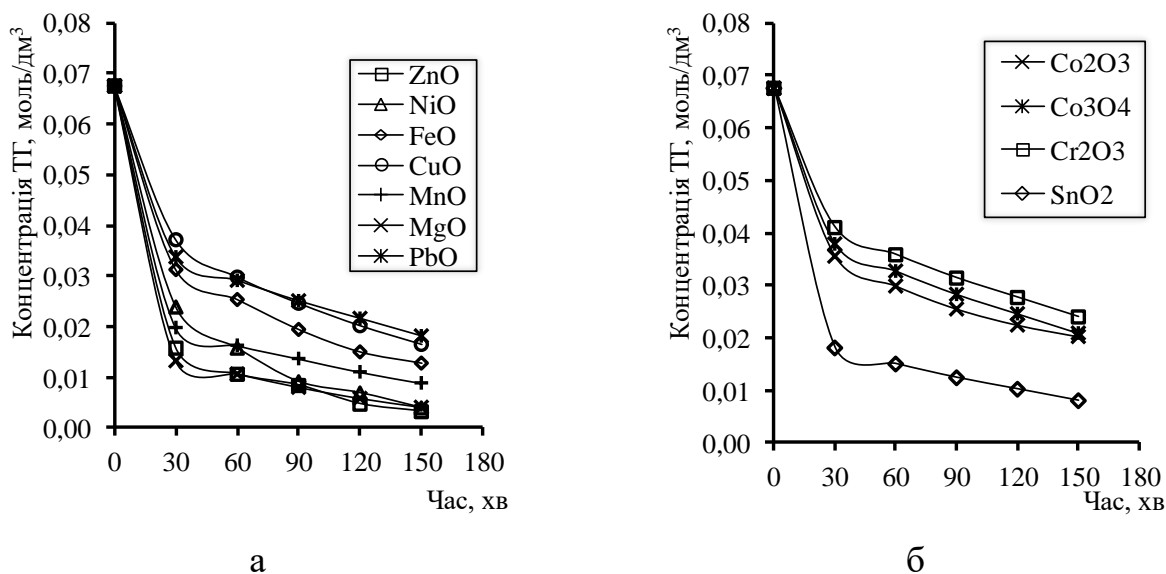


Рисунок 3.1 – Типові криві витрати тригліцеридів соняшникової олії в реакції їх етанолізу. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 3,8, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

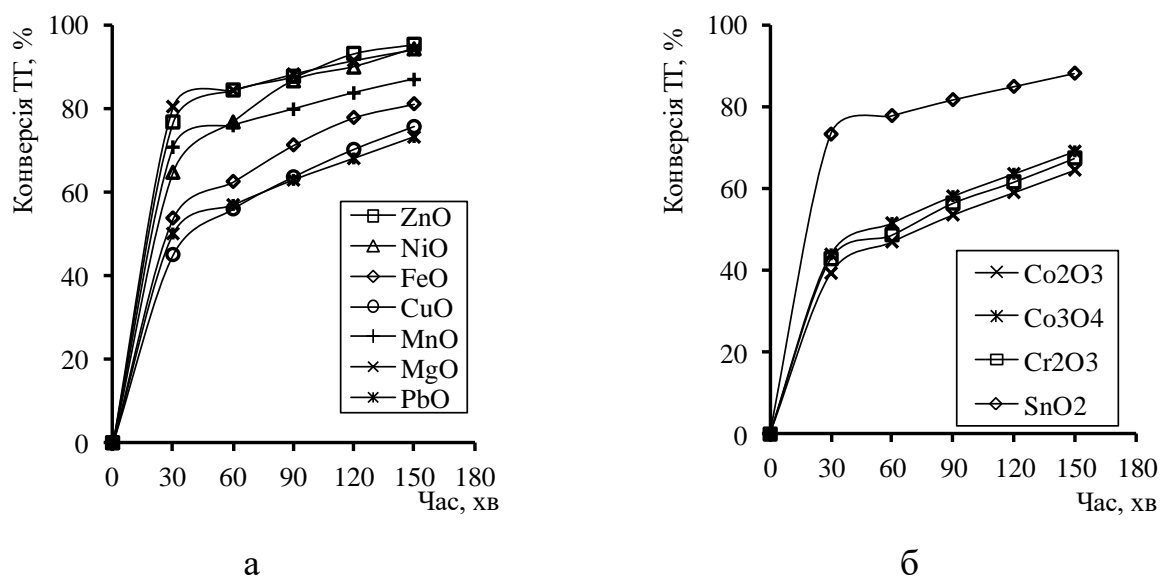


Рисунок 3.2 – Типові криві зміни ступеня перетворення тригліцеридів соняшникової олії в реакції їх етанолізу. Температура – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 3,8, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

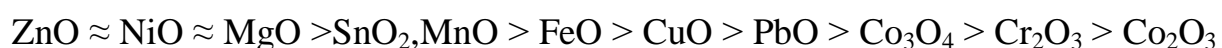
Характер кривих витрати тригліцеридів соняшникової олії та кривих зміни ступеня перетворення в присутності всіх досліджених оксидних каталізаторів є

практично однаковим (рис. 3.1, 3.2). Характерною особливістю вказаних кривих є різке зменшення концентрації тригліцеридів у реакційній суміші і, відповідно, зростання ступеня перетворення ТГ за перші 30 хв реакції. За вказаний інтервал часу конверсія ТГ досягає 40–80 % залежно від активності досліджуваного каталізатора. Після 30 хв реакції конверсія ТГ в часі змінюється значно повільніше.

Вказаний характер кривих зміни ступеня перетворення ТГ, який свідчить про високу швидкість реакції трансестерифікації в початковий період та подальше різке її зниження, очевидно корелює з результатами роботи [10], де вказано, що трансестерифікація кожної наступної естерної групи в складі тригліцеридів відбувається повільніше.

Слід наголосити, що характер кривих зміни ступеня перетворення в часі залишається незмінним також при використанні оксидів металів зі ступенем окиснення +3 і +4, таких як Cr_2O_3 , Co_2O_3 та SnO_2 .

Досліджені оксиди металів за досягнутою за 150 хв реакції конверсією ТГ у процесі етанолізу розташовуються в такий ряд:



Вплив виду каталізатора на початкову швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів (табл. 3.1) показує, що досліджені каталізатори умовно можна поділити на дві групи:

- перша, в присутності якої спостерігається висока початкова швидкість реакції трансестерифікації ТГ, – $(3,2\text{--}3,9) \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). До цієї групи належать оксиди магнію, цинку, олова (IV), марганцю (II) та нікелю (II);
- друга, в присутності якої швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів є істотно нижчою, і знаходиться в межах $(2,6\text{--}1,9) \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). До цієї групи належать оксиди заліза (II), свинцю (II), міді (II), кобальту (III) і (II+III) та хрому (III).

При застосуванні каталізаторів другої групи спостерігається зниження початкової швидкості етанолізу практично в 1,5 рази, порівняно з каталізом оксидами, які віднесено до першої групи.

Таблиця 3.1 – Вплив виду оксиду металу на початкову швидкість реакції етанолізу. Температура – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 3,8, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, колір СО за ЙШ – $0,16 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,8 мг КОН/г

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4$, $\text{моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	Колір продуктів реакції за ЙШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
MgO	3,9	0,12	0,2
ZnO	3,7	0,11	0,4
SnO ₂	3,6	0,11	0,4
MnO	3,5	0,11	0,5
NiO	3,2	0,10	0,5
FeO	2,6	0,12	0,5
PbO	2,4	0,12	0,5
CuO	2,2	0,10	0,5
Co ₃ O ₄	2,1	0,11	0,5
Cr ₂ O ₃	2,1	0,12	0,5
Co ₂ O ₃	1,9	0,11	0,5

Наведені значення кольору реакційної суміші за ЙШ (табл. 3.1) свідчать про відсутність небажаних побічних реакцій, насамперед, за участю подвійних зв'язків кислотних залишків, які як правило супроводжуються зміною забарвлення продуктів реакції. Кислотне число продуктів реакції в присутності всіх каталізаторів є практично однакове і знаходиться в межах 0,4–0,5 мг КОН/г

реакційної суміші. Лише в присутності оксиду магнію КЧ продуктів реакції є дещо нижчим (табл. 3.1), що ймовірно зумовлене взаємодією вказаного основного оксиду з вільними жирними кислотами соняшникової олії. В подальшому, вилуговування оксиду магнію було підтверджено трансестерифікацією фільтрату реакційної суміші, яку було відібрано до завершення реакції. Оскільки реакція трансестерифікації в фільтраті продовжувалася, це свідчило про перехід частини оксиду магнію в розчинну форму, очевидно в магнієві солі вищих ЖК [205–207].

За значенням початкової швидкості етанолізу, що досягається в присутності досліджених оксидів металів, їх можна розташувати в такий ряд:



Можна констатувати, що обидва наведені вище ряди є практично ідентичними. Слід зауважити, що оксид магнію, який не є d-металом, використаний в дослідженнях виключно для порівняння, оскільки за літературними даними [99] оксид магнію виявляє досить високу активність у реакції трансестерифікації ТГ.

За результатами дослідження етанолізу соняшникової олії в присутності оксидів металів, можна стверджувати, що каталізатори, в присутності яких спостерігається висока початкова швидкість реакції трансестерифікації, дають змогу досягнути вищого ступеня перетворення ТГ за однаковий час реакції (рис. 3.1, 3.2, табл. 3.1).

Загалом у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом найвищу активність виявляють оксиди цинку, нікелю (II) та олова (IV). Саме в присутності вказаних каталізаторів конверсія ТГ за 150 хв реакції є найвищою.

3.1.2 Закономірності трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності оксидів металів

Закономірності бутанолізу тригліцеридів соняшникової олії в присутності оксидів металів досліджено за температури 383 К при мольному співвідношенні ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10 та вмісті каталізатора – 0,25 мас. %.

Характер типових кривих витрати тригліцеридів та зміни ступеня перетворення тригліцеридів у реакції бутанолізу дещо відрізняється від того, який спостерігається при трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом (рис. 3.3).

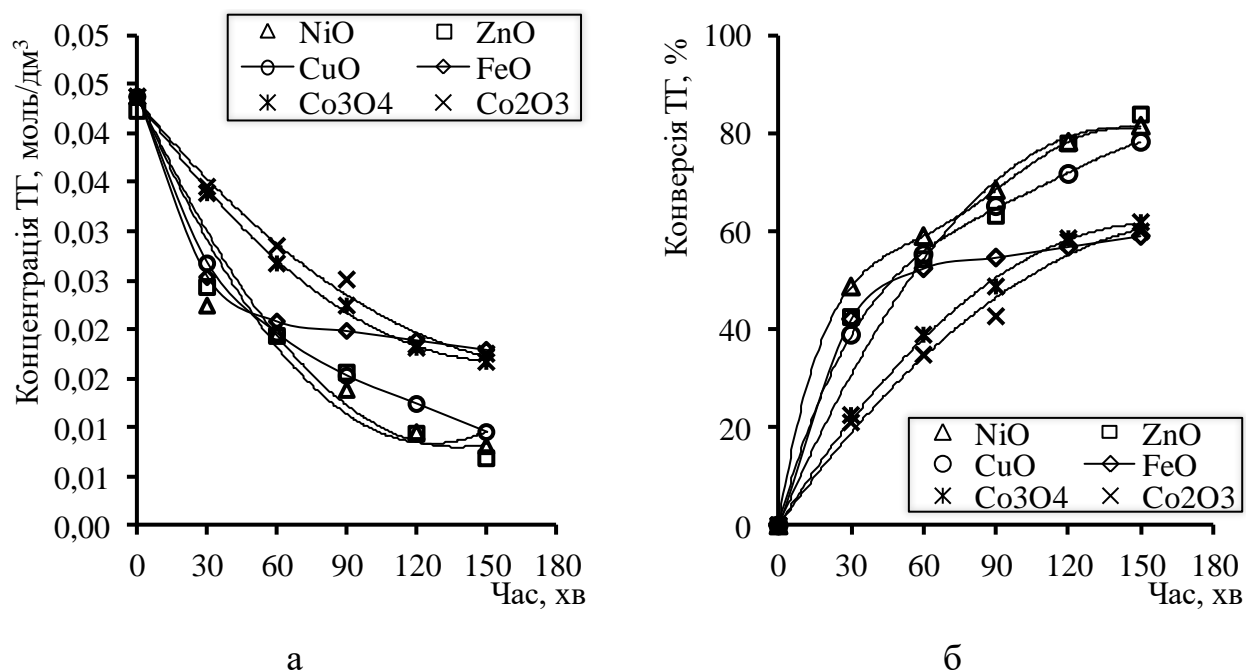


Рисунок 3.3 – Типові криві витрати тригліцеридів соняшникової олії (а) та зміни їх конверсії (б) в реакції бутанолізу. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Більш плавний характер зміни кривих витрати тригліцеридів та зміни їх конверсії в реакції бутанолізу очевидно зумовлений меншою реакційною здатністю бутан-1-олу порівняно з етанолом, про що свідчать значення початкової швидкості реакції трансестерифікації СО бутан-1-олом, яка є більш,

ніж у 2 рази нижчою, ніж у реакції етанолізу тригліцеридів (табл. 3.2). Отримані результати добре корелюють з даними наведеними в роботах [14, 15], де вказано ряди реакційної здатності нижчих аліфатичних спиртів у реакції трансестерифікації тригліцеридів за умови каталізу основними і кислотними каталізаторами.

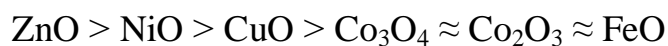
Таблиця 3.2 – Вплив виду оксиду металу на початкову швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів СО бутан-1-олом. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, колір СО за ЙШ – $0,15 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,7 мг КОН/г

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4$, $\text{моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	Колір продуктів реакції за ЙШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
ZnO	1,3	0,12	0,5
NiO	1,5	0,11	0,4
FeO	1,3	0,11	0,4
CuO	1,2	0,10	0,5
Co ₃ O ₄	0,7	0,12	0,5
Co ₂ O ₃	0,7	0,11	0,4

Як і у випадку етанолізу, при трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом продукти реакції мають практично ідентичний колір за ЙШ та практично однакове кислотне число. Значення кольору реакційної суміші за ЙШ також свідчить про відсутність побічних реакцій, які б впливали на забарвлення продуктів, незважаючи на істотно вищу температуру реакції – на 35 К вищу, ніж при етанолізі.

За активністю досліджені в реакції бутанолізу оксиди металів можна розташувати в такі ряди:

за досягнутою за 150 хв реакції конверсією тригліцеридів:



за початковою швидкістю реакції трансестерифікації:



Такі результати корелюють із даними, отриманими при вивченні реакції етанолізу тригліцеридів у присутності оксидів металів, – найвищу активність виявляють оксиди цинку та нікелю (II), у присутності яких спостерігаються одні з найвищих значень початкової швидкості реакції трансестерифікації та найвищі значення конверсії тригліцеридів. Окремо слід виділити оксид заліза (II), у присутності якого початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів є досить високою (близька до швидкості трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю (II)), проте конверсія ТГ є значно нижчою.

3.2 Трансестерифікація тригліцеридів у присутності солей та гідроксидів

Результати застосування оксидів металів як каталізаторів реакцій етанолізу та бутанолізу тригліцеридів свідчать про високу активність окремих з досліджених оксидів як каталізаторів реакції трансестерифікації ТГ. Оскільки досліджені системи (соняшникова олія – етанол та соняшникова олія – бутан-1-ол) є практично безводними, можливим є також використання як гетерогенних каталізаторів солей досліджених металів та деяких їх гідроксидів.

Використання як каталізаторів реакції трансестерифікації солей металів та їх гідроксидів може бути досить ефективним. Про це свідчать літературні дані – ряд як органічних так і неорганічних солей олова [73], сульфати заліза (II) та міді (II) [72] є ефективними каталізаторами реакції трансестерифікації.

Крім того, літературні дані свідчать, що солі металів можуть служити каталізаторами реакції естерифікації вищих жирних кислот, наприклад хлорид

олова [30], солі цинку [26], що при переробці оліє-жирової сировини, яка містить вільні ЖК дасть змогу одночасно здійснювати естерифікацію присутніх в олії вільних ЖК і трансестерифікацію ТГ.

Слід наголосити, що обов'язковою вимогою для застосування солей металів як каталізаторів є відсутність води у реакційній суміші, оскільки її присутність у реакційній суміші може сприяти розчиненню частини з досліджуваних солей. У такому випадку, навіть при частковому розчиненні солей у реакційній суміші, буде відбуватися одночасно гомогенний і гетерогенний каталіз. Крім того, розчинення солей металів знівелює головну перевагу гетерогенних каталізаторів – простоту їх відокремлення від реакційної суміші.

3.2.1 Вплив солей металів та гідроксидів на взаємодію тригліцеридів з етанолом

Трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії етанолом здійснювали у присутності органічних (ацетати нікелю і міді, оксалат нікелю), неорганічних (сульфати міді, нікелю, цинку та марганцю) солей та гідроксидів олова і цинку. Мольне співвідношення ТГ : спирт у присутності солей металів становило 1 : 6, а в присутності гідроксидів металів – 1 : 4. Температура реакції трансестерифікації тригліцеридів становила 348 К. Концентрація солей металів у реакційній суміші становила 0,017 моль/дм³.

Криві витрати тригліцеридів та криві зміни їх конверсії в часі мають такий самий характер, як і при каталізі оксидами металів – висока швидкість перетворення тригліцеридів спостерігається в початковий період реакції (30–60 хв) з подальшим значним її зниженням.

На відміну від каталізу реакції трансестерифікації тригліцеридів оксидами металів найвища швидкість етанолізу спостерігається в присутності солей міді (рис. 3.4). Найнижча початкова швидкість реакції етанолізу досягається у присутності оксалату нікелю і становить $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). Застосування

катализаторів, що містять мідь (ацетат і сульфат міді) забезпечує практично однакове значення початкової швидкості реакції трансестерифікації – $(2,7–2,8) \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), тоді як швидкість етанолізу в присутності інших досліджених солей металів є нижчою і становить $(2,2–2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с).

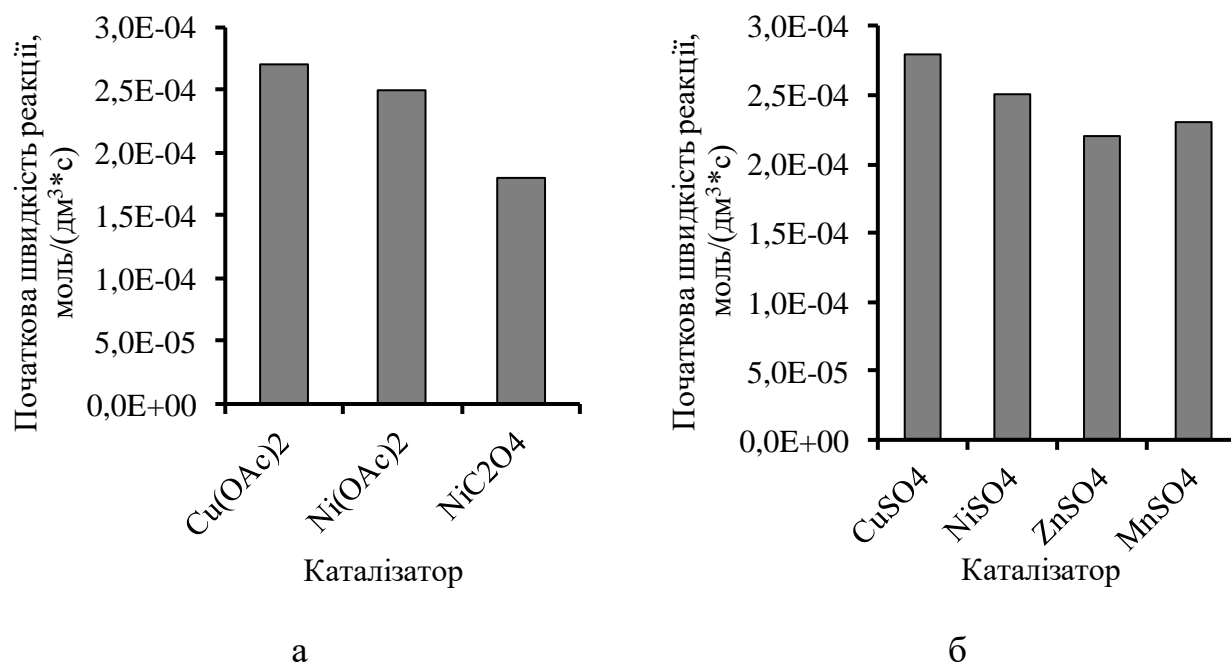


Рисунок 3.4 – Вплив виду солі металу на початкову швидкість етанолізу: органічні солі (а), неорганічні солі (б). Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 6, концентрація катализатора – 0,017 моль/дм³

Практично однакове значення початкової швидкості реакції етанолізу тригліцеридів спостерігається також у присутності солей нікелю – ацетату і сульфату нікелю ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с)), що свідчить незначний вплив аніону на перебіг реакції трансестерифікації.

Значення конверсії ТГ у реакції їх взаємодії з етанолом у присутності досліджених солей металів як і у випадку каталізу оксидами металів досить чітко корелює зі значеннями початкової швидкості етанолізу (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Вплив виду солі металу на етаноліз тригліцеридів соняшникової олії. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 6, концентрація каталізатора – 0,017 моль/дм³, колір СО за ЙШ – 0,16 см³ I₂/100 см³, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,8 мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Колір реакційної суміші за ЙШ, см ³ I ₂ /100 см ³	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	150 хв	270 хв		
Органічні солі				
Cu(OAc) ₂	97,1	98,1	0,11	0,80
Ni(OAc) ₂	92,2	98,0	0,12	0,75
NiC ₂ O ₄	87,2	97,8	0,12	0,80
Неорганічні солі				
CuSO ₄	96,7	99,5	0,06	0,80
NiSO ₄	89,2	99,6	0,06	0,80
ZnSO ₄	86,8	97,3	0,05	0,80
MnSO ₄	80,9	97,0	0,07	0,80

У присутності солей міді, використання яких забезпечує найвище значення початкової швидкості, вже на 150 хв досягається конверсія ТГ понад 95 %, тоді як решта солей за такий час реакції дають змогу досягнути конверсії ТГ у межах 86,8–92,2 % і навіть 80,9 % у присутності сульфату марганцю. Збільшення тривалості реакції до 270 хв забезпечує практично повне перетворення соняшникової олії – конверсія ТГ становить 97,0–98,1 % і навіть 99,5–99,6 % у присутності сульфатів міді та нікелю.

Значення КЧ продуктів реакції, яке в ході реакції практично не міняється що свідчить про незначну частку реакції естерифікації присутніх в олії вільних ЖК.

Встановлено, що досліджені гідроксиди олова і цинку навіть при нижчому мольному надлишку спирту забезпечують вище значення початкової швидкості етанолізу (табл. 3.4), ніж сульфат цинку.

Таблиця 3.4 – Вплив гідроксидів металів на етаноліз тригліцеридів соняшникової олії. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, колір СО за ЙШ – 0,16 см³ I₂/100 см³

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, г·10 ⁴ , моль/(дм ³ ·с)	Конверсія ТГ на 150 хв, %	Колір реакційної суміші за ЙШ, см ³ I ₂ /100 см ³
Zn(OH) ₂	3,23	84,1	0,05
Sn(OH) ₂	2,52	81,6	0,06

Разом з тим, конверсія ТГ, що досягається за 150 хв реакції в присутності гідроксиду олова і цинку становить 84,1 % і 81,6 %, відповідно. Нижчі значення ступеня перетворення ТГ порівняно із досягнутими в присутності досліджених солей металів, у тому числі сульфату цинку, очевидно зумовлені меншим мольним надлишком етанолу.

Отже, можна зробити висновок про достатньо високу активність органічних та неорганічних солей металів та їх гідроксидів у реакції етанолізу тригліцеридів соняшникової олії. Вказані каталізатори забезпечують високу початкову швидкість реакції та, при достатньому мольному надлишку спирту, практично повне перетворення ТГ. Отримані результати вказують на практично відсутність впливу виду аніону солі металу як на початкову швидкість етанолізу, так і на рівноважну конверсію ТГ.

3.2.2 Закономірності бутанолізу тригліцеридів у присутності солей металів

Трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом здійснювали за температури 383 К при мольному співвідношенні ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10 та вмісті каталізатора – 0,017 моль/дм³.

Характер зміни кривих конверсії ТГ у часі при каталізі реакції бутанолізу солями металів у більшості випадків мають зовсім інший характер ніж той, що спостерігається при етанолізі в присутності солей металів та при каталізі реакції трансестерифікації тригліцеридів оксидами металів (рис. 3.5).

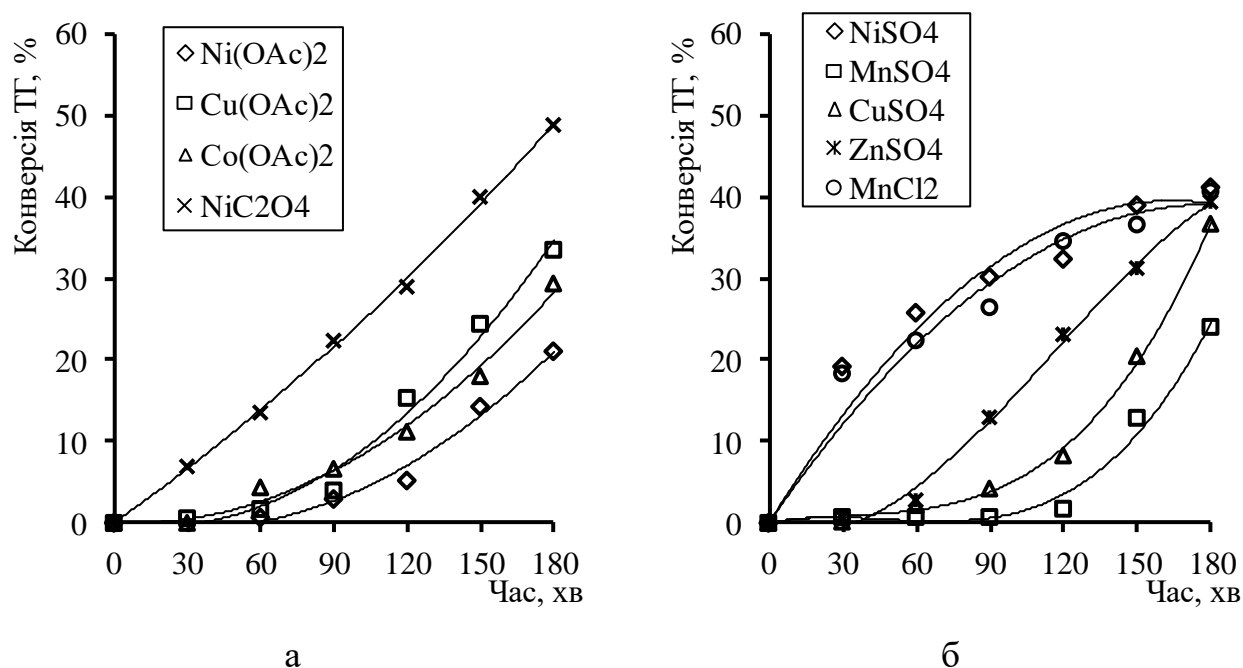


Рисунок 3.5 – Вплив виду солі металу на конверсію ТГ у реакції бутанолізу: органічні солі (а), неорганічні солі (б). Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, концентрація каталізатора – 0,017 моль/дм³, колір СО за ЙШ – 0,16 см³ I₂/100 см³, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,8 мг КОН/г

Встановлено, що в присутності практично всіх досліджених солей металів (за винятком неорганічних солей – сульфату нікелю та хлориду марганцю, і органічної солі – оксалату нікелю (II)) спостерігається помітний період індукції

реакції, тривалість якого становить від 30 хв до 120 хв (рис. 3.5). Протягом цього часу конверсія тригліцеридів не перевищує 5 %. У цілому, за рахунок індукційного періоду тривалість реакції істотно зростає і конверсія тригліцеридів, що досягається за 180 хв не перевищує 40 %.

Вказана особливість перебігу реакції бутанолізу у випадку ацетатів кобальту і міді та хлориду марганцю (особливо чітко) супроводжується повним розчиненням каталізаторів у реакційній суміші (про це свідчить зміна забарвлення реакційної суміші та практично повна відсутність каталізатора на фільтрувальному папері, через який фільтрували реакційну суміш по завершенні реакції).

Для реакції трансестерифікації тригліцеридів за умови каталізу попередньо приготованим розчином одного з каталізаторів, у присутності якого спостерігається період індукції – сульфату міді (II) у гліцерині встановлено, що при концентрації CuSO_4 0,0013 моль/дм³ (за таких умов концентрація гліцерину в реакційній суміші становить 0,0087 моль/дм³) період індукції відсутній, а конверсія ТГ на 180 хв досягає майже 70 % (табл. 3.5). Подальше збільшення концентрації каталізатора до 0,0023 моль/дм³ супроводжується збільшенням кількості внесеного в реакційну суміш гліцерину (зменшується мольне співвідношення тригліцериди : ГЛ), що негативно позначається на рівновазі, тому спостерігається навіть незначне зниження конверсії ТГ на 180 хв.

Таблиця 3.5 – Вплив гліцерину на бутаноліз тригліцеридів. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутанол – 1 : 10

Початкова концентрація, моль/дм ³		Початкове мольне співвідношення ТГ : ГЛ	Конверсія ТГ на 180 хв, %
CuSO_4	ГЛ		
0,0013	0,0087	66,7	69,7
0,0023	0,0174	34,1	67,1
0,0169	–	–	36,7

Отримані результати свідчать про те, що при каталізі реакції бутанолізу тригліцеридів солями металів період індукції зумовлений нагромадженням у реакційній суміші моно-, дигліцеридів та вільного гліцерину та формуванням комплексів каталізатора з вказаними сполуками. Наведені результати свідчать, що в цьому випадку переважає гомогенний каталіз.

Початкова швидкість реакції бутанолізу тригліцеридів у присутності солей металів є істотно нижчою, ніж у випадку трансестерифікації тригліцеридів етанолом (рис. 3.6). Порівняння значень початкової швидкості реакції зі значеннями швидкості реакції трансестерифікації на 180 хв показує, що для каталізаторів, у присутності яких спостерігається індукційний період, характерне зростання швидкості реакції в часі.

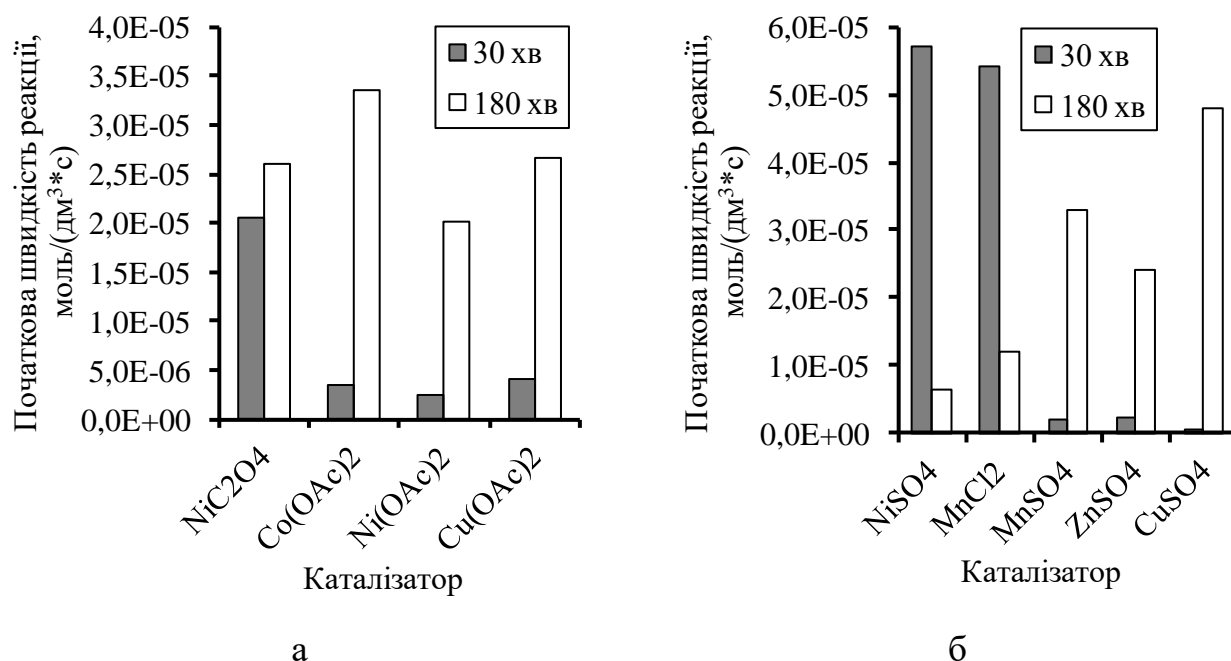


Рисунок 3.6 – Вплив солей металів на швидкість трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом: органічні солі (а), неорганічні солі (б). Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора – 0,4 мас. %

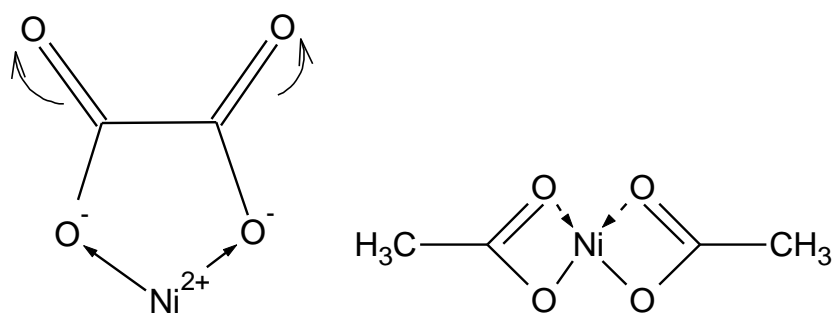
Фактично швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності оксалату нікелю (II) протягом всього часу реакції залишається незмінною (рис. 3.6а). Очевидно, при каталізі іншими солями металів (за винятком, тих, які розчинялися в реакційній системі) лише з утворенням певної кількості ди-, моногліцеридів та вільного гліцерину спостерігається збільшення швидкості реакції (рис. 3.6, табл. 3.6).

Таблиця 3.6 – Вплив солей металів на реакцію бутанолізу тригліцеридів. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора – 0,4 мас. %

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $r \cdot 10^6$, моль/(дм ³ ·с)	Конверсія ТГ на 180 хв, %	Примітка
Органічні солі			
Co(OAc) ₂	3,5*	29,4	Зміна забарвлення реакційної суміші, розчинення каталізатора
Ni(OAc) ₂	2,5*	21,0	Те саме
Cu(OAc) ₂	4,0*	33,5	Часткове розчинення каталізатора
Неорганічні солі			
NiSO ₄	57,0	41,2	
MnSO ₄	2,1	24,0	
ZnSO ₄	2,2	39,4	
CuSO ₄	0,5	36,7	
MnCl ₂	54,0	40,6	Повне розчинення каталізатора

* швидкість реакції розраховано на 60 хв.

Очевидно у випадку каталізу оксалатом нікелю висока початкова швидкість реакції та відсутність періоду індукції зумовлені зменшенням електронної густини на катіоні металу за рахунок індукційного ефекту та збільшенням електрофільності Ni^{2+} , що яскравіше проявляється при нижчій реакційній здатності спирту, який використовують для трансестерифікації ТГ. Одночасно для ацетатів металів збільшення електрофільності іону металу не характерне внаслідок утворення додаткових донорно-акцепторних зв'язків неспарених електронів атомів кисню та вільних d-орбіталей атома металу:



Істотні відмінності між закономірностями перебігу реакцій етанолізу та бутанолізу в присутності солей металів очевидно зумовлені вищою на 35 К температурою реакції та різними властивостями реакційної суміші – у випадку взаємодії тригліцеридів і етанолу реакційна суміш є гетерофазною, на відміну від системи тригліцериди – бутан-1-ол. Очевидно, можна зробити висновок про неефективність застосування солей металів як каталізаторів реакції бутанолізу.

3.3. Закономірності трансестерифікації тригліцеридів у присутності катіоніту з іммобілізованими іонами металів

Відомо, що сульфатна кислота є ефективним каталізатором першої стадії – естерифікації – двостадійного процесу трансестерифікації жирової сировини з високим вмістом вільних ЖК [44]. Разом з тим катіоніти в Н-формі за своїми кислотними властивостями близькі до сульфатної кислоти, а катіоніти з іммобілізованими іонами металів є досить активними в реакції алкоголізу

дибутиладипінату циклогексанолам [193]. Аніоніти, які володіють основними властивостями, також широко досліджують як каталізатори трансестерифікації ТГ [94, 95].

Враховуючи результати отримані при трансестерифікації тригліцеридів етанолом і бутан-1-олом у присутності оксидів металів та солей металів, можна передбачити, що катіоніт з іммобілізованими іонами металів повинен бути ефективним каталізатором трансестерифікації тригліцеридів.

3.3.1 Трансестерифікація тригліцеридів етанолом

Трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів здійснювали за температури 348 К, мольного співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4 та вмісті катіоніту – 2 мас. %.

Етаноліз тригліцеридів вели в присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та з іммобілізованими іонами металів і в присутності аніоніту АВ-17-8.

Як і при каталізі оксидами металів, у присутності іонообмінних смол спостерігається різке збільшення конверсії ТГ протягом перших 30–60 хв реакції з подальшим незначним її зростання. Деякі відмінності спостерігаються лише при каталізі аніонітом АВ-17-8 – конверсія тригліцеридів зростає практично рівномірно протягом всього часу реакції (рис. 3.7а).

Найвища конверсія тригліцеридів за 150 хв досягається в присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі (рис.3.7). Катіоніт з іммобілізованими іонами Sn^{2+} забезпечує найвищу початкову швидкість реакції етанолізу – на 4 % вищу, ніж катіоніт у Н-формі (рис. 3.7б), проте конверсія ТГ за 150 хв у його присутності становить 86,6 %, що на 4,0 % нижче, ніж при каталізі катіонітом у Н-формі.

Катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , Co^{2+} або Cu^{2+} у реакції етанолізу тригліцеридів соняшникової олії забезпечує практично однакову початкову швидкість реакції – близько $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) та майже однакову

конверсію тригліцеридів за 150 хв 54,1–54,8 % (для катіоніту з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та Co^{2+}).

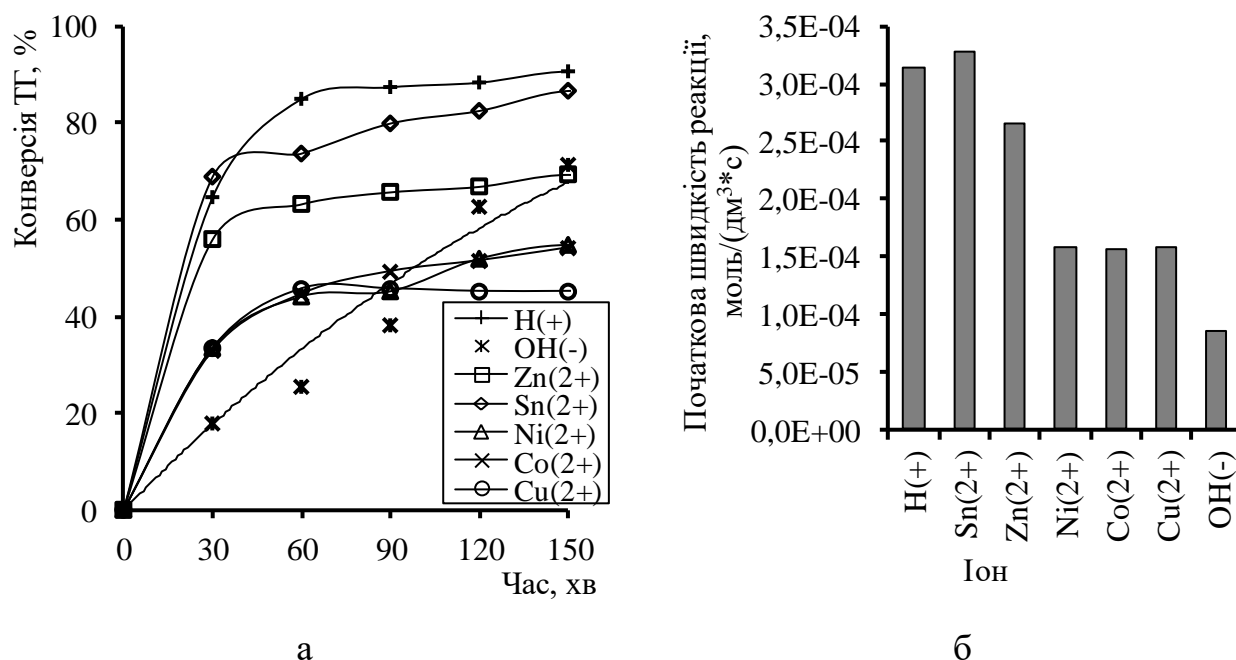


Рисунок 3.7 – Залежність конверсії ТГ (а) та початкової швидкості реакції етанолізу (б) від виду іона, пов'язаного з іонообмінною смолою. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2,0 мас. %, колір СО за ЙМШ – $0,16 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,8 мг КОН/г

При застосуванні аніоніту АВ-17-8 як каталізатора реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом спостерігається значно нижча початкова швидкість реакції – $8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). Вказане значення в 1,9–3,9 разів нижче, ніж при використанні як каталізатора катіоніту в Н-формі чи з іммобілізованими іонами металів. Проте, за рахунок того, що така швидкість зберігається практично незмінною протягом всього часу реакції, конверсія ТГ за 150 хв у присутності аніоніту навіть дещо вища, ніж при використанні як каталізатора катіоніту з іммобілізованими іонами Zn^{2+} . Очевидно, що такі результати можуть бути пояснені тим, що трансестерифікація тригліцеридів у

присутності катіоніту у Н-формі чи з іммобілізованими іонами металів відбувається за закономірностями та механізмом кислотного каталізу (формула 1.7–1.8), тоді як присутність у реакційній системі АВ-17-8 забезпечує перебіг трансестерифікації за механізмом основного каталізу (1.9–1.12).

Важливо зазначити, що застосування досліджених каталізаторів не супроводжується вимиванням іммобілізованих іонів металів у реакційну суміш, як це спостерігається при застосуванні солей металів у реакції трансестерифікації. Згідно з методикою описаною в роботах [205–207] виконували фільтрування реакційної суміші до завершення реакції і намагалися здійснити реакцію трансестерифікації безпосередньо у фільтраті без внесення додаткової кількості каталізатора. Результати, отримані при такому способі проведення реакції етанолізу, показали, що після відділення катіоніту КУ-2-8 у Н-формі чи катіоніту з іммобілізованими іонами металу спостерігається повне припинення хімічного перетворення. Опосередковано цей факт підтверджується також значеннями колірності продуктів реакції за ЙШ (табл. 3.7), адже більшість із досліджених каталізаторів є забарвленими і при вилученні іонів таких металів як Ni^{2+} , Co^{2+} чи Cu^{2+} у реакційну суміш повинна спостерігатися зміна її забарвлення.

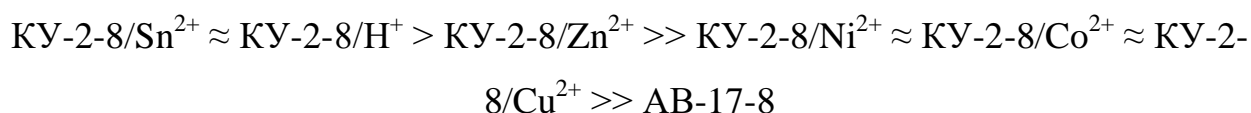
Таблиця 3.7 – Вплив виду каталізатора на колір за ЙШ та кислотне число продуктів реакції. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %, колір СО за ЙШ – $0,16 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,8 мг КОН/г

Каталізатор	Колір реакційної суміші за ЙШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
КУ-2-8/ H^+	0,10	0,4
КУ-2-8/ Sn^{2+}	0,08	0,5
КУ-2-8/ Zn^{2+}	0,06	0,4

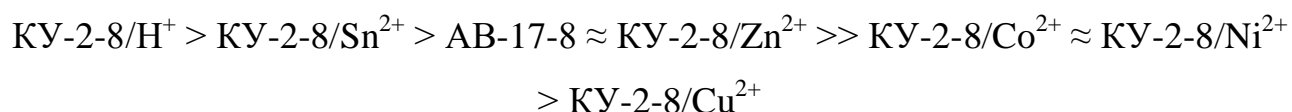
Продовження таблиці 3.7

КУ-2-8/Ni ²⁺	0,09	0,5
КУ-2-8/Co ²⁺	0,03	0,4
КУ-2-8/Cu ²⁺	0,08	0,4
АВ-17-8	0,07	0,4

Загалом за значенням початкової швидкості реакції трансестерифікації, що досягається в реакції етанолізу, досліджені каталізатори можна розташувати в такий ряд:



Практично в такий самий ряд досліджені каталізатори можна розташувати за конверсією, яка досягається на 150 хв реакції:



Очевидно, що досліджені каталізатори є ефективними в реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом. Отримані результати є основою для пошуку оптимальних умов їх застосування та для дослідження можливості використання вказаних каталізаторів для переробки оліє-жирової сировини з підвищеним вмістом вільних ЖК та води.

3.3.2 Алкоголіз тригліцеридів спиртами С₃ у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів

Трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії спиртами С₃ у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів здійснювали за умов, ідентичних до реакції етанолізу, тобто температура реакції становила 348 К, мольне співвідношення ТГ : спирт – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %.

Вибір умов реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_3 зумовлений фізичними властивостями цих спиртів, які є близькими до властивостей етанолу (насамперед температурою кипіння).

Встановлено, що при здійсненні реакції трансестерифікації за участю пропан-1-олу найвища початкова швидкість реакції спостерігається в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} . Як і при етанолізі найнижче значення початкової швидкості характерне для каталізу аніонітом АВ-17-8 (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Вплив виду каталізатора показники реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії пропан-1-олом. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : пропан-1-ол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %, колір СО за ЙШ – $0,15 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,7 мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ на 240 хв, %	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г	Колір реакційної суміші за ЙШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$
КУ-2-8/ H^+	67,4	1,2	0,3	0,15
АВ-17-8	62,9	1,1	0,3	0,12
КУ-2-8/ Ni^{2+}	99,7	2,0	0,5	0,12
КУ-2-8/ Co^{2+}	99,9	1,9	0,5	0,11
КУ-2-8/ Sn^{2+}	97,6	1,8	0,8	0,14
КУ-2-8/ Zn^{2+}	97,2	1,6	0,4	0,11
КУ-2-8/ Cu^{2+}	89,2	1,5	0,5	0,15

Як і при взаємодії тригліцеридів з етанолом, в їх реакції з пропан-1-олом висока початкова швидкість реакції характерна також для каталізу катіонітом із

іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Zn^{2+} . Характерною особливістю взаємодії тригліцеридів з пропан-1-олом є чітка кореляція між початковою швидкістю реакції та конверсією ТГ – для каталізаторів, які забезпечують високе значення початкової швидкості реакції, характерна висока конверсія ТГ – у межах 97,2–99,9 %.

Початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів пропан-1-олом у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Zn^{2+} є 1,7–2,6 разів нижча, ніж при етанолізі, а в присутності КУ-2-8/ Cu^{2+} є практично такою самою і, навіть, дещо вищою при каталізі АВ-17-8, КУ-2-8/ Ni^{2+} , КУ-2-8/ Co^{2+} . Такий результат ймовірно зумовлений тим, що реакційна система тригліцериди – пропан-1-ол на відміну від системи тригліцериди – етанол є гомофазною, тобто її фізичні властивості істотно відрізняються. Таким чином, реакційна здатність пропан-1-олу очевидно є нижчою, ніж етанолу, що корелює з даними про реакційну здатність нижчих аліфатичних спиртів, наведеними вище.

Для реакції трансестерифікації тригліцеридів пропан-2-олом у присутності вказаних каталізаторів найвища початкова швидкість реакції (як і у випадку етанолізу) спостерігається в присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі (табл. 3.9). Конверсія ТГ за 240 хв при їх взаємодії з пропан-2-олом є істотно нижчою і знаходиться в межах від 47,4 % (КУ-2-8/ Cu^{2+}) до 80,8 % (КУ-2-8/ H^+). Такі результати, які значно ближчі до тих, що спостерігаються при етанолізі, очевидно зумовлені нижчою реакційною здатністю пропан-2-олу порівняно з етанолом. Разом з тим як і при етанолізі реакційна система тригліцериди – пропан-2-ол є гетерофазною, тобто за своїми фізичними властивостями ближчою до системи тригліцериди – етанол, ніж гомофазна система тригліцериди – пропан-1-ол. Подібний висновок підтверджується результатами роботи [14].

Як і при застосуванні етанолу та пропан-1-олу, трансестерифікація тригліцеридів пропан-2-олом з високою початковою швидкістю відбувається також у присутності катіоніту КУ-2-8/ Sn^{2+} і КУ-2-8/ Ni^{2+} (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Вплив виду каталізатора на показники реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії пропан-2-олом. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : пропан-2-ол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %, колір СО за ЙШ – $0,14 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,7 мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ на 240 хв, %	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г	Колір реакційної суміші за ЙШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$
КУ-2-8/ H^+	80,8	1,1	0,5	0,12
КУ-2-8/ Zn^{2+}	70,0	0,5	0,5	0,12
КУ-2-8/ Sn^{2+}	75,0	0,8	0,6	0,10
КУ-2-8/ Ni^{2+}	57,9	0,8	0,5	0,11
КУ-2-8/ Co^{2+}	57,0	0,9	0,7	0,15
КУ-2-8/ Cu^{2+}	47,4	0,8	0,5	0,15

У цілому, можна зробити висновок, що при застосуванні для трансестерифікації тригліцеридів первинних аліфатичних спиртів нормальної будови (етанол, пропан-1-ол) реакція трансестерифікації відбувається з вищою початковою швидкістю, ніж при використанні вторинного спирту. Конверсія тригліцеридів у реакції їх взаємодії зі спиртами н-будови також є вищою за ту, що досягається при використанні вторинного спирту (пропан-2-ол). Винятком є катіоніт КУ-2-8 у Н-формі, для якого спостерігається протилежна закономірність.

3.3.3 Вплив катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів на бутаноліз тригліцеридів

Трансестерифікацію тригліцеридів бутан-1-олом у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та з іммобілізованими іонами металів здійснювали за температури 383 К при мольному співвідношенні тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10 та вмісті каталізатора – 2 мас. %.

Як і при алкоголізі спиртами C_2-C_3 , при трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності катіоніту в початковий період реакції (30–60 хв) відбувається швидке зростання конверсії тригліцеридів, з подальшим поступовим зниженням росту ступеня перетворення. Проте характер зміни конверсії тригліцеридів з часом є менш різким порівняно з етанолізом (рис. 3.8а). У присутності катіоніту з іммобілізованими іонами Cu^{2+} спостерігається практично лінійна залежність ступеня перетворення від часу. Таким чином, характер кривих зміни конверсії ТГ у часі при застосуванні оксидів металів і катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів є подібним, що свідчить про однаковий перебіг реакції трансестерифікації в присутності цих двох типів каталізаторів.

Найвища початкова швидкість бутанолізу спостерігається в присутності катіоніту з іммобілізованими іонами Zn^{2+} (рис. 3.8б).

Як і при етанолізі, каталізованому катіонітом, у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} і Cu^{2+} початкова швидкість трансестерифікації тригліцеридів є найнижчою і практично однаковою. Саме в присутності цих двох каталізаторів за 150 хв досягається найнижча конверсія ТГ – 47,5 % і 30,2 %, відповідно. У присутності решти досліджених каталізаторів конверсія за 150 хв є досить близькою і знаходиться в межах 54,7–59,1 %. Причому найвищим ступінь перетворення ТГ, як і у випадку етанолізу, є в присутності катіоніту в Н-формі. Близьке до нього значення конверсії ТГ

отримане при використанні катіоніту з іммобілізованими іонами Ni^{2+} (рис. 3.8а).

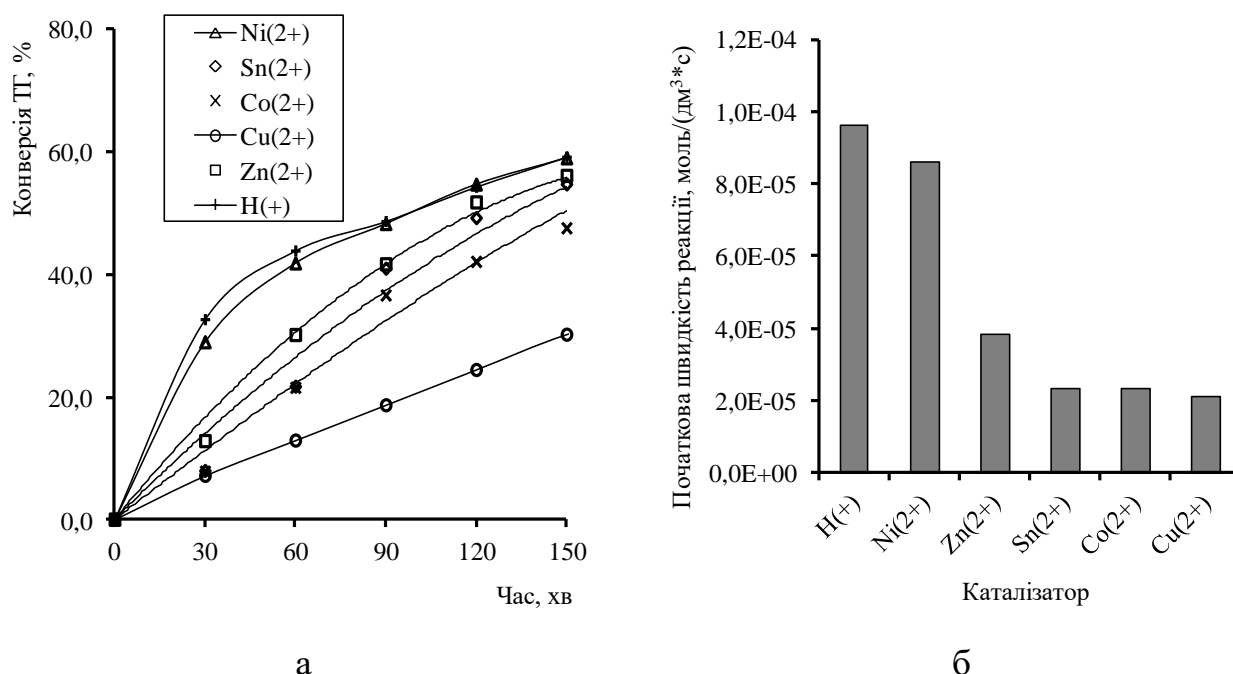


Рисунок 3.8 – Залежність конверсії ТГ (а) та початкової швидкості бутанолізу (б) від виду каталізатора. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора – 2,0 мас. %

Як і для трансестерифікації етанолом, для реакції бутанолізу було експериментально доведено, що катіони іммобілізованого металу не вимиваються в реакційне середовища, що також опосередковано підтверджується значенням кольору реакційної суміші за ЙШ (табл. 3.10).

Отримані результати зміни кислотного числа свідчать, що в присутності бутан-1-олу вказані каталізатори також виявляють певну активність у реакції естерифікації вільних ЖК (табл. 3.10). Лише в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} спостерігається аномальне збільшення КЧ продуктів реакції – порівняно з КЧ сировини воно зростає більше, ніж у 2 рази, що свідчить про частковий перебіг реакції гідролізу присутніх в реакційній суміші естерів з утворенням вільних ЖК.

Таблиця 3.10 – Вплив виду каталізатора на колір за ЙШ та кислотне число продуктів реакції. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора – 2 мас. %, колір СО за ЙШ – 0,15 см³ I₂/100 см³, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,8 мг КОН/г

Каталізатор	Колір реакційної суміші за ЙШ, см ³ I ₂ /100 см ³	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
КУ-2-8/H ⁺	0,13	0,8
КУ-2-8/Zn ²⁺	0,11	0,5
КУ-2-8/Ni ²⁺	0,12	0,4
КУ-2-8/Sn ²⁺	0,10	1,8
КУ-2-8/Co ²⁺	0,10	0,4
КУ-2-8/Cu ²⁺	0,10	0,6

Значення конверсії ТГ, досягнуте при бутанолізі соняшникової олії в присутності вказаних каталізаторів свідчить про їх високу активність у реакції трансестерифікації ТГ. Для підвищення ступеня перетворення тригліцеридів у реакції бутанолізу необхідно вивчити вплив умов процесу на його показники, зокрема вплив мольного співвідношення реагентів.

3.4 Порівняльна оцінка дії різних каталізаторів у реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₁-C₄

Порівняння активності досліджених оксидів металів та іммобілізованих на катіоніті іонів металів здійснено за близьких умов: за температури 333 К (для метанолу) та 348 К для етанолу, пропан-1-олу і бутан-1-олу, мольного співвідношення ТГ : спирт – 1 : 6,5, вміст каталізатора – 2 мас. % (катіоніт КУ-

2-8 з іммобілізованими іонами металів) і 0,25 мас. % (оксиди металів). Метанол було застосовано в реакції трансестерифікації з метою отримати дані для порівняння реакційної здатності ширшого ряду аліфатичних спиртів.

Високий мольний надлишок спирту вибрано, щоб уникнути або мінімізувати вплив цього параметра на конверсію ТГ, а вибір температури зумовлений значеннями температур кипіння досліджуваних спиртів – температура реакції повинна бути нижчою за температуру кипіння досліджуваного спирту.

Встановлено, що за наведених умов у присутності катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni^{2+} , одного з активних каталізаторів бутанолізу початкова швидкість трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом становить $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), а їх конверсія за 180 хв досягає лише 52,3 %. Алкоголіз тригліцеридів іншими спиртами в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів відбувається із набагато вищою швидкістю реакції та дає змогу досягнути значно вищої конверсії ТГ (рис. 3.9).

Насамперед слід вказати, що початкова швидкість реакції трансестерифікації знижується при переході від метанолу до етанолу, зокрема в присутності катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni^{2+} початкова вона знижується майже вдвічі – від $3,38 \cdot 10^{-4}$ до $1,79 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). Подібний результат також спостерігається при використанні катіоніту з іммобілізованими іонами Zn^{2+} і Cu^{2+} . Лише в присутності катіоніту з іммобілізованими іонами Sn^{2+} швидкість трансестерифікації тригліцеридів обома спиртами є практично однаковою. Проте, з врахуванням, що реакція трансестерифікації тригліцеридів метанолом відбувається за температури на 15 К нижчій, можна зробити висновок про те, що початкова швидкість реакції трансестерифікації за однакових умов при переході від метанолу до етанолу знижується.

Перехід від етанолу до пропан-1-олу веде до деякого підвищення початкової швидкості реакції трансестерифікації ТГ. Отримані результати очевидно пов'язані з різними фізичними властивостями досліджуваних

реакційних систем: суміші тригліцериди–метанол і тригліцериди–етанол є гетерофазними системами, тоді як суміш тригліцериди–пропан-1-ол є гомофазною системою.

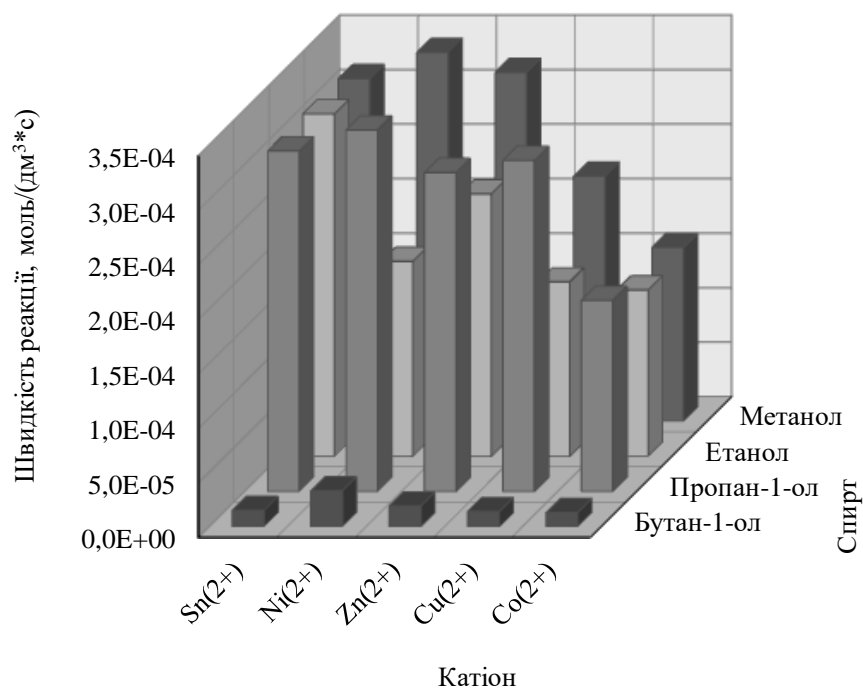
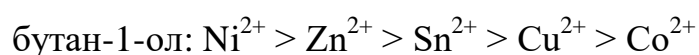
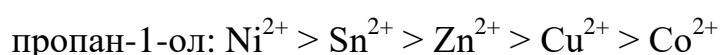
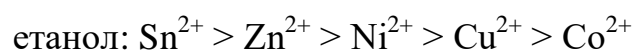
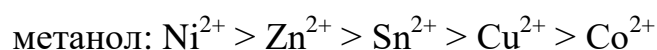


Рисунок 3.9 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів від виду іммобілізованого на катіонітї КУ-2-8 іону металу та аліфатичного спирту. Температура реакції: метанол – 333 К, етанол, пропан-1-ол, бутан-1-ол – 348 К, мольне співвідношення ТГ : спирт – 1 : 6,5, вміст каталізатора – 2 мас. %

Незважаючи на те, що умови реакції (насамперед за рахунок перемішування) усувають вплив дифузійних чинників, тобто реакція в присутності всіх використовуваних спиртів відбувається в кінетичній області, присутність у реакційному середовищі двох фаз може впливати на перебіг реакції трансестерифікації. Відомо, що гетерогенний кислотний каталізатор характеризується гідрофобною поверхнею [208], яка повинна сприяти

переважній адсорбції гідрофобних молекул тригліцеридів на поверхні каталізатора. Очевидно, у випадку гетерофазної системи можлива конкуренція спирту і тригліцеридів за поверхню каталізатора, яка в реакції за участю метанолу компенсується високою реакційною здатністю спирту. Разом з тим, важливе значення має стадія адсорбції спирту, яка за певних умов може бути найповільнішою стадією каталітичного процесу [20, 142]. Очевидно, у випадку гомофазної системи баланс між процесами адсорбції спирту і тригліцеридів є відмінний від того, що характерний для гетерофазної системи.

При подальшому переході від пропан-1-олу до бутан-1-олу закономірно спостерігається зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації. Досліджені каталізатори за досягнутою в реакції початковою швидкістю можна розташувати в такі ряди, залежно від спирту, який використано для трансестерифікації ТГ:



Щодо впливу на конверсію ТГ, яка досягається на 180 хв реакції, виду катіону металу іммобілізованого на катіоніті КУ-2-8 можна стверджувати, що характер залежності конверсії від виду катіону в ряду спиртів метанол – етанол – пропан-1-ол – бутан-1-ол подібний до того, який спостерігається для початкової швидкості реакції трансестерифікації (рис. 3.10).

За результатами, наведеними вище, можна зробити висновок, що катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , Zn^{2+} та Sn^{2+} виявляє найвищу активність в реакції трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами $\text{C}_1\text{--C}_4$, причому з-поміж трьох вказаних каталізаторів катіоніт з іммобілізованими іонами Ni^{2+} забезпечує досягнення найвищої початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів та найвищого ступеня перетворення ТГ в їх реакції з метанолом, пропан-1-олом та бутан-1-олом.

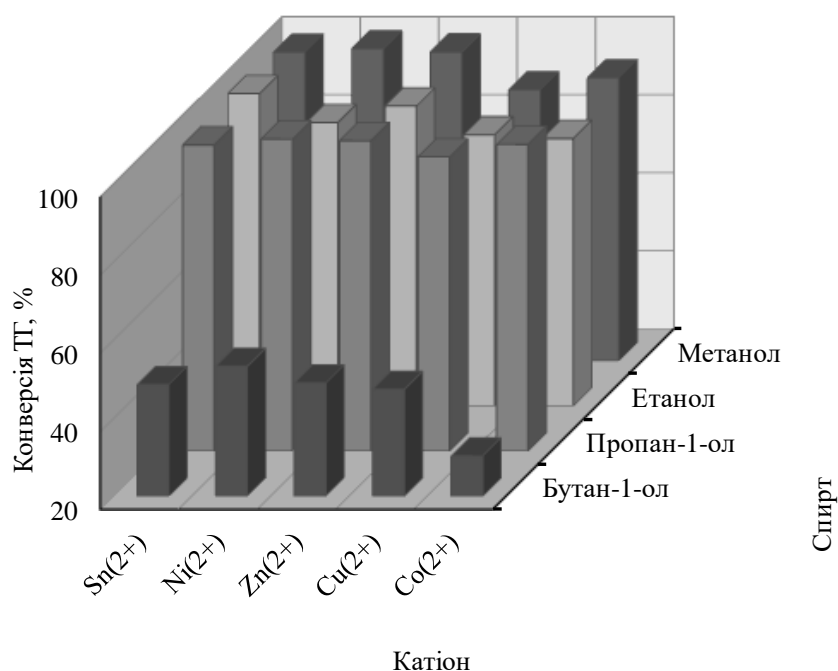


Рисунок 3.10 – Залежність конверсії ТГ від виду іммобілізованого на катіоні КУ-2-8 іону металу та аліфатичного спирту. Температура реакції: метанол – 333 К, етанол, пропан-1-ол, бутан-1-ол – 348 К, мольне співвідношення ТГ : спирт – 1 : 6,5, вміст каталізатора – 2 мас. %

Дослідження трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_1-C_4 у присутності оксидів металів вели за тих самих умов, що й при застосуванні катіоніту з іммобілізованими іонами металів, за винятком того, що вміст каталізатора становив 0,25 мас. %.

При каталізі оксидами металів спостерігається закономірне зниження початкової швидкості реакції при збільшенні довжини вуглецевого ланцюга аліфатичного спирту, причому при переході від етанолу до пропан-1-олу (рис. 3.11), на відміну від каталізу катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів, початкова швидкість реакції трансестерифікації також зменшується. Поряд із вищими значеннями початкової швидкості трансестерифікації

метанолом, це свідчить про вищу активність досліджених оксидів металів порівняно з катіонітом з іммобілізованими іонами металів у реакції метанолізу.

При переході від пропан-1-олу до бутан-1-олу також спостерігається помітніше зниження швидкості реакції. Якщо в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів при переході від пропан-1-олу до бутан-1-олу початкова швидкість знижується в 10,0–21,7 разів, то в присутності оксиду заліза швидкість знижується в понад 1000 разів. Очевидно така низька початкова швидкість реакції трансестерифікації зумовлена низькою її температурою та нижчим співвідношенням реагентів від того, яке використано в розділі 3.1.

Характерною особливістю трансестерифікації тригліцеридів метанолом у присутності оксидів металів є близькі значення початкової швидкості реакції в присутності всіх досліджених каталізаторів (рис. 3.11) – дещо вища швидкість спостерігається в присутності оксиду цинку ($4,1 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с)), а найнижча початкова швидкість досягається, як і при застосуванні катіоніту з іммобілізованими іонами металів, у присутності каталізатора – оксиду міді – і становить $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). Вже при трансестерифікації етанолом і пропан-1-олом вплив виду оксиду металу виявляється значно чіткіше (рис.3.11).

Вплив досліджених оксидних каталізаторів на конверсію ТГ схожий до того, що спостерігається при застосуванні як каталізаторів катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів (рис. 3.12). При переході від МС до ЕС відбувається незначне зниження конверсії тригліцеридів, що досягається за 150 хв, а при переході від етанолу до пропан-1-олу це зниження є більш помітним і в присутності менш активних оксидів металів порівняно з метанолізом досягає 11,5 % у присутності оксиду міді та 12,2 % у присутності оксиду марганцю.

Найвищу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів виявляють оксиди цинку та нікелю, які при застосуванні алифатичних спиртів C₁-C₃ у реакції трансестерифікації тригліцеридів дають змогу досягнути конверсії ТГ

не менше 95 % за умов досліджень. Окремо слід відмітити оксид заліза, в присутності якого відбувається алкоголіз тригліцеридів метанолом і етанолом з конверсією 97,6 % і 96,2 %, відповідно.

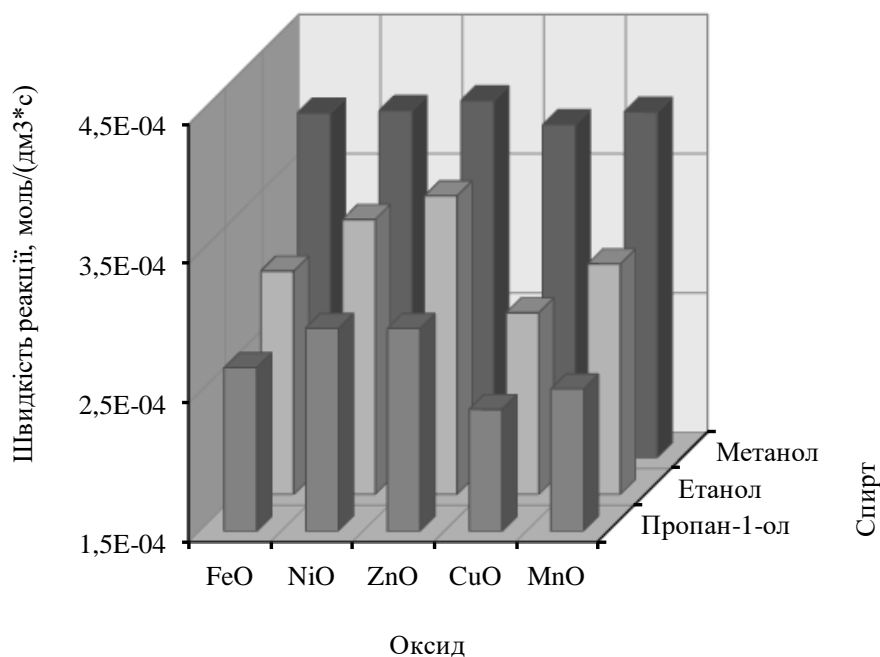


Рисунок 3.11 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації від виду оксиду металу і аліфатичного спирту. Температура реакції: метанол – 333 К, етанол, пропан-1-ол – 348 К, мольне співвідношення ТГ : спирт – 1 : 6,5, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Порівняння результатів, отриманих при трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_1 – C_4 у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів та оксидів металів, дає змогу говорити, що реакційна здатність спиртів при застосуванні вказаних каталізаторів знижується в ряду:

метанол > етанол > пропан-1-ол > бутан-1-ол

Отриманий ряд добре корелює з результати відомих у літературі досліджень.

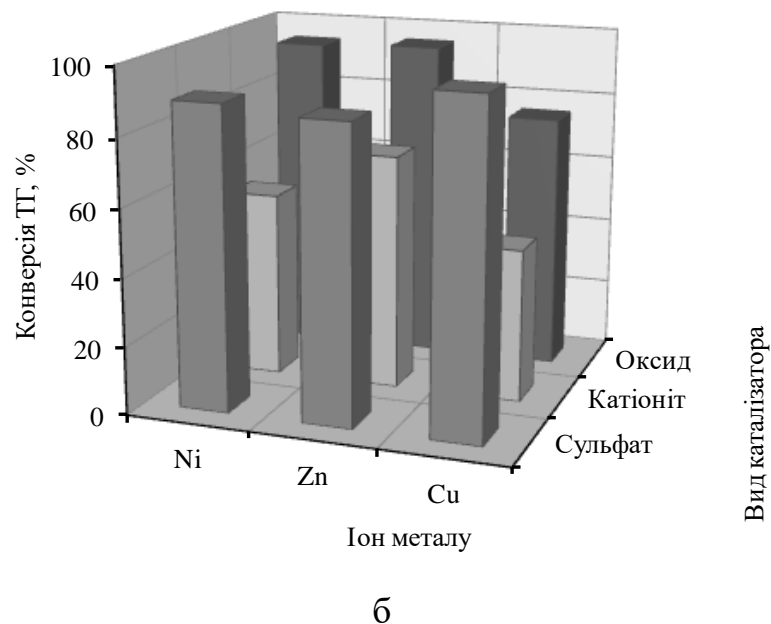
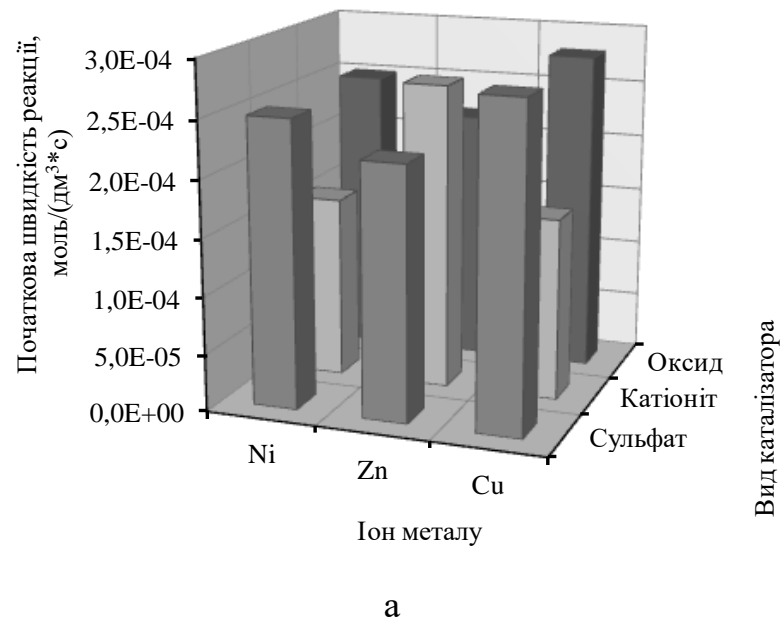


Рисунок 3.12 Вплив виду каталізатора та іону металу на початкову швидкість реакції етанолізу та конверсію тригліцеридів на 150 хв. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора: оксиди – 0,25 мас. %, катіоніт з іммобілізованими іонами металів – 2 мас. %, солі – 0,4 мас. %

Одночасно можна говорити про те, що подібними є й ряди активності каталізаторів, якщо мова йде про дві вказані вище групи каталізаторів. Як при

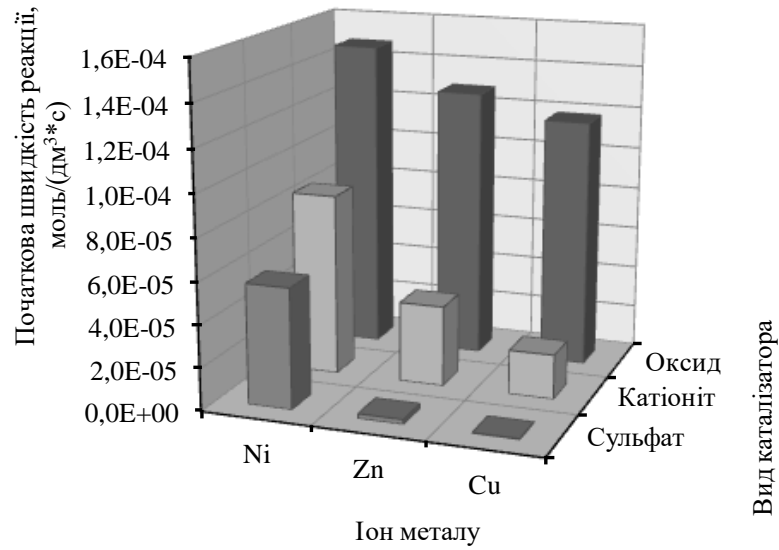
використанні оксидів металів, так і при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів найвищу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів виявляють каталізатори, що містять іони Zn^{2+} та Ni^{2+} .

Порівняння впливу різних видів каталізатора, що містять однакові іони металів (оксиди, сульфати та катіоніт з іммобілізованими іонами металів) в реакції етанолізу тригліцеридів показує, що початкова швидкість реакції трансестерифікації у присутності оксидів і сульфатів металів є близькою і знижується в ряду іонів $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ (рис. 3.12а). При каталізі іонами міді, іммобілізованими на катіоніті, початкова швидкість реакції найвищою є в присутності КУ-2-8/ Zn^{2+} і практично однаковою при використанні КУ-2-8/ Cu^{2+} і КУ-2-8/ Ni^{2+} . Конверсія ТГ на 150 хв у реакції етанолізу є вищою в присутності каталізаторів, що містять іони Zn^{2+} та знижується при використанні каталізаторів, що містять іони Ni^{2+} і Cu^{2+} . Лише при використанні сульфату міді спостерігається збільшення конверсії тригліцеридів (рис. 3.12б). Слід зазначити, що саме при використанні як каталізатора іонів, іммобілізованих на катіоніті, спостерігається найнижча конверсія ТГ за умови використання каталізаторів різного виду з однаковим іоном металу.

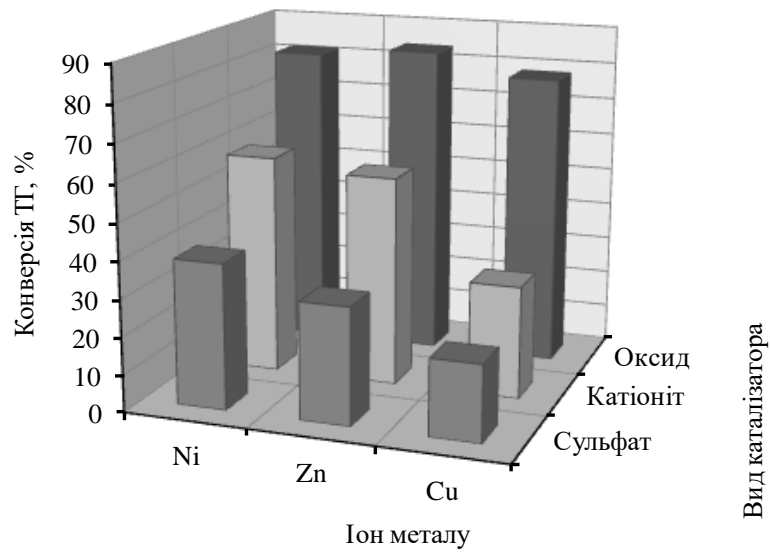
При бутанолізі тригліцеридів у присутності вказаних вище каталізаторів спостерігається зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації в ряду іонів $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ та в ряду оксид > катіоніт > сульфат (рис. 3.13а).

Різде зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації при каталізі сульфатами цинку і міді, очевидно, зумовлене періодом індукції, який спостерігається в їх присутності.

Конверсія ТГ у реакції бутанолізу також є найвищою при каталізі оксидами металів (рис. 3.13б). Характер впливу іону металу конверсією тригліцеридів за 150 хв реакції ідентичний до того, який спостерігається для початкової швидкості – конверсія ТГ знижується в ряду оксид > катіоніт > сульфат.



а



б

Рисунок 3.13 Вплив виду каталізатора та іону металу на початкову швидкість реакції бутанолізу та конверсію тригліцеридів на 150 хв. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора: оксиди – 0,25 мас. %, катіоніт з іммобілізованими іонами металів – 2 мас. %, солі – 0,4 мас. %

Характер залежності конверсії ТГ за 150 хв реакції від виду іону металу однаковий для всіх досліджених видів каталізаторів – конверсія ТГ при каталізі сполуками, що містять іони Ni^{2+} і Zn^{2+} , є близькою і знижується при каталізі сполуками, що містять Cu^{2+} .

3.5 Зв'язок між фізико-хімічними властивостями оксидних каталізаторів і показниками реакції трансестерифікації

Для досліджених оксидів металів, які використовували як каталізатори реакції трансестерифікації ТГ, визначено ряд фізико-хімічних властивостей, таких як питома площа поверхні, основність та кислотність поверхні каталізаторів та зміну водневого потенціалу водної суспензії оксиду металу. Вказані властивості каталізаторів визначали за методиками наведеними в розділі 2.4.7.

Встановлено, що всі досліджені оксиди металів характеризуються низькою доступною питомою площею поверхні – значення питомої поверхні використаних у реакції трансестерифікації тригліцеридів оксидів металів знаходиться в межах 0,6–1,5 $\text{m}^2/\text{г}$. Слід вказати, що така низька питома поверхня характерна і для основних гетерогенних каталізаторів. Досліджений в роботі [209] каталізатор – оксид стронцію – характеризується питомою поверхнею 1,05 $\text{m}^2/\text{г}$. Максимальне значення питомої площі поверхні характерне для оксиду цинку, а мінімальне значення – для оксиду міді (II). Характерно, що в присутності оксидів металів з нижчими значеннями доступної питомої поверхні спостерігаються низькі величини початкової швидкості реакції трансестерифікації ТГ. Найвищі значення питомої площі поверхні характерні для оксидів металів, які забезпечують найвищі значення початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом (табл. 3.11).

Значення кислотності поверхні досліджених каталізаторів відрізняються більш ніж у 2 рази. Максимальне значення кислотності поверхні характерне для

оксиду марганцю (II), у присутності якого спостерігається найвища початкова швидкість реакції етанолізу та бутанолізу, а мінімальне значення – для оксиду міді (II), при каталізі яким початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів обома спиртами є найнижчою.

Таблиця 3.11 – Фізико-хімічні властивості досліджених оксидів металів

Каталізатор	Кількість кислотних центрів на поверхні каталізатора, ммоль/м ²	Кількість основних центрів на поверхні каталізатора, ммоль/м ²	Питома площа поверхні, м ² /г
PbO	0,14	0,019	0,6
FeO	0,17	0,054	1,1
CuO	0,13	0,035	0,7
MnO	0,27	0,065	0,9
NiO	0,20	0,066	1,2
ZnO	0,22	0,066	1,5

При визначенні основності поверхні досліджених оксидів металів встановлено, що її значення є в 3,1–7,3 рази нижчим ніж значення кислотності (табл. 3.9). Значення основності поверхні є найвищим також в оксидів металів, при каталізі якими початкові швидкості реакції етанолізу і бутанолізу є найвищими – це оксиди цинку, нікелю (II) та марганцю (II).

При визначенні зміни водневого потенціалу водної суспензії оксидів металів встановлено, що водневий потенціал суспензії після занурення кожного з досліджених оксидів металів у дистильовану воду спочатку знижується (орієнтовно протягом 100 с), а в подальшому, до 240 с, він залишається практично постійним (рис. 3.14). Такий характер кривих зміни водневого потенціалу водної суспензії оксидів металів, тобто відносно тривале (десятки і сотні секунд) встановлення рівноважного значення водневого потенціалу

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

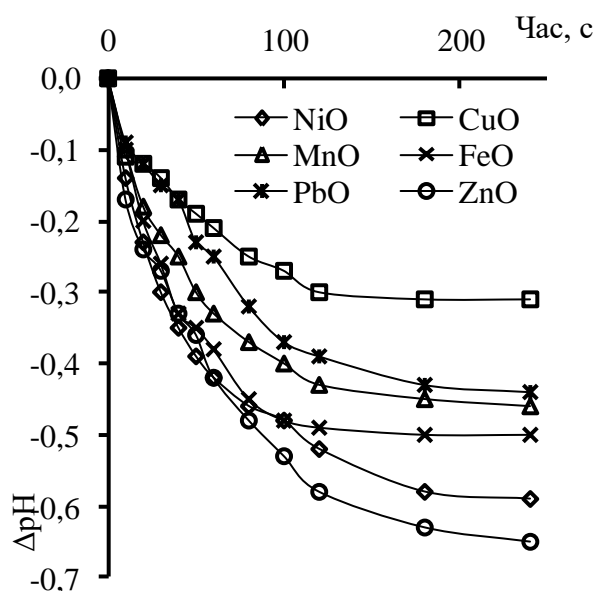


Рисунок 3.14 – Зміна водневого потенціалу водної суспензії оксидів металів

Встановлено, що найбільш суттєва зміна водневого потенціалу характерна для водної суспензії оксидів нікелю (II) і цинку – 0,65 і 0,59, відповідно. Саме при каталізі цими двома оксидами спостерігаються одні з найвищих початкових швидкостей реакції трансестерифікації ТГ.

При співставленні отриманих значень питомої площі поверхні та кислотності і основності поверхні з початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом і бутан-1-олом у присутності досліджених каталізаторів отримано закономірності наведені на рис. 3.13–3.15.

Очікувана кореляція між значення питомої поверхні і початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів є досить низькою (рис. 3.13).

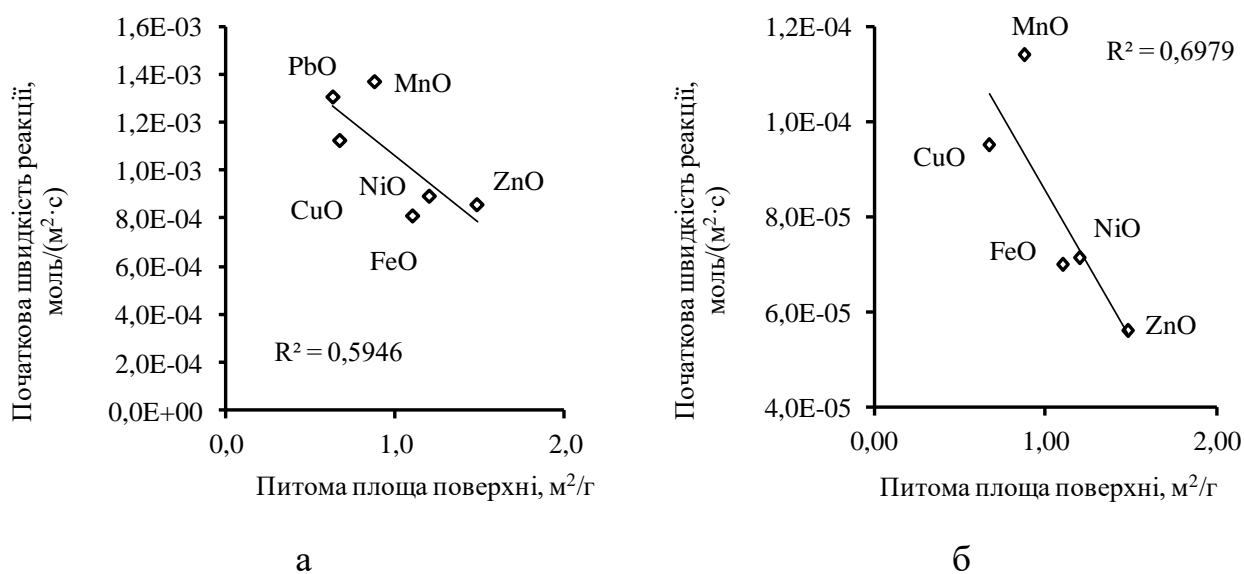


Рисунок 3.13 – Кореляція між питомою площею поверхні оксидів металів і початковою швидкістю реакції етанолізу (а) та бутанолізу (б)

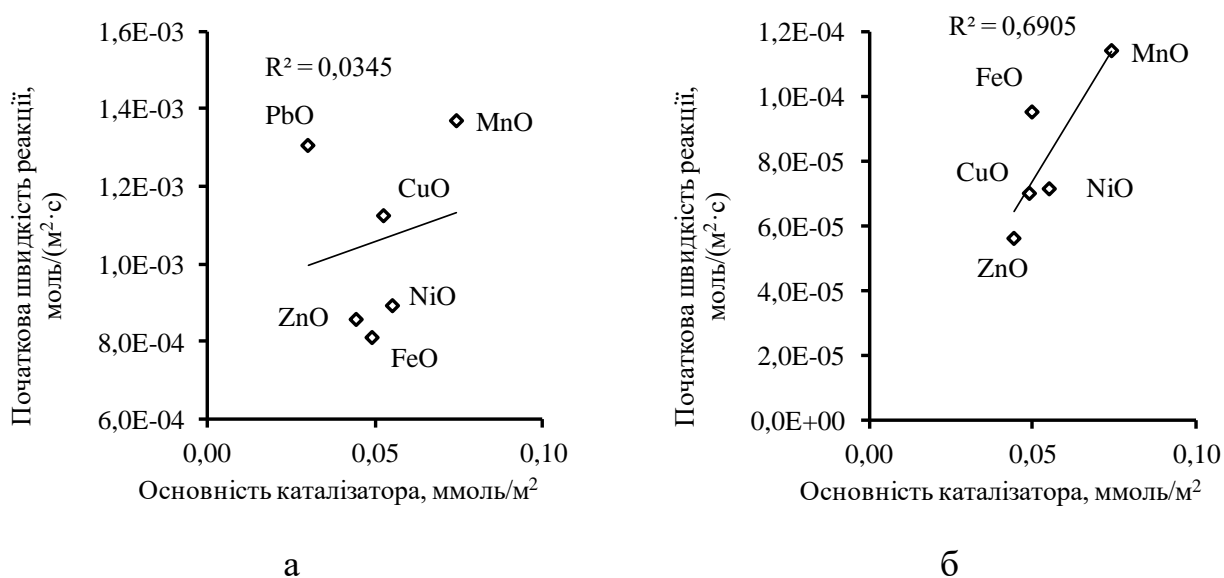


Рисунок 3.14 – Кореляція між основністю поверхні оксидів металів і початковою швидкістю реакції етанолізу (а) та бутанолізу (б).

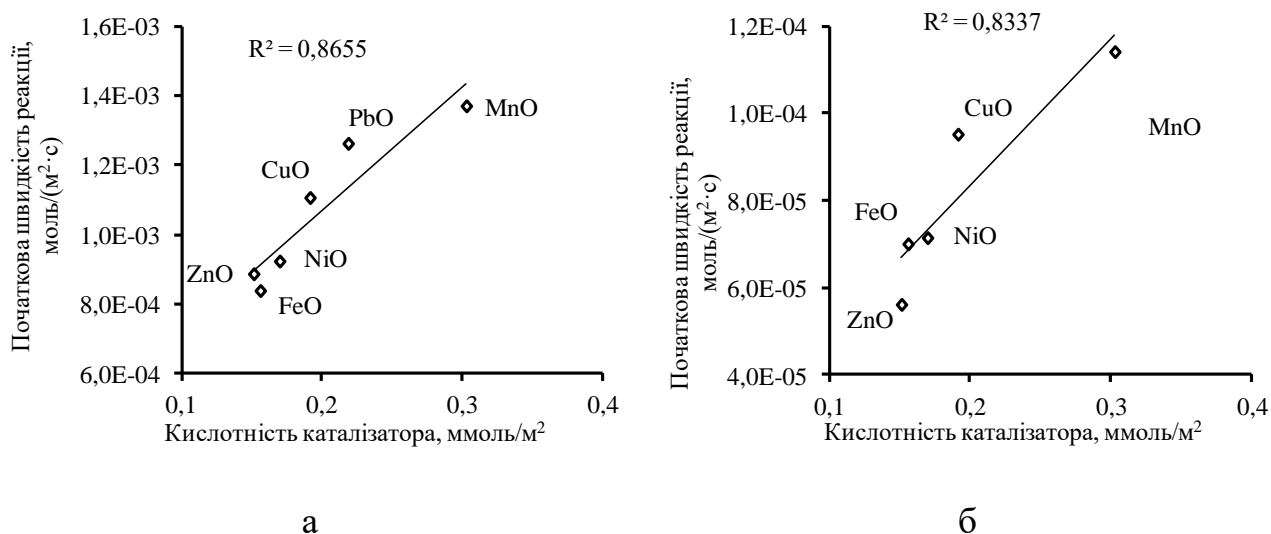


Рисунок 3.15 – Кореляція між кислотністю поверхні оксидів металів і початковою швидкістю реакції етанолізу (а) та бутанолізу (б)

Відсутність кореляції між основністю поверхні та початковою швидкістю реакції свідчить про те, що реакція трансестерифікації відбувається не на основних центрах оксидів металів, як і можна було передбачити. Відсутність такої кореляції очевидно зумовлена тим, що основний катализ реакції трансестерифікації тригліцеридів вимагає присутності на поверхні гетерогенного катализатора сильних основних центрів, тоді як у досліджених оксидах металів наявні лише слабкі основні центри.

Одночасно, спостерігається чітка кореляція між кислотністю поверхні вказаних оксидів металів і початковою швидкістю реакції трансестерифікації тригліцеридів (рис. 3.15) – зі збільшенням значення кислотності поверхні початкова швидкість реакції етанолізу і бутанолізу зростає. Отримані результати, поруч із даними, отриманими при визначенні змін водневого потенціалу водної суспензії оксидів металу, свідчать про те, що реакція трансестерифікації тригліцеридів при катализі дослідженими оксидами металів відбувається на слабких кислотних центрах вказаних катализаторів, а очевидно, і за кислотним механізмом.

Результати досліджень, представлені в цьому розділі, опубліковані в наукових працях [210–218] і апробовані на наукових конференціях [219–222].

3.6 Висновки

Встановлено, що оксиди, основи і солі d- та p-металів IV періоду та IV групи та іони цих металів, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8 дають змогу здійснювати трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами C_2-C_4 з високою початковою швидкістю реакції та з досягненням високого ступеня перетворення тригліцеридів.

Визначено фізико-хімічні властивості досліджених оксидів металів та встановлено кореляцію між значеннями кислотності поверхні каталізатора та початкової швидкості реакції трансестерифікації ТГ, які дали змогу встановити, що реакція трансестерифікації в присутності вказаних оксидів d-металів відбувається на слабких кислотних центрах, очевидно, за механізмом кислотного каталізу.

Експериментально доведено, що при використанні оксидів металів та катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів як каталізаторів трансестерифікації не відбувається їх вилугування в реакційне середовище, тобто алкоголіз тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності вказаних каталізаторів відбувається в умовах гетерогенного каталізу.

Встановлено, що каталіз трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом більшістю солей металів зумовлений утворенням комплексів між катіонами досліджених металів і моно-, дигліцеридами та гліцерином, яке супроводжується повним або частковим розчиненням вказаних каталізаторів, що свідчить про гомогенний каталіз процесу та ускладнює повторне використання таких каталізаторів.

Показано, що ряди активності оксидів d- та p-металів та іонів цих металів, іммобілізованих на катіоніті, є подібними.

Встановлено, що реакційна здатність спиртів C_2-C_4 у реакції трансестерифікації тригліцеридів за умов каталізу оксидами металів та катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів, знижується зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга.

Встановлено, що для каталізу трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 доцільно використовувати оксиди металів та іони металів, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8. Кращими серед вказаних каталізаторів є оксиди нікелю (II) та цинку, а також заліза (II) при бутанолізі й катіоніт КУ-2-8 у H^+ -формі та з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , Zn^{2+} і Sn^{2+} . Проте технологічна адаптація отриманих результатів вимагає досліджень впливу умов трансестерифікації на ефективність дії каталізаторів.

4 Вплив параметрів процесу на закономірності трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₂-C₄ у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів

У літературі значну увагу приділено вивченню впливу параметрів процесу трансестерифікації на закономірності трансестерифікації. В роботах [106, 135] визначено вплив температури, мольного співвідношення реагентів та вмісту каталізатора на конверсію ТГ або вихід естерів вищих жирних кислот. Подібні роботи дають змогу встановити оптимальні умови застосування досліджуваних каталізаторів.

Попередні результати показали, що іони d-металів, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8, є активним каталізатором трансестерифікації ТГ спиртами C₂–C₄. Проте його ефективне застосування в реакції алкохолізу також вимагає детального дослідження впливу умов реакції на основні показники процесу. Таке дослідження також дасть змогу вибрати оптимальні умови застосування вказаних каталізаторів.

4.1 Вплив температури

Вплив температури реакції на конверсію тригліцеридів та початкову швидкість реакції вивчали в інтервалі 333–353 К (для етанолу) та 353–383 К (для бутан-1-олу). Мольне співвідношення тригліцериди : спирт становило 1 : 4, а вміст каталізатора – 2 мас. %

Трансестерифікацію тригліцеридів етанолом, який на реакцію подавали у вигляді головної фракції етилового спирту з вмістом етанолу 90,8 мас. %, вивчали в присутності каталізатора катіоніту КУ-2-8 у Н-формі.

Встановлено, що зі збільшенням температури початкова швидкість реакції етанолізу закономірно зростає (рис. 4.1).

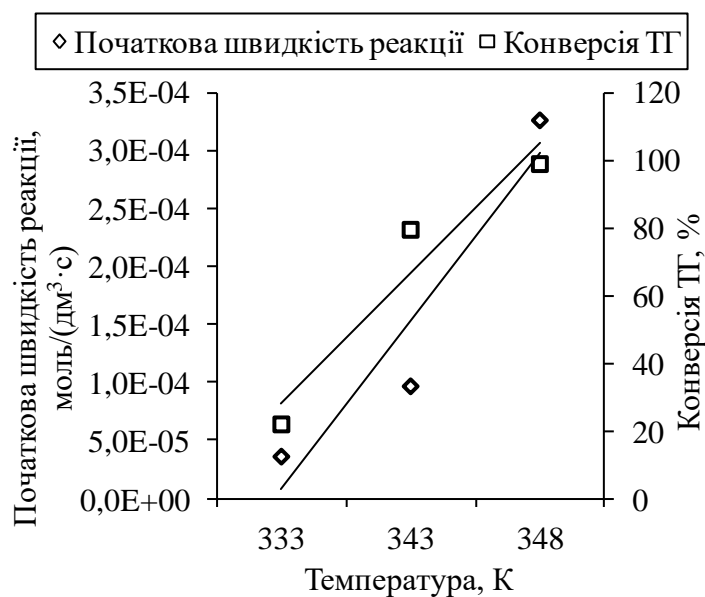


Рисунок 4.1 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та конверсії ТГ на 180 хв від температури реакції. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 у Н-формі, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %

Одночасно зі збільшенням початкової швидкості реакції спостерігається збільшення конверсії ТГ на 180 хв реакції. Такий результат пов'язаний із тим, що за температур 333 К і 343 К за вказаний час реакції не вдається досягнути рівноважної конверсії ТГ.

Очевидно, що задовільна початкова швидкість та конверсія ТГ у реакції етанолізу може бути досягнута лише за температури близької до температури кипіння спирту.

Результати трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} також свідчать про збільшення початкової швидкості реакції трансестерифікації з підвищенням температури реакції (рис. 4.2).

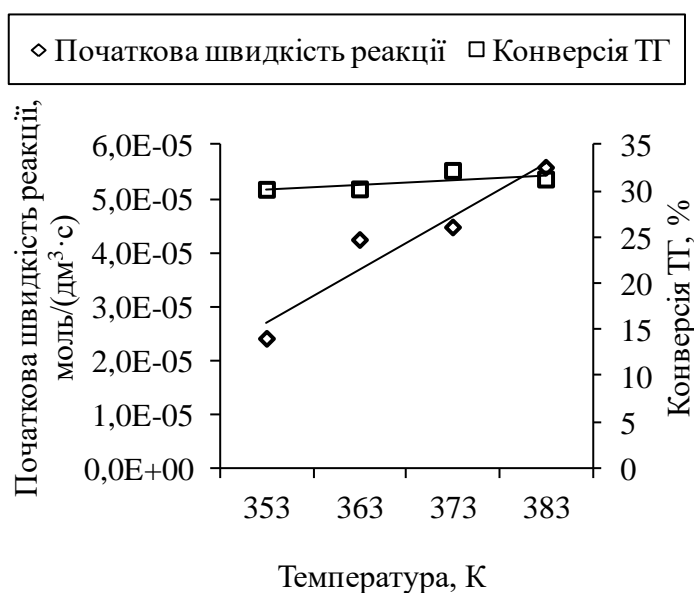


Рисунок 4.2 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом та конверсії ТГ на 180 хв від температури реакції. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %

Як і у випадку етанолізу, реакція трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом з найбільшою початковою швидкістю відбувається за температури, близької до температури кипіння спирту. Подальше підвищення температури реакції (до 388 К) недоцільне, оскільки за таких умов різко зростає кількість бутан-1-олу, який перебуває в паровій фазі над реакційною сумішшю, що веде до зниження реального мольного співвідношення реагентів у рідкій фазі реакційної суміші.

4.2 Вплив мольного співвідношення реагентів

Оскільки реакція трансестерифікації (а також усі її стадії) є рівноважною, то мольне співвідношення реагентів матиме істотний вплив насамперед на рівноважну конверсію ТГ – збільшення мольного надлишку спирту над стехіометричним повинне привести до зростання рівноважної конверсії ТГ.

Вплив мольного співвідношення ТГ : спирт досліджували за температури 348 К (етанол) і 383 К (бутан-1-ол). Мольне співвідношення ТГ : етанол змінювали в межах 1 : 4 – 1 : 8 при каталізі катіонітом КУ-2-8 у Н-формі та в межах 1 : 3,7 – 1 : 4,5 при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} . Мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол змінювали в межах 1 : 4 – 1 : 10 при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} . Вміст каталізатора в реакційній суміші у всіх випадках становив 2 мас. %.

Встановлено, що значення початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі має екстремальну залежність від мольного співвідношення тригліцериди : етанол (рис. 4.3).

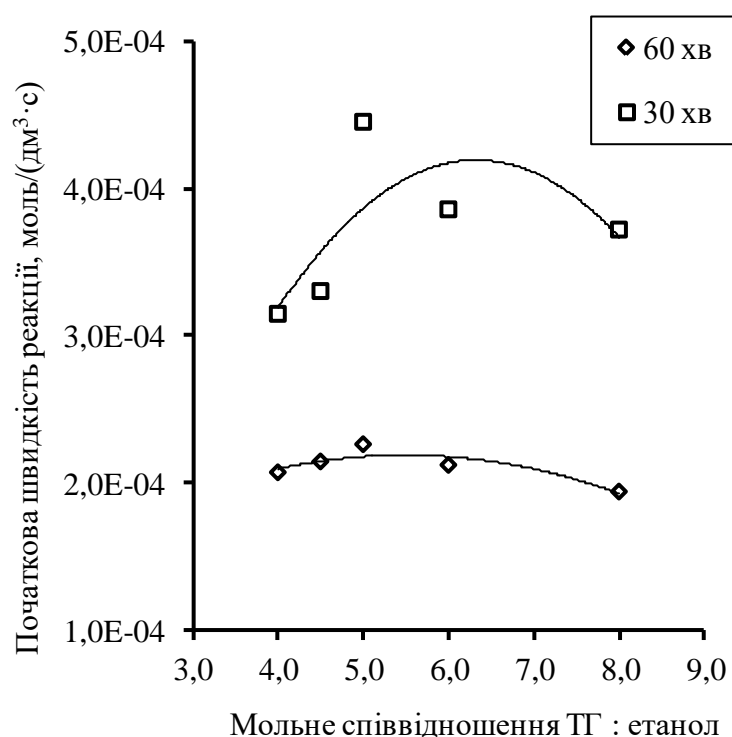


Рисунок 4.3 – Залежність швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом від мольного співвідношення ТГ : етанол. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 у Н-формі, температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 2 мас. %

Максимальне значення початкової швидкості трансестерифікації тригліцеридів спостерігається при мольному співвідношенні ТГ : етанол – 1 : 5, а при подальшому підвищенні мольного надлишку етанолу початкова швидкість знижується. Збільшення мольного співвідношення ТГ : етанол дає змогу підвищити початкову швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів на 5–42 %. Значення швидкості реакції трансестерифікації на 60 хв відрізняється не настільки суттєво, хоча також максимальна швидкість досягається саме при співвідношенні ТГ : етанол 1 : 5 (рис. 4.3).

Разом з тим, збільшення мольного співвідношення тригліцериди : етанол має істотний вплив на конверсію ТГ (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Залежність кислотного числа, кольору реакційної суміші та часу досягнення максимальної конверсії від мольного співвідношення ТГ : етанол. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 у Н-формі, температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 2 мас. %, колір СО за ЙШ – $0,16 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$, початкове кислотне число реакційної суміші – 0,8 мг КОН/г

Мольне співвідношення тригліцериди : етанол	Конверсія ТГ, %	Час, хв	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г	Колір реакційної суміші за ЙШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$
1 : 4,0	90,6	150	0,4	0,13	295
1 : 4,5	99,2	90	0,3	0,17	508
1 : 5,0	99,9	60	0,4	0,10	752
1 : 6,0	98,5	60	0,4	0,13	706
1 : 8,0	100	45	0,4	0,10	860

Якщо при мольному співвідношенні ТГ : етанол 1 : 4 за 150 хв досягається конверсія 90,6 %, то збільшення мольного надлишку етанолу до 1 : 4,5 вже за 90 хв реакції дає змогу досягнути практично повного перетворення тригліцеридів. Подальше підвищення мольного співвідношення тригліцериди : етанол веде до зниження тривалості досягнення повного перетворення тригліцеридів, аж до 45 хв при співвідношенні 1 : 8. З точки зору розробки оптимальної технології трансестерифікації тригліцеридів етанолом для того, щоб вибрати краще співвідношення тригліцериди : етанол необхідно співставити витрати на відділення значної кількості непрореагованого етанолу (при співвідношенні реагентів – 1 : 8) та витрати на проведення реакції при збільшенні її тривалості (при співвідношенні ТГ : етанол – 1 : 5). Також важливе значення при виборі оптимального значення мольного співвідношення матиме питома продуктивність реактора (табл. 4.1). Результати досліджень трансестерифікації тригліцеридів етанолом показують, що при збільшенні мольного співвідношення реагентів від 1 : 4 до 1 : 8 питома продуктивність реактора зростає майже в три рази – 2,93 рази. Таким чином за критерієм питомої продуктивності оптимальним мольним співвідношенням ТГ : етанол є співвідношення реагентів 1 : 8. Вплив збільшення мольного надлишку спирту на колір реакційної суміші та кислотне число практично відсутній (табл. 4.1).

При трансестерифікації тригліцеридів етанолом у вигляді ГФ етилового спирту в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} також спостерігається екстремальна залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації від мольного співвідношення реагентів (рис. 4.4).

Максимум початкової швидкості при використанні катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} спостерігається при мольному співвідношенні ТГ : етанол – 1 : 4,1. Конверсія ТГ при збільшенні мольного співвідношення зростає практично лінійно (рис. 4.4) досягаючи близько 85 % при мольному співвідношенні ТГ : етанол 1 : 4,5. Таким чином при застосуванні вказаного

каталізатора кращим мольним співвідношенням буде співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4,5.

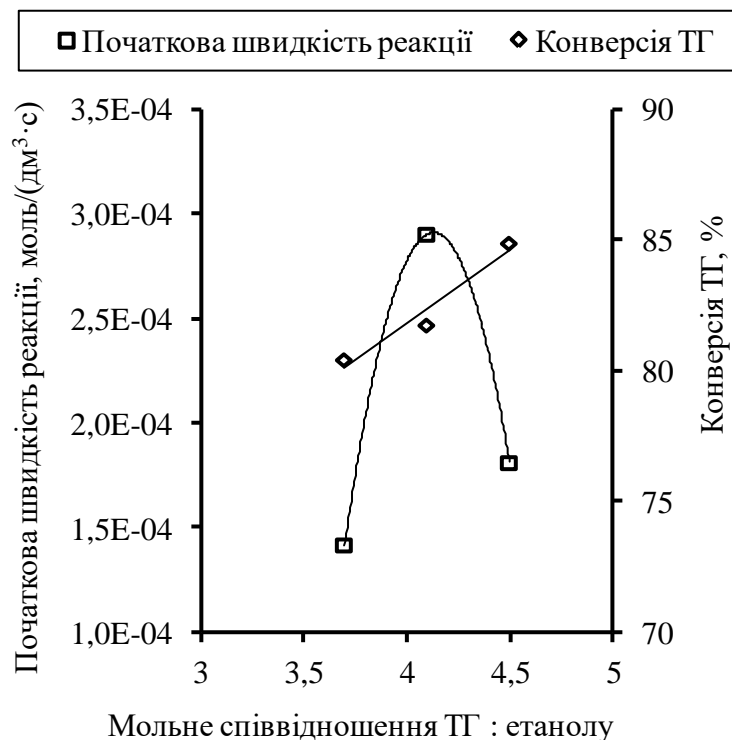


Рисунок 4.4 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів ГФ етилового спирту та конверсії на 180 хв від мольного співвідношення ТГ : етанол. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} , температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 2 мас. %

Трансестерифікацію СО бутан-1-олом здійснювали за температури реакції 383 К у присутності КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} при вмісті каталізатора 2 мас. %.

Встановлено, що при збільшенні мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол від 1 : 4 до 1 : 6 спостерігається значне підвищення конверсії тригліцеридів за 150 хв реакції – більше, ніж на 25 % (рис. 4.5). При подальшому збільшенні надлишку спирту зростання ступеня перетворення є менш значним і становить 4,3 (при співвідношенні реагентів – 1 : 8) та 2,5 % (при співвідношенні ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10) – таким чином конверсія тригліцеридів досягає 63,2 % при

мольному співвідношенні ТГ : бутан-1-ол 1 : 10. Такі результати свідчать про необхідність істотного збільшення тривалості реакції для досягнення вищої конверсії оліє-жирової сировини (при тривалості реакції 360 хв конверсія ТГ досягає 79,1 %), що негативно вплине на питому продуктивність реактора. На відміну від етанолізу при трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом при збільшенні мольного надлишку спирту спостерігається підвищення початкової швидкості трансестерифікації, яке помітно проявляється при зростанні мольного співвідношення понад 1 : 6. Такий характер залежності початкової швидкості реакції від мольного надлишку спирту може бути пов'язаний, як і у випадку етанолізу ТГ, зі зниженням в'язкості реакційної суміші, що має вплив на швидкість дифузії реагентів до поверхні катализатора.

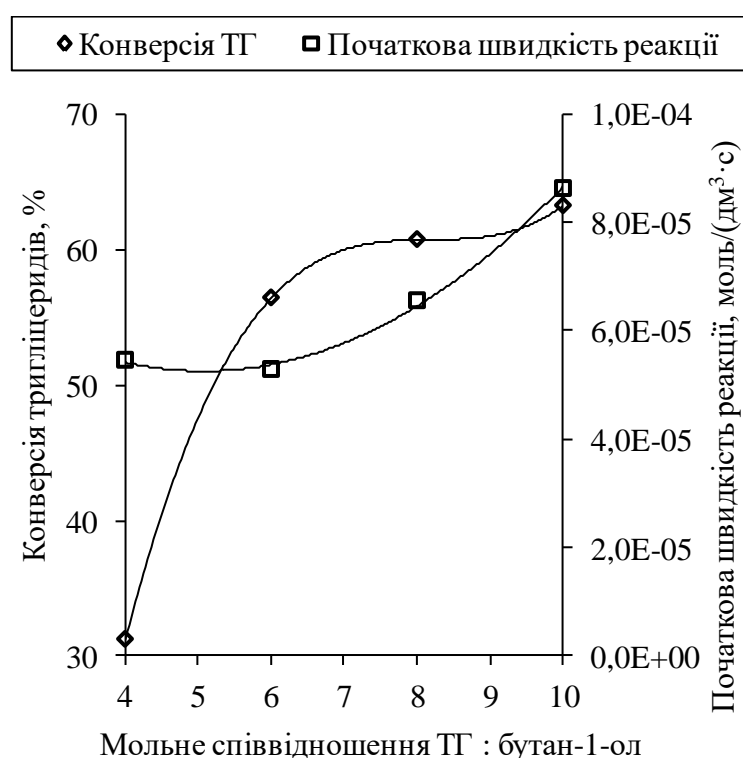


Рисунок 4.5 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом та конверсії ТГ на 150 хв від мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол. Катализатор – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , температура реакції – 383 К, вміст катализатора – 2 мас. %

При трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} збільшення мольного співвідношення ТГ : спирт понад 1 : 6 не дає приросту питомої продуктивності (рис. 4.6).

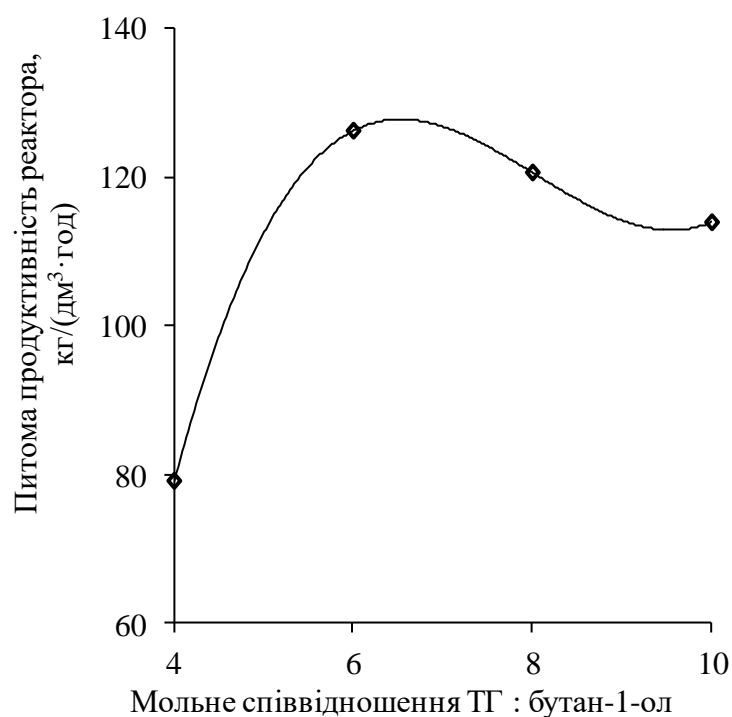


Рисунок 4.6 – Залежність питомої продуктивності реактора від мольного співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 2 мас. %

При збільшенні мольного надлишку спирту від 1 : 4 до 1 : 6 питома продуктивність реактора за бутиловими естерами зростає майже на 60 %. Проте подальше підвищення мольного співвідношення до 1 : 8 і 1 : 10 приводить навіть до деякого зниження питомої продуктивності реактора. Очевидно це зумовлено тим, що зменшення концентрації тригліцеридів у вихідній сировині при збільшенні мольного співвідношення, а отже і кількості утворених

бутилових естерів вищих ЖК, не може бути компенсоване зростанням конверсії тригліцеридів. Крім того, на відміну від етанолізу, при бутанолізі не вдається досягнути повного перетворення ТГ і, тим більше, зменшення тривалості досягнення повної їх конверсії.

Отримані результати свідчать, що збільшення мольного надлишку спирту веде до підвищення конверсії ТГ або зниження часу досягнення повного перетворення оліє-жирової сировини за умови високої швидкості реакції. Навіть зниження початкової швидкості реакції при збільшенні мольного співвідношення реагентів (рис. 4.3, 4.4) у подальшому не призводить до зниження питомої продуктивності реактора (табл. 4.1). При меншій реакційній здатності реагентів (насамперед спирту) питома продуктивність реактора за естерами вищих ЖК із збільшенням мольного співвідношення може дещо знижуватися.

4.3 Вплив вмісту каталізатора

У рівноважних реакціях, якою є реакція трансестерифікації, концентрація каталізатора впливає лише на швидкість досягнення рівноваги, але не на рівноважну конверсію реагентів [223]. Разом з тим, значна кількість досліджень присвячених реакції трансестерифікації ТГ, які було розглянуто у огляді літератури, свідчать про залежність конверсії ТГ від концентрації каталізатора в реакційній суміші. Таке явище може бути зумовлене різними чинниками, але, насамперед, воно робить необхідним дослідження залежності показників реакції трансестерифікації від вмісту каталізатора.

Дослідження впливу вмісту каталізатора на трансестерифікацію тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі вели за температури реакції 348 К при мольному співвідношенні ТГ : етанол – 1 : 4 в інтервалі вмісту каталізатора – 0,5–4 мас. %. Реакцію бутанолізу вивчали в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} за температури

реакції 383 К при мольному співвідношенні ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10 в інтервалі вмісту каталізатора в реакційній суміші – 1–8 мас. %.

Встановлено, що для каталізу реакції трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами в присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та з іммобілізованими іонами металів характерна екстремальна залежність як початкової швидкості реакції трансестерифікації, так і конверсії ТГ за певний час реакції від вмісту каталізатора в реакційній суміші (рис. 4.7, 4.8).

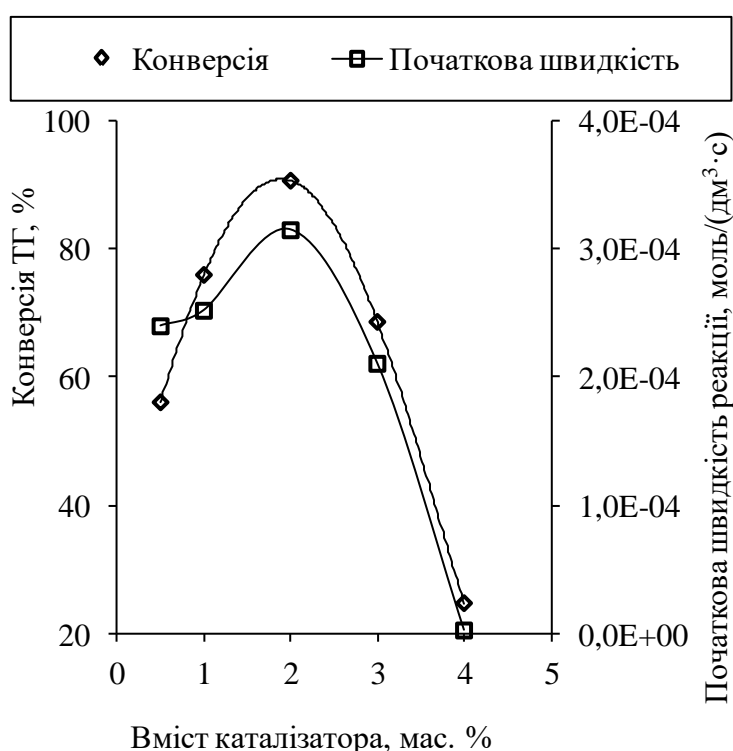


Рисунок 4.7 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та конверсії ТГ на 150 хв від вмісту каталізатора в реакційній суміші. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 у Н-формі, температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1: 4

В обох випадках максимальна початкова швидкість реакції трансестерифікації досягається при вмісті каталізатора в реакційній системі близько 2 мас. %. При зменшенні його вмісту в реакційній суміші початкова

швидкість знижується на 31,3 % (етаноліз) та 73,0 % (бутаноліз). При збільшенні вмісту каталізатора в реакційній суміші до максимального дослідженого значення початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів знижується значно різкіше – у 4,8 та 151,8 разів, відповідно.

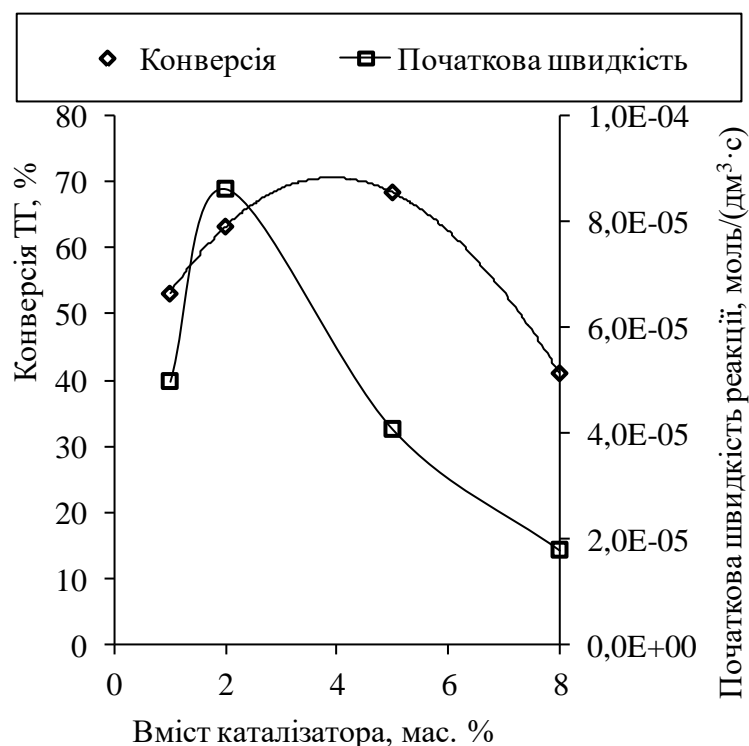


Рисунок 4.8 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом і конверсії ТГ на 150 хв від вмісту каталізатора в реакційній суміші. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10

Подібно до початкової швидкості реакції трансестерифікації конверсія ТГ також має екстремальну залежність від вмісту каталізатора (рис. 4.7, 4.8). Характерно, що при етанолізі екстремум залежності конверсії тригліцеридів від вмісту каталізаторів співпадає з максимальним значенням початкової швидкості трансестерифікації тригліцеридів – він відповідає вмісту каталізатора в реакційній суміші близько 2 мас. %. При трансестерифікації

тригліцеридів бутан-1-олом максимум залежності ступеня перетворення ТГ від вмісту каталізатора виражений менш яскраво і знаходиться в досить широкому інтервалі вмісту каталізатора 2–5 мас. %.

Зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії тригліцеридів, очевидно, зумовлене наявністю води в досліджених каталізаторах (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Залежність вмісту води реакційній суміші від вмісту досліджених каталізаторів у реакційній суміші. Початкова кількість тригліцеридів: при етанолізі – 0,075 моль, при бутанолізі – 0,060 моль

Каталізатор	Вміст води в каталізаторі, мас. %	Вміст води при вмісті каталізатора в реакційній суміші (мас. %), моль				
		0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
КУ-2-8/ Ni^{2+}	17,4	0,004	0,008	0,015	0,031	0,062
КУ-2-8/ Cu^{2+}	16,9	0,004	0,008	0,015	0,030	0,060
КУ-2-8/ Zn^{2+}	17,6	0,004	0,008	0,016	0,031	0,063
КУ-2-8/ Sn^{2+}	15,3	0,003	0,007	0,014	0,027	0,054
КУ-2-8/ H^+	13,3	0,003	0,006	0,012	0,024	0,047
АВ-17-8	16,8	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060

Як видно з табл. 4.2 при високому вмісті каталізатора в реакційній суміші вміст води наближається до початкової кількості тригліцеридів у реакційній суміші або навіть перевищує її. Очевидно, така велика кількість води в реакційному середовищі негативно впливатиме на швидкість реакції та рівноважну конверсію ТГ. У випадку бутанолізу, оскільки реакційна суміш є гомофазною, вплив води виявляється при вищому її вмісті.

Отже, для реакції трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами у присутності каталізаторів на основі катіоніту КУ-2-8 (у Н-формі та

з іммобілізованими іонами металів) характерна екстремальна залежність початкової швидкості реакції та конверсії на 150 хв від вмісту каталізатора.

4.4 Вплив лужної обробки на каталітичну активність катіоніту з іммобілізованими іонами металів

Наведені в літературі способи активування гетерогенних каталізаторів, як правило, полягають в обробці їх поверхні сполуками основного чи кислотного типу, залежно від виду каталізатора [118, 140].

Активування досліджених каталізаторів на основі катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів за допомогою водного розчину хлоридної або сульфатної кислоти є неефективним, оскільки відбувається іонний обмін катіонів H^+ кислоти з катіонами металів, іммобілізованими на катіоніті. Тому досліджено лужну обробку каталізаторів. Обробка вказаних каталізаторів розчином гідроксиду натрію концентрацію $0,1 \text{ моль/дм}^3$ веде до зміни зовнішнього вигляду вказаних каталізаторів (рис. 2.2) та деякої зміни їх активності. Вказані тривалості обробки зумовлені візуальними змінами каталізатора – базовий каталізатор має вигляд, наведений на рис. 2.2а, після 90 хв обробки розчином лугу весь каталізатор набуває вигляду наведеного на рис 2.2б. Протягом наступних 7 діб відбувається поступова зміна його зовнішнього вигляду поки каталізатора не набуде вигляду, зображеного на рис. 2.2в.

Обробка катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} $0,1 \text{ М}$ розчином $NaOH$ протягом 90 хв веде до істотного підвищення початкової швидкості реакції трансестерифікації порівняно з катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} (рис. 4.9).

Встановлено, що обробка базового каталізатора розчином лугу протягом 90 хв веде до збільшення початкової швидкості реакції трансестерифікації в 2,5 рази. Збільшення тривалості обробки до 7 діб, навпаки, зменшує значення початкової швидкості реакції на 12 %, порівняно з необробленим каталізатором (рис. 4.9).

Конверсія ТГ, що досягається за 240 хв, також є максимальною в присутності катіоніту, обробленого 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв, – за вказаний час у присутності каталізатора КУ-2-8/ Cu^{2+} (90) досягається конверсія ТГ 60,3 %, що майже в 1,5 разів вище, ніж при застосуванні необробленого каталізатора КУ-2-8/ Cu^{2+} . Знову ж таки, збільшення тривалості обробки до 7 діб веде до зниження конверсії ТГ у присутності такого каталізатора порівняно з необробленим на 2,9 %.

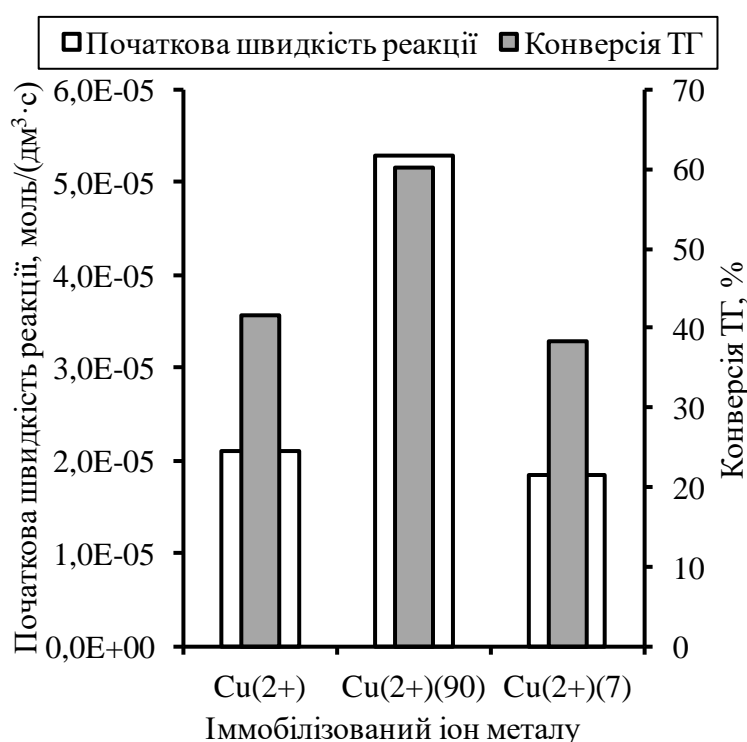
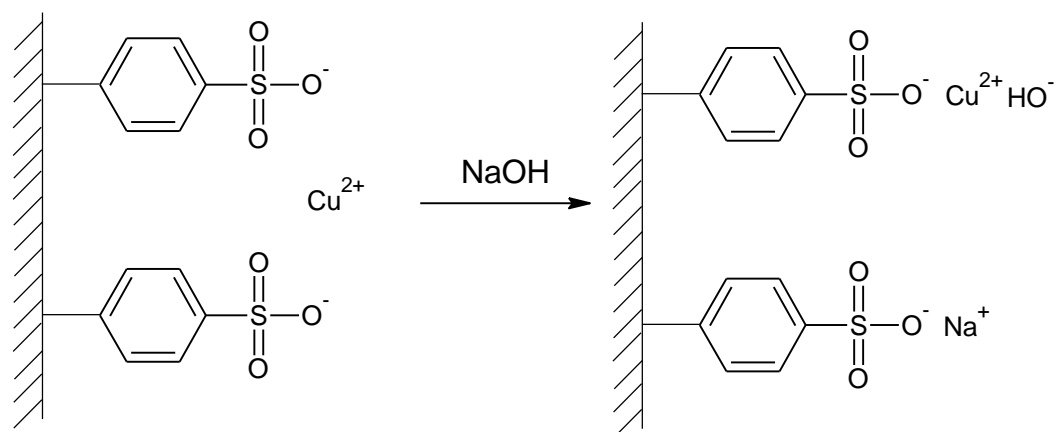


Рисунок 4.9 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом і конверсії ТГ на 240 хв реакції від виду каталізатора. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8 з імобілізованими іонами Cu^{2+} (КУ-2-8/ Cu^{2+}), катіоніт КУ-2-8 з імобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений протягом 90 хв 0,1 М розчином NaOH (КУ-2-8/ Cu^{2+} (90)), катіоніт КУ-2-8 з імобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений протягом 7 діб 0,1 М розчином NaOH (КУ-2-8/ Cu^{2+} (7)), температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10

Отримані результати свідчать, що при обробці каталізатор зазнає змін, які істотно впливають на його активність у реакції трансестерифікації. Можна зробити припущення, що такі зміни активності дослідженого каталізатора пов'язані із взаємодією іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8 іонів Cu^{2+} з аніонами OH^- . При нетривалій взаємодії (90 хв) катіоніту з розчином лугу очевидно відбувається реакція:



Координація OH^- групи на катіоні металу очевидно змінює електронну густину на ньому, що веде до зміни активності такого каталізатора. Подальша тривала обробка розчином лугу веде до утворення гідроксиду міді (II), який поступово розкладається з утворенням на поверхні катіоніту оксиду міді (II). Таке перетворення опосередковано підтверджується зміною забарвлення катіоніту, який був оброблений 0,1 М розчином лугу протягом 7 діб (рис. 2.2в), яке після завершення обробки катіоніту лугом відповідає забарвленню оксиду міді (II) [224].

Зниження початкової швидкості реакції та конверсії ТГ спостерігається і при тривалій обробці інших каталізаторів на основі катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів (табл. 4.3).

Тривала обробка досліджених каталізаторів розчином лугу веде до зниження конверсії тригліцеридів за 240 хв, яке становить від 8 % (катіон Cu^{2+}) до 34 % (катіон Ni^{2+}). Особливо помітним є зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації після обробки катіоніту з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – початкова швидкість реакції в присутності обробленого каталізатора

становить лише 30 % від тої, яка досягнута в присутності необробленого катіоніту КУ-2-8/ Ni^{2+} .

Таблиця 4.3 – Вплив обробки катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металу на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію ТГ. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора – 2 мас. %, тривалість обробки каталізатора 0,1 М розчином NaOH – 7 діб

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $r \cdot 10^5$, моль/(дм ³ ·с)	Конверсія ТГ на 240 хв, %
КУ-2-8/ Cu^{2+}	2,10	41,7
КУ-2-8/ Cu^{2+} (7)	1,85	38,4
КУ-2-8/ Sn^{2+}	2,33	67,0
КУ-2-8/ Sn^{2+} (7)	2,05	49,4
КУ-2-8/ Ni^{2+}	8,62	71,8
КУ-2-8/ Ni^{2+} (7)	2,60	47,6
КУ-2-8/ Co^{2+}	2,32	68,0
КУ-2-8/ Co^{2+} (7)	2,38	47,3

При збільшенні мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол до 1 : 12 у присутності обробленого протягом 90 хв катіоніт з іммобілізованими іонами міді конверсія ТГ за 240 хв досягає 68,6 %, що на 8,5 % вище, ніж при мольному співвідношенні реагентів 1 : 10 (табл. 4.4).

Подальше підвищення мольного надлишку спирту до 1 : 15 дає змогу за 240 хв досягнути конверсії ТГ у реакції бутанолізу 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 (подібне явище було описано вище, у розділі 4.2).

Таблиця 4.4 – Вплив мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію ТГ. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 2 мас. %

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^5$, моль/(дм ³ ·с)	Конверсія ТГ на 240 хв, %
Мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10		
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
Мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 12		
КУ-2-8/Cu ²⁺ (90)	7,83	68,8
КУ-2-8/Cu ²⁺ (7)	2,42	48,2
Мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 15		
КУ-2-8/Cu ²⁺ (90)	4,75	82,7
КУ-2-8/Ni ²⁺ (90)	7,06	87,0

Отже, обробка катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв дає змогу підвищити активність каталізатора, що забезпечує підвищення початкової швидкості реакції порівняно з базовим каталізатором та конверсії ТГ. Запропоновано пояснення такого впливу, яке полягає в координації гідроксил-іонів на катіоні металу, що призводить до зміни електронної густини на катіоні d-металу.

Результати досліджень, представлені в цьому розділі, опубліковані в наукових працях [212, 215, 225, 226] і апробовані на наукових конференціях [227, 228].

4.5 Висновки

Встановлено, що збільшення температури реакції трансестерифікації підвищує початкову швидкість реакції, а у випадку низьких значень початкової швидкості збільшує конверсію ТГ. Показано, що підвищення температури реакції з 333 К до 353 К дає змогу підвищити конверсію тригліцеридів за 150 хв реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом майже в 5 разів – з 21,8 % до 98,7 %. Встановлено, що оптимальна температура реакції трансестерифікації тригліцеридів повинна бути дещо нижчою від температури кипіння спирту і становить для етанолу – 348 К і для бутан-1-олу – 383 К.

Експериментально встановлено екстремальну залежність початкової швидкості реакції від мольного співвідношення реагентів. Встановлено, що максимальна початкова швидкість реакції трансестерифікації досягається при мольному співвідношенні ТГ : етанол 1 : (4,5–5,0) при каталізі катіонітом КУ-2-8 у Н-формі. Показано, що підвищення мольного співвідношення тригліцериди : етанол з 1 : 4,5 до 1 : 8 дає змогу скоротити час досягнення повного перетворення ТГ у 2 рази до 45 хв. Встановлено, що збільшення мольного співвідношення реагентів підвищує питому продуктивність реактора, яка в дослідженому інтервалі співвідношень зростає майже в 3 рази.

Встановлено, що оптимальне співвідношення тригліцериди : етанол повинно бути вище за 1 : 4,5 – за таких умов досягається повна конверсія тригліцеридів. Остаточний вибір значення мольного співвідношення в цьому випадку буде визначатися питомою продуктивністю реактора. Мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол повинне становити 1 : 10.

Встановлено, що при каталізі реакції трансестерифікації тригліцеридів іонами d-металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, максимальна початкова швидкість реакції досягається при вмісті каталізатора 2 мас. % (етанол) або 2–5 мас. % (бутан-1-ол). Показано, що зниження початкової швидкості реакції та конверсії тригліцеридів при збільшенні вмісту каталізатора зумовлене вмістом вологи в каталізаторі, який при значних

концентраціях катіоніту стає співмірний з мольною кількістю тригліцеридів у реакційній суміші. Встановлено оптимальну концентрацію каталізаторів, для катіоніту з іммобілізованими іонами металів вона становить 2 мас. %.

Запропоновано метод активування досліджених каталізаторів їх обробкою 0,1 М розчином NaOH протягом 90 хв. Показано, що така обробка каталізатора дає змогу підвищити як початкову швидкість реакції, так і конверсію ТГ, що досягається за певний час. Експериментально встановлено, що значне збільшення тривалості обробки каталізатора, навпаки, призводить до зниження його активності.

5 Вплив параметрів процесу на закономірності трансестерифікації тригліцеридів спиртами етанолом та бутан-1-олом у присутності оксидів металів

Для визначення оптимальних умов застосування оксидів металів як каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів досліджено вплив таких параметрів процесу як температура реакції, мольне співвідношення реагентів, вміст каталізатора, УЗ-обробка реакційної суміші на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію тригліцеридів.

5.1 Вплив температури

Вплив температури на трансестерифікацію тригліцеридів соняшникової олії етанолом і бутан-1-олом досліджено в присутності оксиду заліза при вмісті каталізатора – 0,25 мас. %, мольному співвідношенні тригліцериди : бутан-1-ол – 1 : 10 та інтервалі температур – 363–388 К.

Встановлено, що з ростом температури спостерігається нелінійне збільшення конверсії тригліцеридів на 150 хв з ростом температури (рис. 5.1).

Таке зростання конверсії, незважаючи на те що реакція трансестерифікації є рівноважною, є закономірним, оскільки в інтервалі досліджених температур за 150 хв рівноважний ступінь перетворення ТГ не досягається, тому підвищення температури сприяє швидшому наближенню складу реакційної суміші до рівноважного, а отже й підвищенню конверсії. Проте збільшення конверсії тригліцеридів з ростом температури має свої особливості – найбільш помітний приріст ступеня перетворення ТГ спостерігається при нижчих температурах (в інтервалі температур 363–373 К конверсія ТГ зростає на 38,1 %), а ближче до температури кипіння бутан-1-олу підвищення конверсії ТГ є не таке помітне (при збільшенні температури з 383 К до 388 К ступінь перетворення ТГ збільшується всього на 7,5 %). Подібний характер залежності конверсії ТГ від температури характерний і для каталізу реакції етанолізу

катионітом КУ-2-8 у Н-формі (рис. 4.1), що свідчить про те, що підвищення температури дає змогу швидше досягнути рівноважної конверсії тригліцеридів.

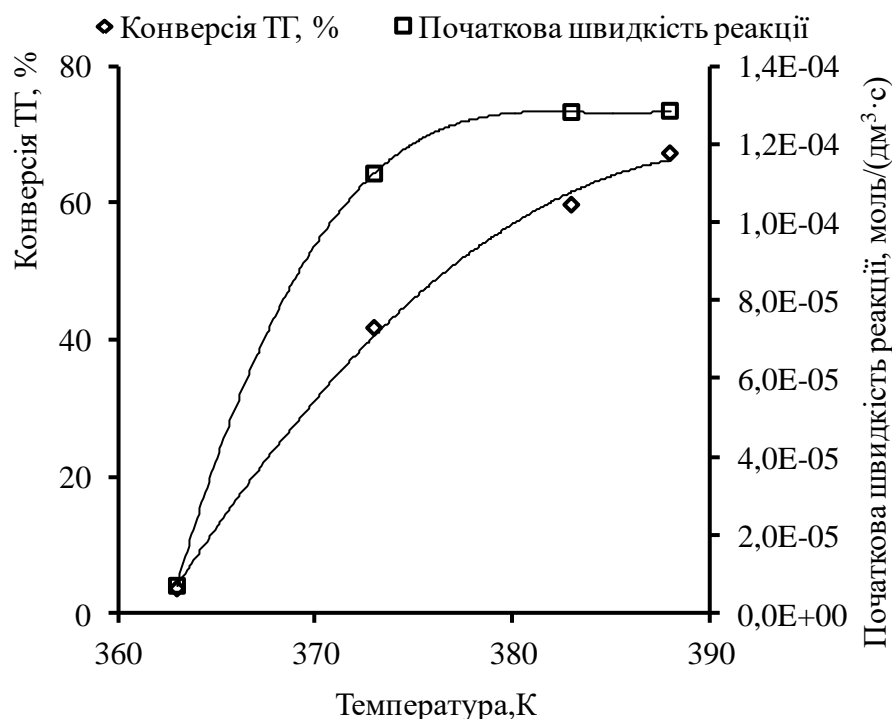


Рисунок 5.1 – Залежність конверсії ТГ на 150 хв від температури реакції. Каталізатор – FeO, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10

Зміна початкової швидкості реакції трансестерифікації також найбільш суттєвою при збільшенні температури реакції від 363 К до 373 К – швидкість зростає більш ніж у 16 разів. Очевидно вплив температури на окремі стадії реакції трансестерифікації є нерівномірним і підвищення температури в цьому інтервалі найбільше прискорює лімітуючу стадію процесу. Як і конверсія, початкова швидкість реакції трансестерифікації при наближенні до температури кипіння бутан-1-олу практично не змінюється. Очевидно за умов, близьких до кипіння спирту, змінюється діюча концентрація бутан-1-олу в реакційній суміші за рахунок його випаровування, що призводить до таких результатів.

Отримані результати показують, що проведення реакції за температури близької до температури кипіння не дає змогу збільшити початкову швидкість реакції, а на конверсію тригліцеридів впливає незначно, тому оптимальною температурою для трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності оксидів металів слід вважати температуру понад 378 К.

5.2 Вплив мольного співвідношення реагентів

Дослідження впливу мольного співвідношення реагентів на конверсію ТГ та питому продуктивність реактора при каталізі іонами d-металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, показали, що збільшення мольного надлишку спирту веде до практично лінійного зростання продуктивності одиниці об'єму реактора за умови високої швидкості реакції. У випадку, коли за час реакції конверсія тригліцеридів є неповною, а швидкість реакції є відносно невисокою, може спостерігатися екстремальна залежність питомої продуктивності реактора від мольного співвідношення навіть за умови зростання конверсії ТГ. Отже, критерієм оптимальності мольного співвідношення реагентів слід вважати питому продуктивність за умови максимально повного перетворення тригліцеридів на естери аліфатичного спирту, оскільки розділення непрореагованих моно-, ди- чи тригліцеридів і естерів аліфатичного спирту є проблематичним через низьку леткість вказаних сполук.

Вплив мольного співвідношення тригліцериди : етанол досліджено за температури 348 К при вмісті каталізатора (ZnO) – 0,25 мас. % в інтервалі мольних співвідношень – 1 : (3,6–5,7).

Встановлено, що початкова швидкість реакції етанолізу в дослідженому інтервалі співвідношень незначно зростає, досягаючи максимуму при співвідношенні ТГ : етанол 1 : 4,1, і далі так само незначно знижується (табл. 5.1). Можна вважати, що збільшення мольного співвідношення ТГ : етанол на

початкову швидкість реакції практично не впливає, адже вказане збільшення швидкості не перевищує 5–6 %.

Таблиця 5.1 – Вплив мольного співвідношення ТГ : етанол на початкову швидкість реакції трансестерифікації, конверсію ТГ та питому продуктивність реактора. Температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Мольне співвідношення ТГ : етанол	Конверсія ТГ на 150 хв, %	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$
3,6:1	90,3	3,70	297
3,8: 1	95,3	3,75	310
4,1:1	97,8	3,92	314
4,8:1	98,7	3,84	316
5,7:1	99,1	3,78	293

Встановлено, що питома продуктивність реактора змінюється симбатно до початкової швидкості реакції. Максимальна питома продуктивність реактора досягається в інтервалі мольних співвідношень реагентів 1 : 4,1 – 1 : 4,8, коли початкова швидкість реакції трансестерифікації є найвищою. За таких умов ступінь перетворення ТГ перевищує 95 % і досягає 97,8–98,7 %. Збільшення мольного співвідношення ТГ : етанол до 1 : 5,7 веде до незначного підвищення конверсії ТГ за 150 хв (99,1 %), при цьому питома продуктивність реактора знижується на 7 %.

Вплив мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол вивчали за температури 383 К та вмісті каталізатора 0,25 мас. %. Як каталізатор використовували оксиди цинку, нікелю (II) та заліза (II). Вибір перших двох оксидів зумовлений їх найвищою активністю в реакції трансестерифікації, а оксид заліза (II) поряд з досить високою активністю володіє магнітними властивостями, що можна використати для його ефективного відділення від реакційної суміші.

Оскільки при каталізі трансестерифікації бутан-1-олом іонами d-металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, було показано, що в інтервалі мольного співвідношення ТГ : спирт 1 : (4–10) зростає питома продуктивність реактора за бутиловими естерами вищих ЖК дослідження здійснювали при співвідношеннях вищих за вказане – 1 : 10 – 1 : 20 (рис. 5.2, табл. 5.2).

Оскільки вплив мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол при каталізі оксидами металів вивчено при вищих значеннях надлишку спирту (рис. 5.2), то характер залежності початкової швидкості реакції трансестерифікації є відмінним від того, що спостерігається в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} .

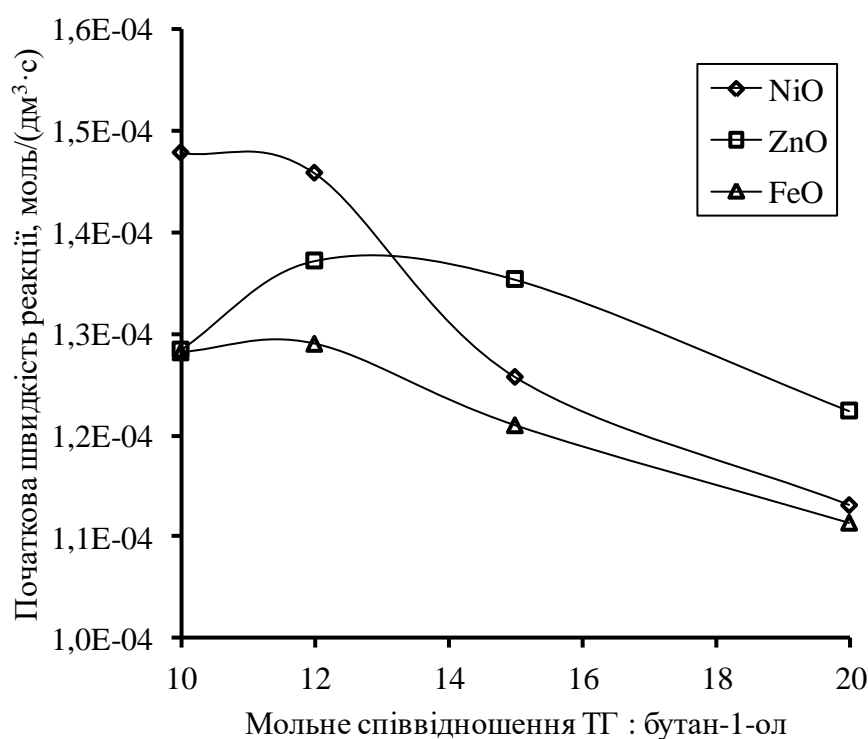


Рисунок 5.2 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом у присутності оксидів металів від мольного співвідношення реагентів. Каталізатор – FeO, NiO, ZnO, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, температура реакції – 383 К

У присутності досліджених оксидів початкова швидкість реакції трансестерифікації при збільшенні мольного співвідношення від 1 : 10 до 1 : 12 залишається незмінною або незначно зростає, а далі знижується і при мольному співвідношенні реагентів 1 : 20 є в 1,12–1,31 рази нижчою, ніж при мольному надлишку спирту 1 : 10.

Таблиця 5.2 – Вплив мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол на початкову швидкість реакції трансестерифікації, конверсію ТГ та питому продуктивність реактора. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол	Конверсія ТГ на 150 хв, %	Питома продуктивність реактора за бутиловими естерами, кг/(м ³ ·с)
NiO		
1 : 10	80,7	180,0
1 : 12	91,1	187,2
1 : 15	97,8	172,8
1 : 20	100	147,6
ZnO		
1 : 10	83,8	183,8
1 : 12	94,2	193,8
1 : 15	97,1*	213,8**
1 : 20	100*	191,4**
FeO		
1 : 10	59,7	130,4
1 : 12	72,8	149,8
1 : 15	94,0	165,7
1 : 20	100	153,1

* – вказана конверсія досягається за 120 хв реакції.

** – вказана питома продуктивність розрахована на 120 хв реакції.

Результати досліджень показують, що збільшення мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол веде до зниження початкової швидкості реакції, проте одночасно спостерігається підвищення конверсії ТГ, яка досягається за 150 хв реакції, – у присутності досліджених оксидів металів при мольному співвідношенні 1 : 20 досягається повне перетворення ТГ (табл. 5.2).

У присутності активніших каталізаторів – оксидів нікелю (II) і цинку – вже при мольному співвідношенні тригліцериди : бутан-1-ол 1 : 15 конверсія ТГ перевищує 95 % і досягає 97,8 % і 97,1 % відповідно, причому при каталізі ZnO також знижується час досягнення такої конверсії (табл. 5.2).

Отже, як і при каталізі реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом іонами d-металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, основним критерієм, який визначає оптимальне мольне співвідношення реагентів можна вважати питому продуктивність реактора (за умови достатньо високої конверсії тригліцеридів).

Таким чином, при етанолізі оптимальне співвідношення ТГ : етанол знаходиться в межах 1 : 4,1 – 1 : 4,8 і є близьким до визначеного для каталізу катіонітом, а при бутанолізі – 1 : 15, адже навіть при каталізі оксидом заліза (II) досягається висока конверсія тригліцеридів – 94,0 %. Лише за умови жорсткіших вимог до складу бутилових естерів можливе використання вищого мольного співвідношення реагентів (1 : 20) з метою забезпечення повного перетворення тригліцеридів.

5.3 Вплив вмісту каталізатора

Вплив вмісту каталізаторів – оксидів металів – на реакцію трансестерифікації тригліцеридів вивчали за температури 348 К (етанол) і 383 К (бутан-1-ол) при мольному співвідношенні ТГ : спирт – 1 : 5,7 (етанол) і 1 : 10 (бутан-1-ол). Вміст каталізатора в реакційній суміші змінювали в межах 0,125–0,500 мас. %.

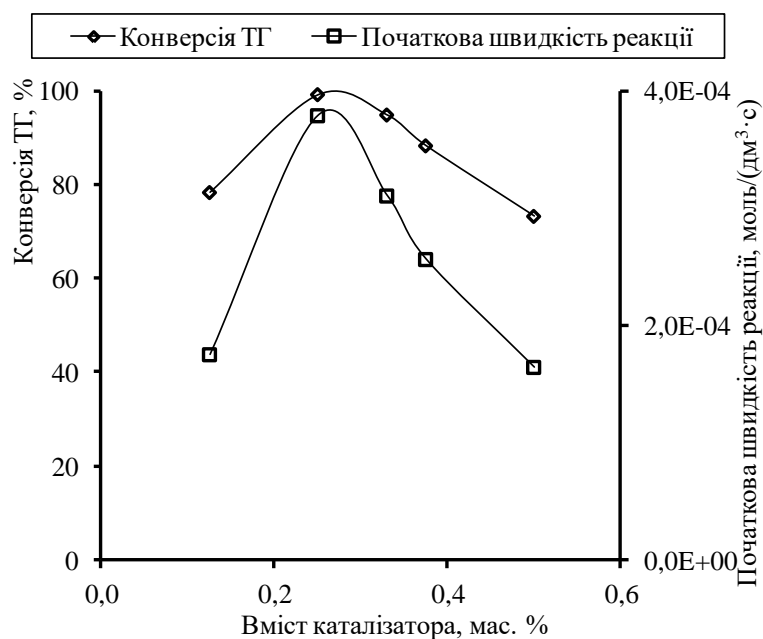
Як і у випадку каталізу реакції трансестерифікації тригліцеридів іонами металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, в присутності оксидів металів спостерігається екстремальна залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації від вмісту каталізатора у реакційній суміші як при етанолізі (рис. 5.3а), так і при бутанолізі (рис. 5.3б).

При збільшенні вмісту каталізатора в реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом від 0,125 мас. % до 0,333 мас. % початкова швидкість реакції зростає в 5,3 рази, проте при подальшому збільшенні вмісту оксиду заліза (II) знижується майже в 2 рази. При бутанолізі також спостерігається різке зростання початкової швидкості реакції в інтервалі вмісту каталізатора 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 в реакційній суміші зумовлює таке саме різке зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів (рис. 5.3).

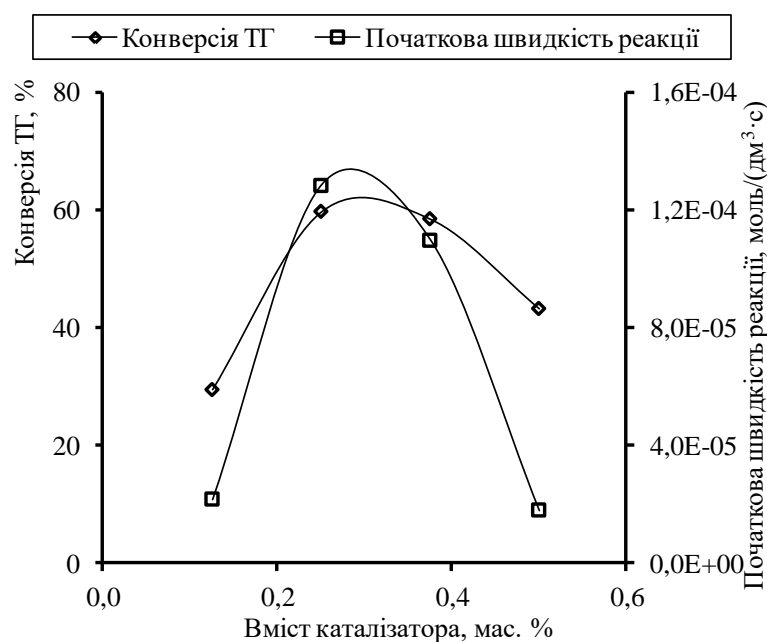
Характерно, що, як і при каталізі катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів, оптимальний вміст каталізатора при етанолізі і бутанолізі є практично однаковим – він становить 0,25–0,33 мас. %.

Характер зміни кривих залежності конверсії ТГ на 150 хв реакції від вмісту каталізатора аналогічний до того, як змінюється залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації – максимальна конверсія ТГ досягається у вузькому інтервалі вмісту каталізатора, який знаходиться в межах 0,250–0,333 мас. %.

Чинником, який впливає на швидкість реакції та конверсію ТГ, є агломерація частинок каталізатора при його високому вмісті в реакційній суміші. Агломерація частинок каталізатора супроводжується механічним блокуванням його поверхні, що при низьких значеннях питомої площі поверхні (табл. 3.11) веде до зниження кількості активних центрів і, відповідно, швидкості реакції.



а



б

Рисунок 5.3 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів і конверсії ТГ при їх взаємодії з етанолом (а) і бутан-1-олом (б) у присутності оксидів металів від вмісту каталізатора. Каталізатор – ZnO (а) і FeO (б), мольне співвідношення ТГ : спирт 1 : 6 (а) і 1 : 10 (б), температура реакції – 348 К (а) і 383 К (б)

Літературні дані також підтверджують, що в процесі трансестерифікації при застосуванні як гомогенних каталізаторів, так і гетерогенних каталізаторів за певних умов спостерігається екстремальна залежність виходу естерів або конверсії ТГ від вмісту каталізатора [229–231].

Здійснення реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності CuO у вигляді гранул розміром 3–5 мм підтверджує наведене вище припущення. Трансестерифікація тригліцеридів соняшникової олії у присутності 0,25 мас. % оксиду міді (II) за температури 348 К при мольному співвідношенні тригліцериди : етанол 1 : 3,8 показує, що застосування каталізатора у вигляді гранул за умови однакового вмісту каталізатора в 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. 5.3).

Таблиця 5.3 – Вплив розмірів частинок каталізатора на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію ТГ на 150 хв. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 3,8

Вміст каталізатора, мас. %	Розмір частинок каталізатора, мм	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{r} \cdot 10^4$, 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 оксиду міді (II) у кількості, вищій за кількість дрібнодисперсного каталізатора в 2–4 рази, дає змогу забезпечити співмірну з каталізом дрібнодисперсним оксидом міді (II) початкову швидкість реакції трансестерифікації – $3,2 \cdot 10^4$ моль/(дм³·с) і $(3,3–3,5) \cdot 10^4$ моль/(дм³·с), відповідно, при практично однаковій конверсії тригліцеридів за 150 хв реакції – 91,6 % і 90,4–93,8 %, відповідно.

Результати, отримані при проведенні реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності каталізатора оксиду міді (II) у вигляді гранул з розміром 3–5 мм, експериментально доводять припущення про агломерацію дрібнодисперсного каталізатора при його значному вмісті в реакційній суміші.

Таким чином, встановлено, що як і при каталізі реакції трансестерифікації іонами d-металів, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8, при використанні як каталізаторів оксидів металів спостерігається екстремальна залежність швидкості реакції трансестерифікації та конверсії ТГ, що досягається за 150 хв, від вмісту каталізатора в реакційній суміші. Вказаний оптимум є практично однаковим для етанолізу і бутанолізу тригліцеридів і лежить у межах вмісту каталізатора в реакційній суміші 0,25–0,33 мас. %.

5.4 Вплив ультразвукової обробки

Для інтенсифікації процесу трансестерифікації тригліцеридів широко досліджують використання різноманітних фізичних чинників, у першу чергу різного типу випромінювання: мікрохвильового (як на стадії хімічного перетворення [78], так і на стадії розділення реакційної суміші [232]), УЗ [100, 233] тощо. У випадку застосування УЗ для інтенсифікації реакції трансестерифікації тригліцеридів особливо наголошують на його ефективність при перемішуванні рідких сумішей, особливо гетерофазних [234], що повинно

дати змогу збільшити швидкість реакції трансестерифікації за рахунок підвищення однорідності реакційної суміші.

Оскільки при трансестерифікації тригліцеридів реакційна суміш соняшникова олія – етанол є гетерофазною, то застосування такого чинника як УЗ випромінювання ймовірно дасть змогу підвищити її гомофазність за рахунок підвищення інтенсивності перемішування компонентів реакційної суміші. Дослідження впливу УЗ хвиль на реакцію етанолізу в присутності оксидів металів вели за температури реакції 348 К при мольному співвідношенні ТГ : етанол – 1 : 3,8 та вмісті каталізатора – 0,25 мас. %. Дослідження реакції бутанолізу тригліцеридів вели за температури реакції 383 К при вмісті каталізатора 0,125-0,500 мас. % та мольному співвідношенні ТГ : бутан-1-ол 1 : 10 – 1 : 20.

Встановлено, що застосування УЗ-випромінювання при етанолізі тригліцеридів у присутності більшості досліджених оксидів металів не дає змогу ефективно впливати на такі показники реакції, як її початкова швидкість та конверсія ТГ (табл. 5.4).

Застосування УЗ обробки під час реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності більшості досліджених каталізаторів веде до принаймні незначного зниження як початкової швидкості реакції трансестерифікації, так і конверсії ТГ на 150 хв реакції. Зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації під дією УЗ випромінювання порівняно з швидкістю реакції за його відсутності становить від 18 % у присутності оксиду міді (II) до 5 % за умови каталізу оксидом олова (IV). Одночасно, при застосуванні УЗ випромінювання спостерігається зниження конверсії ТГ на 150 хв. Найменш помітний вплив УЗ обробки на конверсію тригліцеридів спостерігається при каталізі оксидом міді (II) – зниження конверсії ТГ становить 3,6 %. У присутності оксидів цинку і нікелю (II) застосування УЗ випромінювання зумовлює вдвічі більше зниження конверсії ТГ – на 7,1–7,3 %.

Таблиця 5.4 – Вплив УЗ обробки на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію ТГ на 150 хв. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 3,8, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Каталізатор	УЗ обробка	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	Конверсія ТГ на 150 хв, %
ZnO	–	3,75	95,3
ZnO	+	3,26	88,2
NiO	–	3,16	94,2
NiO	+	2,79	86,9
FeO	–	2,63	81,1
FeO	+	2,73	83,0
CuO	–	2,20	75,6
CuO	+	1,81	72,0
Co ₂ O ₃	–	1,92	64,5
Co ₂ O ₃	+	2,09	65,5
SnO ₂	–	3,58	88,2
SnO ₂	+	3,38	79,2

Лише при каталізі оксидом заліза (II) і оксидом кобальту (III) УЗ обробка чинить позитивний вплив на показники процесу трансестерифікації – початкова швидкість реакції зростає на 4–9 %, а конверсія ТГ на 150 хв – на 1,0–1,9 %.

Загалом, застосування УЗ випромінювання в реакції етанолізу тригліцеридів здебільшого веде до зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії ТГ. Очевидно, що попередньо встановлені умови перемішування реакційної суміші мішалкою цілком забезпечують перебіг реакції в кінетичній області та ефективне перемішування реагентів і

подальше підвищення ефективності гомогенізації реакційної суміші бажаного ефекту не чинить.

Залежності, отримані при бутанолізі, схожі на ті, які спостерігалися при трансестерифікації тригліцеридів етанолом – у присутності більшості досліджених оксидних каталізаторів спостерігається зниження як початкової швидкості реакції трансестерифікації так і конверсії ТГ на 150 хв реакції (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Вплив ультразвукової обробки на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію ТГ на 150 хв. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Каталізатор	УЗ обробка	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4$, моль/($\text{дм}^3 \cdot \text{с}$)	Конверсія ТГ на 150 хв, %
ZnO	–	1,28	83,8
ZnO	+	1,44	82,3
NiO	–	1,48	81,5
NiO	+	1,34	80,7
FeO	–	1,28	59,7
FeO	+	1,73	69,3
CuO	–	1,18	78,2
CuO	+	1,13	75,7
Co ₂ O ₃	–	0,63	59,9
Co ₂ O ₃	+	0,53	59,0
Co ₃ O ₄	–	0,68	61,8
Co ₃ O ₄	+	0,78	62,3

Як і при етанолізі ТГ, у присутності таких каталізаторів як оксид міді (II) спостерігається деяке зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації – близько 4 %, проте в присутності оксиду заліза (II) початкова швидкість реакції зростає значно суттєвіше – на 35 %. Незначне збільшення початкової швидкості реакції спостерігається також у присутності Co_3O_4 – зростання швидкості становить 14 %. Якісні зміни конверсії тригліцеридів при бутанолізі тригліцеридів у присутності оксидів металів за умови застосування УЗ випромінювання є аналогічними до тих, що спостерігаються при трансестерифікації тригліцеридів етанолом. Кількісно ці зміни виражені менш яскраво – у присутності всіх досліджених оксидів металів, за винятком оксиду заліза (II), зниження або збільшення конверсії тригліцеридів при бутанолізі за рахунок застосування УЗ випромінювання становить 0,5–2,6 %.

Очевидно, такі результати дії ультразвуку зумовлені його впливом на магнітнопорядкований стан оксидів-каталізаторів, що виявляється в активуванні кислотних центрів оксидів заліза (II), нікелю (II) і кобальту (II, III), які володіють антиферомагнітними властивостями.

Оскільки вплив УЗ-випромінювання може істотно залежати від умов процесу досліджено також вплив способу УЗ обробки каталізатора, барботування інертного газу, температури реакції, мольного співвідношення реагентів та концентрації каталізатора.

Оскільки з літературних джерел відомо, що тривалий вплив ультразвуку може негативно впливати на каталізатор за рахунок агрегації його частинок [235], то досліджено можливість нетривалого активування оксиду заліза шляхом його обробки УЗ у вигляді водної суспензії протягом 15 хв з подальшими фільтруванням каталізатора і його висушуванням.

Показано, що обробка оксиду заліза (II) поза реакційною сумішшю практично не впливає на конверсію ТГ на 150 хв – отримані результати відрізняються від результатів трансестерифікації тригліцеридів за відсутності

УЗ на 0,1–2,6 % залежно від того, скільки зберігався оброблений катализатор перед його використанням – 1 чи 4 доби.

Також встановлено, що здійснення реакції бутанолізу при підвищеному тиску (0,2–0,3 МПа), який створювали інертним газом (азотом), за температури реакції 363 К дає змогу істотно підвищити конверсію тригліцеридів за 150 хв з 3 % (при тиску в реакторі 0,1 МПа) до 17,0–17,8 % (при тиску 0,2–0,3 МПа). Проте подальше підвищення температури реакції очевидно веде до зниження в'язкості реакційної суміші, а отже і зменшення ефективності впливу УЗ-кавітації (рис. 5.4). Фактично, спостерігаються два протилежно спрямовані впливи – підвищення тиску в реакторі, яке підвищує ефективність УЗ-випромінювання, та збільшення температури реакції, яке веде до зменшення в'язкості реакційного середовища та погіршення дії кавітації. Очевидно за температури 373 К спостерігається максимальний вплив саме другого чинника – підвищення температури реакції – конверсія тригліцеридів при тиску 0,2–0,3 МПа становить лише 5,2–9,3 %.

Для підвищення ефективності УЗ-випромінювання запропоновано також використовувати барботування газів [236]. У випадку реакції трансестерифікації за умови каталізу оксидами металів доцільно застосовувати для барботування інертні гази – наприклад азот. Рішення використати азот, а не повітря пов'язане з можливістю взаємодії органічних сполук реакційної суміші з киснем повітрям. Встановлено, що барботування азоту повністю нівелює вплив УЗ обробки на конверсію ТГ як у початковий період часу (30 хв), так і за 150 хв реакції (рис. 5.5).

Застосування УЗ-випромінювання практично не впливає на характер залежності початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом від вмісту катализатора – оптимальний вміст катализатора також знаходиться в мажах 0,25–0,33 мас. %. За такого вмісту катализатора швидкість реакції трансестерифікації досягає $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). Разом з тим застосування УЗ-обробки істотно впливає 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 (рис. 5.6). Таким чином, застосування УЗ зсуває оптимальне значення вмісту каталізатора в область вищих концентрацій. Враховуючи, дані про застосування УЗ як ефективного засобу перемішування та диспергування реакційної суміші, такі результати підтверджують висловлене вище припущення про те, що екстремальна залежність конверсії тригліцеридів від вмісту каталізатора зумовлена його агломерацією. Застосування УЗ при високому вмісті каталізатора в реакційній суміші очевидно частково руйнує ці агломерати, які утворюються за рахунок злипання частинок каталізатора і, що дає змогу досягнути вищої конверсії тригліцеридів.

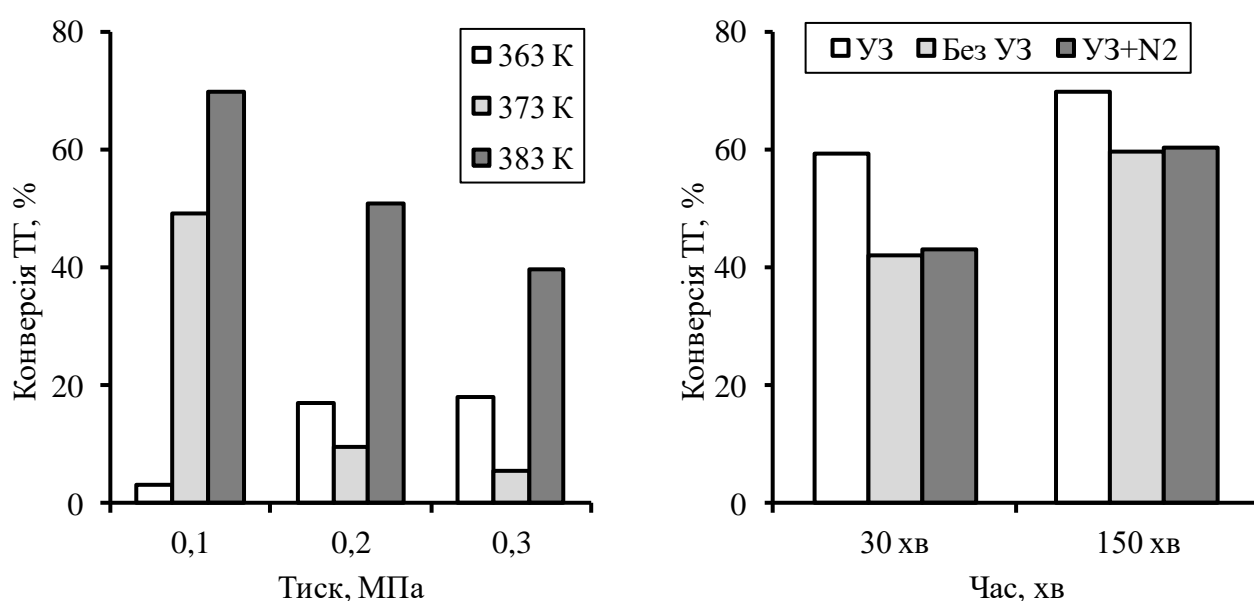


Рисунок 5.4 – Залежність конверсії ТГ на 150 хв від температури реакції та тиску в реакторі. Каталізатор – FeO, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол 1 : 10, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Рисунок 5.5 – Залежність конверсії ТГ на 30 хв і 150 хв від барботування азоту. Каталізатор – FeO, температура – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол 1 : 10, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

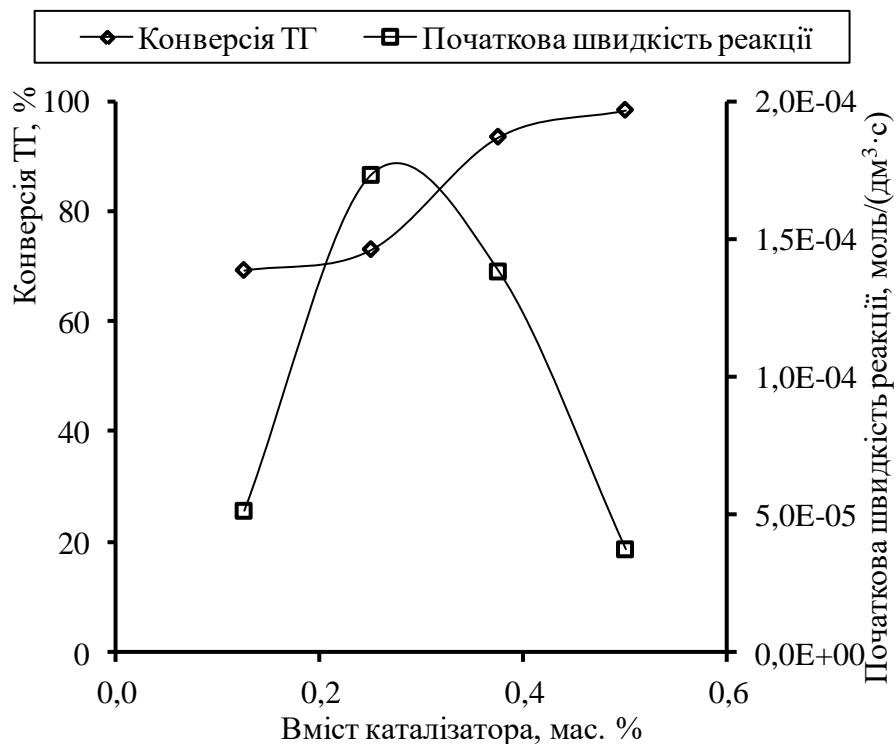


Рисунок 5.6 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії ТГ на 150 хв від вмісту каталізатора за умови УЗ-обробки реакційної суміші. Каталізатор – FeO, температура – 383 К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10

Деяко відрізняється характер кривої залежності початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом від мольного співвідношення реагентів за умови застосування УЗ від того, який спостерігався за відсутності УЗ-обробки (рис. 5.7).

Початкова швидкість реакції різко знижується (практично в 2 рази) при підвищенні мольного співвідношення тригліцериди : спирт до 1 : 12 і досягає мінімального значення, яке становить менше $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), а в подальшому підвищується при співвідношенні 1 : 15 на 25–27 % і далі залишається практично незмінною і становить близько $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) (рис. 5.7). Характер зміни кривої залежності конверсії ТГ від мольного

співвідношення тригліцеридів у цілому ідентичний тому, який спостерігається за відсутності УЗ-обробки та при етанолізі при дії УЗ хвиль (рис. 5.6).

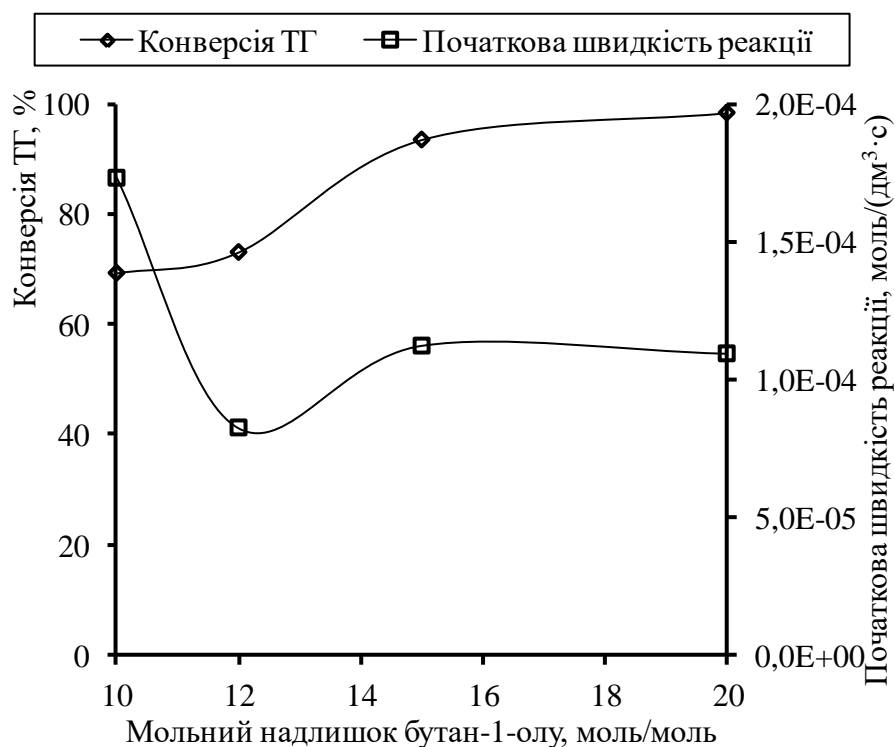


Рисунок 5.7 – Залежність початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії ТГ на 150 хв від мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол за умови УЗ-обробки реакційної суміші. Каталізатор – FeO, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, температура – 383 К

Отримані результати свідчать про неоднозначний вплив УЗ-випромінювання на реакцію трансестерифікації. Очевидно, що застосування УЗ не дає змогу значно підвищити активність досліджених каталізаторів – оксидів металів. Можна зробити висновок, що застосування УЗ доцільне лише за умови каталізу реакції трансестерифікації тригліцеридів оксидом заліза (II).

Результати досліджень, представлені в цьому розділі, опубліковані в наукових працях [237–240] і апробовані на наукових конференціях [241–244].

5.5 Висновки

Експериментально встановлено, що характер залежностей початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії ТГ від умов процесу при каталізі оксидами металів загалом подібний до того, що спостерігається при здійсненні реакції трансестерифікації в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими металами.

Встановлено, що при збільшенні температури реакції бутанолізу в інтервалі 363–388 К конверсія ТГ при каталізі оксидом заліза (II) зростає від 3,6 % до 67,2 %. Показано, що збільшення конверсії ТГ пов'язане зі збільшенням початкової швидкості реакції. Встановлено, що проведення реакції трансестерифікації за температури, близької до температури кипіння, не дає змогу збільшити швидкість реакції трансестерифікації та істотно підвищити конверсію ТГ, тому оптимальною температурою трансестерифікації є понад 378 К.

Встановлено, що при збільшенні мольного співвідношення ТГ : спирт спостерігається симбатна зміна початкової швидкості реакції та конверсії ТГ. Показано, що якщо за час реакції не досягається повне перетворення ТГ, то спостерігається екстремальна залежність питомої продуктивності реактора від мольного співвідношення реагентів. Встановлено, що оптимальне співвідношення тригліцериди : етанол при каталізі оксидами металів становить 1 : (4,1–4,8), що практично співпадає з межами встановленими для катіоніту з іммобілізованими іонами металів. Оптимальне мольне співвідношення тригліцериди : бутан-1-ол для досягнення повної конверсії тригліцеридів повинне бути не нижче 1 : 15.

Експериментально встановлене оптимальне значення вмісту каталізатора в реакційній суміші, за якого спостерігається максимальне значення початкової швидкості реакції етанолізу та бутанолізу й конверсії ТГ – 0,25–0,33 мас. %. Встановлено та експериментально доведено, що зниження швидкості реакції трансестерифікації та конверсії ТГ при збільшенні вмісту оксиду металу в

реакційній суміші зумовлене блокуванням поверхні каталізатора за рахунок агломерації його частинок, що за умови низької питомої площі поверхні веде до зниження кількості активних центрів.

Експериментально встановлено, що застосування УЗ-випромінювання зсуває значення оптимального вмісту каталізатора, за якого досягається максимальна конверсія ТГ, у бік вищих значень. Зроблено висновок, що такі результати зумовлені руйнуванням агломератів дрібнодисперсного каталізатора при його високому вмісті.

Показано, що застосування УЗ випромінювання є ефективним при застосуванні як каталізаторів оксидів заліза та кобальту. За умови використання вказаних каталізаторів УЗ обробка реакційної суміші дає змогу підвищити початкову швидкість реакції трансестерифікації на 12–14 % (при бутанолізі) та 4–9 % (при етанолізі) та конверсію тригліцеридів – при бутанолізі конверсія тригліцеридів при каталізі FeO зростає майже на 10 %. Висловлене припущення, що такий вплив УЗ зумовлений його дією на магнітовпорядкований стан досліджених оксидів металів і активуванням кислотних центрів оксидів заліза (II), нікелю (II) і кобальту (II, III).

6 Одержання естерів вищих жирних кислот естерифікацією спиртами та аміноспиртами

Важливим методом одержання естерів вищих ЖК є естерифікація відповідних кислот [121, 125]. Сировиною в такому випадку служать індивідуальні вищі жирні кислоти та їх суміші, наприклад відходи виробництва олій, які містять достатню кількість кислот, наприклад соапсток [122]. Для естерифікації вільних ЖК використовують аліфатичні спирти, їх суміші, етаноламіни.

Разом з тим, у процесі естерифікації можливе використання не лише відходів жирової сировини, але й спиртовмісних відходів, які часто не знаходять кваліфікованого застосування. Такими спиртовмісними відходами є продукти, які отримують при виробництві харчового етилового спирту – ГФ етилового спирту (основний компонент – етанол) та сивушна олія (основні компоненти – 2-метилпропан-1-ол і 3-метилбутан-1-ол). Поряд з аліфатичними спиртами для естерифікації вільних жирних кислот застосовують аміноспирти, що дозволяє отримувати відповідні аміноестери, які знаходять застосування насамперед як поверхнево-активні речовини.

При одержанні естерів вищих ЖК реакцією трансестерифікації важливе значення має якість сировини – присутність в її складі води чи вільних жирних кислот навіть у невеликих кількостях (0,5 мас. % і 5 мас. %, відповідно) залежно від виду каталізатора веде до зниження виходу естерів і значно ускладнює технологію розділення продуктів реакції внаслідок утворення мила [15]. Найчастіше для переробки олій з високим вмістом вільних ЖК застосовують двостадійний метод – на першій стадії здійснюють естерифікацію кислот (у присутності кислотного каталізатора), на другій – трансестерифікацію тригліцеридів (у присутності основного каталізатора). Однією з переваг гетерогенних каталізаторів власне є можливість здійснення реакції трансестерифікації з використанням низькоякісної сировини, наприклад

відпрацьованої олії, яка має підвищений вміст води і вільних кислот. Дослідження реакції естерифікації вищих жирних кислот аліфатичними спиртами в присутності запропонованих каталізаторів дасть змогу вивчити її закономірності і, в подальшому, дасть змогу застосувати отримані результати для прогнозування дії каталізаторів у реакції трансестерифікації олій з підвищеним вмістом вільних ЖК.

Отже, вивчення можливості застосування досліджених каталізаторів у реакції естерифікації вільних ЖК дасть змогу розширити сировинну базу процесу одержання естерів вищих ЖК.

6.1 Взаємодія олеїнової кислоти та бутан-1-олу

Можливість застосування оксидів металів як каталізаторів реакції естерифікації описана в літературі [245, 246]. Також показано [246], що кінетика процесу естерифікації може бути описана квазігомогенною кінетичною моделлю реакції другого порядку, яка добре узгоджується з експериментальними результатами.

Для дослідження дії оксидів металів як каталізаторів реакції естерифікації використано олеїнову кислоту та бутан-1-ол. Реакцію здійснювали в стаціонарних умовах у присутності оксидів заліза (II), міді (II), нікелю (II) та цинку за температури 383 К при мольному співвідношенні ОК : бутан-1-ол – 1 : 7,6 та вмісті каталізатора в реакційній суміші – 0,25 мас. %.

Встановлено, що вказані оксиди металів виявляють за цих умов невисоку активність у реакції естерифікації – конверсія ОК за 150 хв реакції знаходиться в межах 7,1–12,9 %. Оскільки естерифікацію олеїнової кислоти досліджено в стаціонарних умовах при значному надлишку бутан-1-олу (мольне співвідношення 1 : 7,6), це дає змогу припустити що реакція описується рівнянням першого порядку. Спрямлення кривих зміни концентрації олеїнової кислоти у координатах реакції першого порядку $\ln k - \tau$ показує, що таке припущення є цілком слушним (рис. 6.1). Встановлено, що зростання значення

констант швидкості реакції (табл. 6.1) добре корелює зі зменшенням основності поверхні досліджених оксидів металів (рис. 6.2).

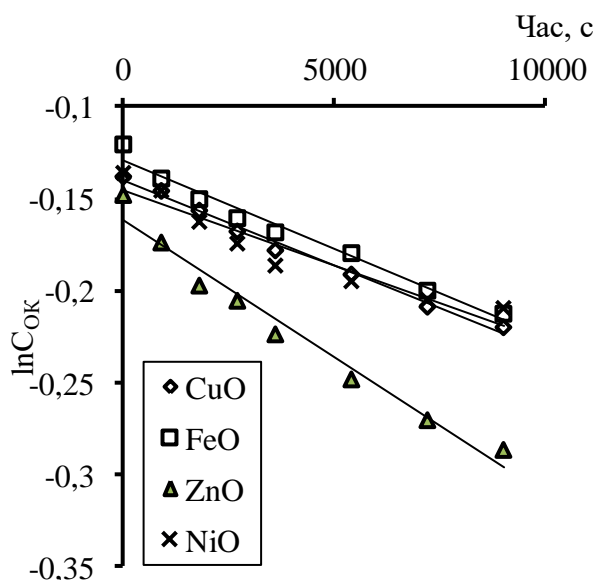


Рисунок 6.1 – Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих витрати олеїнової кислоти в реакції її естерифікації бутан-1-олом. Вміст каталізатора – 0.25 мас. %, мольне співвідношення ОК : бутан-1-ол – 1 : 7,6, температура реакції – 383 К

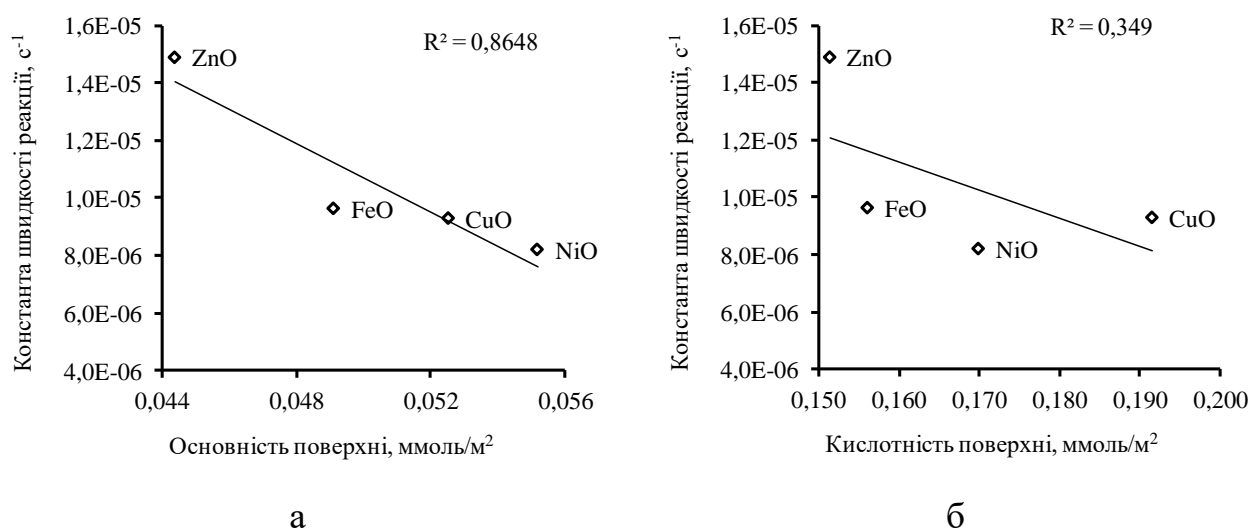


Рисунок 6.2 – Залежність константи швидкості реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом від основності поверхні каталізатора. Вміст каталізатора – 0.25 мас. %, мольне співвідношення ОК : бутан-1-ол – 1 : 7,6, температура реакції – 383 К

При здійсненні реакції естерифікації зафіксована зміна забарвлення реакційної суміші в присутності оксиду міді (II) (продукти реакції набувають смарагдового кольору) та зміна зовнішнього вигляду каталізатора – дрібнодисперсний оксид цинку перетворюється на аморфну масу, яка має значно більший об'єм (рис. 6.3). Очевидно, що за умов процесу відбувається реакція між оксидом металу та олеїною кислотою з утворенням олеатів цинку та міді.

Таблиця 6.1 – Естерифікація олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів. Вміст каталізатора – 0.25 мас. %, мольне співвідношення ОК : бутан-1-ол – 1 : 7,6, температура реакції – 383 К

Каталізатор	Конверсія ОК, %	Константа швидкості, $r \cdot 10^5, \text{к, с}^{-1}$	Питома електропровідність, мСм/м		Вміст води в реакційній суміші, %
			стаціонарні умови	нестаціонарні умови	
			FeO	8,8	
CuO	7,9	0,93	0,220	–	0,17
ZnO	12,9	1,49	0,058	0,008	0,27
NiO	7,1	0,82	0,045	0,013	0,15
Модельна суміш ОК : бутан-1-ол			0,036	–	–

При здійсненні реакції естерифікації у нестаціонарних умовах одержано такий самий результат – реакційна суміш за температури реакції (413 К) є гомогенною і лише після її охолодження до 303–313 К спостерігається утворення осаду олеату цинк. Оскільки в присутності оксидів заліза (II) і нікелю (II) подібні зміни візуально не спостерігалися, то було визначено вміст води в продуктах реакції та електропровідність продуктів реакції після

відділення каталізаторів (оксидів заліза (II), нікелю (II) та олеату цинку). У випадку каталізу естерифікації оксидом міді утворений олеат міді не виділявся навіть при охолодженні реакційної суміші. Отримані результати свідчать про чітку кореляцію між питомою провідністю продуктів і вмістом води в реакційній суміші. Суттєво відрізняються лише результати, отримані для реакційної системи за умови каталізу оксидом міді – очевидно висока провідність системи зумовлена тим, що олеат міді залишався розчиненим у продуктах реакції.



Рисунок 6.3 – Зовнішній вигляд проб реакційної суміші, відібраних при естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності: а – ZnO, б – NiO, в – FeO, г – CuO. Температура реакції – 373 К, мольний співвідношення ОК : бутан-1-ол – 1 : 7,6, вміст каталізатора – 0,25 мас. %.

Встановлено, що електропровідність модельної суміші, яка складалася з олеїнової кислоти і бутан-1-олу взятих у тому самому мольному співвідношенні, що й для реакції, є в 1,25–1,61 рази нижчою ніж провідність продуктів реакції. Вища провідність продуктів реакції, очевидно, свідчить про присутність розчинених солей металів, які утворюються за рахунок взаємодії каталізатора і олеїнової кислоти. Визначення провідності реакційної суміші при здійсненні естерифікації у нестационарних умовах при каталізі оксидом нікелю (II) та цинку, показало, що в цьому випадку провідність є в 3,5–7,3 рази нижчою, ніж при естерифікації в стаціонарних умовах. Очевидно, такі результати зумовлені вилученням води з реакційної суміші при здійсненні реакції у нестационарних умовах.

Отримані результати накладають певні обмеження на застосування оксидів міді (II) і цинку як каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів з високим вмістом вільних ЖК.

Для оксиду цинку, який є найактивнішим каталізатором реакції естерифікації, та оксиду нікелю (II), який виявив високу активність у реакції трансестерифікації, досліджено вплив температури на конверсію ОК та визначено енергію активації реакції естерифікації та передекспоненційний множник. Естерифікацію олеїнової кислоти бутан-1-олом здійснювали за умов, вказаних вище, в інтервалі температур 373–388 К. Як і при дослідженні впливу виду металу на каталіз реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом, спрямлення кінетичних кривих витрати кислоти вели в координатах реакції першого порядку. За визначеними при різних температурах реакції ефективними константами швидкості (оскільки для опису реакції використовували квазігомогенну модель реакції, то її значення враховує також вміст каталізатора і концентрацію бутан-1-олу в реакційній системі) розраховували активаційні параметри реакції естерифікації (рис. 6.4, табл. 6.2).

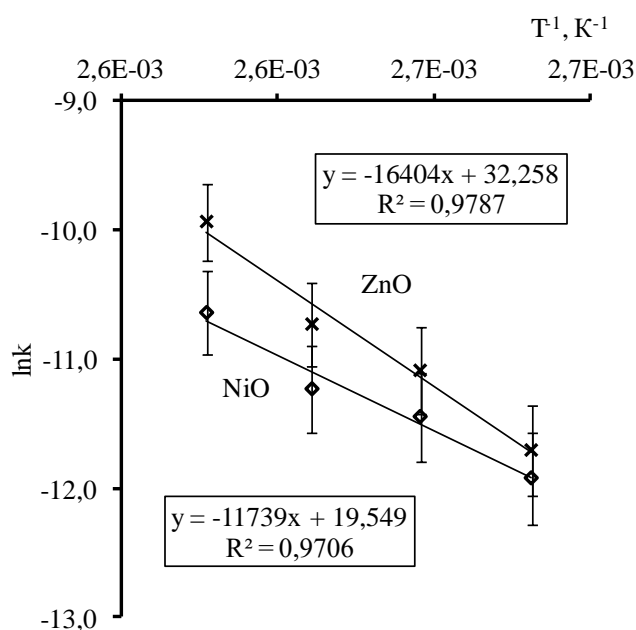


Рисунок 6.4 – Залежність константи швидкості реакції естерифікації від температури в координатах Арреніуса за умов каталізу ZnO та NiO (планки похибок – 3 %).

Таблиця 6.2 – Розрахунок активаційних параметрів реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів. Вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення ОК : бутан-1-ол – 1 : 7,6

Температура, К	Ефективні константи швидкості реакції естерифікації, $k \cdot 10^5, c^{-1}$	
	ZnO	NiO
388	4,85	2,40
383	2,19	1,33
378	1,53	1,07
373	0,83	0,67
Енергія активації, Е, кДж/моль	136,4	97,6
Передекспоненційний множник, $k_0, dm^3/(mоль \cdot c)$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$4,1 \cdot 10^7$

Дослідження реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у стаціонарних умовах у присутності оксидів цинку і нікелю (II) вели при мольному співвідношенні ОК : бутан-1-ол – 1 : 3,6 та вмісті каталізатора 0,25 мас. %. Температура реакції визначалася умовами кипіння реакційної суміші і в середньому становила 399–401 К. Конверсія ОК за умови відведення води з реакційної суміші становить 75,9 % у присутності ZnO та 47,5 % у присутності NiO.

З використанням отриманих значень енергії активації та передекспоненційного множника (табл. 6.2) виконано розрахунок конверсії олеїнової кислоти реакції її естерифікації у присутності вказаних оксидів металів для нестационарного процесу. При такому розрахунку вважали, що реакція описується квазігомогенною моделлю:

$$r = kC_{OK}C_{BC} \quad (6.1)$$

де k – ефективна константа швидкості реакції естерифікації (містить концентрацію каталізатора), $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$;

C_{OK} і C_{BC} – концентрації ОК та бутан-1-олу, відповідно, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Після інтегрування виразу (6.1) та врахування початкових концентрацій олеїнової кислоти і бутан-1-олу ($C_{OK,0}$ і $C_{BC,0}$, відповідно) і отримали рівняння для визначення константи швидкості:

$$k\tau = \frac{1}{C_{OK,0} - C_{BC,0}} \ln \left(\frac{C_{BC,0}}{C_{OK,0}} \cdot \frac{C_{OK,0} - C_{OK}}{C_{BC,0} - C_{OK}} \right) \quad (6.2)$$

Ефективну константу швидкості розраховували при середній температурі реакції, відповідно за визначеною константою швидкості розраховували концентрацію олеїнової кислоти на 360 хв реакції та конверсію ОК (табл. 6.3).

Разом з тим, при трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії (ВСО) бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю (II) встановлено, що поряд з реакцією трансестерифікації тригліцеридів відбувається естерифікації вільних ЖК присутніх у ВСО (табл. 6.4).

Таблиця 6.3 – Порівняння розрахункової та експериментальної конверсії ОК в реакції її естерифікації бутан-1-олом. Початковий вміст каталізатора – 0,25 мас. %, початкове мольне співвідношення ОК : бутан-1-ол – 1 : 3,6

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

Таблиця 6.4 – Порівняння розрахункової та експериментальної конверсії вільних ЖК в реакції її естерифікації бутан-1-олом під час трансестерифікації ВСО. Вміст каталізатора – 0,25 мас. %, початкове мольне співвідношення ОК : бутан-1-ол – 1 : 1251

Каталізатор	Середня температура реакції, К	Розрахована константа швидкості реакції естерифікації, k , $\text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$	Розрахована конверсія вільних ЖК, %	Конверсія вільних ЖК, %	δ_K , %
ZnO	383	$1,4 \cdot 10^{-5}$	40,6	32,1	26,6
NiO	383	$1,1 \cdot 10^{-5}$	49,3	35,3	39,6

З використанням наведених у табл. 6.2 значень енергії активації та передекспоненційного множника реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності ZnO і NiO розраховано константи швидкості реакції естерифікації вільних ЖК бутан-1-олом за умов реакції трансестерифікації (температура та початкові концентрації бутан-1-олу і

вільних ЖК) та з рівняння 6.2 розраховано кінцеву концентрацію вільних ЖК і, відповідно, їх конверсію (табл. 6.4).

Як видно з табл. 6.4 значення конверсії вільних ЖК розраховане за даними отриманими при естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом відхиляється на 26,6–39,6 % від експериментальних даних. Враховуючи істотну відмінність в умовах проведення реакції трансестерифікації (особливо відрізняється мольне співвідношення реагентів) таке відхилення є цілком допустиме і свідчить про можливість використання отриманих значень енергії активації реакції естерифікації та передекспоненційного множника для прогнозування конверсії вільних жирних кислоту присутності вказаних каталізаторів – оксидів цинку і нікелю, у реакції трансестерифікації олій з високим вмістом вільних ЖК.

6.2 Закономірності естерифікації вищих жирних кислот нейтралізованого соапстоку головною фракцією етилового спирту та сивушною олією

Результати естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом показали, що можливість застосування оксидів металів як каталізаторів є обмежена, з одного боку, відносно низькою їх активністю, а з іншого боку, можливістю реакції між каталізатором – оксидом металу, і кислотою. Тому, естерифікацію вищих жирних кислот отриманих із соапстоку, досліджено в присутності катіоніту КУ-2-8 і *n*-толуенсульфонової кислоти (*n*ТСК). Для естерифікації вищих ЖК, отриманих з соапстоку, здійснювали етанолом (у вигляді ГФ етилового спирту) та сивушною олією. Встановлено, що ефективним каталізатором взаємодії вищих ЖК і етанолу є *n*-толуенсульфокислота (*n*ТСК). Реакцію здійснювали за температури реакційного середовища 349 К при концентрації каталізатора $(1,3-1,5) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ у стаціонарних умовах.

Встановлено, що навіть при значному надлишку етанолу конверсія ЖК не перевищує 45 %, причому в широкому інтервалі мольного співвідношення кислота : спирт 1 : 11,0 – 1 : 15,8 – конверсія вищих ЖК, отриманих із соапстоку, за 300 хв є практично однаковою і становить 44,2 % і 44,5 %,

відповідно. Низька конверсія вільних ЖК при естерифікації в стаціонарних умовах очевидно зумовлена присутністю води в складі реагентів, вміст якої в ГФ може досягати 9,2 мас. %.

Здійснення реакції естерифікації в нестационарних умовах з відгонкою утвореної води у вигляді азеотропної суміші з бенzenом (вміст бензену в реакційній суміші становив 13,7 мас. %) показало, що при мольному співвідношенні ЖК : етанол – 1 : 4,4 і концентрації $n\text{TCK} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ конверсія вищих жирних кислот за 300 хв становить лише 44,2 %. Отриманий результат практично ідентичний до того, що спостерігався при проведенні реакції в стаціонарних умовах.

Подальше зниження мольного співвідношенні реагентів (табл. 6.5) з одночасним збільшенням вмісту бензену до понад 25 мас. % дає змогу спочатку досягнути конверсії вільних ЖК 80,1 % (щоправда при збільшенні тривалості реакції до 360 хв), проте зниження мольного надлишку спирту до 1 : 1,5 зумовлює зниження тривалості реакції до 240 хв і зменшення конверсії вільних ЖК до 65,0 %.

Таблиця 6.5 – Тривалість реакції та конверсія вільних ЖК при їх естерифікації ГФ етилового спирту в нестационарних умовах. Концентрація каталізатора $n\text{TCK} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

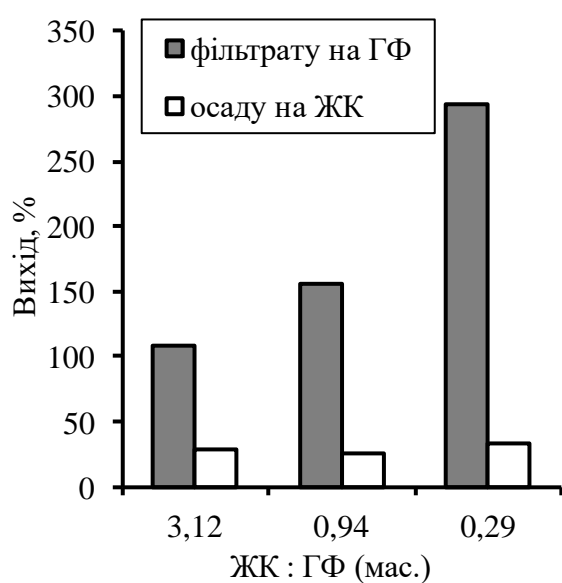
Мольне співвідношення ЖК : ЕС	Вміст бензену, мас. %	Тривалість реакції, хв.*	Конверсія ЖК, %
1 : 4,4	13,7	300	44,2
1 : 2,3	19,5	360	80,1
1 : 1,5	26,4	240	65,0

* – визначалася за моментом припинення нагромадження водного шару в пастці Діна-Старка

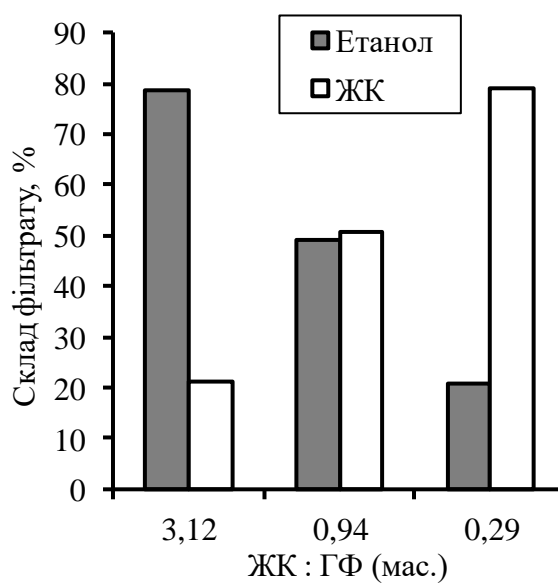
Очевидно, досягнути вищого ступеня перетворення кислот заважають домішки, що містяться у вільних жирних кислотах. Такі домішки можуть мати різний характер (як кислотний, так і не кислотний), проте вони впливають на забарвлення реакційної суміші та знижують концентрації реагентів та каталізатора. Для вилучення таких домішок запропоновано здійснювати екстрагування вільних ЖК обробкою вільних жирних кислот ГФ етилового спирту та подальшу естерифікацію отриманого екстракту.

Екстрагування проводили при масовому співвідношенні соапсток : ГФ етилового спирту 1 : 3,12, 1 : 0,94, 1 : 0,29 (рис. 6.5).

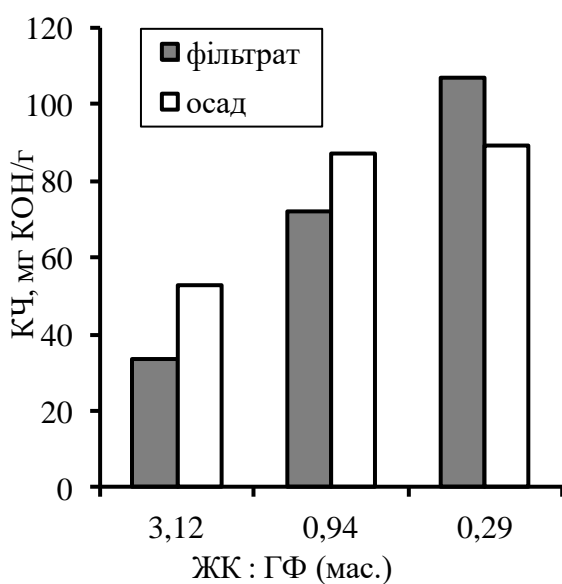
Встановлено, що при зменшенні кількості екстрагенту відносно маси нейтралізованого соапстоку вихід фільтрату в перерахунку на ГФ етилового спирту зростає в 3 рази практично лінійно (рис. 6.5а), а вихід осаду в перерахунку на вільні жирні кислоти залишається практично постійним і становить 28,2–32,7%. Одночасно зі збільшенням виходу фільтрату при зменшенні надлишку екстрагенту спостерігається значна зміна складу фільтрату: при застосуванні надлишку екстрагенту масове співвідношення вільні ЖК : етанол становить близько 1 : 4, а при використанні надлишку соапстоку вказане співвідношення становить 4 : 1 (рис. 6.5б). Якщо врахувати, що одночасно зі зменшенням надлишку екстрагенту зростає кислотне число екстракту та осаду (рис. 6.5в) можна зробити висновок, що при масовому співвідношенні соапсток : ГФ – 1 : 3,12 екстрагент використовується неефективно – його кількість є надлишковою для досягнення повного екстрагування вільних ЖК, отриманих із соапстоку. Слід зазначити, що загальна кількість залишкових кислот в осаді, незважаючи на збільшення його кислотного числа, є значно меншою, ніж у фільтраті, вихід якого зі зменшення надлишку екстрагенту зростає.



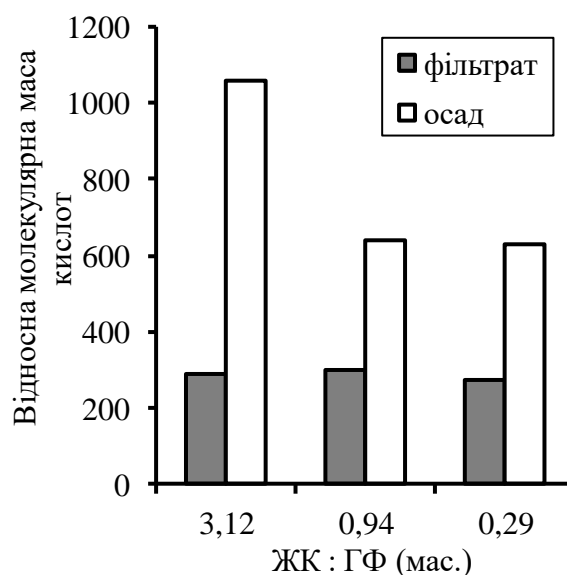
а



б



в



г

Рисунок 6.5 – Вплив масового співвідношення соапсток : ГФ етилового спирту на закономірності екстрагування вільних ЖК, отриманих з соапстоку: а – на вихід фільтрату і осаду; б – на склад фільтрату; в – на кислотне число фільтрату і осаду; г – на середню молекулярну масу кислот у фільтраті й осаді

Встановлено також, що при зменшенні надлишку екстрагенту знижується середня молекулярна маса сполук кислотного характеру, які залишаються у

фільтраті з 1061 до 641–627 (рис. 6.5г), тоді як середня молекулярна маса кислот, що переходять в екстракт при всіх співвідношеннях становить 274–299. Вказана середня молекулярна маса практично співпадає з молекулярною масою саме вільних ЖК.

Також встановлено, що при зменшенні кількості екстрагенту знижується мольне співвідношення етанол : вільні ЖК з 21,2 : 1 до 1,4 : 1, при цьому мольне співвідношення етанол : вода у екстракті при всіх співвідношеннях соапсток : ГФ етилового спирту залишається постійним і становить 3,9 : 1 (табл. 6.6), тому естерифікацію одержаного екстракту здійснювали в нестационарних умовах із відгонкою води, що вже міститься в екстракті, та тієї, що утворюватиметься в ході реакції естерифікації.

При естерифікації отриманих екстрактів у нестационарних умовах у присутності бензену в кількості 8,3–13,0 мас. % встановлено, що зниження надлишку спирту веде до підвищення конверсії кислот і значного зменшення тривалості реакції – при найнижчому надлишку етанолу конверсія вільних ЖК 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 %.

Таблиця 6.6 – Вплив мольного співвідношення етанол : вільні ЖК на конверсію кислот. Концентрація каталізатора $nTCK = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Масове співвідношення ЖК : ГФ	Мольне співвідношення		Час, хв	Конверсія ЖК, %
	етанол : ЖК	етанол : вода		
1 : 3,12	21,2 : 1	3,9 : 1	180	44,5
1 : 0,94	5,7 : 1	3,9 : 1	150	47,0
1 : 0,29	1,4 : 1	3,9 : 1	65	74,0

Отже, естерифікації екстракту вільних ЖК є більш ефективною, оскільки дає змогу скоротити час реакції в 2 рази – з 240 хв до 120 хв, при досягненні

практично однакової конверсії кислот з одночасним відділенням на стадії екстрагування всіх нелетких компонентів, зокрема й некіслот, які при естерифікації вільних ЖК, отриманих із соапстоку, залишаються в складі продуктів реакції та забруднюють їх.

Естерифікацію вільних ЖК, отриманих із соапстоку, сивушною олією та її окремими компонентами здійснювали в нестаціонарних умовах при каталізі катіонітом КУ-2-8 у Н-формі та *n*ТСК.

При естерифікації вільних ЖК індивідуальними спиртами, які є основними компонентами сивушної олії, в присутності катіоніту КУ-2-8 встановлено, що вища конверсія кислот досягається при використанні 3-метилбутан-1-олу – за 300 хв реакції при мольному співвідношенні вільні ЖК : 3-метилбутан-1-ол – 1 : 5,6 ступінь перетворення вільних ЖК становить 92,6 %, тоді як за таких самих умов при естерифікації 2-метилпропан-1-олом конверсія кислот досягає лише 78,9 % і навіть збільшення мольного надлишку спирту до 1 : 7,5 не дає змогу за 300 хв досягнути конверсії ВЖК вище 84,0 % (табл. 6.7). Оскільки реакція відбувається у нестаціонарних умовах, тобто за умов кипіння реакційної суміші, при застосуванні вказаних спиртів значно відрізняється температура реакції, яка в присутності 3-метилбутан-1-олу становить 403–413 К, а при естерифікації 2-метилпропан-1-олом – 373–388 (залежно від мольного співвідношення реагентів). Також встановлено, що при естерифікації вільних ЖК 2-метилпропан-1-олом при мольному співвідношенні вільні ЖК : 2-метилпропан-1-ол – 1 : 3,9 і 1 : 5,6 нагромадження водного шару в пастці Діна-Старка відбувається повільно і його кількість не відповідає кількості води, що утворюється в реакції естерифікації і лише при підвищенні мольного співвідношення вільні ЖК : 2-метилпропан-1-ол до 1 : 7,5 об'єм водного шару в пастці практично відповідає теоретичному. Можна зробити висновок, що нижчі значення конверсії кислот при їх естерифікації 2-метилпропан-1-олом зумовлені саме незадовільними умовами відведення води з реакційної суміші,

що викликане вищою взаємною розчинністю в системі 2-метилпропан-1-ол–вода та нижчою температурою реакції.

Застосування бензену при естерифікації вільних ЖК нейтралізованого соапстоку 2-метилпропан-1-олом у присутності КУ-2-8 зменшує тривалість реакції в 2 рази – нагромадження води в пастці Діна-Старка припиняється за 150 хв, проте рівноважний ступінь перетворення кислот також знижується на 7,2 % і становить 76,8 %.

Таблиця 6.7 – Конверсія вільних ЖК соапстоку при їх естерифікації 3-метилбутан-1-олом та 2-метилпропан-1-олом. Вміст каталізатора КУ-2-8 у Н-формі – 1,4 мас. %, концентрація *n*ТСК – 0,02 моль/дм³

Каталізатор	Мольне співвідношення вільні ЖК : спирт	Температура реакції, К	Тривалість реакції, хв	Конверсія НЖК, %
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 вільних ЖК, отриманих із соапстоку, 3-метилбутан-1-олом у присутності *n*ТСК (за умов однакової концентрації іонів Н⁺ при застосуванні обох вказаних вище каталізаторів) відбувається значно швидше – конверсія кислот 91,5–95,1 % (практично така сама як і присутності катіоніту КУ-2-8)

досягається вже за 40 хв навіть при нижчих значеннях мольного співвідношення вільні ЖК : 3-метилбутан-1-ол (табл. 6.5). Одночасно, підвищення мольного співвідношення вільні ЖК : 3-метилбутан-1-ол понад 1 : 3,3 (до 1 : 6,3) практичного ефекту не має оскільки не веде ні до зменшення тривалості реакції, ні до збільшення конверсії вільних ЖК (табл. 6.7).

При естерифікації вільних ЖК спиртами, які є основними компонентами сивушної олії, встановлено, що незалежно від виду спирту чи каталізатора при зменшенні мольного надлишку спирту незначно знижується рівноважний ступінь перетворення вільних ЖК та збільшується максимальна температура реакції.

Естерифікація вільних ЖК, отриманих із соапстоку, сивушною олією за мольного співвідношення кислоти : спирти 1 : 7,5, яке є оптимальним для взаємодії з кислотами 2-метилпропан-1-олу, показала, що при каталізі катіонітом КУ-2-8 конверсія кислот за 300 хв реакції становить лише 22,6 % (табл. 6.8). Застосування бензену в кількості близько 10 мас. % для покращення відгонки води дає змогу за такий самий час досягнути конверсії вільних ЖК вищої в 3 рази – 65,5 %. Очевидно, такий ступінь перетворення кислот з технологічної точки зору є недостатній. Оскільки попередньо було встановлено, що зі зниженням мольного надлишку спиртів підвищується температура реакції, раціональним є зниження співвідношення реагентів. Встановлено, що зниження мольного співвідношення реагентів до 1 : 5,6 веде до збільшення середньої температури реакції на 5 К та дає змогу істотно підвищити конверсію ВЖК – до 83,2 %.

Подальше зниження мольного співвідношення реагентів веде до різкого (на 24,8 %) зниження конверсії вільних ЖК, незважаючи на те, що температура реакції дещо зростає. Очевидно, нижча конверсія вільних ЖК при їх естерифікації сивушною олією порівняно зі значеннями ступеня перетворення, які були досягнуті в реакції естерифікації вказаних кислот індивідуальними спиртами C_4 і C_5 , які є основними компонентами сивушної олії, пов'язана зі з

вмістом у ній значної кількості води і спиртів C_2-C_3 . За рахунок того, що системи етанол – вода та пропан-1-ол – вода є взаємно розчинними, відділення водного шару в пастці Діна-Старка відбувається недостатньо ефективно і вода з реакційної суміші відводиться погано. Використання бензену прискорює відшарування водного шару й істотно збільшує конверсію вільних ЖК.

Таблиця 6.8 – Залежність конверсії вільних ЖК, отриманих із соапстоку, при їх естерифікації сивушною олією від мольного співвідношення вільні ЖК : спирти сивушної олії. Каталізатор – КУ-2-8, вміст каталізатора – 1,3 мас. %, вміст бензену – 9,9–11,3 мас. %

Мольне співвідношення вільні ЖК : спирти сивушної олії	Температура реакції, К	Вміст бензену, мас. %	Конверсія, %			Мольне співвідношення прореагованих спиртів, 3-метилбутан-1-ол : 2-метилпропан-1-ол
			Вільних ЖК	3-метилбутан-1-ол	2-метилпропан-1-ол	
1 : 7,5	369	–	22,6	–	–	–
1 : 7,5	375	9,9	65,5	24,4	4,5	1 : 5,4
1 : 5,6	380	11,3	83,2	25,6	6,7	1 : 3,8
1 : 4,1	377–405	10,9	58,4	13,9	4,2	1 : 3,3

Хроматографічний аналіз реакційної суміші показав, що при зменшенні мольного співвідношення вільні ЖК : спирти знижується співвідношення прореагованих спиртів 3-метилбутан-1-ол : 2-метилпропан-1-ол від 5,4 : 1 до 3,3 : 1. Висока частка прореагованого 3-метилбутан-1-олу очевидно зумовлена його високим вмістом у реакційній суміші – його концентрація вища практично

в 4 рази за концентрацію 2-метилпропан-1-олу. За рахунок того, що в ході реакції насамперед реагує 3-метилбутан-1-ол, у реакційній суміші збільшується вміст 2-метилпропан-1-олу, а також етанолу і пропан-1-олу, що є чинником, який погіршує відведення води із реакційної суміші.

Отримані результати показують можливість застосування для одержання естерів вищих жирних кислот вільних ЖК соапстоку та ГФ етилового спирту або сивушної олії.

6.3 Закономірності взаємодії олеїнової кислоти та етаноламінів

Продукти взаємодії аміноспиртів і вищих жирних кислот використовують у виробництві поверхнево-активних речовин, інгібіторів корозії, антистатиків для текстильної промисловості та побутової хімії (естерквати) тощо [247]. Їх одержують за різних температурних умов процесу із застосуванням найрізноманітніших каталізаторів або за їх відсутності [115, 248, 249].

Оскільки при каталізі реакції між олеїною кислотою і сумішшю етаноламінів катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів спостерігається вилуговування катіонів металів у реакційну суміші, що очевидно пов'язане з присутністю в складі реагентів амінних груп, взаємодію олеїнової кислоти та етаноламінів (ЕА) досліджено в присутності катіоніту КУ-2-8 та *n*ТСК. Реакцію вели в нестационарних умовах, для підвищення ефективності відведення води в деяких випадках до реакційної суміші додавали бензен. Взаємодія олеїнової кислоти і суміші ЕА включає послідовні та паралельні реакції О- та N-ацилювання (рис. 6.6–6.8) з утворенням іміно- або аміноетилотдадек-9-еноатів (АЕОДА) та гідроксиетилотдадек-9-енамідів (ГЕОДА), відповідно.

Тому склад продуктів реакції оцінювали за селективностями утворення і виходами сумішей АЕОДА і ГЕОДА.

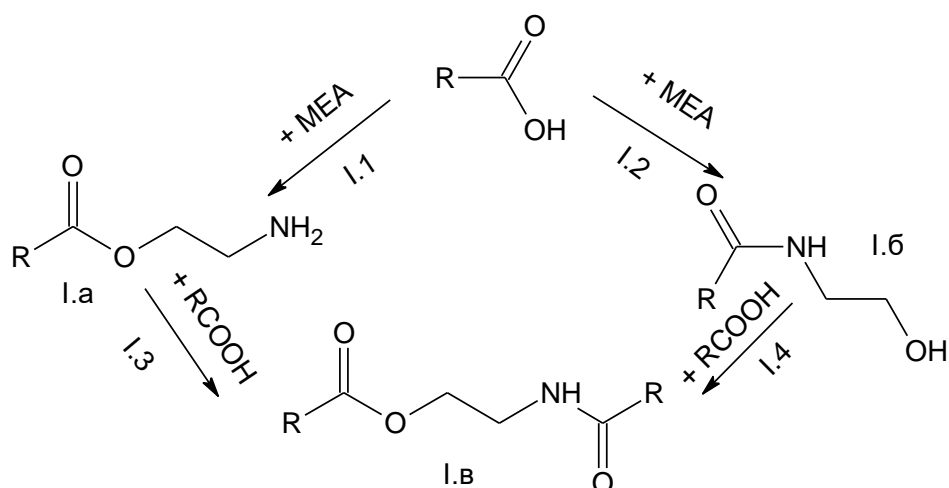


Рисунок 6.6 – Схема перетворень олеїнової кислоти ($R=C_{17}H_{33}$) і моноетаноламіну. I.a – 2-аміноетил(9Z)-октадек-9-еноат, I.б – (9Z)-N-(2-гідрокисетил)октадек-9-енамід, I.в – 2-[(9Z)-октадек-9-еноїламіні]етил(9Z)-октадек-9-еноат

За таких умов склад продуктів реакції буде залежати від реакційної здатності реагентів і напівпродуктів, співвідношення реагентів та тривалості реакції. Очевидно що продукти I.в, II.е і III.в утворюватимуться за умови значного надлишку олеїнової кислоти і високої тривалості реакції. Оскільки навіть у складі MEA є дві реакційноздатні групи (а в молекулах ди- і триетаноламінів їх по три) можливе утворення практично всіх продуктів наведених на рис. 6.6–6.8 [115].

Вплив співвідношення реагентів досліджено при мольному співвідношенні ОК : MEA : ДЕА : ТЕА, яке становило 1 : (0,02–0,03) : (0,25–0,54) : (0,24–0,51), у присутності бензену за умов каталізу катіонітом КУ-2-8.

Встановлено, що збільшення надлишку ЕА веде до підвищення конверсії ОК (табл. 6.9). Значення КЧ і аміних чисел (АЧ) реагентів і продуктів реакції свідчать про утворення як продуктів естерифікації, так і продуктів амонолізу.

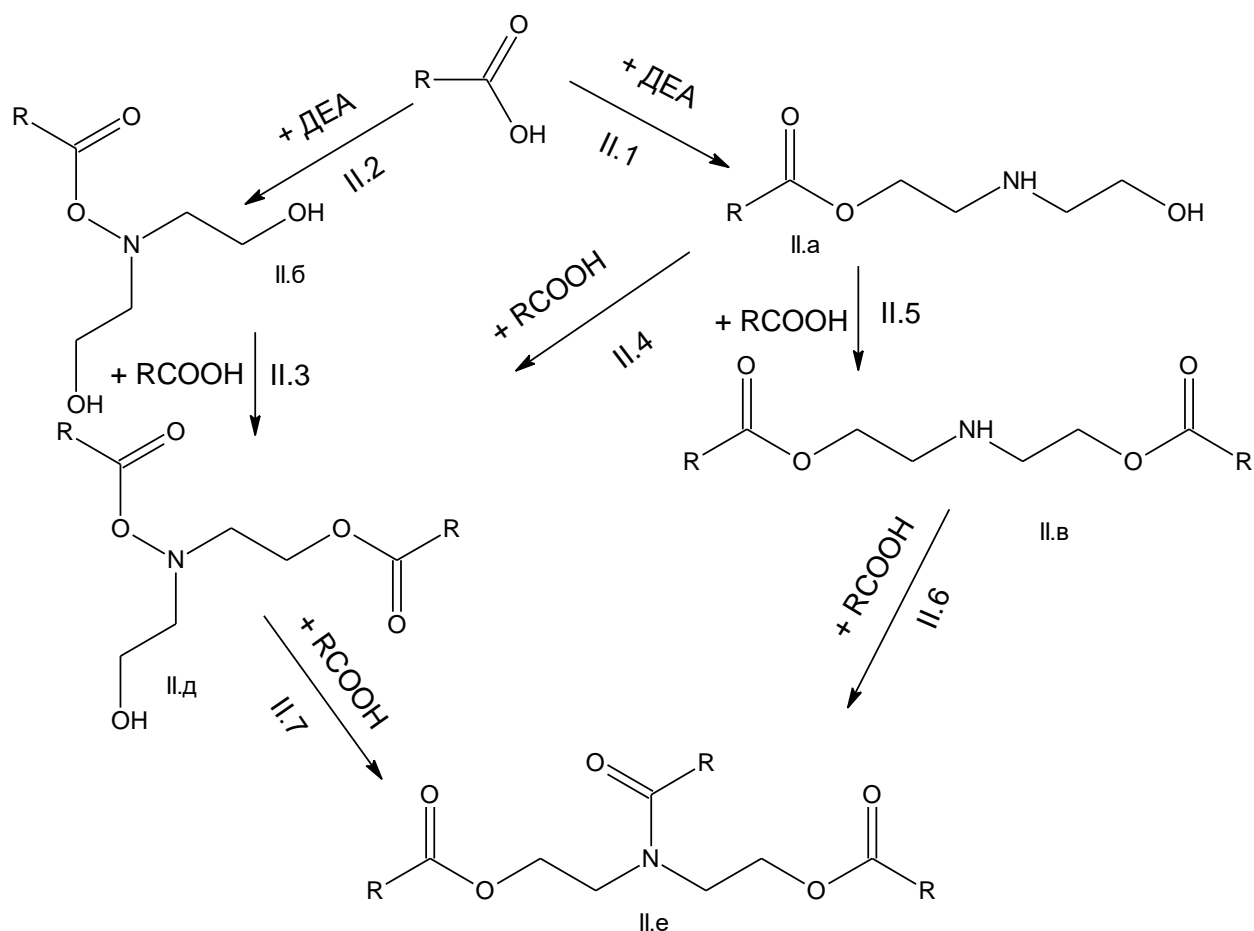


Рисунок 6.7 – Схема перетворень олеїнової кислоти ($R=C_{17}H_{33}$) і диетаноламіну. II.a – 2-[(2-гідроксиетил)аміно]етил(9Z)-октадек-9-еноат, II.б – (9Z)-N,N-біс(2-гідроксиетил)октадек-9-енамід, II.в – імінобіс(етан-2,1-диіл) (9Z,9'Z)біс-октадек-9-еноат, II.д – 2-{(2-гідроксиетил)[(9Z)-октадек-9-еноїл]аміно}етил(9Z)-октадек-9-еноат, II.е – [(9Z)-октадек-9-еноїліміно]біс(етан-2,1-диіл) (9Z,9'Z)біс-октадек-9-еноат

При зміні мольного співвідношення реагентів змінюється й склад продуктів. При зменшенні в складі реакційної суміші кількості етаноламінів з 1,1 до 0,55 моль на 1 моль олеїнової кислоти селективність за ГЕОДА зменшується з 83,3 до 39,5 % і одночасно зростає селективність за продуктами естерифікації з 16,7 до 60,5 %. Виходи цих продуктів змінюються від 51 до 16 % та від 10 до 24 %, відповідно. Зменшення надлишку етаноламінів до 0,51

моль на 1 моль олеїнової кислоти на технологічні показники процесу практично не впливає (табл. 6.9).

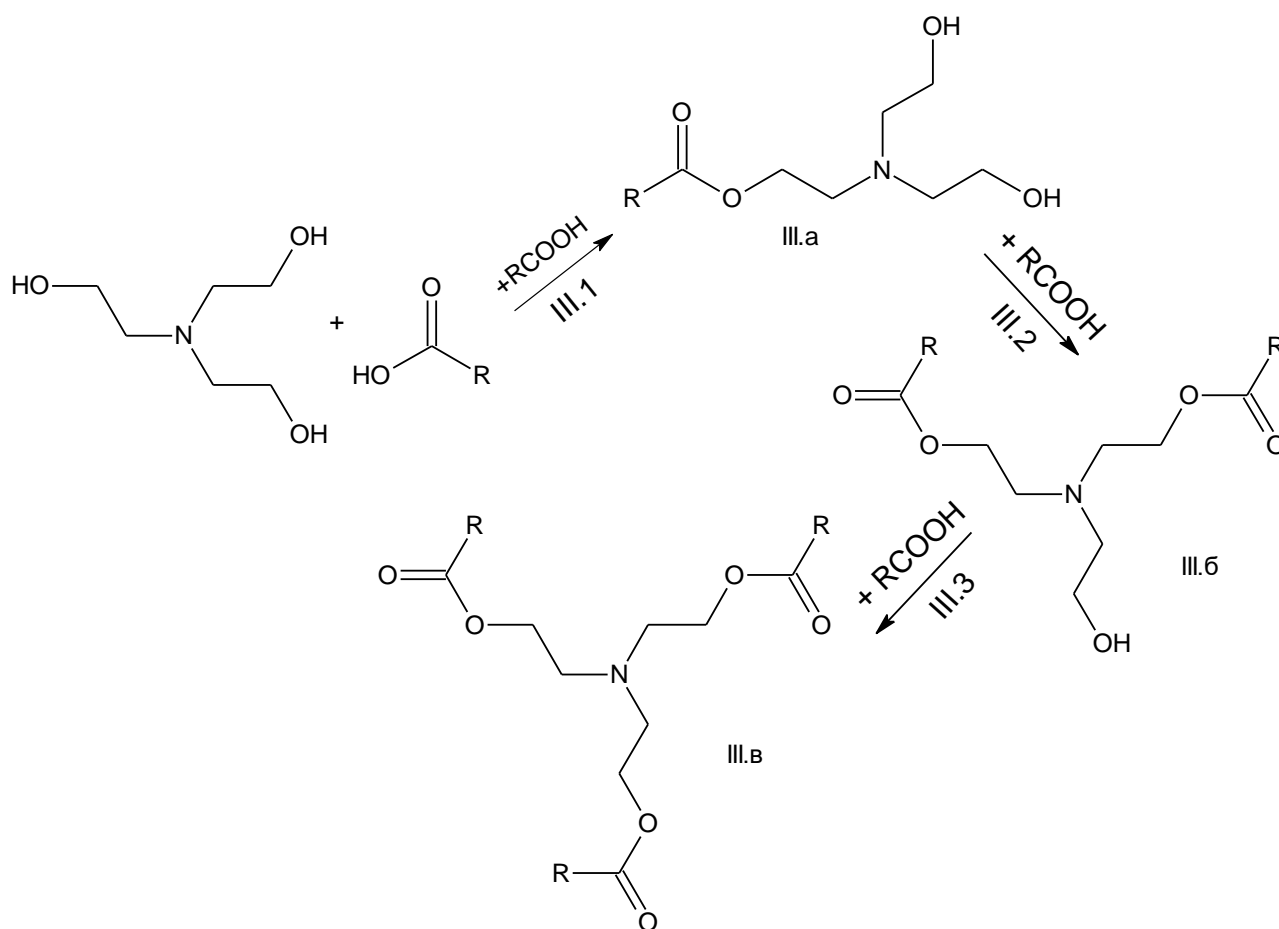


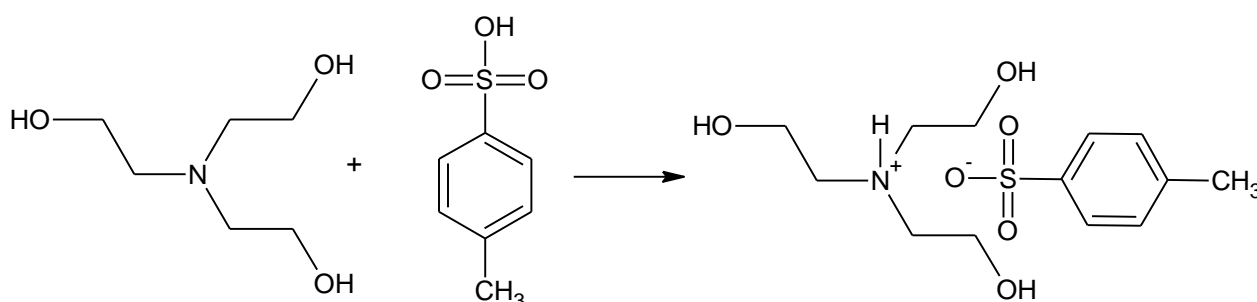
Рисунок 6.8 – Схема перетворень олеїнової кислоти ($R=C_{17}H_{33}$) і триетаноламіну. III.a – 2-[біс(2-гідрокисетил)аміно]етил(9Z)-октадек-9-еноат, III.б – [(2-гідроксиетил)іміно]біс(етан-2,1-диіл) (9Z,9'Z)біс-октадек-9-еноат, III.в – ({[(9Z)-октадек-9-еноілокси]метил} іміно)біс(етан-2,1-диіл)(9Z,9'Z)біс-октадек-9-еноат

При порівнянні дії катіоніту КУ-2-8 та *n*ТСК (за однакової концентрації катонів H^+ у реакційній суміші) встановлено, що каталіз катіонітом КУ-2-8 у Н-формі дає змогу досягнути кращих технологічних показників, насамперед вищої конверсії ОК (табл. 6.10).

Таблиця 6.9 – Вплив мольного співвідношення ОК : ЕА на технологічні показники процесу. Вміст каталізатора КУ-2-8 – 2,8 мас. %, вміст бензену – 28,5 мас. %, тривалість реакції – 125 хв, температура реакції – 383 К

Мольне співвідношення ОК : Σ ЕА	Конверсія ОК, %	Селективність, %		Вихід, %	
		ГЕОДА	АЕОДА	ГЕОДА	АЕОДА
1 : 1,1	61,0	83,3	16,7	51	10
1 : 0,55	39,7	39,5	60,5	16	24
1 : 0,51	37,9	38,9	61,1	15	23

Нижча активність *n*ТСК, порівняно з катіонітом КУ-2-8, очевидно пов'язана з тим, що частина кислоти зв'язується з ЕА (насамперед ТЕА) з утворенням солей:



за рахунок чого зменшується діюча концентрація каталізатора. Аналогічне явище очевидно відбувається і в присутності катіоніту КУ-2-8, проте зв'язок груп $-\text{SO}^{3-}$ у катіоніті з полімерною матрицею, очевидно зменшує частоту їх взаємодії з ЕА, тому каталітична активність іонообмінної смоли зберігається високою. Також можна зробити припущення про меншу стійкість комплексів онійових солей, утворених групами $-\text{SO}^{3-}$ катіоніту з ЕА, порівняно з аналогічними, утвореними *n*ТСК. Загалом у присутності обох кислотних каталізаторів переважають реакції амонілізу, а не естерифікації, що підтверджується високими селективністю і виходом утворення ГЕОДА (табл. 6.8).

Таблиця 6.10 – Вплив виду каталізатора на технологічні показники процесу. Концентрація катіонів H^+ – $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, тривалість реакції – 125 хв, температура реакції – 383К, мольне співвідношення ОК : ЕА – 1 : 1,1

Каталізатор	Вміст каталізатора мас. %	Конверсія ОК, %	Селективність, %		Вихід, %	
			ГЕОДА	АЕОДА	ГЕОДА	АЕОДА
КУ-2-8	2,9	61,0	83,3	16,7	51	10
nTCK	0,8	48,2	93,9	6,1	45	3

Отримані результати свідчать про низьку ефективність застосування бензену як азетропоутворювача (табл. 6.9), тому при дослідженні впливу вмісту каталізатора КУ-2-8 на взаємодію олеїнової кислоти і ЕА бензен не застосовували. Реакцію вели за температури 403К, що є достатньою умовою для відведення утвореної води з реакційного середовища. Вміст КУ-2-8 у реакційній суміші змінювали від 3,1 до 13,6 мас. %. Мольне співвідношення ОК : МЕА : ДЕА : ТЕА становило 1 : (0,05–0,07) : (0,82–0,84) : (0,78–0,80). Інтенсивність процесу оцінювали за зміною КЧ реакційної суміші (рис. 6.9).

Встановлено, що при збільшенні вмісту катіоніту КУ-2-8 понад 7,3 мас. % (до 13,6 мас. %) принципової різниці в динаміці зміни КЧ реакційної суміші не спостерігається.

Також встановлено, що селективності утворення ГЕОДА та АЕОДА практично не залежать від вмісту каталізатора і становлять ~80 і ~20%, відповідно. Вищий вихід продуктів N-ацилування (73–76 %) при вмісті катіоніту 7,3 і 13,6 мас. % зумовлений вищим значенням конверсії ОК (табл. 6.11).

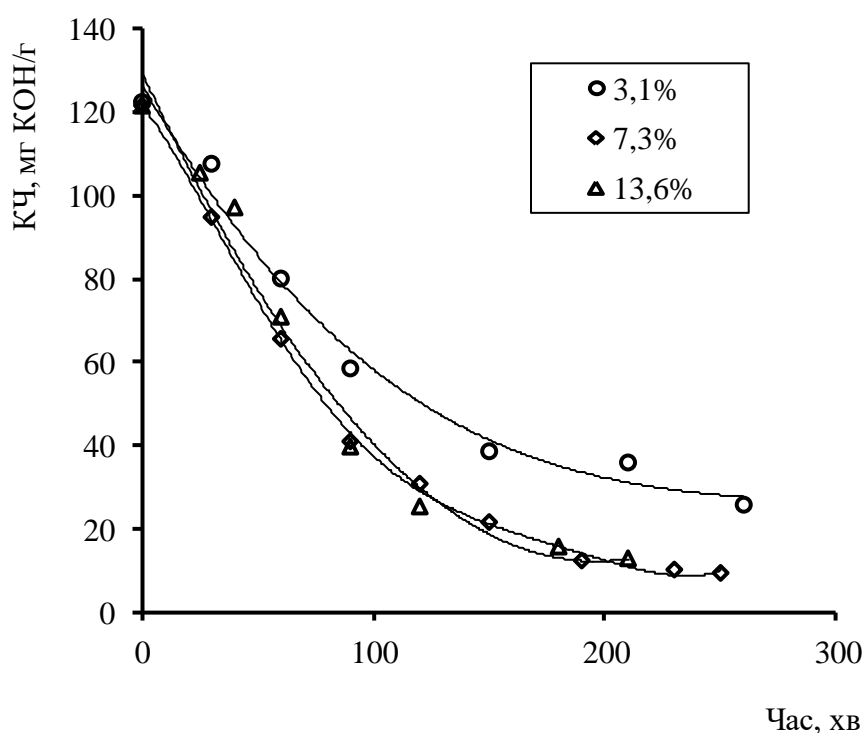


Рисунок 6.9 – Залежність кислотного числа реакційної суміші від тривалості реакції при різному вмісті каталізатора катіоніту КУ-2-8

Встановлено, що залежно від співвідношення реагентів чи кількості каталізатора, при взаємодії олеїнової кислоти та ЕА переважає один із напрямків перетворень компонентів реакційної суміші. Зокрема, за умови високого надлишку моно- та діетаноламіни вступають у реакції N-ацилювання I.2 (рис. 6.5) і II.2 (рис. 6.6), відповідно. Враховуючи селективність утворення АЕОДА в межах 17–20 %, частка реакцій естерифікації I.1 (рис. 6.5), II.1 (рис. 6.6) і III.1–3 (рис. 6.7) у цьому випадку є значно нижчою. Збільшення мольного надлишку олеїнової кислоти змінює співвідношення між частками реакцій на користь естерифікації та зумовлює вищу селективність утворення АЕОДА (~61 %). Збільшення вмісту катіоніту КУ-2-8 в реакційній суміші з 3,1 до 13,6 мас. % на селективність реакцій практично не впливає.

Таблиця 6.11 – Вплив вмісту катіоніту КУ-2-8 на технологічні показники процесу взаємодії олеїнової кислоти з ЕА. Тривалість реакції – 250 хв, температура реакції – 403 К, каталізатор – КУ-2-8

Вміст каталізатора, мас. %	Мольне співвідношення ОА : ЕА	Конверсія ОК, %	Селективність, %		Вихід, %	
			ГЕОДА	АЕОДА	ГЕОДА	АЕОДА
3,1	1 : 1,65	81,6	79,4	20,6	65	17
7,3	1 : 1,70	93,6	81,6	18,4	76	17
13,6	1 : 1,71	92,7	79,2	20,8	73	19

Використання катіоніту КУ-2-8 як каталізатора, поряд з достатньо високою швидкістю перетворення реагентів, має перевагу в простоті відділення каталізатора від реакційної суміші фільтруванням чи декантуванням.

Результати досліджень, представлені в цьому розділі, опубліковані в наукових працях [250–253] і апробовані на науково-технічній конференції [254].

6.4 Висновки

Встановлено, що в реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів збільшення значення константи швидкості реакції з високою достовірністю корелює зі збільшенням частки кислотних центрів на поверхні каталізатора.

За результатами дослідження естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю в стаціонарних умовах розраховано значення енергії активації реакції та передекспоненційні множники. Показано, що їх можна застосовувати для прогнозування конверсії вільних жирних кислот при трансестерифікації відпрацьованої або неочищеної олії бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю.

Встановлено, що при каталізі оксидами міді та цинку відбувається їх розчинення в реакційній системі за рахунок взаємодії з ОК, що обмежує можливість повторного використання вказаних каталізаторів.

Експериментально показано принципову можливість застосування вільних ЖК, отриманих із соапстоку, та ГФ етилового спирту або сивушної олії для одержання естерів вищих ЖК та відповідних аліфатичних спиртів. Встановлено доцільність попереднього екстрагування вільних жирних кислот соапстоку головною фракцією і подальшої естерифікації одержаного екстракту. Встановлено оптимальне масове співвідношення вільні ЖК : ГФ, яке становить 1 : 0,29. Запропонований спосіб проведення реакції дає змогу при меншій у 3 рази тривалості реакції досягнути практично такої самої конверсії вільних ЖК як і при безпосередньо естерифікації – 76,4 % і 80,1 %, відповідно.

При естерифікації ЖК, отриманих із соапстоку, 3-метилбутан-1-олом та 2-метилпропан-1-олом встановлено, що незалежно від виду спирту чи каталізатора зменшення мольного співвідношення спирт : ЖК веде до незначного знижується рівноважної конверсії вільних ЖК і збільшення максимальної температури реакції. Встановлено оптимальні умови реакції, а саме: вміст каталізатора КУ-2-8 – 1,3 мас. %, вміст бензену – близько 11 %, мольне співвідношення вільні ЖК : спирти – 1 : 5,6, за яких конверсія кислот соапстоку в реакції їх естерифікації спиртами сивушної олії досягає 83 %.

Встановлено, що при взаємодії олеїнової кислоти і суміші етаноламінів співвідношення продуктів реакції не залежить від вмісту каталізатора – катіоніту КУ-2-8, і визначається мольним співвідношенням реагентів, що дає змогу регулювати склад продуктів реакції. Експериментально встановлено, що *n*ТСК виявляє нижчу активність, ніж КУ-2-8, що зумовлено взаємодією гомогенного каталізатора з ЕА з утворенням відповідних солей.

7 Технологічні аспекти одержання естерів вищих жирних кислот

При розробці технологій естерів вищих жирних кислот необхідно враховувати значну кількість чинників, які впливають на перебіг процесу, серед них такі як:

- вид і вміст каталізатора в реакційній суміші;
- мольне співвідношення реагентів;
- температура реакції;
- вид сировини (вид олії – соняшникова, ріпакова, лляна; рафінована, нерафінована, відпрацьована; вид вищих жирних кислот – індивідуальні (наприклад, олеїнова) чи суміш; вид спирту – індивідуальний аліфатичний спирт чи їх суміш);
- присутність у сировині води;
- вміст вільних жирних кислот у сировині тощо.

Вказані чинники часто є взаємопов'язані та істотно впливають на технологічні показники процесів трансестерифікації та естерифікації, при цьому деякі з них, такі як вміст каталізатора, вид сировини, присутність у сировині води та/або вільних жирних кислот, можуть знижувати конверсію тригліцеридів чи вищих жирних кислот або значно ускладнювати стадію розділення продуктів реакції, а вид спирту буде визначати температуру реакції.

Важливою особливістю та перевагою досліджених каталізаторів є те, що вони гетерогенні. Оскільки пропоновані каталізатори порівняно просто відділяються від реакційної суміші фільтруванням або центрифугуванням, необхідно також розглянути можливість їх повторного застосування в реакції трансестерифікації.

Вибір параметрів реакції трансестерифікації повинен ґрунтуватися на наведених вище результатах досліджень алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-

С₄. Додатково необхідно вивчити вплив виду оліє-жирової сировини та вмісту води в спирті, який використовують для трансестерифікації ТГ.

7.1 Вплив виду оліє-жирової сировини на одержання естерів вищих жирних кислот

Для одержання естерів вищих ЖК і аліфатичних спиртів у літературі пропонують використовувати широкий спектр олій [202]. Деякі з них істотно відрізняються жирно-кислотним складом. Щодо олій, які були використані в дослідженнях, то для них також характерне переважання в складі певних кислот:

- соняшникова олія – лінолева кислота (18:2), вміст якої становить близько 63 %, та олеїнова кислота (18:1), вміст якої становить близько 25 % [255];
- ріпакова олія – олеїнова кислота, вміст якої становить близько 64 %, та лінолева кислота з вмістом близько 22 % [256];
- лляна олія – ліноленова кислота (18:3), вміст якої досягає 55 %, тоді як вміст олеїнової та лінолевої кислот знаходиться в межах 18–20 % кожної [156, 256].

Таким чином, у складі досліджуваних олій в основному переважають карбонові кислоти із 18 атомами вуглецю, які відрізняються лише кількістю та місцем розташування подвійних зв'язків. Така подібність жирно-кислотного складу може бути причиною того, що при трансестерифікації тригліцеридів цих олій будуть спостерігатися схожі результати. Разом з тим, зрозуміло, що залежно від виду, досліджені олії відрізняються ступенем очищення та присутніми в їх складі домішками, тому не можна виключити вплив саме домішок на технологічні показники реакції.

Етаноліз різних олій у присутності оксидів цинку та нікелю (II) здійснювали за температури 348 К при мольному співвідношенні ТГ : етанол – 1 : 5,7 та вмісті каталізатора – 0,25 мас. %.

При трансестерифікації тригліцеридів вказаних вище олій етиловим спиртом у присутності оксидів металів встановлено, що загальні закономірності перебігу реакції трансестерифікації етанолом при використанні різних олій зберігаються (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Вплив виду олії на технологічні показники реакції трансестерифікації олій етанолом. Температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 5,7, тривалість реакції – 150 хв, КЧ соняшnikової олії – 0,8 мг КОН/г, КЧ ріпакової олії – 6,1 мг КОН/г, КЧ лляної олії – 3,1 мг КОН/г

Каталізатор	Олія	Конверсія ТГ, %	Конверсія вільних ЖК, %	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·год)
ZnO	Соняшnikова	99,1	–	295
	Ріпакова	96,7	14,0	288
	Лляна	93,0	14,3	274
NiO	Соняшnikова	99,1	–	295
	Ріпакова	93,0	5,7	274
	Лляна	88,3	14,0	263

Найвища конверсія ТГ спостерігається при трансестерифікації тригліцеридів соняшnikової олії (99,1 % у присутності обох вказаних вище каталізаторів), тоді як при етанолізі лляної олії конверсія ТГ становить 88,3–93,0 % залежно від оксиду металу. Реакційна здатність досліджених олій за досягнутою на 150 хв конверсією ТГ у присутності обох досліджених каталізаторів зменшується в ряду:

соняшnikова > ріпакова > лляна.

Причому, не зважаючи на значний мольний надлишок етанолу, який при трансестерифікації соняшникової олії при каталізі обома оксидами металів забезпечує практично повне перетворення тригліцеридів, ступінь перетворення ТГ лляної олії є істотно нижчий.

За рахунок, того, що конверсія ТГ при трансестерифікації ріпакової, а тим більше лляної олій є нижчою, спостерігається зниження питомої продуктивності реактора – при трансестерифікації ріпакової олії продуктивність одиниці об'єму реактора знижується на 2–6 %, а при етанолізі лляної олії – на 6–11 %.

Важливою відмінністю досліджених олій, є в 4–8 разів вище значення КЧ для ріпакової та лляної олій порівняно з соняшниковою. Розрахований за КЧ олій і середньою молекулярною масою кислот (за жирно-кислотним складом) вміст вільних ЖК становить 3,1 % і 1,5 %, відповідно. Встановлено, що оксиди металів каталізують також реакцію естерифікації вільних ЖК – конверсія тригліцеридів ріпакової та лляної олій при каталізі оксидом цинк становить 14,0–14,3 %, а при каталізі оксидом нікелю – 5,7–14,0 %.

Трансестерифікацію тригліцеридів вказаних вище олій етанолом у складі ГФ етилового спирту також досліджено при каталізі катіоніту КУ-2-8 у Н-формі. Як і в присутності оксидів металів загальні закономірності реакції трансестерифікації ТГ, і, відповідно, вплив виду олій на технологічні показники процесу етанолізу є близькими (табл. 7.2).

Кількісні відмінності технологічних показників при етанолізі вказаних олій в присутності КУ-2-8 у Н-формі є суттєвішими, ніж при каталізі оксидами металів. За рахунок нижчої на 60–90 хв тривалості реакції трансестерифікації питома продуктивність реактора при алкоголізі соняшникової олії є в 1,96 разів вищою, ніж при етанолізі ріпакової, та в 2,23 рази вищою, ніж при трансестерифікації лляної олій (табл. 7.2).

Таблиця 7.2 – Вплив виду олії на технологічні показники реакції трансестерифікації олій ГФ етилового спирту. Температура реакції – 348 К, каталізатор катіоніт – КУ-2-8 у Н-формі, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4,2

Олія	Тривалість реакції, хв	Конверсія тригліцеридів, %	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·год)
Соняшникова	90	98,7	515
Ріпакова	150	94,3	263
Лляна	180	97,7	230

Трансестерифікація вказаних олій ГФ етилового спирту в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} , обробленого 0,1 М розчином луку, має деякі відмінності від етанолізу тригліцеридів цих олій у присутності оксидів металів та катіоніту КУ-2-8 у Н-формі.

Встановлено, що реакційна здатність усіх досліджених олій при каталізі реакції трансестерифікації каталізатором КУ-2-8/ Cu^{2+} (90) є дуже близькою – конверсія ТГ всіх олій за 150 хв становить 96,4–99,5 %. Найнижча конверсія тригліцеридів за 150 хв характерна для реакції етанолізу ріпакової олії, що зумовлено, очевидно, нижчою на 17 % початковою швидкістю реакції трансестерифікації, оскільки при збільшенні тривалості реакції до 180 хв конверсія ТГ ріпакової олії також досягає 99,5 % (табл. 7.3).

Встановлено, що при трансестерифікації вказаних олій каталізатор КУ-2-8/ Cu^{2+} (90) виявляє істотно вищу активність в реакції естерифікації – найвища конверсія вільних ЖК спостерігається при етанолізі ріпакової олії, вона становить 74,1 % (табл. 7.3).

Значно нижча питома продуктивність реактора при трансестерифікації ріпакової олії етанолом зумовлена вищою на 30 хв тривалістю реакції (табл. 7.3).

При каталізі КУ-2-8/Cu²⁺(7) за 180 хв реакції найвища конверсія ТГ досягається при трансестерифікації ТГ лляної олії – 98,3 %, що на 3,6 % і 4,4 % вище від конверсії ТГ ріпакової та соняшникової олій, відповідно. Оскільки максимальна конверсія тригліцеридів при застосуванні трьох вказаних олій досягається за однаковий час, продуктивність одиниці об'єму реактора є практично однаковою і становить 227–238 кг/(дм³·год).

Таблиця 7.3 – Вплив виду олії на технологічні показники реакції трансестерифікації олій ГФ етилового спирту. Температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4

Олія	Конверсія ТГ, %	Час реакції, хв	Конверсія вільних ЖК, %	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·год)
Соняшникова	98,5	120	21,6	342
Ріпакова	96,4	150	74,1	270
Лляна	98,8	120	36,1	353
Соняшникова	93,9	180	—*	223
Ріпакова	94,7	180	—*	237
Лляна	98,3	180	12,5	238

* – кислотне число продуктів реакції вище, ніж кислотне число реагентів.

Особливістю трансестерифікації тригліцеридів соняшникової та ріпакової олій у присутності катіоніту КУ-2-8/Cu²⁺(7) є зростання КЧ реакційної суміші в ході реакції. Такі результати свідчать про те, що відбувається каталіз реакції гідролізу естерів з утворенням вільних ЖК, що є очевидно є негативним явищем.

Враховуючи, що згідно літературних даних вплив довжини вуглецевого ланцюга та ненасиченості жирних кислот на перебіг реакції трансестерифікації

практично відсутній [13], отримані результати свідчать про вплив на реакції трансестерифікації домішок, які присутні в нерафінованих оліях – ріпаковій і лляній, в тому числі і значної кількості вільних жирних кислот.

Отже, можна зробити висновок, що вид олії практично не впливає на якісні закономірності реакції етанолізу тригліцеридів у присутності досліджених каталізаторів. Очевидно, що результати трансестерифікації соняшникової олій можуть бути застосовані для прогнозування показників процесу трансестерифікації ріпакової та лляної олій. Уточнення потребуватиме, в основному, тривалість досягнення заданого ступеня перетворення ТГ, оскільки в деяких випадках він може відрізнитися від того, що спостерігається для тригліцеридів соняшникової олії, що буде зумовлювати зміну питомої продуктивності реактора.

Істотний вплив на технологічні показники процесу трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами крім виду сировини, з якої одержано ту чи іншу олію, матиме якість використовуваної в реакції олії. Адже саме якість олії (ступінь її очищення, свіжа чи відпрацьована олія) визначає чи присутні в її складі вільні ЖК та, якщо присутні то в якій кількості. Значна кількість досліджень присвячені саме проблемі переробці неочищених [68, 76, 136] або відпрацьованих олій (в англійській літературі – «waste cooking oil», WCO) [65, 92, 102]. Особливий інтерес становить застосування саме відпрацьованої олії, адже вартість сировини (в т.ч. оліє-жирової) становить значну частку в собівартості цільового продукту, а використання відходів того чи іншого виробництва дасть змогу істотно знизити саме частку вартості сировини в собівартості готових естерів вищих ЖК.

Можливість застосування запропонованих каталізаторів у процесі переробки таких відходів досліджено на прикладі реакції трансестерифікації тригліцеридів відпрацьованої соняшникової олії (BCO) бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю (II). Встановлено, що закономірності

трансестерифікації рафінованої соняшникової олії та ВСО бутан-1-олом є практично ідентичними (табл. 7.4).

Таблиця 7.4 – Порівняння технологічних показників процесу трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом при використанні рафінованої соняшникової олії (СО) та ВСО. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Олія	Мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол	Конверсія ТГ, %	Час реакції, хв	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·с)
Каталізатор – ZnO				
СО	1 : 10	83,8	150	184
ВСО	1 : 10	81,1	150	184
СО	1 : 15	100,0	150	180
ВСО	1 : 15	97,5	150	173
СО	1 : 20	100,0	120	191
ВСО	1 : 20	100,0	120	184
Каталізатор – NiO				
СО	1 : 10	81,5	150	180
ВСО	1 : 10	79,8	150	173
СО	1 : 15	97,8	150	173
ВСО	1 : 15	94,6	150	166
СО	1 : 20	100,0	150	148
ВСО	1 : 20	97,6	150	144

Очевидно, що застосування як сировини ВСО веде до деякого зниження питомої продуктивності реактора – зниження продуктивності одиниці об'єму реактора не перевищує 5 % у присутності ZnO та 3–8 % при каталізі NiO. Разом

з тим, застосування відпрацьованої олії не веде до помітного зниження конверсії ТГ, порівняно з використанням рафінованої соняшникової олії (табл. 7.5). За умови каталізу оксидом цинку конверсія ТГ при трансестерифікації ВСО бутан-1-олом за однаковий час є нижчою менш, ніж на 2,7 %, ніж при використанні рафінованої соняшникової олії. При каталізі оксидом нікелю (II) вказане значення є нижче на 1,7–3,2 %.

Очевидно, що таке незначне зниження таких показників реакції як конверсія ТГ та питома продуктивність реактора порівняно з трансестерифікацією рафінованої соняшникової олії не можна вважати істотним чинником, який не дає змогу застосовувати досліджені каталізатори в реакціях трансестерифікації ВСО.

7.2 Вплив вмісту води в реагентах на трансестерифікацію тригліцеридів

Відомо, що вміст води в реакційній системі при застосуванні більшості каталізаторів реакції трансестерифікації веде до зниження конверсії ТГ або й повного зупинення реакції. Проте, вище було показано, що катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів є ефективним каталізатором алкоголізу і при застосуванні спиртової сировини, що містить достатньо велику кількість води – ГФ етилового спирту. Етанол для реакції трансестерифікації тригліцеридів використовували у вигляді безводного етилового спирту, ректифікованого етилового спирту та головної фракції етилового спирту (табл. 7.5).

Встановлено, що застосування ректифікованого етилового спирту (вміст води 6,2 мас. %) дає змогу збільшити конверсію ТГ на 2,9 % порівняно з використанням безводного етанолу при одночасному збільшенні тривалості реакції етанолізу з 150 хв до 180 хв (табл. 7.5).

Використання для трансестерифікації тригліцеридів ГФ етилового спирту з вмістом води 9,2 мас. % майже в 1,5 рази дає змогу поряд із підвищенням конверсії тригліцеридів до 98,7 % значно зменшити тривалість реакції – 90 хв порівняно з 150 хв при застосуванні безводного етанолу (табл. 7.5).

Таблиця 7.5 – 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 ТГ : 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
ГФ етилового спирту	98,7	90	497

Підвищення вмісту води з 6,2 % до 8,6 мас. % у складі ректифікованого спирту веде до різкого зниження конверсії тригліцеридів до 77,0 %, а подальше збільшення вмісту води спричиняє ще значніше зменшення конверсії тригліцеридів – аж до 61,4 % при вмісті води 17,8 % (рис. 7.1). Загалом можна стверджувати про високу ефективність дослідженого каталізатора в реакції трансестерифікації, оскільки навіть при такому високому вмісті води реакція повністю не припинилася.

Очевидно, що результати отримані при трансестерифікації тригліцеридів ГФ етилового спирту зумовлені саме складом спиртовмісної сировини, тобто тими домішками, що містяться в ГФ етилового спирту. Однією з основних домішок, що міститься в кількості до 3 % (відповідно до ДСТУ 7402:2013 Фракція головна етилового спирту. Технічні умови) є етилацетат, тому досліджено трансестерифікацію соняшникової олії модельною сумішшю етанолу із вмістом етилацетату 30 г/дм³, який близький до характерного для ГФ етилового спирту. Реакцію вели з використанням безводного спирту та спирту, що містить воду в кількості близькій до її вмісту в ГФ – 8 мас. %. Встановлено, що застосування безводного етанолу із домішкою етилацетату веде до

підвищення конверсії ТГ до 98,1 % з одночасним зменшення тривалості реакції до 90 хв (табл. 7.6).

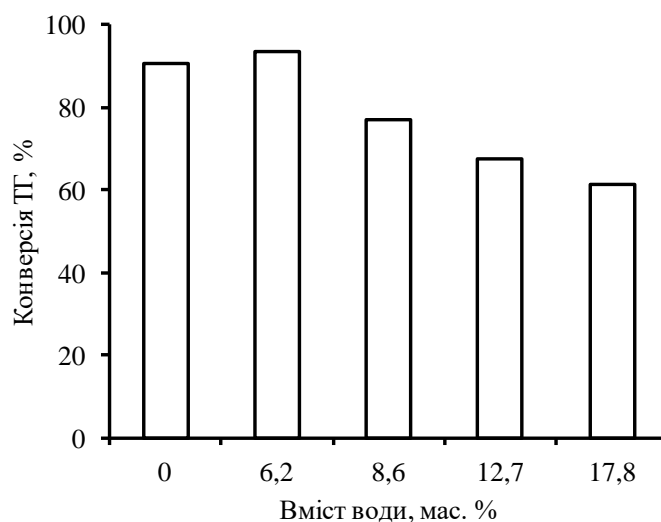


Рисунок 7.1 – Вплив вмісту води в етанолі на конверсію тригліцеридів соняшникової олії в реакції трансестерифікації за умови каталізу катіонітом КУ-2-8 у Н-формі. Температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 2 мас. %, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4

Таблиця 7.6 – Вплив присутності етилацетату на технологічні показники реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом. Температура реакції – 348 К, каталізатор – КУ-2-8 у Н-формі, вміст каталізатора – 2 мас. %, вміст етилацетату – 30 г/дм³

Мольне співвідношення ТГ : етанол	Вміст води, мас. %	Конверсія ТГ, %	Час реакції, хв	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·год)
1 : 4*	–	90,6	150	293
1 : 4	–	98,1	90	500
1 : 4	8	98,8	90	493
1 : 7	–	99,3	45	882

* – за відсутності етилацетату

При здійсненні трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом з вмістом 8 мас. % води та 30 г/дм³ етилацетату отримано практично такі самі результати як за відсутності води в реакційній суміші, але з домішкою етилацетату. Разом з тим, значення початкової швидкості реакції трансестерифікації, конверсії ТГ та питомої продуктивності реактора при здійсненні реакції в присутності етилацетату практично співпадають з тими, які спостерігаються при використанні ГФ етилового спирту. Отже, саме присутність у складі ГФ етилацетату веде до підвищення початкової швидкості реакції та збільшення конверсії ТГ при її застосуванні. Ймовірно, вплив етилацетату зумовлений сприянням взаємній розчинності етанолу, гліцерину та тригліцеридів, тобто частковій гомогенізації реакційної суміші, що підтверджується результатами, наведеними в роботі [257].

Підвищення мольного співвідношення ТГ : етанол до 1 : 7 за умови вмісту в етанолі тієї самої кількості етилацетату дає змогу досягнути практично повного перетворення ТГ за 45 хв і забезпечує збільшення питомої продуктивності реактора на 76 %, порівняно з тим, яке спостерігається при нижчому мольному співвідношенні реагентів.

Отже, встановлено, що при вмісті води в кількості до 10 % в етанолі одночасна присутність етилацетату в кількості 30 г/дм³, дає знизити тривалість реакції та досягнути практично повного перетворення ТГ при мольному співвідношенні ТГ : етанол 1 : 4 за 90 хв. Отримані результати, пояснюють вищу ефективність застосування як спиртовмісної сировини ГФ етилового спирту, ніж безводного спирту. Використання такої сировини дасть змогу також знизити собівартість отримуваних етилових естерів.

Закономірності, отримані при трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом з певним вмістом води за умови каталізу оксидом цинку, схожі до тих, які спостерігаються при використанні як каталізатора КУ-2-8 у Н-формі (табл. 7.7).

Таблиця 7.7 – Вплив присутності води на технологічні показники реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом. Температура реакції – 348 К, каталізатор – ZnO, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 5,7, тривалість реакції – 150 хв

Вміст води, %	УЗ обробка	Конверсія тригліцеридів, %	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·с)
–	–	99,1	295
5	–	98,5	292
5	+	91,4	270
10	–	94,8	281
10	+	87,2	259

Встановлено, що присутність води в реакційній суміші в кількості, що відповідає її вмісту 5 мас. % і 10 мас. % в етанолі, веде до зменшення конверсії тригліцеридів за 150 хв на 0,6–4,3 %. Отримані значення є нижчими, ніж при каталізі катіонітом КУ-2-8 у Н-формі, проте якісні закономірності зберігаються – збільшення вмісту води в спирті до вмісту 8 мас. % веде до помітного зниження конверсії ТГ.

Можна зробити висновок, що при застосуванні оксидних каталізаторів присутність води в етанолі також веде до зниження конверсії ТГ. Важливо зазначити, що вказаний вплив стає істотним при вмісті води в етанолі близько 10 мас. %. Таким чином, як при трансестерифікації тригліцеридів етанолом за умови каталізу катіонітом КУ-2-8, відсутня необхідність використання стадії обезводнення етанолу.

Отже досліджені каталізатори дають змогу в реакції етанолізу тригліцеридів використовувати безпосередньо ректифікований етанол або ректифікований етанол з домішкою 30 г/дм³ етилацетату.

При застосуванні УЗ хвиль для гомогенізації реакційної системи тригліцериди – етанол, за умови вмісту в етанолі 5–10 мас. % води,

спостерігається зменшення конверсії тригліцеридів, яка досягається за 150 хв реакції, на 7,1–7,6 % (табл. 7.7). Очевидно гомогенізація реакційної суміші веде до збільшення дисперсності частинок води та кращого їх контакту з твердим катализатором. Вище було вказано, що катализатор повинен володіти певною гідрофобністю поверхні, а адсорбція на поверхні частинок катализатора води буде збільшувати гідрофільність його поверхні.

Отже, встановлено, що вплив вмісту води в спиртовій сировині загалом є негативним чинником, який закономірно веде до конверсії ТГ за однаковий час, порівняно з використанням безводного спирту, але такий вплив виявляється лише при вмісті води 5–10 мас. %, що є набагато більше, ніж допустимо для застосування гомогенних основних катализаторів. Разом з тим, на прикладі ГФ етилового спирту показано, що присутність певного виду домішок у спиртовій сировині дає змогу ефективно проводити трансестерифікацію олій етанолом з високим вмістом води (близько 8–10 мас. %). Експериментально встановлено, що такою домішкою в складі ГФ етилового спирту є етилацетат. Показано, що його присутність у складі етанолу в кількості 30 г/дм³ спирту дає змогу вести реакцію етанолізу за умови вмісту в спирті до 8 мас. % води.

7.3 Закономірності багаторазового застосування катализаторів

Однією з істотних переваг застосування гетерогенних катализаторів у будь-якому процесі є можливість тривалої роботи в реакторі (безперервний процес) або можливість їх виділення з реакційної суміші та повернення на реакцію (періодичний процес). Після виділення катализатора з реакційної суміші при потребі його можна регенерувати. Важливою перевагою є можливість використання достатньо простих та неенергомістких методів відокремлення катализатора від реакційної суміші – наприклад фільтрування.

Збереження активності катализатора після його виділення з реакційної суміші на однаковому рівні та можливість його багаторазового застосування є

опосередкованим підтвердженням того, що каталізатор в процесі трансестерифікації не зазнає вилуговування.

Досліджено можливість повторного застосування каталізатора КУ-2-8 у Н-формі в реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом. Після першого застосування продукти реакції декантували від каталізатора та повторно завантажили його в реактор. Таку операцію повторювали ще чотири рази. Встановлено, що конверсія тригліцеридів соняшникової олії у всіх п'яти дослідах становить 88,6–90,6 % (табл. 7.8).

Таблиця 7.8 – Повторне застосування катіоніту КУ-2-8 у Н-формі в реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом. Температура 348 К, мольне співвідношення ТГ : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора катіоніту КУ-2-8 у Н-формі – 2 мас. %, тривалість реакції – 150 хв

№ досліду	Конверсія ТГ, %	Питома продуктивність реактора за етиловими естерами, кг/(м ³ ·год)
1	90,6	295
2	88,6	287
3	90,3	294
4	89,4	292
5	88,9	290

Очевидно, що середньоквадратичне відхилення конверсії тригліцеридів при повторному застосуванні каталізатора катіоніту КУ-2-8 у Н-формі є не суттєвим і становить 0,8 %. Значення питомої продуктивності реактора у повторних дослідах становить 293 ± 12 кг/(м³·год).

Можливість повторного використання катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn²⁺ також досліджено на прикладі реакції етанолізу тригліцеридів соняшникової олії. Встановлено, що конверсія тригліцеридів за 150 хв в 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 можливості 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 ЖК і пропан-1-олу. При п'ятиразовому застосуванні вказаного каталізатора конверсія ТГ становить понад 99,5 % (максимальне відхилення $\pm 0,3$ % (Додаток Б)). За таких умов середня питома продуктивність реактора досягає 662 кг/(м³·год).

Можливість повторного використання як каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом оксидів металів досліджено на прикладі оксиду цинку та оксиду нікелю (II). Як оліє-жирову сировину використовували ВСО. Реакцію трансестерифікації досліджували за температури реакції 383 К при мольному співвідношенні ТГ : спирт 1 : 20, вмісті каталізатора – 0,25 мас. % протягом 150 хв. Після кожного дослідження каталізатор відділяли від продуктів реакції фільтруванням та застосовували повторно.

Встановлено, що для обох досліджених каталізаторів у серії з 5 дослідів значення початкової швидкості реакції, конверсії ТГ та питомої продуктивності реактора відрізняються незначно (табл. 7.9).

У цілому характер кривих залежності конверсії тригліцеридів від часу в межах кожної з серій дослідів є практично однаковим. Конверсія ТГ при повторному застосуванні досліджених оксидів знаходиться в межах 96,7–97,3 % (ZnO) та 96,1–98,1 % (NiO).

Очікувано і продуктивність одиниці об'єму реактора при повторному застосуванні вказаних оксидів є практично однаковою: при каталізі бутанолізу тригліцеридів ВСО оксидом цинку середня питома продуктивність реактора становить 184 ± 1 кг/(м³·год), а у присутності оксиду нікелю – 148 ± 2 кг/(м³·год).

Таблиця 7.9 – Повторне застосування оксидів цинку та нікелю (II) як каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів ВСО бутан-1-олом. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 20, тривалість реакції – 120 хв (ZnO) і 150 хв (NiO)

№ досліду	Каталізатор	Конверсія ТГ, %	Питома продуктивність реактора за бутиловими естерами, кг/(м ³ ·год)
1	ZnO	98,6	183
2		98,6	183
3		96,8	184
4		96,7	184
5		97,3	185
1	NiO	97,6	148
2		97,0	147
3		98,1	149
4		96,7	147
5		96,1	146

Отже, експериментально встановлено, що існує можливість відділення запропонованих гетерогенних каталізаторів від продуктів реакції та його повторного застосування. Показано, що застосування катіоніту КУ-2-8 у Н-формі, катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів та оксидів металів як каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів забезпечує можливість їх повернення на реакцію при збереженні початкової активності каталізатора (початкова швидкість реакції, конверсія ТГ та питома продуктивність реактора) практично на початковому рівні протягом принаймні п'яти циклів. Можливість повторного застосування досліджених каталізаторів та простота їх відділення (декантування або фільтрування) дає змогу практично уникнути утворення

промивних вод, адже усувається потреба у відмиванні каталізатора від продуктів реакції. Вказані результати свідчать про суттєву перевагу досліджених каталізаторів перед традиційними гомогенними каталізаторами.

7.4 Принципові технологічні схеми одержання естерів вищих жирних кислот

Як каталізатори процесу трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 запропоновано використовувати катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів або оксиди металів. Важливим критерієм вибору оптимального каталізатора є максимальна конверсія ТГ, оскільки непрореаговані тригліцериди технологічно складно відокремити від продуктів реакції. До естерів як готових продуктів висувають вимоги щодо їх вмісту, наприклад вміст метилових естерів ЖК у біодизелі повинен становити не менше 96,5% (EN 14214:2003. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods). Для досягнення такого вмісту естерів у продуктах реакції конверсія ТГ повинна становити не менше 96 %.

Поряд з вибором оптимального каталізатора необхідно встановити оптимальні умови процесу, основним критерієм вибору яких є продуктивність одиниці об'єму реактора (табл. 7.10).

Як видно з табл. 7.10, питома продуктивність у ряду етанол – пропан-1-ол – бутан-1-ол знижується. Проте, навіть при бутанолізі продуктивність одиниці об'єму реактора залишається досить високою – у присутності оксиду цинку вона досягає 186 кг/(м³·год) при трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії та 160 кг/(м³·год) при трансестерифікації ВСО.

Таблиця 7.10 – 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, ГФ етилового спирту – 348 К, бутан-1-ол – 383 К

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

Очевидно, що найактивніші каталізатори трансестерифікації тригліцеридів спиртами містять іони Ni^{2+} , Zn^{2+} та Sn^{2+} . Оксид заліза (II) забезпечує на 11 % меншу питому продуктивність в реакції бутанолізу, ніж оксид цинку, проте його застосування може бути виправдане його феромагнітними властивостями – при створенні в реакторі трансестерифікації електромагнітного поля продукти реакції можна вилучати з реактора, а каталізатор залишиться в ньому. Таким чином, додатково спрощується відокремлення каталізатора від продуктів реакції та відпадає потреба в поверненні його в реактор (він залишається там до зниження його активності).

При розробці технологічної схеми процесу трансестерифікації спиртами $\text{C}_2\text{--C}_4$ необхідно врахувати ряд чинників:

- каталізатор легко відділяється від реакційної суміші фільтруванням і може бути повернутий на реакцію;
- різниця між технологічними процесами трансестерифікації за умови каталізу катіонітом КУ-2-8 і оксидами металів полягає лише в типі фільтру, який необхідно використати для відділення каталізатора;
- естери вищих ЖК і спиртів $\text{C}_2\text{--C}_4$ та гліцерин є взаємно нерозчинними, тому для їх розділення доцільно використовувати сепаратор [258];
- при використанні пропан-1-олу і бутан-1-олу реакційна суміш є гомофазною, тому для розділення реакційної суміші запропоновано спочатку здійснювати упарювання непрореагованого спирту, з подальшим розділенням утворених естерів та гліцерину в сепараторі.

Принциповою особливістю та перевагою запропонованих каталізаторів є відсутність потреби в стадії нейтралізації та відмивання каталізатора. Застосування досліджених гетерогенних каталізаторів дає змогу практично ліквідувати водні стоки (за винятком процесів з використанням етанолу з вмістом води). Можливість відділення каталізатора за допомогою фільтра

також дає змогу істотно спростити технологічну схему та зменшити металомісткість процесу.

Принципові технологічні схеми періодичного процесу одержання естерів вищих жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів аліфатичними спиртами C_2-C_4 у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами двовалентних металів або оксидів металів наведені на рис. 7.2–7.3.

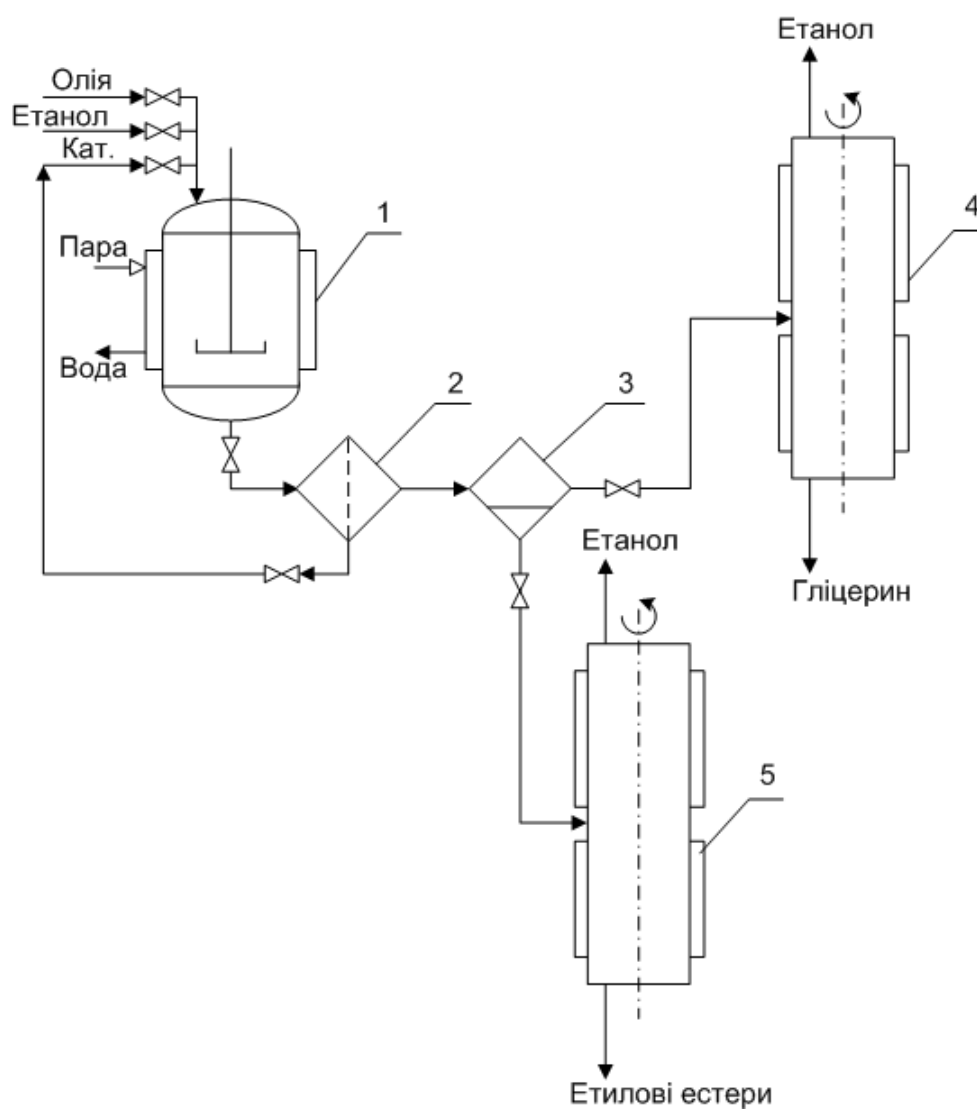


Рисунок 7.2 – Технологічна схема періодичного процесу трансестерифікації тригліцеридів олій етиловим спиртом: 1 – реактор, 2 – фільтр, 3, – сепаратор, 4, 5 – роторно-випарний апарат

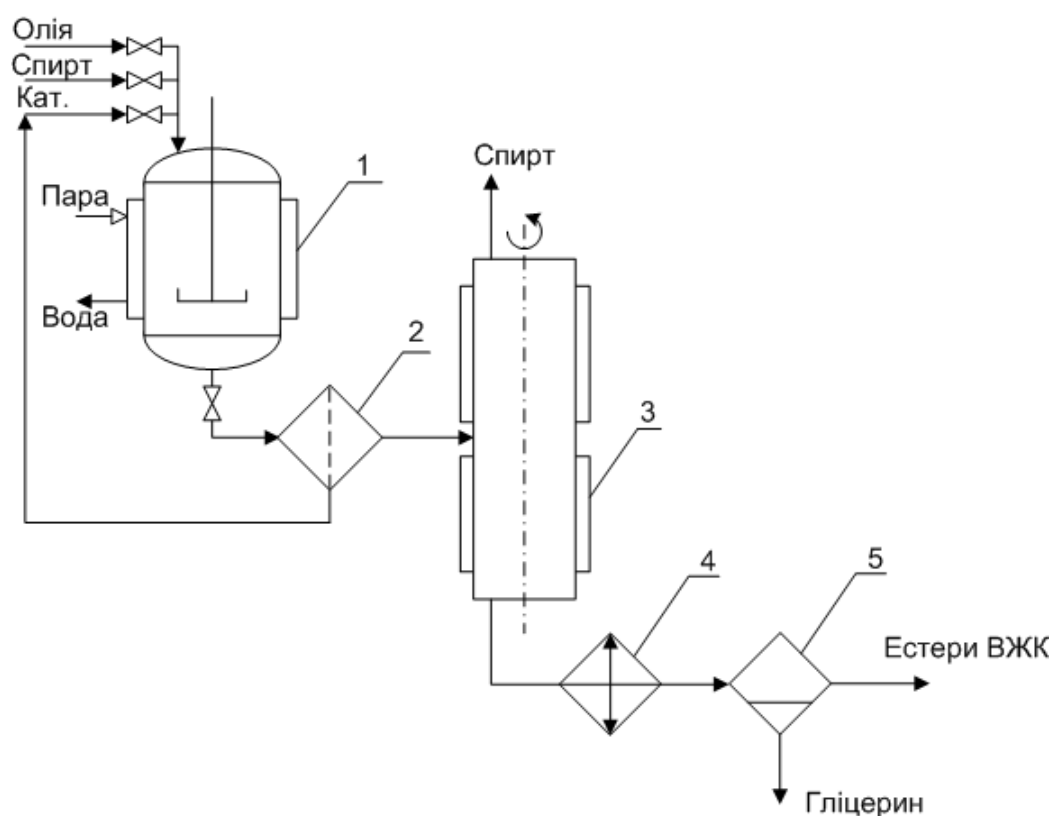


Рисунок 7.3 – Технологічна схема періодичного процесу трансестерифікації тригліцеридів олій пропан-1-олом або бутан-1-олом: 1 – реактор, 2 – фільтр, 3 – роторно-випарний апарат, 4 – теплообмінник, 5 – сепаратор

Виходячи з наведених вище критеріїв як каталізатор трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії безводним етанолом запропоновано використовувати КУ-2-8/ Sn^{2+} , який забезпечує найвищу питому продуктивність реактора за етиловими естерами вищих ЖК – майже $700 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ (табл. 7.10) за температури реакції 348 К при мольному співвідношенні ТГ : етанол – 1 : 6 та вмісті каталізатора – 2 мас. %. Застосування катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами цинку або нікелю (II), які дають змогу досягнути високої конверсії ТГ – 96,7 % і 92,5 %, відповідно, – обмежене істотно нижчою продуктивністю одиниці об'єму реактор (це зумовлене суттєвим збільшенням тривалості реакції в їх присутності).

Застосування як каталізатора оксиду цинку може бути аргументоване можливістю його використання в реакції трансестерифікації як рафінованої соняшникової олії, так і нерафінованої ріпакової чи лляної олії. Вказаний каталізатор забезпечує як високу конверсію ТГ (95,6 % і 94,8% при застосуванні соняшникової та ріпакової олії відповідно), так і досить високу питому продуктивність реактора – 472 та 351 кг/(м³·год), відповідно (табл. 7.11). При застосуванні ГФ етилового спирту для трансестерифікації тригліцеридів соняшникової та ріпакової олій найвища питома продуктивність спостерігається при застосуванні каталізатора КУ-2-8/Cu²⁺(90) (табл. 7.10).

Загалом пропонована технологічна схема трансестерифікації тригліцеридів етанолом є істотно простішою від тих, які традиційно використовують для метанолізу ТГ, наприклад [259]. Основною відмінністю схеми є застосування гетерогенного каталізатора, який відділяють від продуктів реакції фільтруванням та повертають у реактор. Істотною перевагою застосування досліджених каталізаторів є отримання поряд з етиловими естерами вищих ЖК гліцерину високої чистоти, який не забруднений слідами каталізатора, та при застосуванні безводного етанолу практично не містить води. Такий гліцерин не потребує подальшої очистки і може мати широке застосування [176].

Для розділення спиртового та естерного шару можна використовувати сепаратори вертикального та горизонтального типу, центрифуги, гідроциклони тощо. Найбільш ефективним є застосування сепараторів горизонтального типу, де за рахунок тривалого перебування продуктів реакції (до 12 год) відбувається ефективне розділення гліцерину і естерів [259].

Періодичний процес трансестерифікації тригліцеридів етанолом складається з таких стадій:

- підготовка сировини;
- проведення хімічної реакції;
- відділення каталізатора;
- розділення гліцеринового та естерного шарів;

- випаровування етанолу з гліцеринового та естерного шарів.

Сировину (олію і спирт) завантажують у реактор 1 у заданому мольному співвідношенні, туди ж подають каталізатор (рис. 7.2). Протягом усього часу завантажування та нагрівання реагентів здійснюють інтенсивне перемішування реакційної суміші за допомогою мішалки. Реакцію ведуть за температури 348 К. По завершенні реакції продукти реакції подають на фільтр 2, де відбувається відокремлення каталізатора, який повертають у реактор 1. Продукти реакції надходять на сепаратор 3, де відбувається відділення верхнього етанол-гліцеринового шару та нижнього шару, в якому містяться етилові естери жирних кислот та сліди етанолу. Верхній шар подають у роторно-випарний апарат 4, в якому відбувається відділення етанолу від гліцерину. Нижній – естерний шар – подають у роторно-випарний апарат 5, де відбувається випаровування слідов етанолу з етилових естерів.

При застосуванні для трансестерифікації тригліцеридів ГФ етилового спирту запропонована схема повинна бути доповнена ще одним випарником, який призначений для випарювання води з гліцерину, адже в роторно-випарному апараті 4 як леткий продукт буде відганятися азеотроп етанол-вода (вміст води 4 мас. %), а решту води, яка була внесена в реакційну систему з ГФ залишиться в складі гліцерину.

Кращим каталізатором трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії пропан-1-олом є КУ-2-8/ Ni^{2+} , застосування якого за температури реакції 348 К дає змогу досягнути конверсії тригліцеридів 97,0 % за 120 хв при мольному співвідношенні ТГ : пропан-1-ол – 1 : 4 та вмісту каталізатора – 2 мас. %. За таких умов питома продуктивність реактора досягає майже 350 кг/($\text{м}^3 \cdot \text{год}$) (табл. 7.11). При застосуванні як каталізатора КУ-2-8/ Sn^{2+} питома продуктивність реактора є лише на 5 % нижчою, проте конверсія тригліцеридів становить лише 92,7 % (табл. 7.11).

Для трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії (рафінованої та відпрацьованої) бутан-1-олом за температури реакції 383 К запропоновано

використовувати оксид цинку (табл. 7.10) при вмісті каталізатора 0,25 мас. % та мольному співвідношенні ТГ : бутан-1-ол – 1 : 15 і 1 : 20, відповідно. Слід також врахувати, що при значному вмісті вільних ЖК у ВСО з метою уникнення розчинення оксиду цинку в реакційній суміші за рахунок його взаємодії з кислотами, доцільніше використовувати як каталізатор оксид нікелю (II).

Для здійснення алкоголізу тригліцеридів пропан-1-олом і бутан-1-олом можна застосовувати однакову технологічну схему, оскільки трансестерифікація тригліцеридів цими спиртами відбувається у гомофазній системі. Процес складається з таких стадій:

- підготовка сировини;
- проведення хімічної реакції;
- відділення каталізатора;
- випаровування спирту з продуктів реакції.
- розділення гліцерину та естерів вищих ЖК.

Сировину (олію та спирт) завантажують у реактор 1 у заданому мольному співвідношенні, туди ж подають каталізатор (рис. 7.3). Протягом всього часу завантаження та нагрівання реагентів здійснюють інтенсивне перемішування реакційної суміші за допомогою мішалки. Реакцію трансестерифікації ведуть за температури 348 К (пропан-1-ол) або 383 К (бутан-1-ол). По завершенні реакції продукти реакції та каталізатор подають на фільтр 2, де відбувається відокремлення каталізатора, який повертають у реактор 1. Продукти реакції надходять на роторно-випарний апарат 3, де відбувається випаровування спирту (при випаровуванні бутан-1-олу можна застосовувати вакуум в апараті для зниження температури кипіння спирту (на схемі не вказано)).

З нижньої частини апарату суміш естерів ВЖК і гліцерину надходить у теплообмінник 4, де охолоджується до 293 К. Вказаний теплообмінник може працювати в режимі рекуперативного – у ньому можна здійснювати нагрівання олії або бутан-1-олу до температури, яка буде незначно відрізнятися від

температури реакції. Також доцільно використовувати теплоту пари спирту, що утворюється в роторно-випарному апараті 3. Це дасть змогу додатково підвищити енергоефективність процесу.

Охолоджена суміш естерів вищих ЖК і гліцерину надходить у сепаратор 5, де відбувається їх розділення.

Одержання етилових естерів вищих ЖК естерифікацією нейтралізованого соапстоку ГФ етилового спирту запропоновано здійснювати в присутності *n*ТСК. Вказаний каталізатор забезпечує високу продуктивність процесу та є досить дешевим.

Особливостями вказаного процесу є:

- як сировину використовують відходи – нейтралізований соапсток (відходи оліє-жирового виробництва) та ГФ етилового спирту (відходи виробництва харчового етилового спирту);
- перед естерифікацією здійснюють екстрагування вільних ЖК з нейтралізованого соапстоку ГФ етилового спирту і естерифікації піддають екстракт;
- осад, який залишається після екстрагування, як і соапсток [260], може бути застосований як корм для тварин, оскільки в його складі залишається достатня кількість нейтральних жирових компонентів, які крім того є додатково сконцентрованими;
- реакцію ведуть у присутності бензену, який дає змогу ефективно вилучати воду з реактора;
- нейтралізацію непрореагованих ВЖК здійснюють оксидом кальцію. Застосування гідроксиду чи карбонату натрію (у вигляді розчину чи кристалічних) призводить до утворення мила, тому є неефективним, тоді як використання оксиду кальцію дає змогу одержувати кальцієві солі ВЖК, які випадають в осад в процесі нейтралізації. Після їх виділення,

кальцієві солі ВЖК можна використовувати як сиккатииви [261] або в суміші з солями цинку в гумових виробках [262].

Процес естерифікації вільних ЖК нейтралізованого соапстоку головною фракцією етилового спирту здійснюють періодичним способом (рис. 7.4).

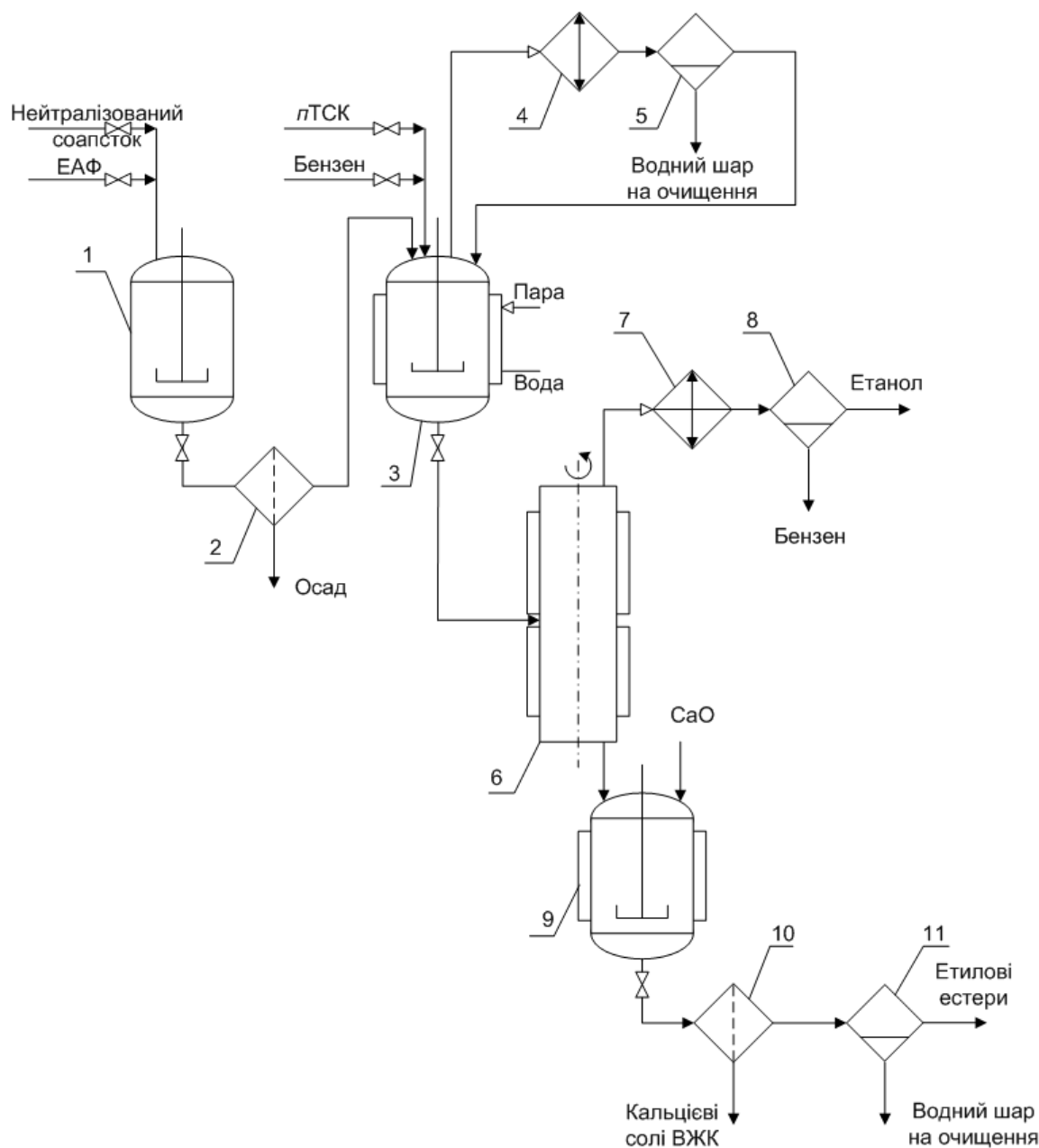


Рисунок 7.4 – Технологічна схема періодичного процесу естерифікації нейтралізованого соапстоку головною фракцією етилового спирту: 1 – екстрактор, 2 – центрифуга, 3 – реактор, 4, 7 – холодильник-конденсатор, 5, 8, 11 – сепаратор, 6 – роторно-випарний апарат, 9 – реактор-нейтралізатор, 10 – фільтр

Нейтралізований соапсток і головну фракцію етилового спирту в заданому співвідношенні завантажують в екстрактор 1, де їх інтенсивно перемішують протягом 30–60 хв. Отриману суміш подають на центрифугу 2, де відбувається відділення осаду. Екстракт, що містить етанол, воду та розчинені вільні ЖК, після центрифуги 2 подають у реактор естерифікації 3, куди також подають бензен та каталізатор – *n*ТСК. Реакція естерифікації відбувається при кипінні реакційної суміші. За рахунок наявності в реакційній суміші бензену відбувається випаровування потрійного азеотропу бензен-етанол-вода, який конденсується в холодильнику-конденсаторі 4. Утворений конденсат надходить у сепаратор 5, де відбувається розділення водного та органічного шарів. Водний шар подають на очищення, а органічний – повертають у реактор.

По завершенні хімічного перетворення реакційну суміш подають у роторно-випарний апарат 6, де відбувається випаровування летких компонентів реакційної суміші – бензену та етанолу. Пара бензену та етанолу надходить на конденсацію в холодильник-конденсатор 7. Утворений конденсат подають у сепаратор 8, де відбувається розділення бензену та етанолу. Важкокиплячі компоненти реакційної суміші (етилові естери вищих ЖК та непрореаговані вільні ЖК) надходять у реактор-нейтралізатор 9. Нейтралізацію непрореагованих вільних ЖК здійснюють при інтенсивному перемішуванні порошкоподібним оксидом кальцію. Утворені кальцієві солі ВЖК практично не розчинні у воді, яка утворюється в процесі нейтралізації, і випадають в осад. Одночасно відбувається нейтралізація каталізатора – кальцієві солі сульфокислот набагато краще розчинні у воді, ніж сульфат кальцію і залишаються розчиненими у водній фазі, що утворилася в процесі нейтралізації непрореагованих вільних ЖК. Суспензія, утворена в реакторі-нейтралізаторі 9, надходить на розділення у фільтр 10. Кальцієві солі вищих ЖК відокремлюють і подають на фасування, а рідка фаза надходить у сепаратор 11, де відбувається відділення водного шару, який подають на очищення, від органічного шару – етилових естерів вищих ЖК.

При потребі, етилові естери вищих ЖК можна подавати в ще один роторно-випарний апарат для вилучення слідів води (на схемі не вказано).

7.5 Техніко-економічні параметри процесів одержання естерів вищих жирних кислот

Застосування досліджених у роботі каталізаторів показує, що вони є ефективними в процесах трансестерифікації тригліцеридів олій спиртами C₂–C₄. Запропоновані каталізатори трансестерифікації тригліцеридів дають змогу отримати економічний ефект, який зумовлений рядом чинників:

- каталізатори є гетерогенними і легко відділяються від реакційної суміші, що дає змогу використовувати їх повторно, тим самим знижуючи витрати на каталізатор;
- вказані каталізатори виявляють високу активність навіть за умови присутності в складі реагентів води та вільних жирних кислот, що дає змогу використовувати сировину низької якості або відходи інших виробництв – нерафіновану чи відпрацьовану олію або ГФ етилового спирту (як спиртовмісну сировину), тим самим знижуючи витрати на сировину;
- переробку оліє-жирової сировини низької якості можна здійснювати в одну стадію, без її попередньої обробки з метою естерифікації вільних ЖК, тим самим знижуючи капітальні витрати;
- за умови використання безводних спиртів не утворюються стічні води (адже в процесі відсутня стадія промивання продуктів реакції від каталізатора), що знижує затрати на очищення і утилізацію відходів.

Оскільки технологія трансестерифікації практично не відрізняється від традиційної із застосуванням основних каталізаторів і є навіть простішою за рахунок спрощення стадії відокремлення каталізатора та спрощення або

усунення стадії очищення стічних вод капітальні витрати на спорудження установки трансестерифікації тригліцеридів будуть нижчими.

Енергетичні витрати на відгонку непрореагованого спирту будуть такими самими або нижчими, як і в аналогічних процесах трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2-C_4 , оскільки мольне співвідношення реагентів, якого вимагають досліджені каталізатори є таким самим, або й нижчим, які і в процесах, що реалізовані в промисловості – для метанолізу необхідне мольне співвідношення ТГ : метанол принаймні 1 : 6.

Вартість запропонованих каталізаторів є незначно вищою за вартість основних каталізаторів (за винятком оксиду нікелю (II)), проте частка ціни каталізатора в собівартості естерів є незначною, крім того вона знижується за рахунок його повторного використання (табл. 7.11).

Очевидно, що частка вартості досліджених каталізаторів у вартості сировини для одержання естерів вищих ЖК є незначною і становить від 0,39 % до 7,47 % за умови одноразового використання – максимальна частка вартості спостерігається при використанні дешевої оліє-жирової сировини – відпрацьованої соняшникової олії. Проте, в роботі було показано, що каталізатор зберігає свою активність протягом не менше 5 циклів. У такому випадку його частка в ціні сировини становитиме 0,08–1,50 %, а при подальшому збільшенні кількості циклів використання каталізатора його вартість практично не впливатиме на ціну сировини (табл. 7.12).

Тому очевидно, що при застосуванні досліджених каталізаторів важливу роль у визначенні економічних показників процесу відіграватиме саме вартість сировини [203]. Проте, використання гетерогенних каталізаторів навіть при однакових витратах на сировину дасть змогу знизити собівартість отримання естерів вищих ЖК за рахунок чинників, які було вказано вище.

Таблиця 7.11 – Порівняння вартості сировини для одержання 1 кг естерів вищих ЖК

Олія	Каталізатор	Мольний надлишок спирту	Тривалість реакції, хв	Вихід естерів вищих ЖК, %	Витратний коефіцієнт, кг/кг			Витрати на сировину, грн./кг	Частка вартості каталізатора від вартості сировини, %*
					олія	спирт	каталізатор		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Літературні дані									
Метанол									
ВСО	Оксид кальцію [92]	9	30	93	0,98	0,10	0,027	9,79	20,45
Етанол									
РО	КОН [263]	9	120	96,2	0,99	0,15	0,015	34,03	2,13
СО	NaOH [57]	12	150	81	1,17	0,15	0,019	66,68	0,86
Ятрофи	MnHly [264]	20	360	99,7	0,95	0,16	0,117	42,56	38,40
Соєва	H ₂ SO ₄ [15]	20	60	96	0,99	0,15	0,040	43,67	0,93
Бутан-1-о									
Ятрофи	NaOH [265]	23	60	80	1,06	0,21	0,062	38,98	4,77
Пропоновані каталізатори									
Етанол									
СО	KY-2-8/Sn ²⁺	6	60	95,8	0,99	0,15	0,026	59,31	3,63/0,73/0,36
СО	ZnO	5,7	90	95,6	0,99	0,15	0,003	57,55	0,39/0,08/0,04
РО	ZnO	5,7	120	94,8	1,00	0,15	0,003	33,90	0,68/0,14/0,07
Пропан-1-ол									
СО	KY-2-8/Ni ²⁺	6,5	60	95,1	1,00	0,19	0,029	59,02	4,05/0,81/0,40

Продовження табл. 7.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Бутан-1-ол									
CO	ZnO	15	120	97,1	0,98	0,24	0,006	68,64	0,57/0,11/0,06
BCO	ZnO	20	120	96,8	0,98	0,24	0,007	6,56	7,47/1,50/0,75
ГФ етилового спирту									
CO	KY-2-8/Cu ²⁺ (90)	4	90	94,4	1,01	0,15	0,024	54,25	3,71/0,74/0,37
PO	KY-2-8/Cu ²⁺ (90)	4	150	96,4	0,99	0,15	0,024	29,52	6,85/1,37/0,69

* – через дріб вказано частку вартості каталізатора за умови його 5-и і 10-и разового використання

Поряд з вказаними вище перевагами досліджені каталізатори дають змогу покращити показники процесу трансестерифікації тригліцеридів, які характеризують його з точки зору зеленої хімії. Для характеристики екологічності промислових процесів запропоновано використовувати ряд показників, одним з яких є E-фактор [67].

Порівняння показників екологічності процесу трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом здійснене для досліджуваного каталізатора (іони Sn²⁺, іммобілізовані на катіоніті KY-2-8) та для каталізу гідроксидом натрію [57], показує, що застосування гетерогенного каталізатора дозволяє істотно підвищити екологічність виробництва (табл. 7.12). Наведені в таблиці результати, розраховано з припущення, що етанол, який не прореагував, не регенерують. Оскільки, при використанні досліджених каталізаторів продукти реакції не містять їх слідів та не потребують застосування стадії відмивання каталізатора, відділення непрореагованого етанолу здійснити досить просто (рис. 7.2), тому додатково розраховані екологічні показники процесу за умови регенерації етанолу (табл. 7.12).

Таблиця 7.12 – 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

У випадку одержання естерів вищих ЖК естерифікацією нейтралізованого соапстоку ГФ етилового спирту чи сивушної олії основними перевагами процесу є:

- використання як сировини відходів або побічних продуктів інших виробництв (оліє-жирової промисловості (соапсток) та виробництва харчового етилового спирту (головна фракція етилового спирту)), що дасть змогу істотно знизити витрати на сировину;
- можливість одержання естерів високої чистоти (без важко летких домішок соапстоку) за рахунок естерифікації спиртового екстракту вільних ЖК;
- проведення реакції в присутності бензену, який сприяє ефективному відведенню води з реакційної суміші та знижує температуру кипіння азеотропу, що знижує енергетичні витрати на його випаровування;
- використання дешевого і ефективного каталізатора естерифікації вільних ЖК – *n*ТСК;
- усі відходи, які утворюються в процесі естерифікації екстракту вільних ЖК ГФ етилового спирту (осад після екстрагування вільних ЖК, кальцієві солі вільних ЖК після нейтралізації продуктів реакції) можуть бути легко відділені від решти продуктів (фільтруванням) та використані як товарні продукти.

Результати досліджень, представлені в цьому розділі, опубліковані в наукових працях [239, 266]

7.6 Висновки

Встановлено, що закономірності трансестерифікації тригліцеридів різних за походженням олій спиртами C_2-C_4 є подібними. Показано, що при використанні неочищеної та відпрацьованої олії поряд з реакцією трансестерифікації тригліцеридів відбувається естерифікація присутніх у сировині вільних ЖК, що дає змогу здійснювати процес трансестерифікації в одну стадію без попередньої переробки вільних ЖК.

Показана можливість переробки відпрацьованої олії при застосуванні каталізаторів оксиду цинку та оксиду нікелю (II), причому за умов реакції вказані каталізатори дають змогу досягати практично повного перетворення ТГ при прийнятних для промислового застосування значеннях мольного співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 15 – 1 : 20.

Показано, що незначний вміст води (до 6,2 мас. %) у спиртовій сировині дає змогу підвищити конверсію ТГ при їх трансестерифікації ректифікованим етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8. Встановлено, що додавання 30 г/дм³ етилацетату, який є однією з основних домішок ГФ етилового спирту, до складу етанолу підвищує початкову швидкість реакції та конверсію ТГ навіть за умови присутності в етанолі до 8–10 мас. % води.

Встановлено, що запропоновані каталізатори можна повторно застосовувати не менше 5 разів із збереженням їх початкової активності, що підтверджено відповідними актами випробувань (ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.), акти випробувань від 30.06.2017 р. та 21.10.2019 р). Також показано, що використання як сировини ВСО не перешкоджає повторному використанню оксидів цинку та нікелю (II) як каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом та не веде до зниження їх початкової активності.

Розроблено принципові технологічні схеми трансестерифікації тригліцеридів спиртами C₂–C₄ у присутності досліджених каталізаторів та технологічну схему одержання естерів вищих ЖК естерифікацією екстракту вільних ЖК із нейтралізованого соаптсоку ГФ етилового спирту. Вказано напрямки застосування відходів даного виробництва.

Показано техніко-економічні та екологічні переваги процесу трансестерифікації тригліцеридів у присутності запропонованих каталізаторів. Вказано основні переваги досліджених каталізаторів та чинники, які дають знизити матеріальні та енергетичні витрати на реакцію.

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 магнітовпорядкований стан каталізаторів – оксидів металів, яка у сполук, що володіють антиферомагнітними 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*-толуенсульфокислоти. 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 катализатори 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 Ni^{2+} 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 катализатори 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 катализатора естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом на ТОВ «Поліком.» (акт від 04.08.2021 р) показали, що досліджений катализатор 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.

Перелік використаних джерел

1. Riemenschneider, W., & Bolt, H. M. (2005). Esters, Organic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a09_565.pub2.
2. Weissermel, K.; Arpe, H.-J. (1993). In Industrial Organic Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, 2nd Ed., Weinheim, 396.
3. Gaudino, M. C., Valentin, R., Brunel, D., Fajula, F., Quignard, F., & Riondel, A. (2005). Titanium-based solid catalysts for transesterification of methyl-methacrylate by 1-butanol: the homogeneous catalysis contribution. Applied Catalysis A: General, 280(2), 157–164. doi:10.1016/j.apcata.2004.10.007.
4. Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. Journal of the Brazilian Chemical Society, 9(3). doi:10.1590/s0103-50531998000300002.
5. Freedman, B., Butterfield, R. O., & Pryde, E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil 1. Journal of the American Oil Chemists' Society, 63(10), 1375–1380. doi:10.1007/bf02679606.
6. Guthrie, J. P. (1991). Concerted mechanism for alcoholysis of esters: an examination of the requirements. Journal of the American Chemical Society, 113(10), 3941–3949. doi:10.1021/ja00010a040.
7. Taft, R. W., Newman, M. S., & Verhoek, F. H. (1950). The Kinetics of the Base-catalyzed Methanolysis of Ortho, Meta and Para Substituted 1-Menthyl Benzoates-1,2. Journal of the American Chemical Society, 72(10), 4511–4519. doi:10.1021/ja01166a048.
8. Dijkstra, A. (2008). Revisiting the mechanisms of low-temperature, base-catalysed ester interchange reactions. Oléagineux, Corps gras, Lipides, 15, 208–212. 10.1051/ocl.2008.0200.
9. Antoline, G., Tinaut, F., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C. and Ramirez, A. (2002). Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Trnsesterifiction. Bioresource Technology, 83(2), 111–114. doi:10.1016/S0960-8524(01)00200-0.

10. Darnoko, D. and Cheryan, M. (2000). Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 77(12), 1263–1267. doi:10.1007/s11746-000-0198-y.
11. Asakuma, Y., Maeda, K., Kuramochi, H., & Fukui, K. (2009). Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel*, 88(5), 786–791. doi:10.1016/j.fuel.2008.10.045.
12. Nasreen, S., Liu, H., Lukic, I., Qurashi Liaqat, A., & Skala, D. (2016). Heterogeneous kinetics of vegetable oil transesterification at high temperature. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 22(4), 419–429. doi: 10.2298/CICEQ160107011N.
13. Sagiroglu, A. , Ozcan, H. , Isbilir, S. , Paluzar, H. and Toprakkiran, N. (2013) Alkali Catalysis of Different Vegetable Oils for Comparisons of Their Biodiesel Productivity. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 3, 79-85. doi: 10.4236/jsbs.2013.31011.
14. Becerra Ortega, M., Hurtado, C., Duarte, A., Duarte, G., Azucena, S. (2011). Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 57, 7–13.
15. M. Canakci, & J. Van Gerpen. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE*, 42(5), 1203–1210. doi:10.13031/2013.13285.
16. Vyas, A. P., Verma, J. L., & Subrahmanyam, N. (2011). Effects of Molar Ratio, Alkali Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Jatropha Oil with Methanol under Ultrasonic Irradiation. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 01(02), 45–50. doi:10.4236/aces.2011.12008.
17. Chuah, L. F., Klemeš, J. J., Yusup, S., Bokhari, A., Akbar, M. M., & Chong, Z. K. (2017). Kinetic studies on waste cooking oil into biodiesel via hydrodynamic cavitation. *Journal of Cleaner Production*, 146, 47–56. doi:10.1016/j.jclepro.2016.06.187.

18. Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J. G., & Mo, X. (2007). Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 331, 138–148. doi:10.1016/j.apcata.2007.07.038.
19. Nouredini, H., & Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(11), 1457–1463. doi:10.1007/s11746-997-0254-2.
20. Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, 90(6), 770–777. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010.
21. Likozar, B., & Levec, J. (2014). Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Applied Energy*, 123, 108–120. doi:10.1016/j.apenergy.2014.02.046.
22. Leca, M., Tcacenco, L., Micutz, M., & Staicu, T. (2010). Optimization of biodiesel production by transesterification of vegetable oils using lipases. *Romanian Biotechnological Letters*, 15(5), 5618–5630.
23. Ferrão-Gonzales, A. D., Vêras, I. C., Silva, F. A. L., Alvarez, H. M., & Moreau, V. H. (2011). Thermodynamic analysis of the kinetics reactions of the production of FAME and FAEE using Novozyme 435 as catalyst. *Fuel Processing Technology*, 92(5), 1007–1011. doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.023.
24. Hawash, S., Ebrahiem, E., & Farag, H. (2020). Kinetics Of Esterification Of Oleic And Linoleic Free Fatty Acids. *Journal of Advanced Engineering Trends*, 39, 23–33. doi:10.21608/jaet.2020.73328.
25. De Paiva, E. J. M., Corazza, M. L., Sierakowski, M. R., Wärnå, J., Murzin, D. Y., Wypych, F., & Salmi, T. (2015). Influence of two different alcohols in the esterification of fatty acids over layered zinc stearate/palmitate. *Bioresource Technology*, 193, 337–344. doi:10.1016/j.biortech.2015.06.079.

26. De Paiva, E. J. M., Sterchele, S., Corazza, M. L., Murzin, D. Y., Wypych, F., & Salmi, T. (2015). Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate – Kinetic modeling. *Fuel*, 153, 445–454. doi:10.1016/j.fuel.2015.03.021.
27. Rani, K. N. P., Kumar, T. P., Neeharika, T. S. V. R., Satyavathi, B., & Prasad, R. B. N. (2013). Kinetic studies on the esterification of free fatty acids in jatropha oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(6), 691–697. doi:10.1002/ejlt.201200273.
28. Banchemo, M., & Gozzelino, G. (2018). A Simple Pseudo-Homogeneous Reversible Kinetic Model for the Esterification of Different Fatty Acids with Methanol in the Presence of Amberlyst-15. *Energies*, 11(7), 1843. doi:10.3390/en11071843.
29. Tesser, R., Di Serio, M., Guida, M., Nastasi, M., & Santacesaria, E. (2005). Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(21), 7978–7982. doi:10.1021/ie050588o.
30. Cardoso, A., Neves, S., & Da Silva, M. (2008). Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation. *Energies*, 1(2), 79–92. doi:10.3390/en1020079.
31. Kanda, L. R. S., Corazza, M. L., Zatta, L., & Wypych, F. (2017). Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. *Fuel*, 193, 265–274. doi:10.1016/j.fuel.2016.12.055.
32. Bueso, F., Moreno, L., Cedeño, M., Manzanarez, K. (2015). Lipase-catalyzed biodiesel production and quality with *Jatropha curcas* oil: exploring its potential for Central America. *J. Biol. Eng.*, 9, 12 <https://doi.org/10.1186/s13036-015-0009-9>.
33. Antolín, G., Tinaut, F.V., Briceño, Y., Castaño, V., Pérez, C., Ramírez, A.I. (2002). Optimisation of biodiesel production by sunflower oil

- transesterification. *Bioresource Technology*, 83(2), 111–114. doi: 10.1016/S0960-8524(01)00200-0.
34. Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y. (2002). Conversion of degummed soybean oil to biodiesel fuel with immobilized *Candida antarctica* lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17, 151–155. doi:10.1016/S1381-1177(02)00022-X.
 35. Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., & Jenvanitpanjakul, P. (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1), 61–66. doi:10.1016/j.cej.2005.09.025.
 36. Kose, O., Tuter M., Aksoy H.A. (2002). Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. *Bioresource Technology*, 83(2), 125–129. doi:10.1016/S0960-8524(01)00203-6.
 37. Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R., Silva, E.C., Lima, G.E.S., Coimbra, M. de A., Soletti, J.I., Carvalho, S.H.V. (2006). Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(9), 819–822. doi:10.1007/s11746-006-5020-3.
 38. Kulkarni, M.G, Dalai, A.K, Bakhshi, N.N. (2007). Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. *Bioresource Technology*, 98(10), 2027–2033. doi: 10.1016/j.biortech.2006.08.025.
 39. Steinke, G., Kirchhoff, R. & Mukherjee, K.D. (2000). Lipase-catalyzed alcoholysis of crambe oil and camelina oil for the preparation of long-chain esters. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 77, 361–366. doi:10.1007/s11746-000-0059-8.
 40. Vicente, G., Martínez, M. & Aracil, J. (2005). Optimization of *Brassica carinata* oil methanolysis for biodiesel production. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 82, 899–904. doi:10.1007/s11746-005-1162-6.

41. Ghadge, S. V., & Raheman, H. (2005). Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass and Bioenergy*, 28(6), 601–605. doi:10.1016/j.biombioe.2004.11.009.
42. Veljkovic, V., Lakicevic, S., Stamenkovic, O., Todorovic, Z., & Lazic, M. (2006). Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel*, 85(17-18), 2671–2675. doi:10.1016/j.fuel.2006.04.015.
43. Kumar Tiwari, A., Kumar, A., & Raheman, H. (2007). Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*, 31(8), 569–575. doi:10.1016/j.biombioe.2007.03.003.
44. Suppalakpanya, K., Ratanawilai, S. B., & Tongurai, C. (2010). Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth. *Applied Energy*, 87(7), 2356–2359. doi:10.1016/j.apenergy.2009.12.006.
45. Vasudevan, P. T., & Briggs, M. (2008). Biodiesel production – current state of the art and challenges. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35(5), 421–430. doi:10.1007/s10295-008-0312-2.
46. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1), 1–16. doi:10.1016/s0960-8524(03)00040-3/
47. Canakci M. (2007). The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, 98(1), 183–190. doi: 10.1016/j.biortech.2005.11.022.
48. Wang, Y., Nie, J., Zhao, M., Ma, S., Kuang, L., Han, X., & Tang, S. (2010). Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil via a Two-Step Catalyzed Process and Molecular Distillation. *Energy & Fuels*, 24(3), 2104–2108. doi:10.1021/ef901347b.

49. Ma, F., Clements, L.D., & Hanna, M.A. (1998). The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 41(5), 1261–1264. doi:10.13031/2013.17292.
50. Tashtoush, G. M., Al-Widyan, M. I., & Al-Jarrah, M. M. (2004). Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 45(17), 2697–2711. doi:10.1016/j.enconman.2003.12.009.
51. Miao, X., Wu, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology*, 2006 Apr;97(6):841-846. doi: 10.1016/j.biortech.2005.04.008.
52. Xu, H., Miao, X., Wu, Q. (2006). High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. *J. Biotechnol.*, 126(4), 499–507. doi: 10.1016/j.jbiotec.2006.05.002.
53. Mumtaz, M. W., Adnan, A., Mukhtar, H., Rashid, U., & Danish, M. (2017). Biodiesel Production Through Chemical and Biochemical Transesterification. *Clean Energy for Sustainable Development*, 465–485. doi:10.1016/b978-0-12-805423-9.00015-6.
54. Freire, L. M. da S., Santos, I. M. G. dos, de Carvalho Filho, J. R., Cordeiro, A. M. T. de M., Soledade, L. E. B., Fernandes, V. J., de Araujo, A. S., de Souza, A. G. (2012). Influence of the synthesis process on the properties of flow and oxidative stability of biodiesel from *Jatropha curcas* biodiesel. *Fuel*, 94, 313–316. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.054.
55. Патриляк, Л. К., Кухар, В. П., Патриляк, К. І., Охріменко, М. В., Манза, І. А., Волошина, Ю. Г., Яковенко, А. В., Іваненко, В. В., Храновська, В. І., Петрович, В. В. (2008). Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів (Патент України № 35913). Державний департамент інтелектуальної власності. <http://uapatents.com/4->

- 35913-sposib-oderzhannya-biodizelnogo-paliva-etanolnoyu-pereesterifikaciehyu-zhiriv.html.
56. Eevera, T., Rajendran, K., & Saradha, S. (2009). Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*, 34(3), 762–765. doi:10.1016/j.renene.2008.04.006.
 57. Anastopoulos, G., Zannikou, Y., Stournas, S., & Kalligeros, S. (2009). Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies*, 2(2), 362–376. doi:10.3390/en20200362.
 58. Rashid, W. N. W. A., Uemura, Y., Kusakabe, K., Osman, N. B., & Abdullah, B. (2014). Synthesis of Biodiesel from Palm Oil in Capillary Millichannel Reactor: Effect of Temperature, Methanol to Oil Molar Ratio, and KOH Concentration on FAME Yield. *Procedia Chemistry*, 9, 165–171. doi:10.1016/j.proche.2014.05.020.
 59. Maceiras, R., Cancela, A., Rodriguez, M., Sanchez, A., Urrejola, S. (2010). An Innovative Biodiesel Production, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 97–102. Doi: 10.3303/CET1019017.
 60. Kraai, G. N., Schuur, B., van Zwol, F., van de Bovenkamp, H. H., & Heeres, H. J. (2009). Novel highly integrated biodiesel production technology in a centrifugal contactor separator device. *Chemical Engineering Journal*, 154(1-3), 384–389. doi:10.1016/j.cej.2009.04.047.
 61. Abduh, M. Y., van Ulden, W., Kalpoe, V., van de Bovenkamp, H. H., Manurung, R., & Heeres, H. J. (2012). Biodiesel synthesis from *Jatropha curcas* L. oil and ethanol in a continuous centrifugal contactor separator. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(1), 123–131. doi:10.1002/ejlt.201200173.

62. Barnard, T. M., Leadbeater, N. E., Boucher, M. B., Stencel, L. M., & Wilhite, B. A. (2007). Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating. *Energy & Fuels*, 21(3), 1777–1781. doi:10.1021/ef0606207.
63. Hernando, J., Leton, P., Matia, M. P., Novella, J. L., & Alvarez-Builla, J. (2007). Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes. *Fuel*, 86(10-11), 1641–1644. doi:10.1016/j.fuel.2006.11.003.
64. Ruwwe, J., Lichtenheldt, M., Orlia, W.-W. (2012). Catalyst Systems For Biodiesel Production (Patent US 2012/0066965 A1). United States Patent. <https://uspto.report/patent/app/20120066965>.
65. Annam Renita, A., Aravindh Kumar, J. (2015). Comparison of Homogeneous Base Catalysts and Heterogeneous Base Catalysts for Biodiesel Transesterification of Waste Cooking Oil. *Int. J. ChemTech Res.* 8(2), 651-654.
66. Lichtenberger, P. L., McGrevy, A., Gulliver E. (2007). Method of making esters and catalysts therefore (Patent US7678340 B2). United States Patent. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c3/fb/c5/4298ec6055d4e7/US7678340.pdf>.
67. Martinez-Guerra, E., & Gude, V. (2017). Assessment of Sustainability Indicators for Biodiesel Production. *Applied Sciences*, 7(9), 869. doi:10.3390/app7090869.
68. Hayyan, A., Mjalli, F. S., Hayyan, M., Alnashef, I. M., and Mirghani, M. E. S. (2012). Utilizing ultrasonic energy for reduction of free fatty acids in crude palm oil. *Afr. J. Biotechnol.*, 11(61), 12510-12517. doi:10.5897/AJB12.1709.
69. Alptekin, E., & Canakci, M. (2011). Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. *Fuel*, 90(8), 2630–2638. doi:10.1016/j.fuel.2011.03.042.

70. Amin, S. K., & Abdallah, H. A. M. (2012). Enhancement of free fatty acid in rice bran oil for acid catalysis biodiesel production. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6(3), 795–806.
71. Deshmane, V., Gogate, P., & Pandit, A. (2009). Ultrasound assisted synthesis of isopropyl esters from palm fatty acid distillate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(3), 345–350. doi:10.1016/j.ultsonch.2008.09.004.
72. Bandgar, B. P., Sadavarte, V. S., & Uppalla, L. S. (2001). Metal salts as novel catalysts for efficient transesterification of β -ketoesters. *Synthetic Communications*, 31(13), 2063–2066. doi:10.1081/scc-100104427.
73. Einloft, S., Magalhães, T. O., Donato, A., Dullius, J., & Ligabue, R. (2008). Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. *Energy & Fuels*, 22(1), 671–674. doi:10.1021/ef700510a.
74. Goff, M. J., Bauer, N. S., Lopes, S., Sutterlin, W. R., & Suppes, G. J. (2004). Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(4), 415–420. doi:10.1007/s11746-004-0915-6.
75. M. Canakci, & J. Van Gerpen. (2001). Biodiesel Production From Oils And Fats With High Free Fatty Acids. *Transactions of the ASAE*, 44(6). doi:10.13031/2013.7010.
76. Prateepchaikul, G., Allen M. L., & Theerayut, L., Kittisak, T. (2007). Methyl ester production from high free fatty acid mixed crude palm oil. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 29(6), 151–1561.
77. Lin, C. and Hsiao, M. (2013) Optimization of Biodiesel Production from Waste Vegetable Oil Assisted by Co-Solvent and Microwave Using a Two-Step Process. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 3, 1–6. doi: 10.4236/jsbs.2013.31001.
78. Suppalakpanya, K., Ratanawilai, S. B., & Tongurai, C. (2010). Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system. *Fuel*, 89(8), 2140–2144. doi:10.1016/j.fuel.2010.04.003.

79. Ajala, E. O., Aberuagba, F., Olaniyan, A. M., Ajala, M. A., & Sunmonu, M. O. (2017). Optimization of a two stage process for biodiesel production from shea butter using response surface methodology. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(4), 943–955. doi:10.1016/j.ejpe.2016.11.005.
80. Kusumo, F., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Masjuki, H. H., & Mahlia, T. M. I. (2017). A comparative study of ultrasound and infrared transesterification of *Sterculia foetida* oil for biodiesel production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(13), 1339–1346. doi:10.1080/15567036.2017.1328003.
81. Silitonga, A. S., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Mahlia, T. M. I., Chong, W. T., & Yusaf, T. F. (2013). Production of biodiesel from *Sterculia foetida* and its process optimization. *Fuel*, 111, 478–484. doi:10.1016/j.fuel.2013.03.051.
82. Zou, H.-S., & Chai, J. (2016). A novel ultrasonic reactor for continuous production of biodiesel from waste acid oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(2), 353–359. doi:10.1007/s11814-016-0280-6.
83. Patil, P., Gude, V., Reddy, H., Muppaneni T., and Deng, S. (2012). Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Sulfuric Acid and Microwave Irradiation Processes. *Journal of Environmental Protection*, 3(1), 107–113. doi: 10.4236/jep.2012.31013.
84. Mazo, P.C. & Ríos, L.A.. (2010). Esterification and transesterification assisted by microwave of crude palm oil. Homogeneous catalysis. *Latin American applied research*, 40, 337–342.
85. Mazo, P.C. & Ríos, L.A.. (2010). Esterification and transesterification assisted by microwave of crude palm oil. Heterogeneous catalysis. *Latin American applied research*, 40, 343–349.
86. Haigh, K. F., Abidin, S. Z., Saha, B., & Vladisavljević, G. T. (2012). Pretreatment of Used Cooking Oil for the Preparation of Biodiesel Using Heterogeneous Catalysis. *UK Colloids*, 2011, 19–22. doi:10.1007/978-3-642-28974-3_4.

87. Zhang, J., Chen, S., Yang, R., & Yan, Y. (2010). Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*, 89(10), 2939–2944. doi:10.1016/j.fuel.2010.05.009.
88. Bondioli, P.. (2004). The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions. *Topics in Catalysis*, 27. 10.1023/B:TOCA.0000013542.58801.49.
89. Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., & Goodwin, J. G. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14), 5353–5363. doi:10.1021/ie049157g.
90. Sasidharan, M., & Kumar, R. (2004). Transesterification over various zeolites under liquid-phase conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 210(1–2), 93–98. doi:10.1016/j.molcata.2003.08.031.
91. Candido Osvaldo Lopes, Silva Maciel Antonio José (2007). Method for transesterification of vegetable oils and animal fats, catalyzed by modified strong base for the production of alkyl ester (Patent WO2007143803 A1). World Intellectual Property Organization. <https://patentimages.storage.googleapis.com/28/13/7b/e239ef3df76c55/WO2007143803A1.pdf>.
92. Tan, Y. H., Abdullah, M. O., & Nolasco Hipolito, C. (2016). Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, 833, 71–77. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.833.71.
93. Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., & Yonemoto, T. (2007). Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 98(2), 416–421. doi:10.1016/j.biortech.2005.12.010.
94. Ito, T., Kakuta, Y., Hirano, K., & Kojima, T. (2014). Study on Continuous Production of Biodiesel Using Fixed Bed Reactors Filled With Anion-

- Exchange Resins. *Energy and Environment Research*, 4(2), 47–54. doi:10.5539/eer.v4n2p47.
95. Marchetti, J. M., & Errazu, A. F. (2010). Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 34(3), 272–277. doi:10.1016/j.biombioe.2009.10.016.
96. Zhu, H., Wu, Z., Chen, Y., Zhang, P., Duan, S., Liu, X., & Mao, Z. (2006). Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chinese Journal of Catalysis*, 27(5), 391–396. doi:10.1016/s1872-2067(06)60024-7.
97. Cai, Zh. Q., Wu, G. Y., Lin, X. P., Zhu, Ch., Liu, L. L. (2004). Synthesis of biodiesel fuel catalyzed by immobilized *Candida Antarctica* lipase. *China Oils and Fats*, 29(8), 29–32.
98. Lengyel, J., Cvengrošová, Z., Cvengroš, J. (2009). Transesterification of triacylglycerols over calcium oxide as heterogeneous catalyst. *Pet. Coal*, 51, 216–224.
99. Verziu, M., Cojocaru, B., Hu, J., Richards, R., Ciuculescu, C., Filip, P., & Parvulescu, V. I. (2008). Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chem.*, 10(4), 373–381. doi:10.1039/b712102d.
100. Choudhury, H. A., Goswami, P. P., Malani, R. S., & Moholkar, V. S. (2014). Ultrasonic biodiesel synthesis from crude *Jatropha curcas* oil with heterogeneous base catalyst: Mechanistic insight and statistical optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1050–1064. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.10.023.
101. Martinez-Guerra, E., & Gude, V. G. (2014). Transesterification of used vegetable oil catalyzed by barium oxide under simultaneous microwave and ultrasound irradiations. *Energy Conversion and Management*, 88, 633–640. doi:10.1016/j.enconman.2014.08.060.

102. Brito, A., Borges, M. E., Garín, M., & Hernández, A. (2009). Biodiesel Production from Waste Oil Using Mg–Al Layered Double Hydroxide Catalysts. *Energy & Fuels*, 23(6), 2952–2958. doi:10.1021/ef801086p.
103. Wen, G., & Yan, Z. (2011). Transesterification of soybean oil to biodiesel over kalsilite catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5(3), 325–329. doi:10.1007/s11705-010-0574-x.
104. MacLeod, C. S., Harvey, A. P., Lee, A. F., & Wilson, K. (2008). Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 135(1-2), 63–70. doi:10.1016/j.cej.2007.04.014.
105. Watkins, R. & Lee, A., & Wilson, K. (2004). Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. *Green Chemistry*, 6(7), 335–340. doi:10.1039/B404883K.
106. Ilgen, O. & Akin, A. (2009). Development of Alumina Supported Alkaline Catalysts Used for Biodiesel Production. *Turkish Journal of Chemistry*, 33, 281–287. doi:10.3906/kim-0809-29.
107. Irmawati, R., Shafizah, I., Nur Sharina, A., Abbastabar Ahangar, H., Taufiq-Yap, Y. H. (2014). Transesterification of Palm Oil by Using Silica Loaded Potassium Carbonate (K_2CO_3/SiO_2) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Energy and Power*, 4(1), 7–15. doi: 10.5923/j.ep.20140401.02.
108. Yang, L., Lv, P., Wang, Z., Yuan, Z., Luo, W., Li, H., Yu, L., Sun, H. (2017). Promotional effect of transition metal doping on the properties of KF/CaO catalyst for biodiesel synthesis. *International Journal of Green Energy*, 14(9), 784–791. doi:10.1080/15435075.2017.1330752.
109. Nayebzadeh, H., Saghatoleslami, N., Haghighi, M., & Tabasizadeh, M. (2017). Influence of fuel type on microwave-enhanced fabrication of $KOH/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ nanocatalyst for biodiesel production via microwave heating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 148–155. doi:10.1016/j.jtice.2017.03.018.

110. Guo, P., Huang, F., Zheng, M., Li, W., & Huang, Q. (2011). Magnetic Solid Base Catalysts for the Production of Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(5), 925–933. doi:10.1007/s11746-011-1979-5.
111. Zhang, F., Fang, Z., & Wang, Y.-T. (2015). Biodiesel production directly from oils with high acid value by magnetic $\text{Na}_2\text{SiO}_3@Fe_3O_4/C$ catalyst and ultrasound. *Fuel*, 150, 370–377. doi:10.1016/j.fuel.2015.02.032.
112. Mathiarasi, R., Mugesh kanna, C., & Partha, N. (2017). Transesterification of soap nut oil using novel catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 11–17. doi:10.1016/j.jscs.2013.07.006.
113. Xiang, Y., Wang, L., & Jiao, Y. (2016). Ultrasound strengthened biodiesel production from waste cooking oil using modified coal fly ash as catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 818–824. doi:10.1016/j.jece.2015.12.031.
114. Buasri, A., Worawanitchaphong, P., Trongyong, S., & Loryuenyong, V. (2014). Utilization of Scallop Waste Shell for Biodiesel Production from Palm Oil – Optimization Using Taguchi Method. *APCBEE Procedia*, 8, 216–221. doi:10.1016/j.apcbee.2014.03.030.
115. Aziz, H. A., Aroua, M. K., Yusoff, R., Abas, N. A., Idris, Z., & Hassan, H. A. (2015). Production of Palm-Based Esteramine Through Heterogeneous Catalysis. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19(1), 11–18. doi:10.1007/s11743-015-1736-0.
116. Yang, R., Su, M., Li, M., Zhang, J., Hao, X., & Zhang, H. (2010). One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. *Bioresource Technology*, 101(15), 5903–5909. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.095.
117. Policano, M., Rivaldi, J. D., Castro, H., & Melo Carneiro, L. (2016). Simultaneous esterification and transesterification of andiroba oil using niobium oxide-sulfate as catalyst. *International Journal of Engineering Research & Science*, 2, 175–184.

118. Zong, M.-H., Duan, Z.-Q., Lou, W.-Y., Smith, T. J., & Wu, H. (2007). Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry*, 9(5), 434. doi:10.1039/b615447f.
119. Yan, S., Tong, T., Li, Y., Khan, S. U., Zhao, J., Wang, S., & Wang, X. (2017). Production of Biodiesel Through Esterification Reaction Using Choline Exchanging Polytungstoboronic Acids as Temperature-Responsive Catalysts. *Catalysis Surveys from Asia*, 21(4), 151–159. doi:10.1007/s10563-017-9232-3.
120. Gonçalves, C. E., Laier, L. O., Cardoso, A. L., & da Silva, M. J. (2012). Bioadditive synthesis from H3PW12O40-catalyzed glycerol esterification with HOAc under mild reaction conditions. *Fuel Processing Technology*, 102, 46–52. doi:10.1016/j.fuproc.2012.04.027.
121. Nayebzadeh, H. (2014). Preparation of Supported Nanosized Sulfated Zirconia by Strontia and Assessment of Its Activities in the Esterification of Oleic Acid. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal*, 28(3), 259–265. doi:10.15255/cabeq.2013.1894.
122. Park, J.-Y., Kim, D.-K., Wang, Z.-M., Lee, J.-P., Park, S.-C., & Lee, J.-S. (2008). Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(6), 1350–1354. doi:10.1007/s11814-008-0221-0.
123. Low, C. & Lee, H. & Abd Hamid, S. B. (2017). Conversion of oleic acid model compound to biolubricant base oil using Al₂O₃ supported metal oxide catalyst. *Malaysian Journal of Catalysis*, 2, 46–52.
124. Najafpour, Ghasem & Heydarzadeh, J.K. & Amini, Ghazaleh & Khalizadeh, M.A. & Pazouki, M. & Ghoreyshi, Ali Asghar & Rabeai, M. (2010). Esterification of Free Fatty Acids by Heterogeneous γ -Alumina-Zirconia, Catalysts for Biodiesel Synthesis. *World Applied Sciences Journal*, 9, 1306–1312.

125. Kiss, A. A., Dimian, A. C., & Rothenberg, G. (2006). Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production – Towards Sustainable Energy. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348(1-2), 75–81. doi:10.1002/adsc.200505160.
126. José da Silva, M., & Lemos Cardoso, A. (2013). Heterogeneous Tin Catalysts Applied to the Esterification and Transesterification Reactions. *Journal of Catalysts*, 2013, 1–11. doi:10.1155/2013/510509.
127. Doyle, A. M., Alismaeel, Z. T., Albayati, T. M., & Abbas, A. S. (2017). High purity FAU-type zeolite catalysts from shale rock for biodiesel production. *Fuel*, 199, 394–402. doi:10.1016/j.fuel.2017.02.098.
128. Mushtaq, M., Tan, I.M., Sagir, M., Suleman Tahir, M., Pervaiz, M. (2016). A novel hybrid catalyst for the esterification of high FFA in Jatropha oil for biodiesel production. *Grasas Aceites*, 67(3), e150. doi: 10.3989/gya.0216161.
129. Ferreira, A. B., Cardoso, A. L., & da Silva, M. J. (2013). Novel and Highly Efficient SnBr₂-Catalyzed Esterification Reactions of Fatty Acids: The Notable Anion Ligand Effect. *Catalysis Letters*, 143(11), 1240–1246. doi:10.1007/s10562-013-1089-0.
130. Da Silva, M. L., Figueiredo, A. P., Cardoso, A. L., Natalino, R., & da Silva, M. J. (2011). Effect of Water on the Ethanolysis of Waste Cooking Soybean Oil Using a Tin(II) Chloride Catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(9), 1431–1437. doi:10.1007/s11746-011-1794-z.
131. Caetano, C. S., Guerreiro, L., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., & Castanheiro, J. E. (2009). Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. *Applied Catalysis A: General*, 359(1-2), 41–46. doi:10.1016/j.apcata.2009.02.028.
132. Farooq, M., Ramli, A., Naeem, A., & Saleem khan, M. (2016). Effect of different metal oxides on the catalytic activity of γ -Al₂O₃-MgO supported bifunctional heterogeneous catalyst in biodiesel production from WCO. *RSC Advances*, 6(2), 872–881. doi:10.1039/c5ra18146a.

133. Farooq, M., Ramli, A., & Subbarao, D. (2013). Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 59, 131–140. doi:10.1016/j.jclepro.2013.06.015.
134. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., & Chodorge, J. A. (2005). New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, 106(1-4), 190–192. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.181.
135. Rao, Y., Zubaidha, P., Reddy, J., Kondhare, D., and Sushma, D. (2012). Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production. *Green and Sustainable Chemistry*, 2(1), 14–20. doi: 10.4236/gsc.2012.21003.
136. Bangun, N., Manullang, W., Panggabean, L., Sembiring, S. B., Simangunsong, R., Bali, P., & Panjaitan, F. R. (2015). Performance of Tetraphenylsulfonato Disilane in Catalytic Transesterification of Crude Palm Oil and Esterification of Fatty Acids with Secondary Alcohols. *Procedia Chemistry*, 14, 295–300. doi:10.1016/j.proche.2015.03.041.
137. Segura, R. (1988). Preparation of fatty acid methyl esters by direct transesterification of lipids with aluminium chloride – methanol. *Journal of Chromatography A*, 441(1), 99–113. doi:10.1016/s0021-9673(01)84658-6.
138. Brucato, A., Busciglio, A., Di Stefano, F., Grisafi, F., Micale, G., Scargiali, F. (2010). High Temperature Solid-catalyzed Transesterification for Biodiesel Production, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 31–36.
139. Varala, R., Narayana, V., Kulakarni, S. R., Khan, M., Alwarthan, A., & Adil, S. F. (2016). Sulfated tin oxide (STO) – Structural properties and application in catalysis: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 550–573. doi:10.1016/j.arabjc.2016.02.015.
140. Pua, F., Fang, Z., Zakaria, S., Guo, F., & Chia, C. (2011). Direct production of biodiesel from high-acid value *Jatropha* oil with solid acid catalyst derived from lignin. *Biotechnology for Biofuels*, 4(1), 56. doi:10.1186/1754-6834-4-56.

141. Bouguerra Neji, S., Trabelsi, M., & Frikha, M. (2009). Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. *Energies*, 2(4), 1107–1117. doi:10.3390/en20401107.
142. Malani, R. S., Patil, S., Roy, K., Chakma, S., Goyal, A., & Moholkar, V. S. (2017). Mechanistic analysis of ultrasound-assisted biodiesel synthesis with Cu_2O catalyst and mixed oil feedstock using continuous (packed bed) and batch (slurry) reactors. *Chemical Engineering Science*, 170, 743–755. doi:10.1016/j.ces.2017.03.041.
143. Ramos, L. P., Brugnago, R. J., da Silva, F. R., Cordeiro, C. S., & Wypych, F. (2015). Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. *Química Nova*, 38(1), 46_54. doi:10.5935/0100-4042.20140274.
144. Da Silva, M. J. & Liberto N. A. (2016). Soluble and Solid Supported Keggin Heteropolyacids as Catalysts in Reactions for Biodiesel Production: Challenges and Recent Advances. *Current Organic Chemistry*, 20, 1263–1283. doi:10.2174/1385272819666150907193100.
145. Tao, M., Xue, L., Sun, Z., Wang, S., Wang, X., & Shi, J. (2015). Tailoring the Synergistic Bronsted-Lewis acidic effects in Heteropolyacid catalysts: Applied in Esterification and Transesterification Reactions. *Scientific Reports*, 5(1), 13764. doi:10.1038/srep13764.
146. Da Silva, M. J., Vilanculo, C. B., Teixeira, M. G., & Julio, A. A. (2017). Catalysis of vegetable oil transesterification by Sn(II)-exchanged Keggin heteropolyacids: bifunctional solid acid catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 122(2), 1011–1030. doi:10.1007/s11144-017-1258-z.
147. Lisboa, F. da S., Silva, F. R. da, Cordeiro, C. S., Ramos, L. P., & Wypych, F. (2014). Metal Glycerolates as Catalysts in the Transesterification of Refined Soybean Oil with Methanol under Reflux Conditions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(9), 1592–1600 doi:10.5935/0103-5053.20140144.

148. Istadi, I., Anggoro, D. D., Buchori, L., Rahmawati, D. A., & Intaningrum, D. (2015). Active Acid Catalyst of Sulphated Zinc Oxide for Transesterification of Soybean Oil with Methanol to Biodiesel. *Procedia Environmental Sciences*, 23, 385–393. doi:10.1016/j.proenv.2015.01.055.
149. Pereira, C. O., Portilho, M. F., Henriques, C. A., & Zotin, F. M. Z. (2014). SnSO₄ as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(12), 2409–2416. doi:10.5935/0103-5053.20140267.
150. Alsalme, A., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. (2008). Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Applied Catalysis A: General*, 349(1-2), 170–176. doi:10.1016/j.apcata.2008.07.027.
151. Almeida, C. G., Souza, I. F., Liberto, N. A., Da Silva, M. J., Fernandes, S. A., & Le Hyaric, M. (2015). p-Sulfonic acid calix[n]arenes as organocatalysts for the transesterification reaction of Passiflora seed oil. *Monatshefte Für Chemie – Chemical Monthly*, 146(11), 1927–1934. doi:10.1007/s00706-015-1546-0.
152. Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G., & Locatelli, S. (2007). Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. *Bioresource Technology*, 98(3), 648–653. doi:10.1016/j.biortech.2006.02.021.
153. Maceiras, R., Cancela, A., Vega, M., Marquez, M., (2010). Enzymatic Alcoholysis for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 103–108.
154. Bernal, J. M., Lozano, P., García-Verdugo, E., Burguete, M. I., Sánchez-Gómez, G., López-López, G., Pucheault, M., Vaultier M., Luis, S. V. (2012). Supercritical Synthesis of Biodiesel. *Molecules*, 17(7), 8696–8719. doi:10.3390/molecules17078696.
155. Deshpande, A., Anitescu, G., Rice, P. A., & Tavlarides, L. L. (2010). Supercritical biodiesel production and power cogeneration: Technical and economic feasibilities. *Bioresource Technology*, 101(6), 1834–1843. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.034.

156. Demirbaş, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44(13), 2093–2109. doi:10.1016/s0196-8904(02)00234-0.
157. Bernal, J.M.; Lozano, P.; García-Verdugo, E.; Burguete, M.I.; Sánchez-Gómez, G.; López-López, G.; Pucheault, M.; Vaultier, M.; Luis, S.V. (2012). Supercritical Synthesis of Biodiesel. *Molecules*, 17, 8696-8719. doi:10.3390/molecules17078696.
158. Petchmala, A., Yujaroen, D., Shotipruk, A., Goto, M., & Sasaki, M. (2008). Production methyl esters from palm fatty acids in supercritical methanol. *Chiang Mai Journal of Science*, 35, 23–28.
159. Petchmala, A., Yujaroen, D., Shotipruk, A., Goto, M., & Sasaki, M. (2008). Production methyl esters from palm fatty acids in supercritical methanol. *Chiang Mai Journal of Science*. 35. 23–28.
160. Ding, J., He, B., & Li, J. (2011). Biodiesel Production from Acidified Oils via Supercritical Methanol. *Energies*, 4(12), 2212–2223. doi:10.3390/en4122212.
161. Kusdiana, D. & Saka, S. (2001). Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol. *Fuel*, 80, 693–698. 10.1016/S0016-2361(00)00140-X.
162. Lee, J., Jung, J.-M., Park, C., Jeon, B.-H., Wang, C.-H., Lee, S.-R., & Kwon, E. E. (2017). Rapid conversion of fat, oil and grease (FOG) into biodiesel without pre-treatment of FOG. *Journal of Cleaner Production*, 168, 1211–1216. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.096.
163. Andreani, L., & Rocha, J. D. (2012). Use of ionic liquids in biodiesel production: a review. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(1), 1–13. doi:10.1590/s0104-66322012000100001.
164. Knothe, G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1059–1070. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.002.

165. Schober, S., Wolf, M., & Mittelbach, M. (2010). Distillation Characteristics of Fatty Acid Ethyl Esters. *Energy & Fuels*, 24(12), 6693–6695. doi:10.1021/ef1012193.
166. Pratas, M. J., Freitas, S., Oliveira, M. B., Monteiro, S. C., Lima, A. S., & Coutinho, J. A. P. (2010). Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 3983–3990. doi:10.1021/je100042c.
167. Knothe, G., & Steidley, K. R. (2007). Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*, 86(16), 2560–2567. doi:10.1016/j.fuel.2007.02.006.
168. Knothe, G., & Dunn, R. O. (2009). A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(9), 843–856. doi:10.1007/s11746-009-1423-2.
169. Knothe, G. (2011). A technical evaluation of biodiesel from vegetable oils vs. algae. Will algae-derived biodiesel perform? *Green Chemistry*, 13(11), 3048. doi:10.1039/c0gc00946f.
170. Yao, Linxing. (2009). Synthesis of fatty acid derivatives as potential biolubricants and their physical properties and boundary lubrication performances. Graduate Theses and Dissertations. Paper 10212.
171. European Technology and Innovation Platform. Retrieved March 14, 2021, from <https://www.etipbioenergy.eu/>.
172. Zoller, U. (2004). *Handbook of detergents*. New York, NY: Dekker.
173. Nagendramma, Ponnekanti & Kaul, Savita. (2012). Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 16(1), 764–774. 10.1016/j.rser.2011.09.002.
174. Salimon, J., Salih, N., & Yousif, E. (2010). Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112, 519–530. doi:10.1002/ejlt.200900205.

175. Mobarak, H. M., Niza Mohamad, E., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Al Mahmud, K. A. H., Habibullah, M., & Ashraful, A. M. (2014). The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 34–43. doi:10.1016/j.rser.2014.01.062.
176. KLK OLEO. Oleochemical Manufacturer & Supplier. Retrieved March 14, 2021, from <https://www.klkoleo.com/>.
177. NCI Dictionary of Cancer Terms. Retrieved March 14, 2021, from <https://www.cancer.gov/publications/dictionaries/cancer-terms/def/emollient>.
178. Sucrose Fatty Acid Ester RYOTO™ Sugar Ester. Retrieved March 14, 2021, from https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/group/mfc/product/1201443_7739.html.
179. Owolabi, R. U., Adejumo A. L., & Aderibigbe A. F. (2012). Biodiesel: Fuel for the Future (A Brief Review). *International Journal of Energy Engineering*, 2(5), 223-231. doi:10.5923/j.ijee.20120205.06.
180. Mathew, Blessy. (2014). Biodiesel: A Review, *Int. Journal of Engineering Research and Applications* 3 (6), 902-912.
181. Darbha, Srinivas & Satyarthi, Jitendra. (2012). Challenges and opportunities in biofuels production. *Indian journal of chemistry section A*. 51. 174–185.
182. Thanh, L. T., Okitsu, K., Boi, L. V., & Maeda, Y. (2012). Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review. *Catalysts*, 2(1), 191–222. doi:10.3390/catal2010191.
183. Höfer, R. (2015). The Pine Biorefinery Platform Chemicals Value Chain. *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, 127–155. doi:10.1016/b978-0-444-63453-5.00004-5.
184. Madankar, C. S., Dalai, A. K., & Naik, S. N. (2013). Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. *Industrial Crops and Products*, 44, 139–144. doi:10.1016/j.indcrop.2012.11.012.

185. EChem Ltd – chemical manufacturer. Retrieved March 14, 2021, from <https://echem-group.com/product/fatty-acid-esters>.
186. Berrios, M., & Skelton, R. L. (2008). Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 459–465. doi:10.1016/j.cej.2008.07.019.
187. Ejikeme, P. M., Anyaogu, I. D., Ejikeme, C. L., Nwafor, N. P., Egbuonu, C. A. C., Ukogu, K., & Ibemesi, J. A. (2010). Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight. *E-Journal of Chemistry*, 7(4), 1120–1132. doi:10.1155/2010/689051.
188. Zhang, Y. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1), 1–16. doi:10.1016/s0960-8524(03)00040-3.
189. Ruhul, A. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Fattah, I. M. R., Reham, S. S., & Rashed, M. M. (2015). State of the art of biodiesel production processes: a review of the heterogeneous catalyst. *RSC Advances*, 5(122), 101023–101044. doi:10.1039/c5ra09862a.
190. Sivasamy, A., Cheah, K. Y., Fornasiero, P., Kemausuor, F., Zinoviev, S., & Miertus, S. (2009). Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *ChemSusChem*, 2(4), 278–300. doi:10.1002/cssc.200800253.
191. Никольский, Б. П. (1972). Справочник химика (том 1). Ленинград: Издательство «Химия», 1072.
192. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved May 30, 2021).
193. Мельник, С. (2014). Наукові основи і технологія моно- та дієстерів аліфатичних карбонових кислот (Дис. докт. техн. наук, Національний університет «Львівська політехніка»).

194. Biocyclopedia.com. Methodology for Lipids. Retrieved May 30, 2021, from http://www.biocyclopedia.com/index/plant_protocols/lipids/Estimation_of_free_fatty_acids.php.
195. ГОСТ 20255.1-89 Иониты. Метод определения статической обменной емкости. 1989, 6.
196. Yukselen, Y., & Kaya, A. (2008). Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*, 102(1-2), 38–45. doi:10.1016/j.enggeo.2008.07.002.
197. Santamarina, J. C., Klein, K. A., Wang, Y. H., & Prencke, E. (2002). Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, 39(1), 233–241. doi:10.1139/t01-077.
198. Wang, Y., Du, B., Dou, X., Liu, J., Shi, B., Wang, D., & Tang, H. (2007). Study on the pore surface fractal dimension and surface acid–base properties of natural particles around Guanting reservoir. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 307(1-3), 16–27. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.04.055.
199. Prélot, B., Lantenois, S., Nedellec, Y., Lindheimer, M., Douillard, J.-M., Zajac, J. (2010). The difference between the surface reactivity of amorphous silica in the gas and liquid phase due to material porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 355(1-3), 67–74. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.11.035.
200. Минакова Т.С. (2007). Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск: Издательство Томского университета, 284 с.
201. Gerpen, J. V. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097–1107. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
202. Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of

- diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200–216. doi:10.1016/j.rser.2009.07.017.
203. Balat, M., & Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, 87(6), 1815–1835. doi:10.1016/j.apenergy.2010.01.012.
204. Avhad, M. R., & Marchetti, J. M. (2015). A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 696–718. doi:10.1016/j.rser.2015.05.038.
205. Sheldon, R. A., Wallau, M., Arends, I. W. C. E., & Schuchardt, U. (1998). Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses? *Accounts of Chemical Research*, 31(8), 485–493. doi:10.1021/ar9700163.
206. Di Serio, M., Cozzolino, M., Tesser, R., Patrono, P., Pinzari, F., Bonelli, B., & Santacesaria, E. (2007). Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, 320, 1–7. doi:10.1016/j.apcata.2006.11.025.
207. Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J., & Changqing, I. (2007). Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases. *Journal of Catalysis*, 246, 428–433. doi:10.1016/j.jcat.2007.01.006.
208. Jothiramalingam, R., & Wang, M. K. (2009). Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(13), 6162–6172. doi:10.1021/ie801872t.
209. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. (2007). Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, 8, 1107–1111. doi: 10.1016/j.catcom.2006.10.026.
210. Мельник, Ю.Р., Мельник, С.Р., Палюх, З. Ю., Надала, О.С. (2015). Переробка рослинних олій шляхом їх алкоголізу ізопропіловим спиртом. Науковий вісник НЛТУ України. Збірник науково-технічних праць, 25.3, 135–139.

211. Мельник, Ю.Р., Палюх, З.Ю., Мельник, С.Р. (2015). Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів. Вісник Східноукраїнського НУ ім. Володимира Даля, 3 (220), 78–82.
212. Палюх, З.Ю., Мельник, Ю.Р., Мельник, С.Р. (2016). Трансестерифікація триолеату гліцерину бутан-1-олом. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування, 841, 123–127.
213. Мельник, Ю.Р., Палюх, З.Ю., Кузик, М.В., Пожарська, О.В., Мельник, С.Р. (2016). Каталіз трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом солями двовалентних металів. Вісник Східноукраїнського Національного університету ім. Володимира Даля, 5 (229), 33–37.
214. Палюх, З.Ю., Мельник, С.Р., Мельник, Ю.Р. (2017). Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 23 (1245), 158–163. doi: 10.20998/2413-4295.2017.23.25.
215. Melnyk, Yu., Melnyk, S., Palyukh, Z., Dzinyak, B. (2018). Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C_2-C_4 in the presence of ionites. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 1/6(94), 10–16. doi: 10.15587/1729-4061.2018.122938
216. Мельник, Ю.Р., Терін, А. А., Мельник, С. Р (2020). Порівняння активності оксидів металів у реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_1-C_4 . Питання хімії та хімічної технології, 6 (133), с. 99–105. doi: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-99-105.
217. Мельник, Ю.Р., Мельник, С. Р., Безділь, В.В., Магорівська, Г. Я. (2021). Трансестерифікація тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами C_1-C_4 . Хімія, технологія речовин та їх застосування, 1(4), с.99–104. doi: 10.23939/ctas2021.01.099.

218. Мельник, Ю.Р., Мельник, С. Р., Магорівська, Г. Я., Реутський, В. В. (2021). Вплив фізико-хімічних властивостей оксидів d-металів на трансестерифікацію соняшникової олії. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 2 (8), с. 113–120. doi: 10.20998/2413-4295.2021.02.16.
219. Мельник, Ю. Р., Палюх, З. Ю., Мельник, С. Р. (2015, листопад). Алкоголіз рослинних олій спиртами C_2 – C_3 . Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи», Львів, (сс. 221–222). Львівський державний університет безпеки життєдіяльності.
220. Палюх, З. Ю., Мельник, Ю. Р., Мельник, С. Р. (2016, березень). Трансестерифікація триолеату гліцерину спиртами C_4 – C_5 . Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей Дев'ятої наукової конференції студ., аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, Вінниця, (С. 198). ТОВ «Нілан-ЛТД».
221. Палюх, З. Ю., Мельник, Ю. Р., Мельник, С. Р. (2016, червень). Одержання біодизельного палива трансестерифікацією рослинних олій спиртами C_2 – C_3 . Тези доповідей VIII міжнародної науково-технічної конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», Львів, (С. 106). Видавництво Львівської політехніки.
222. Palyukh, Z., Melnyk, Yu., Melnyk, S. (2017, June). Salts of divalent metals as catalysts of transesterification reaction of sunflower oil by ethanol and butan-1-ol. International scientific conference: Chemical technology and engineering CTE-2017, Lviv, (pp. 147–148). Lviv Polytechnic National University.
223. Petrucci, R., Harwood, W., Herring, F., Madura, J., General Chemistry, 9th ed., Pearson, New Jersey, 1993.
224. Copper(II) oxide. (2021, May 08). Retrieved August 9, 2021, from [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide).

225. Мельник, Ю.Р., Палюх, З.Ю., Мельник, С.Р. (2015). Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів. Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля, 3 (220), 78–82.
226. Палюх, З.Ю. Мельник, Ю.Р., Мельник, С.Р. (2016). Вплив параметрів процесу на алкоголіз соняшникової олії етиловим спиртом. Вісник Національного технічного університету «ХП». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 12 (1184), 163–168. doi: 10.20998/2413-4295.2016.12.24.
227. Мельник, Ю.Р., Безділь, В. В., Мельник, С.Р. (2020, квітень). Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності оброблених лугом катіонітів з іммобілізованими іонами міді. Технологія-2020 : XXIII матеріали міжнародної науково-технічної конференції, Сєверодонецьк, (с. 21). Східноукраїнський національний університет ім. Володимира Даля.
228. Мельник, Ю., Комарецька, А., Оржеховська, О., Мельник С. (2020, червень). Трансестерифікація рослинних олій бутан-1-олом на модифікованих іоннообмінних каталізаторах. X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції, Львів, (С. 277). Видавництво Львівської політехніки.
229. Tan, Y. H., Abdullah, M. O., Nolasco-Hipolito, C., & Taufiq-Yap, Y. H. (2015). Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Applied Energy*, 160, 58–70. doi:10.1016/j.apenergy.2015.09.023.
230. Cao, L., & Zhang, S. (2015). Production and characterization of biodiesel derived from *Hodgsonia macrocarpa* seed oil. *Applied Energy*, 146, 135–140. doi:10.1016/j.apenergy.2015.02.062.

231. Yusuff, A.S., Adesina, O.A. (2020). Biodiesel synthesis from palm olein oil using anthill as catalyst. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2(55), 300–306.
232. Suppalakpanya, K., Ratanawilai, S., Tongurai, C. (2010). Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth. *Applied Energy*, 87, 2356–2359. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.12.006.
233. Martinez-Guerra, E., Gude, G. V. (2014). Transesterification of used vegetable oil catalyzed by barium oxide under simultaneous microwave and ultrasound irradiations. *Energy Conversion and Management*, 88, 633–640. doi: 10.1016/j.enconman.2014.08.060.
234. Asif, S., Chuah, L. F., Klemes, J. J., Ahmad, M., Akbae, M. M., Lee, K. T., & Fatima, A. (2017). Cleaner production of methyl ester from non-edible feedstock by ultrasonic-assisted cavitation system. *Journal of Cleaner Production*, 161, 1360–1373. doi:10.1016/j.jclepro.2017.02.081.
235. Старчевський, В. Л., Дем'янчук, Р. В. (2012). Ультразвукова активація двокомпонентних молібденових каталізаторів для окиснення октену-1. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 726, 197–200.
236. Шевчук Л. (2015). Очищення води від органічних та біологічних забруднень в умовах кавітації (Дис. докт. техн. наук, Національний університет «Львівська політехніка»).
237. Мельник, Ю.Р. Стачевський, Р.О. (2016). Гетерогенно-каталітична трансестерифікація триолеату гліцерину в полі ультразвукових хвиль. *Вісник Національного технічного університету «ХП»*. Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 42 (1214), с. 188–192. doi: 10.20998/2413-4295.2016.42.30.
238. Мельник, Ю.Р., Старчевський, Р.О., Мельник, С.Р. (2019). Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності оксидів

- металів. Вісник НТУ «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 5 (1330), с. 132–138. doi: 10.20998/2413-4295.2019.05.17.
239. Melnyk, Y. Starchevskiy, R., and Melnyk, S. (2020). Technological Aspects of Vegetable Oils Transesterification with Ethanol in the Presence of Metal Oxides. *Kemija u Indusriji*, 69 (7-8), p. 365–370. doi:10.15255/KUI.2019.059.
240. Melnyk, Yu., Starchevskiy, R., Melnyk, S. (2019). Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 4, p. 95–100. doi: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100.
241. Melnyk, S., Starchevskiy, R., Melnyk, Y. (2016, Yune). Influence of Ultrasound on Kinetics of Esterification of Natural Oils. 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry: Book of Abstracts, Istanbul, Turkey, (P. 140). Inst. of Environmental Science.
242. Старчевський, Р.О., Оржеховська, О.Е., Мельник, Ю.Р., Мельник, С.Р. (2019, квітень). Одержання н-бутилових естрів вищих жирних кислот у присутності оксидів металів. Технологія-2019 : XXII матеріали міжнар. наук.-техн. конф., Ч. I, Сєвєродонецьк, (сс. 15–16). Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля.
243. Старчевський, Р. О., Мельник, Ю. Р., Мельник, С. Р. (2019, квітень). Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності гетерогенних каталізаторів. Другий том збірника тез доповідей IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпро, (с. 36). Редакційно-видавничий комплекс ДВНЗ УДХТУ.
244. Мельник, Ю. Р., Терін, А. А., Старчевський, Р. О., Мельник, С. Р. (2020, лютий). Трансестерифікація рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами в присутності оксидів металів. Сучасні технології в науці та освіті : матеріали Третьої Міжнародної науково-практичної конференції;

- у 2-х ч. Ч. 2, Сєвєродонецьк, (сс. 139–141). Схїдноукр. нац. ун-т ім. В. Даля.
245. Soltani, S., Rashid, U., Nehdi, I. A., Al-Resayes, S. I. (2017). Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using a Sulfonated Mesoporous CuO-ZnO Mixed Metal Oxide Catalyst. *Chem. Eng.&Technol.*,40(10), 1931–1939. doi:10.1002/ceat.201700138.
246. Zubir, M. I., Chin, S. Y. (2010). Kinetics of Modified Zirconia-catalyzed Heterogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production. *J. Appl. Sc.*, 10(21), 2584–2589. doi:10.3923/jas.2010.2584.2589.
247. Поп, Г.С., Бодачївський, Ю. С., Донець, О. Є. (2014). Оливорозчинні емульгатори-стабілізатори на базі вищих жирних кислот олій для нафтогазової галузі. *Нафтогазова галузь України*, 5, 32–38.
248. Mondal, M. G., & Pratap, A. P. (2016). Synthesis and Performance Properties of Cationic Fabric Softeners Derived from Free Fatty Acid of Tallow Fat. *Journal of Oleo Science*, 65(8), 663–670. doi:10.5650/jos.ess15276.
249. Liu, K. J., Nag, A., & Shaw, J.-F. (2001). Lipase-Catalyzed Synthesis of Fatty Acid Diethanolamides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(12), 5761–5764. doi:10.1021/jf0107858.
250. Мельник, Ю.Р. Старчевський, Р.О., Мельник, Ю.Р., Оржеховська, О.Є., Магорівська, Г.Я. (2020). Кінетичні та технологічні аспекти одержання бутилолеату в присутності оксидів металів. *Вісник Національного технічного університету «ХП»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 4 (6), с. 114–121. doi: 10.20998/2413-4295.2020.04.17.
251. Мельник, Ю.Р., Безділь, В.В., Мельник, С.Р. (2018). Естерифікація ненасичених жирних кислот спиртами сивушної олії. *Вісник НТУ «ХП»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 45 (1321), с. 179–185. doi: 10.20998/2413-4295.2018.45.25.
252. Мельник, Ю.Р., Онуфрак, К.О., Андрушко, В.О., Мельник, С.Р. (2018). Естерифікація жирних кислот соапстоку естеро-альдегідною фракцією.

- Вісник Східноукраїнського Національного університету ім. Володимира Даля, 7 (248), с. 51–55.
253. Melnyk, S. Danyliuk, R., Melnyk, Yu., Reutsky V. (2018). The reaction of oleic acid with a mixture of ethanolamines. *Chemistry & Chemical Technology*, 12 (1), p.13–17.
254. Мельник, Ю. Р., Мельник, С. Р., Данилюк, Р. В., Щербій, В. С. (2018, червень). Одержання етилових естерів з відходів переробки рослинної сировини. IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції, Львів, (сс. 318–321). Видавництво Львівської політехніки.
255. Babenko, V., Bakhmach, V., Porosiuk, O., Levchuk, I., Golubets, O., Shkaruba, S. (2017). Composition and properties of peanut and sunflower oil blends. *Ukrainian journal of food science*, 5(2), 249–255. doi: 10.24263/2310-1008-2017-5-2-9.
256. Goering, C. E., Schwab, A. W., Daugherty, M. J., Pryde, E. H., & Heakin, A. J. (1982). Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils. *Transactions of the ASAE*, 25(6), 1472–1477. doi:10.13031/2013.33748.
257. Брей, В.В., Левицкая, С.И., Шистка, Д.В. (2012). Переэтерификация рапсового масла этанолом на твердых кислотах и основаниях. *Катализ и нефтехимия*, 21, 134–136.
258. Van Gerpen, J, Shanks, B, Pruszko, R, Clements, D, & Knothe, G. *Biodiesel Production Technology: August 2002 – January 2004*. United States. doi:10.2172/15008801.
259. Products: Ince Tech Corp: Innovative create a better environment. Retrieved July 29, 2021, from <http://www.incetech.co.th/en/products/biodiesel-plant-exon>.
260. Григорьева, В., Мачигин, В. (2005) Использование жировых отходов масложировой промышленности в кормовых целях. *Олійно-жировий комплекс*, 4 (11), 40–42.

261. Сиккативы и катализаторы. Retrieved July 29, 2021, from <https://attikarus.ru/produktsiya/22-syre-dlya-lakokrasochnih-materialov/sikkativy/>.
262. Кудрина, Г.В. (2009). Применение в резинах солей жирных кислот на основе отхода производства растительных масел. *Современные проблемы науки и образования*, 7, 20-21.
263. Крук, В. С., Курсевич, В. Н., Антонова, З. А., Максимук, Ю. В., Кривова, М. Г. (2015). Получение и свойства этиловых эфиров рапсового масла. *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География*, 1, 7–12.
264. Lau, P.-C., Kwong, T.-L., & Yung, K.-F. (2016). Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined *Jatropha* oil and crude aqueous bioethanol. *Scientific Reports*, 6(1), 23822. doi:10.1038/srep23822.
265. Jha M. K. Gupta A. K., Kumar V. Kinetics of transesterification on *jatropha curcas* oil to biodiesel fuel. *The world congress on engineering and computer science 2007: proceedings of congress, 24-26 Oct. 2007. San Francisco, 2007.* 99-102.
266. Мельник, Ю.Р., Мельник, С. Р., Магорівська, Г. Я. (2021). Трансестерифікація тригліцеридів рослинних олій головною фракцією етилового спирту. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 1 (7), с. 72–79. doi: 10.20998/2413-4295.2021.01.11.

Додатки

Додаток А. Перелік публікацій

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 // *Chem. 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

2. Мельник Ю.Р. Порівняння активності оксидів металів у реакції трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_1-C_4 / 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.
3. 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.
4. S. Melnyk. The reaction of oleic acid with a mixture of ethanolamines / S. Melnyk, R. Danyliuk, Yu. Melnyk, V. Reutsky // *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.

5. 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.*
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

- «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 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 «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 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. 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. – Вип. 25.3. – 2015. – С. 135–139. **(Index Copernicus)** *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Статті у наукових фахових виданнях України

13. Палюх З.Ю. Вплив параметрів процесу на алкоголіз соняшникової олії етиловим спиртом / Палюх З.Ю., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р. // Вісник Національного технічного університету «ХП». 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.*
14. 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.*
15. Палюх З.Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину бутан-1-олом / Палюх З.Ю., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування.– №841. – 2016. – С. 123–127. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
16. 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 НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 2020. – № 4 (6). – С. 114–121. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
17. Мельник Ю.Р. Трансестерифікація тригліцеридів рослинних олій головною фракцією етилового спирту / Мельник Ю.Р., Мельник С. Р., Магорівська Г. Я. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 2021. № 1 (7). – С. 72–79. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

18. 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 НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 2021. – № 2 (8). – С. 113–120. *Участь автора полягає в постановці задачі досліджень, розробленні методики експериментів і аналізів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
19. 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.*
20. 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.*

Патенти

1. 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.*
2. 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.*

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій

1. Melnyk, S. Influence of Ultrasound on Kinetics of Esterification of Natural Oils / S. Melnyk, R. Starchevskiy, Y. Melnyk // 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry : Book of Abstracts. Inst. of Environmental Science, Istanbul, Turkey, Yune 17–Yuly 1, 2016. – P. 140.
2. Палюх, З. Ю. Одержання біодизельного палива трансестерифікацією рослинних олій спиртами C₂–C₃ / З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Тези доповідей VIII міжнародної науково-технічної конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2016. – С. 106.
3. Мельник, Ю. Р. Одержання етилових естерів з відходів переробки рослинної сировини / Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник, Р. В. Данилюк, В. С. Щербій // IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С. 318–321.
4. Трансестерифікація рослинних олій бутан-1-олом на модифікованих іоннообмінних каталізаторах / Ю. Мельник, А. Комарецька, О. Оржеховська, С. Мельник // X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів. – Видавництво Львівської політехніки, 2020. – С. 277.
5. Palyukh, Z. Salts of divalent metals as catalysts of transesterification reaction of sunflower oil by ethanol and butan-1-ol / Z. Palyukh, Yu. Melnyk, S. Melnyk // International scientific conference: Chemical technology and engineering CTE-2017. – Ukraine, Lviv, June 26-30th, 2017 – Lviv, 2017. P. 147–148.

6. Melnyk Y., Melnyk S., Mahorivska H. Transesterification of vegetable oil by ethanol in the presence of heterogeneous catalysts // Chemical technology and engineering : proceedings of the 3rd International scientific conference , June 21–24th, 2021, Lviv, Ukraine. – 2021. – С. 148–149.
7. Мельник, Ю. Р. Алкоголіз рослинних олій спиртами C_2-C_3 / Ю. Р. Мельник, З. Ю. Палюх, С. Р. Мельник // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи». – Львів: ЛДУ БЖД, 2015. – С. 221–222.
8. Палюх, З. Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину спиртами C_4-C_5 / З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей Дев'ятої наукової конференції студ., аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. Донецький національний університет. – Вінниця.: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2016. – С. 198.
9. Одержання n-бутилових естрів вищих жирних кислот у присутності оксидів металів / Старчевський Р.О., Оржеховська О.Е., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р. Технологія-2019 : XXII матеріали міжнар. наук.-техн. конф., 26-27 квіт. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. I / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2019. – С. 15–16.
10. Старчевський, Р. О. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності гетерогенних каталізаторів / Р. О. Старчевський, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Другий том збірника тез доповідей IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпро. – 2019. – Т. II. – С. 36.
11. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності оброблених лугом катіонітів з іммобілізованими іонами міді / Мельник Ю.Р., Безділь В. В., Мельник С.Р. // Технологія-2020 : XXIII матеріали міжнар. наук.-техн. конф., 24–25 квіт. 2020 р., м. Сєверодонецьк / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2020. – С. 21.

12. Старчевський, Р. О. Закономірності трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом у присутності гетерогенних каталізаторів / Р. О. Старчевський, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Интеллектуальный потенциал XXI века '2018: Сборник тезисов. – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2018. – С. 16–19.

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Головний інженер
 ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва»
 Межиброцький В.П.
 30.05 2017 р.



А К Т

про виготовлення дослідної партії n-пропілових естерів ненасичених жирних кислот на основі n-пропанолу та соняшникової олії

с. Ямниця, Тисменицький р-н,
 Івано-Франківська обл

“30” травня 2017 р.

Комісією в складі:

від ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» – заступника головного інженера Галюка М.М., начальника цеху – Королика В.Я., начальника централізованої лабораторії – Королик Н.І.

від НУ «Львівська політехніка» – професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н. Мельника С.Р., професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н. Реутського В.В., доцента кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Мельника Ю.Р., аспіранта кафедри технології органічних продуктів Палюх З.Ю.

складено даний акт у тому, що за період з “09” травня до “26” травня 2017 р. на дослідно-промисловій установці ПАТ «Заводу тонкого органічного синтезу «Барва» за умовами процесу, запропонованими працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» професором Мельником Степаном Романовичем, професором Реутським Віктором Володимировичем, доцентом Мельником Юрієм Романовичем та аспірантом Палюх Зоряною Юріївною на підприємстві виготовлено дослідну партію n-пропілових естерів ненасичених жирних кислот на основі n-пропанолу та соняшникової олії з використанням каталізатора катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni²⁺.

Естери синтезували в реакторі об'ємом 100 л.

У реактор завантажено:

- соняшникова олія – 60,0 л (55,2 кг);
- n-пропанол – 19,6 л (15,73 кг);
- каталізатор катіоніт КУ-2-8/Ni²⁺ – 1,42 кг.

Реакцію здійснювали при температурі 95°C. Тривалість реакції становила – 80 хв. За цей час досягнута конверсія олії 99,6%.

По завершенні реакції від реакційної суміші на нутч-фільтрі було відділено каталізатор, а реакційну суміш передано в реактор об'ємом 200 л з мішалкою, куди додано 50 л води. Після перемішування протягом 30 хв і відстоювання воду декантовано від органічного шару. До нього додано 50 л води для промивання. Після декантації вміст н-пропанолу у органічному шарі становив 0,3 мас. %.

Вихід н-пропілових естерів ненасичених карбонових кислот по завершенні всіх технологічних операцій становив 58,60 кг або 96,5% від теоретичного.

Відділений на фільтрі каталізатор було повернуто в реактор, куди також було завантажено:

- соняшникова олія – 60,1 л (55,32 кг);
- н-пропанол – 19,7 л (15,83 кг).

Тривалість реакції трансестерифікації становила 80 хв, а конверсія олії – 99,2%.

Стадії розділення реакційної суміші після завершення реакції були аналогічними до тих, які здійснювали при першому застосуванні каталізатора. Вміст н-пропанолу в органічному шарі після дворазового промивання водою становив 0,27 мас. %.

Вихід н-пропілових естерів ненасичених карбонових кислот по завершенні всіх технологічних операцій становив 58,61 кг або 96,7 % від теоретичного.

Таким чином, каталізатор було використано всього 5 разів. Результати реакції та стадії виділення наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу одержання н-пропілових естерів ненасичених карбонових кислот. Температура – 95°C, вміст каталізатора – 2 мас. %, тривалість реакції – 80 хв.

№ дослідів	Завантаження, кг		Конверсія ТГ, %	Вихід н-пропілових естерів ненасичених карбонових кислот, %*	Маса н-пропілових естерів ненасичених карбонових кислот, кг	Втрати, кг	Втрати, %
	Соняшникова олія	Пропанол-1-ол					
1	55,20	15,73	99,6	96,5	58,60	2,13	3,5
2	55,32	15,83	99,2	96,7	58,61	2,00	3,3
3	55,50	15,99	99,1	96,0	58,32	2,43	4,0
4	55,00	15,61	99,3	96,8	58,39	1,93	3,2
5	55,14	15,68	99,5	96,8	58,66	1,94	3,2

* – по завершенні всіх технологічних операцій.

Комісія констатує, що:

1) запропоновані працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» професором Мельником Степаном Романовичем, професором Реутським Віктором Володимировичем,

доцентом Мельником Юрієм Романовичем та аспірантом Палюх Зоряною Юрївною умови процесу трансестерифікації соняшникової олії н-пропанолом у присутності каталізатора катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni^{2+} дозволяють одержати н-пропілові естери ненесичених карбонових кислот з конверсією соняшникової олії понад 99% та виходом понад 96%;

2) запропонований каталізатор катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni^{2+} можна застосовувати багатократно без істотного зниження його активності;

Заступник головного інженера

 Галюк М.М.

Начальник централізованої лабораторії

 Королик Н.І.

Начальник цеху

 Королик В.Я.

Проф., д.т.н.

 Реутський В.В.

Проф., д.т.н.

 Мельник С.Р.

Доц., к.т.н.

 Мельник І.О.

Аспірант

 Палюх З.І.О.

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Заступник Генерального
 директора - головний інженер
 ПАТ «Завод тонкого
 органічного синтезу «Барва»
 Межиброцький В.П.
 «21» жовтня 2019 р.

АКТ

про виготовлення дослідної партії етилових естерів ненасичених жирних кислот на основі технічного етанолу та соняшникової олії

с. Ямниця, Тисменицький р-н,
 Івано-Франківська обл

«21» жовтня 2019 р.

Комісією в складі:

від ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» – заступника головного інженера Галука М.М., начальника цеху – Королика В.Я., начальника централізованої лабораторії – Королик Н.І.

від НУ «Львівська політехніка» – професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н. Мельника С.Р., доцента кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Мельника Ю.Р., аспіранта кафедри технології органічних продуктів Старчевського Р.О.

складено даний акт у тому, що за період з «07» жовтня до «18» жовтня 2019 р. на дослідно-промисловій установці ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» за умовами процесу, запропонованими працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» професором Мельником С.Р., доцентом Мельником Ю.Р. та аспірантом Старчевським Р.О., на підприємстві виготовлено дослідну партію етилових естерів ненасичених жирних кислот на основі технічного етанолу та соняшникової олії з використанням каталізатора оксиду цинку.

Естери синтезували в реакторі об'ємом 100 л, куди завантажували 61,8 л (56,9 кг) соняшникової олії, 22,5 л (17,8 кг) етанолу та 0,19 кг каталізатора – оксиду цинку. Реакцію здійснювали при 75 °С. Тривалість реакції становила 150 хв. Конверсія олії, досягнута за вказаний час, становила 99,1 %.

По завершенні реакції від реакційної суміші на нутч-фільтрі було відділено каталізатор, а фільтрат передано в ємність об'ємом 160 л з мішалкою, куди додано 50 л холодної водопровідної води. Після перемішування протягом 30 хв і відстоювання водний шар декантовано від органічного шару. До органічного

2

шару повторно додано 50 л води для промивання. Після декантації вміст етанолу в органічному шарі становив 0,18 мас. %.

Вихід етилових естерів ненасичених жирних кислот по завершенні всіх технологічних операцій становив 96,9 %. Маса одержаного продукту становила 60,47 кг.

Результати синтезу етилових естерів ненасичених жирних кислот наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Технологічні показники процесу одержання етилових естерів ненасичених жирних кислот. Температура – 75 °С, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, тривалість реакції – 150 хв.

Завантаження, кг		Конверсія ТГ, %	Вихід етилових естерів ненасичених жирних кислот, %	Маса етилових естерів ненасичених жирних кислот, кг	Втрати, кг	Втрати, %
Соняшникова олія	Етанол					
56,90	17,80	99,1	96,9	60,47	1,93	3,1

Визначені фізико-хімічні властивості етилових естерів ненасичених жирних кислот порівняно з відповідними показниками їх метилових естерів (табл. 2).

Таблиця 2 – Фізико-хімічні показники етилових і метилових естерів ненасичених жирних кислот

Показник	Етилові естери ненасичених жирних кислот	ДСТУ 6081:2009 Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги
Вміст естерів, мас. %	99,0	96,5
Густина при 15 °С, кг/м ³	891	860–900
Кінематична в'язкість при 40 °С, мм/с	4,7	3,5–5,0
Температура спалаху у закритому тиглі, не менше ніж, °С	Не визначали	120
Кислотне число, не більше ніж, мг КОН/г	0,4	0,50
Вміст етанолу/метанолу, не більше ніж, мас. %	0,18	0,2

Комісія констатує, що:

1) запропоновані працівниками кафедри технології органічних продуктів НУ «Львівська політехніка» професором Мельником С.Р., доцентом Мельником Ю.Р. та аспірантом Старчевським Р.О. умови процесу трансестерифікації з

3

використанням каталізатора оксиду цинку дозволяють одержати етилові естери ненасичених жирних кислот з високим виходом цільового продукту;

2) одержані етилові естери ненасичених жирних кислот за своїми фізичними властивостями практично відповідають вимогам ДСТУ 6081:2009 до біодизельного палива і можуть бути використані як його заміник;

3) розроблена методика передана ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» для розробки технічної документації на виробництво етилових естерів ненасичених жирних кислот.

Заступник головного інженера

 Галюк М.М.

Начальник централізованої лабораторії

 Королик Н.І.

Начальник цеху

 Королик В.Я.


Проф., д.т.н.

 Мельник С.Р.

Доц., к.т.н.

 Мельник Ю.Р.

Аспірант

 Старчевський Р.О.

Затверджую
 Директор ТЗОВ «Інтер-Синтез»
 д.х.н. Старчевський М.К.
 «20» _____ 2021 р.



А К Т

випробування каталізатора катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , обробленого розчином лугу, в процесі трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії головною фракцією етилового спирту

м. Борислав

«20» 05 2021 р.

Комісією в складі:

від ТЗОВ «Інтер-Синтез» – к.т.н., заступника директора з розвитку Гладія С.А., інженера Фалик Г.С.

від Національного університету «Львівська політехніка» – професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н., Реутського В.В., професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н., Мельника С.Р., доцента кафедри технології органічних продуктів, к.т.н., Мельника Ю.Р.

складено цей акт у тому що в період з «12» 05 2021 р. до «19» 05 2021 р. на лабораторній установці ТЗОВ «Інтер-Синтез» проведено випробування катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , обробленого протягом 90 хв 0,1 М розчином гідроксиду натрію, запропонованого Мельником Ю.Р., доцентом кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» до використання як каталізатора процесу трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії головною фракцією етилового спирту.

Трансестерифікацію тригліцеридів здійснено в реакторі об'ємом 1 л, оснащеному мішалкою.

У реактор завантажено:

- ріпакова олія – 0,63 л (0,580 кг);
- головна фракція етилового спирту – 0,18 л (0,149 кг);
- каталізатор катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , обробленого 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв – 0,015 кг.

Реакцію вели за температури 75 °С. Тривалість реакції становила 180 хв.

Після реакції від реакційної суміші фільтрування відділено каталізатор, а реакційну суміш поміщено у реактор об'ємом 2 л, куди внесено 0,5 л води. Після перемішування протягом 30 хв і відстоювання воду декантовано від органічного шару. До органічного шару повторно додано 0,5 л води для промивання. Після декантації водного шару вміст етанолу в органічному шарі не перевищував 0,17 мас. %.

Вихід етилових естерів вищих жирних кислот після всіх технологічних операцій становив 0,641 кг або 96,3% від теоретичного.


Випробування показали:

1. Середня питома продуктивність процесу одержання етилових естерів вищих жирних кислот у присутності каталізатора катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , обробленого протягом 90 хв 0,1 М розчином гідроксиду натрію, становить 216,3 кг/(м³·год).
2. Запропонований каталізатор – катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , обробленого протягом 90 хв 0,1 М розчином гідроксиду натрію, – придатний для застосування у технологічному процесі та забезпечує вихід етилових естерів вищих жирних кислот 96,3 %.

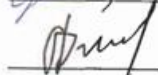
Комісія констатує, що катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений протягом 90 хв 0,1 М розчином гідроксиду натрію, можна рекомендувати до використання як каталізатор трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії головною фракцією етилового спирту.

Члени комісії:

Заступник директора з розвитку, к.т.н.

 Гладій С.А.

Інженер

 Фалик Г.С.

Проф., д.т.н.

 Реутський В.В.

Проф., д.т.н.

 Мельник С.Р.

Доц., к.т.н.

 Мельник Ю.Р.



А К Т

про апробацію способу одержання бутилолеату

Комісією в складі:

від ТОВ «Поліком.» - головного технолога Папірянського В.Л., ТОВ «Поліком» - головного технолога «Поліком.» Власюка Ю.І.

від Національного університету «Львівська політехніка» – професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н., Реутського В.В., професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н., Мельника С.Р., доцента кафедри технології органічних продуктів, к.т.н., Мельника Ю.Р.

складено цей акт у тому що в період з «12» липня 2021 р. до «22» липня 2021 р. на лабораторній установці ТОВ «Поліком.» проведено випробування оксиду цинку (ZnO) як каталізатора процесу естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом за умов, запропонованих Мельником Ю.Р. доцентом кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка». Вказані умови передбачають проведення процесу естерифікації за підвищеного тиску.

Естерифікацію олеїнової кислоти бутан-1-олом здійснено в реакторі об'ємом 10 л, оснащеному мішалкою.

У реактор завантажено:

- олеїнова кислота – 4,0 л (3,58 кг);
- бутан-1-ол – 4,2 л (3,40 кг);
- каталізатор ZnO – 0,018 кг.

Реакцію вели за температури 140 °С та тиску 0,2 МПа за умови кипіння реакційної суміші. Азеотроп в складі бутан-1-олу і води, утвореної в реакції, надходив з реактора у конденсатор, звідки після конденсації подавався у флорентійську посудину на розділення водно-органічного шару. Органічний шар, який містив в основному бутан-1-ол, повертали в реактор. Досягнута конверсія олеїнової кислоти за 300 хв реакції становила 93,7 %.

Реакційну суміш охолоджували та фільтруванням відділяли утворений осад олеату цинку. Непрореаговану олеїнову кислоту нейтралізували оксидом кальцію та відділяли фільтруванням утворений осад олеату кальцію. З фільтрату дистиляцією з гострою водною

парою відганяли бутан-1-ол. Залишковий вміст бутан-1-олу у бутилолеаті становив 0,21 мас. %.

Вихід бутилолеату після всіх технологічних операцій становив 3,95 кг або 92,1 % від теоретичного. Поряд із бутилолеатом отримано 131 г олеату цинку та 479 г олеату кальцію.

Випробування показали що:

- 1) запропонований каталізатор за пропонуванних умов реакції виявляє високу активність в реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом із забезпеченням її конверсії 93,7 % і виходу бутилолеату 92,1 %;
- 2) поряд із бутилолеатом отримано 131 г олеату цинку та 479 г олеату кальцію, які можуть бути застосовані як стабілізатори для полівінілхлориду та бутадієн-стирольного каучуку та як згущувачі для мастильних матеріалів, що дозволяє максимально повно використати олеїнову кислоту.

Комісія констатує, що можна рекомендувати до використання запропонований спосіб одержання бутилолеату в присутності оксиду цинку як каталізатора естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом з одночасним одержанням олеатів цинку та кальцію.

Комісія



Папірянський В.Л.



Власюк Ю.І.

Проф., д.т.н.



Реутський В.В.

Проф., д.т.н.



Мельник С.Р.

Доц., к.т.н.



Мельник Ю.Р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»



Проректор
науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»
Давидчак О.Р.
05 2021 р.

А К Т

про впровадження в початковий процес
у Національному університеті «Львівська політехніка»
результатів дисертаційної роботи Мельника Юрія Романовича
на тему «Наукові основи технологій естерів вищих жирних кислот»

м. Львів

« 28 » 04 2021 р.

Комісія в складі:

голова – голова науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій, д.т.н.,
проф. Атаманюк В.М.

члени комісії – члени науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій
д.т.н., проф. Дзіняк, д.т.н., проф. Гринишина О.Б., д.т.н., проф. Левицького В.Є.

склала даний акт про те, що результати дисертаційної роботи Мельника Ю.Р. на тему
«Наукові основи технологій естерів вищих жирних кислот», яка подана на здобуття
наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів
органічного синтезу, зокрема результати визначення закономірностей процесів
трансестерифікації тригліцеридів у присутності каталізаторів, що містять іони d-метали,
впроваджені та використовуються в навчальному процесі кафедри технології органічних
продуктів Національного університету «Львівська політехніка» під час лекцій і лабораторних
занять з дисциплін «Каталіз в органічному синтезі» (45 год лекцій) і «Промислова органічна
хімія» (30 год лекцій і 30 год лабораторних робіт) та під час виконання магістерських
кваліфікаційних робіт студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Голова науково-методичної ради
Інституту хімії та хімічних технологій,
завідувач кафедри хімічної інженерії, д.т.н., проф.

Атаманюк В.М.

Члени комісії

д.т.н., проф.

Дзіняк Б.О.

д.т.н., проф.

Гринишин О.Б.

д.т.н., проф.

Левицький В.Є.





УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119586** (13) **U**

(51) МПК (2017.01)

B01J 23/00**B01J 31/08** (2006.01)**C07C 67/02** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

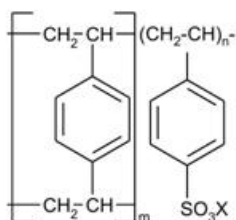
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2017 04279</p> <p>(22) Дата подання заявки: 28.04.2017</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.09.2017</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.09.2017, Бюл.№ 18</p>	<p>(72) Винахідник(и): Мельник Юрій Романович (UA), Палюх Зоряна Юрївна (UA), Мельник Степан Романович (UA), Реутський Віктор Володимирович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів-13, 79013 (UA)</p>
--	--

(54) КАТАЛІЗАТОР ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ

(57) Реферат:

Каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола загальної формули

X - іммобілізований катіон металу з ряду, що включає Zn²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Co²⁺, Al³⁺ або Cu²⁺.

UA 119586 U

UA 119586 U

Корисна модель застосовується для трансестерифікації тригліцеридів вищих жирних кислот (рослинних олій) нижчими аліфатичними спиртами з метою одержання їх естерів. Одержані естери використовують як сировину для фармацевтичної промисловості, у косметичних виробках, як компонент дизельного пального, для одержання паливо-мастильних матеріалів, як проміжні продукти органічного синтезу тощо. Корисна модель стосується каталізу та органічної хімії, зокрема каталізатора - іонообмінної смоли, який додатково містить іммобілізовані катіони металу.

Відомі промислові каталізатори трансестерифікації тригліцеридів - гідроксиди і алкоголяти лужних і лужноземельних металів, які проте виявляють високу чутливість до якості сировини [Sadeq M. S. Development of technology obtaining fatty acid of butyl esters / M. S. Sadeq, I. N. Demidov // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2012. - № 3/6(57). - С. 21-24] і наявності у ній води [Пат. 35913 Україна, МПК С10 L1/00 С07 С69/00. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів / Л.К. Патриляк, В.П. Кухар, К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, І.А. Манза, Ю.Г. Волошина, А.В. Яковенко, В.В. Іваненко, В.І. Храновська, В.В. Петрович; власник Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ПАН України. - № u200805501; заявл. 29.04.08; опубл. 10.10.08, Бюл. № 19. - 4 с]. Ці каталізатори також утворюють мило під час їх нейтралізації та сприяють утворенню емульсії на стадії відділення продуктів реакції [Сухенко, Ю.Г. Технологічні особливості виробництва біодизельного пального з рослинних олій / Ю.Г. Сухенко, В.Ю. Сухенко, Л.В. Марцинкевич, О.О. Твердохліб // Харчова промисловість. - 2008. - № 6. - С. 36].

Відомий каталізатор трансестерифікації рафінованих і нерафінованих рослинних олій спиртами С₁-С₅ - гідроксид або алкоголят лужного чи лужноземельного металу (0,025-0,095 моль каталізатора на 100 г гліцериду жирної кислоти), у присутності якого процес здійснюють при температурі 5-40 °С і атмосферному тиску, надалі до реакційної маси при перемішуванні додають воду або розбавлену неорганічну кислоту в кількості 0,1-5,0 % у розрахунку на масу естеру жирної кислоти і відстоюють без утворення емульсії важку фазу і легку фазу - естер жирної кислоти. Вказують на дуже низький вміст гліцериду у естері, що свідчить про високу активність каталізатора і високий ступінь перетворення гліцериду. Проте, каталізатор внаслідок обробки продуктів реакції втрачається з важкою фазою, яка до того ж потребує утилізації. Для одержання естерів етилового і вищих спиртів пропонують використовувати дуже гігроскопічний етилат калію або одержувати каталізатор трансестерифікації розчиненням металічного калію в неопентиловому спирті, що ускладнює як застосування, так і приготування каталізатора [Пат. 2058298 С1 Российская Федерация, МПК С07 С67/03, С07 С69/24, С07 С69/52, С11 С3/04. Способ получения сложных эфиров жирных кислот / Т. Виммер; заявник і патентовласник Vogel und Noot Industrieanlagenbau Gesellschaft m.b.H). - № 5011430/04; заявл. 28.06.91; опубл. 20.04.96].

Відомі каталізатори трансестерифікації - мінеральні кислоти і органічні сульфокислоти, які проте забезпечують нижчу швидкість і, відповідно, вищу тривалість процесу та вимагають більшого надлишку спирту, ніж при каталізі гідроксидами і алкоголями лужних і лужноземельних металів. Зокрема, відомий каталізатор трансестерифікації соняшникової олії ізопропанолом - сульфатна кислота, застосування якого у кількості 2 % за умови 25 разового мольного надлишку спирту і температури 80 °С забезпечує вихід естерів 96-98 % лише за 14-16 год. реакції. За умови 5 разового мольного надлишку спирту вихід продуктів трансестерифікації становить лише 60 %. Також вказаний каталізатор необхідно нейтралізувати після завершення реакції, що зумовлює його повну втрату [Получение биодизеля кислотнокатализируемой переэтерификацией подсолнечного масла изопропиловым спиртом / [А.У. Ишбаева, Л.А. Талипова, Р.Н. Шахмаев и др.] // Башкирский химический журнал. - 2009. - Том. 16. - № 2. - С. 36-38.].

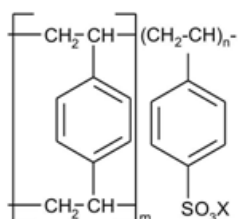
Відомі каталізатори трансестерифікації олій і/або жирів біологічного походження метиловим, етиловим, пропіловим, бутиловим спиртами або їх ізомерами, але переважно метиловим або етиловим спиртами, - титанат кальцію, аргінат цинку та пірофосфат кремнію, незважаючи на достатньо високий ступінь переестерифікації олій 87,3-82,4 % та час перебування речовин у реакційній зоні 5 хв., вимагають високої температури реакції - 180 °С, знаходження спирту у вигляді пари, необхідність підтримання високого тиску. Вказується, що спостерігається зменшення активності цих каталізаторів при збільшенні довжини вуглецевого ланцюга спирту [Пат. 101360 С2 Україна, МПК С11 С3/10. Спосіб переестерифікації спиртами олій і/або жирів біологічного походження / В.В. Стрелко, В.О. Денисович, О.С. Федоришин, Д.О. Широков, Т.І. Миронюк; власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України. - № a201011513; заявл. 28.09.10; опубл. 10.03.11, Бюл. № 5; видача патенту 25.03.13, Бюл. № 6. - 5 с].

UA 119586 U

Відомий каталізатор - іонообмінна смола в OH^- -формі (марка PA308, PA306, PA306s, HPA25 (Mitsubishi Chemical)), яка в реакції алкохолізу триолеату гліцерину етанолом при температурі 60-100 °C забезпечує високу конверсію жиру і демонструє високу активність, яка, проте, помітно зменшується протягом експерименту через присутність олеїнової кислоти, що утворюється внаслідок іонообмінної реакції гідроксид-іона із залишком олеїнової кислоти у гліцеридах

5

Найбільш близьким до корисної моделі, що заявляється, є каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола Amberlyst 15, загальної формули



10

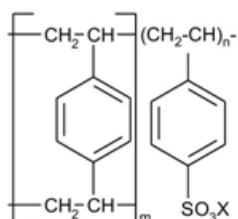
де X - іммобілізований іон H^+ , який забезпечує ступінь перетворення триолеату до метилових естерів жирних кислот 97 % за 2 год. реакції. Проте, ці показники досягаються за умови високої температури (200 °C) і значного надлишку спирту, що відповідає мольному співвідношенню олія: спирт - 1:24, а при вмісті води у реакційній суміші понад 1 % конверсія триолеату зменшується [Paterson G. Ion-exchange resins as heterogeneous catalysts in biodiesel production from triolein and canola oil: Thesis Subm. for the Degree of Master of Science in the Department of Chemical and Biological Engineering University of Saskatchewan / Paterson Greg-Saskatoon, 2012. - 109 с].

15

В основу корисної моделі поставлено задачу створення каталізатора трансестерифікації - іонообмінної смоли, в якому введення іммобілізованого катіону металу X забезпечить простоту приготування каталізатора, мінімальну його чутливість до наявності води у спирті та чистоти реагентів, достатню швидкість реакції тригліцеридів вищих жирних кислот (рослинних олій) і нижчих аліфатичних спиртів при помірній температурі, яка не перевищує температуру кипіння спирту, досягнення високої конверсії тригліцеридів, відділення каталізатора від продуктів реакції фільтруванням і його повторне використання у реакції трансестерифікації.

20

Поставлена задача вирішується тим, що каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола загальної формули



25

згідно з корисною моделлю, X - іммобілізований катіон металу з ряду, що включає Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} або Cu^{2+} .

30

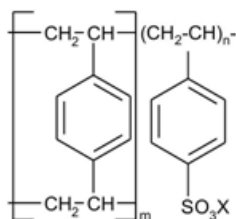
Іммобілізація катіонів металів здійснюється з розчинів їх солей, що характеризує простоту приготування каталізатора. Іммобілізовані катіони металів міцно утримуються сульфогрупами катіоніту, що робить каталізатор нечутливим до чистоти олії та наявності води у реагентах чи реакційній суміші. Електрофільні властивості катіонів металів, іммобілізованих іонообмінною смолою, забезпечують високу активність каталізатора і, як наслідок, високі швидкість реакції та конверсію тригліцеридів при їх взаємодії з нижчими аліфатичними спиртами і можливість вести реакцію при помірній температурі, яка не перевищує температуру кипіння спирту, та невисокому надлишку спирту. Нерозчинність каталізатора у реакційній суміші дозволяє забезпечити його відділення від продуктів реакції фільтруванням і повторне використання у реакції трансестерифікації.

35

40

Каталізатор трансестерифікації готують витриманням іонообмінної смоли загальної формули

UA 119586 U



де $X=H^+$ у розчині солі металу з ряду, що містить катіони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} або Cu^{2+} не менше однієї години. Концентрація солі у розчині повинна бути такою, щоб мольне співвідношення катіон металу солі: H^+ становило не менше, ніж 1:1.

- 5 Реакцію трансестерифікації триолеату гліцерину спиртами C_2-C_4 у присутності вказаного каталізатора здійснюють при температурі 78-110 °С, яка не перевищує температуру кипіння спирту, мольному співвідношенні спирт: тригліцерид - (3,7-10):1 та вмісті каталізатора 0,5-8,0 мас. % протягом 1,5-4 год. у реакційній установці, яка складається з термостійкої круглodonної колби і зворотного холодильника. Реакцію здійснюють при механічному перемішуванні
- 10 реакційної суміші з частотою не менше, ніж 80 об/хв. Конверсію тригліцериду розраховують за кількістю прореагованого спирту, вміст якого у реакційній суміші визначають хроматографічно.

Суть корисної моделі підтверджується наведеними нижче прикладами.

Послідовність приготування каталізатора наведена у прикладах (1-6).

- 15 Приклад 1. Каталізатор трансестерифікації одержують витримуванням 20 г іонообмінної смоли КУ-2-8 в Н-формі у 200 см³ розчину з 38,7 г пентагідрату сульфату купруму (II) у дистильованій воді протягом 2-х годин. Вказана кількість солі та іонообмінної смоли забезпечує мольне співвідношення катіонів $Cu^{2+}:H^+$ - 3,4:1. Надалі гетерогенний каталізатор відфільтровують, промивають дистильованою водою і висушують на повітрі.

- 20 Приклад 2-6. Аналогічно одержують каталізатори трансестерифікації витримуванням аналогічної кількості іонообмінної смоли КУ-2-8 в Н-формі у 200 см³ розчину гексагідрату кобальту (II), гептагідрату нікелю, дигідрату хлориду стануму (II), гептагідрату сульфату цинку і октадекагідрату сульфату алюмінію з масою солей 35,7 г, 20,32 г, 33,9 г, 26,4 г, 31,0 г, відповідно. Вказана кількість солі та іонообмінної смоли забезпечує мольне співвідношення їх катіонів $Co^{2+}:H^+$ - 3,6:1, $Ni^{2+}:H^+$ - 1,6:1, $Sn^{2+}:H^+$ - 3,3:1, $Zn^{2+}:H^+$ - 2,0:1, $Al^{3+}:H^+$ - 1,0:1, відповідно.
- 25 Одержані гетерогенні каталізатори відфільтровують, промивають дистильованою водою і висушують на повітрі.

Ефективність каталізатора трансестерифікації підтверджують наведені нижче приклади 7-34 (табл. 1).

- 30 Приклад 7. Реакцію трансестерифікації триолеату гліцерину (ТГ) етанолом здійснюють в описаній вище установці при температурі 80 °С, мольному співвідношенні етанол: ТГ - 4:1, каталізатор іонообмінна смола КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Sn^{2+} , вміст каталізатора 2 мас. %. У колбу подають компоненти реакційної суміші у визначеному співвідношенні. До 60 см (55,665 г) рафінованої соняшникової олії (ДСТУ 4492:2005) додають зневоднений спирт етиловий ректифікований (ДСТУ 4221:2003) у розрахованій кількості 15,5 см (12,200 г) та каталізатор КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn (1,357 г). Реакцію здійснюють впродовж 2,5
- 35 год. при інтенсивності перемішуванні реакційної суміші 80 об/хв. Визначена у продуктах реакції конверсія ТГ становить 86,6 %.

- 40 Приклад 8-11. Реакцію трансестерифікації рафінованої соняшникової олії здійснюють аналогічно як у прикладі 1, але як каталізатор використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} вміст каталізатора 2 мас. %. Конверсія ТГ становить: КУ-2-8/ Zn^{2+} - 69,3 %, КУ-2-8/ Ni^{2+} - 58,9 %, КУ-2-8/ Co^{2+} - 58,0 %, КУ-2-8/ Cu^{2+} - 46,0 %.

- 45 Приклад 12-15. Реакцію трансестерифікації рафінованої соняшникової олії естероальдегідною фракцією (ЕАФ) з вмістом води ~9 мас. % здійснюють аналогічно як у прикладі 1 при мольному співвідношенні ЕАФ: ТГ - 3,7:1. Умови реакції відрізняються лише тим, що як каталізатор використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , вміст каталізатора 2 мас. %. Конверсія ТГ становить: КУ-2-8/ Zn^{2+} - 96,1 %, КУ-2-8/ Ni^{2+} - 94,2 %, КУ-2-8/ Co^{2+} - 84,9 %, КУ-2-8/ Cu^{2+} - 86,0 %.

- 50 Приклад 16-20. Реакцію трансестерифікації ТГ пропан-1-олом здійснюють при мольному співвідношенні пропан-1-ол:ТГ - 4:1, як каталізатор реакції використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} вміст каталізатора 2 мас. %. До 125 см³ соняшникової олії додають спирт та каталізатор. Реакцію здійснюють впродовж 4 год.

UA 119586 U

при температурі 80 °С та інтенсивності перемішування суміші 80 об/хв. Конверсія ТГ становить: КУ-2-8/Al³⁺ - 94,7 %, КУ-2-8/Zn²⁺ - 97,2 %, КУ-2-8/Sn²⁺ - 97,6 %, КУ-2-8/Co²⁺ - 99,9 %, КУ-2-8/Ni²⁺ - 99,7 %.

5 Приклад 21-25. Реакцію трансестерифікації ТГ пропан-2-олом здійснюють аналогічно прикладу 1, при мольному співвідношенні пропан-2-ол:ТГ - 4:1, як каталізатор реакції використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, вміст каталізатора 2 мас. %. Конверсія ТГ становить: КУ-2-8/Zn²⁺ - 70,0 %, КУ-2-8/Ni²⁺ - 57,9 %, КУ-2-8/Co²⁺ - 57,0 %, КУ-2-8/Al³⁺ - 52,0 %, КУ-2-8/Sn²⁺ - 75,0.

10 Приклад 26. Реакцію трансестерифікації ТГ бутан-1-олом здійснюють при мольному співвідношенні бутан-1-ол:ТГ - 10:1, як каталізатор реакції використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni²⁺, вміст каталізатора 2 мас. %. До 125 см³ (110,652 г) соняшникової олії додають бутан-1-ол у розрахованій кількості 120 см³ (97,200 г) та каталізатор КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ (4,157 г). Реакцію здійснюють впродовж 4 год. при температурі 80 °С та інтенсивності перемішування реакційної суміші 80 об/хв. Конверсія ТГ становить 79,1 %.

15 Приклад 27-30. Реакцію трансестерифікації нерафінованої ріпакової олії пропан-2-олом здійснюють при мольному співвідношенні пропан-2-ол:ТГ - 4:1, як каталізатор реакції використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Al³⁺, Sn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ вміст каталізатора 2 мас. %. До 40 см³ ріпакової олії додають спирт та каталізатор у розрахованих кількостях. Реакцію здійснюють впродовж 4 год. при температурі 80 °С та інтенсивності перемішування суміші 80 об/хв. Конверсія ріпакової олії становить: КУ-2-8/Al³⁺ - 92,8 %, КУ-2-8/Sn²⁺ - 100 %, КУ-2-8/Co²⁺ - 57,0 %, КУ-2-8/Ni²⁺ - 100 %.

Таблиця

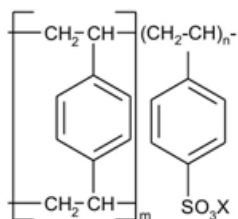
Трансестерифікація тригліцеридів олії спиртами C₂-C₄

№ прикладу	Мольне співвідношення спирт: ТГ	Каталізатор	Час реакції, хв.	Конверсія ТГ, %
Етанол: соняшникова олія, температура - 80 °С				
7	4:1	КУ-2-8/Sn ²⁺	150	86,6
8	4:1	КУ-2-8/Zn ²⁺	150	69,3
9	4:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	58,9
10	4:1	КУ-2-8/Co ²⁺	240	58,0
11	4:1	КУ-2-8/Cu ²⁺	210	46,0
ЕАФ: соняшникова олія, температура - 80 °С				
12	3,7:1	КУ-2-8/Zn ²⁺	120	96,1
13	3,7:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	120	94,2
14	3,7:1	КУ-2-8/Co ²⁺	120	84,9
15	3,7:1	КУ-2-8/Cu ²⁺	90	86,0
Пропан-1-ол: соняшникова олія, температура - 80 °С				
16	4:1	КУ-2-8/Al ³⁺	240	94,7
17	4:1	КУ-2-8/Zn ²⁺	240	97,2
18	4:1	КУ-2-8/Sn ²⁺	240	97,6
19	4:1	КУ-2-8/Co ²⁺	240	99,9
20	4:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	99,7
Пропан-2-ол: соняшникова олія, температура - 80 °С				
21	4:1	КУ-2-8/Al ³⁺	240	52,0
22	4:1	КУ-2-8/Zn ²⁺	240	70,0
23	4:1	КУ-2-8/Sn ²⁺	240	75,0
24	4:1	КУ-2-8/Co ²⁺	240	57,0
25	4:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	57,9
Бутан-1-ол: соняшникова олія, температура - 110 °С				
26	10:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	71,8
Пропан-2-ол: ріпакова олія, температура - 80 °С				
27	4:1	КУ-2-8/Al ³⁺	240	92,8
28	4:1	КУ-2-8/Sn ²⁺	240	100
29	4:1	КУ-2-8/Co ²⁺	240	57,0
30	4:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	100

UA 119586 U

Приклад 31-34. Реакцію трансестерифікації триолеату гліцерину етанолом здійснюють із виділеним із попереднього дослідження каталізатором, аналогічно прикладу 1, у присутності каталізатора іонообмінної смоли КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Sn^{2+} . У чотирьох експериментах конверсія ТГ становить 88,6 %, 90,3 %, 89,4 % та 88,9 %, відповідно.

Як видно з прикладів 1-6, каталізатор трансестерифікації - іонообмінну смолу загальної формули



10 одержують іммобілізацією катіонів металів Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} або Cu^{2+} з розчинів їх солей.

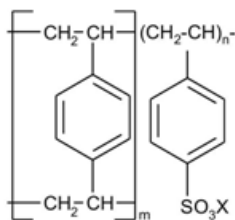
Аналіз даних, наведених у табл. 1, показує, що використання вищевказаного каталізатора трансестерифікації дозволяє досягти високих значень конверсії тригліцеридів при температурі реакції 80-110 °С, яка не перевищує температуру кипіння відповідного нижчого аліфатичного спирту, за умови невисокого мольного надлишку спирту (від 3,7:1 до 10:1). Наявність води до 9 мас. % у спирті та використання етанолу у вигляді технічного продукту (естеро-альдегідної фракції) не впливає на активність каталізатора і забезпечує конверсію тригліцеридів 96,1 %.

15 З прикладів 31-34 очевидно, що каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола з іммобілізованими катіонами металу Sn^{2+} , після відділення фільтруванням від продуктів реакції, при його повторному використанні забезпечує високу конверсію тригліцеридів.

20

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола загальної формули



25

який відрізняється тим, що X - іммобілізований катіон металу з ряду, що включає Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} або Cu^{2+} .

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ - 42, 01601



(11) **142112**(19) **UA**(51) МПК
C07C 67/02 (2006.01)
B01J 8/10 (2006.01)

<p>(21) Номер заявки: u 2019 12179</p> <p>(22) Дата подання заявки: 23.12.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.05.2020</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 12.05.2020, Бюл. № 9</p>	<p>(72) Винахідники: Мельник Юрій Романович, UA, Старчевський Роман Олегович, UA, Мельник Степан Романович, UA</p> <p>(73) Власник: НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013, UA</p>
---	---

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами, у якому реакцію взаємодії рослинних олій зі спиртами проводять в присутності каталізаторів оксидів цинку та нікелю (II), який **відрізняється** тим, що для проведення реакції трансестерифікації використовують спирти - етанол, пропан-1-ол та бутан-1-ол, а як каталізатор використовують оксид металу у формі дрібнодисперсного порошку, причому додатково використовують оксиди феруму (II), купруму (II) та мангану (II), процес проводять протягом 150 хв. при температурі реакційної суміші 75-110 °С.



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **142112** (13) **U**
 (51) МПК
C07C 67/02 (2006.01)
B01J 8/10 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
 ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
 СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
 УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2019 12179	(72) Винахідник(и):
(22) Дата подання заявки: 23.12.2019	Мельник Юрій Романович (UA),
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.05.2020	Старчевський Роман Олегович (UA), Мельник Степан Романович (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.05.2020, Бюл.№ 9	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)

(54) СПОСІБ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ**(57) Реферат:**

Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами, у якому реакцію взаємодії рослинних олій зі спиртами проводять в присутності каталізаторів оксидів цинку та нікелю (II). Для проведення реакції трансестерифікації використовують спирти - етанол, пропан-1-ол та бутан-1-ол, а як каталізатор використовують оксид металу у формі дрібнодисперсного порошку, при цьому додатково використовують оксиди феруму (II), купруму (II) та мангану (II), процес проводять протягом 150 хв. при температурі реакційної суміші 75-110 °С.

UA 142112 U

UA 142112 U

Корисна модель застосовується для одержання естерів ненасичених жирних кислот (НЖК), які використовуються як біопаливо, як сировину для фармацевтичної та харчової промисловості, при виробництві лакофарбових матеріалів, як пластифікатори, як сировину для одержання поверхнево-активних речовин, а також як проміжні продукти органічного синтезу.

5 Корисна модель стосується гетерогенного каталізу та органічної хімії, зокрема способу трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами C₂-C₄.

Відомий спосіб трансестерифікації відпрацьованої рослинної олії, неочищеної пальмової або соєвої олії метанолом в присутності суміші наночастинок оксидів цинку або лантану (мезопористі частинки розміром 20-80 нм із порами 5-15 нм) у співвідношенні Zn:La - (9-1):1 [Патент США 8975426 B2, МПК B01J 23/06, B01J 23/10, C11C 3/00, B01J 35/02, B01J 35/00, C10L 1/02, B01J 37/03, C11C 1/00, B01J 37/08, C07C 51/00, C11C 3/10. ZnO nanoparticle catalysts for use in transesterification and esterification reactions and method of making / Shuli Y., Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng; заявник і патентовласник Wayne State University - заявка № 13/378931; заявл. 16.06.2010; опубл. 10.03.2015]. Трансестерифікацію олії здійснюють при вмісті води у реакційній суміші понад 3 %, вмісті вільних жирних кислот (ВЖК) понад 4 % та співвідношенні тригліцериди (ТГ) рослинних олій: метанол понад 1:28. За цих умов вихід метилових естерів вищих жирних кислот становить понад 90 %.

Однак в даному способі характерним є використання значного надлишку метанолу, а також не повне перетворення рослинних олій у процесі трансестерифікації.

20 Відомий спосіб трансестерифікації талової, ріпакової, соєвої, бавовняної, кукурудзяної, лляної, соняшникової, макової, кокосової, рисової олій, олії із виноградних кісточок або гірчичного насіння, олії з волоського горіха, арахісового масла тваринного та риб'ячого жиру спиртами C₁-C₆ у присутності оксиду алюмінію, титану, цирконію або гафнію, обробленого кислотою Бренстеда (сульфатна кислота) та основами Бренстеда (гідроксиди натрію, калію, літію) [Патент США 7897798B2, МПК C11 C3/00. Methods and apparatus for producing alkyl esters from lipid feed stocks and systems including same / Clayton V. McNeff, Larry S. McNeff, Arlin E. Gyberg, Bingwen Yan, Daniel Thomas Nowlan, Brain Krohn; заявник і патентовласник McNeff Research consultants, Inc. - Заявка № 11/833839; заявл. 03.08.2007; опубл. 01.03.2011]. Трансестерифікацію здійснюють при 350-400 °C та тиску 1,0-3,5 МПа. Вказаний спосіб дозволяє отримати вихід естерів вищих жирних кислот близько 80 % менше ніж за 60 с.

Однак він характеризується відносно невисоким виходом естерів вищих жирних кислот та вимагає забезпечення високих температури і тиску в процесі трансестерифікації, що призводить до істотного зростання енергозатрат.

35 Відомий спосіб трансестерифікації соняшникової, пальмової, рисової, бавовняної, кукурудзяної олії, олії мускатного горіха, гірчичного масла, олії ятрофи тощо спиртами C₁-C₄ (метанолом, етанолом, пропан-1-олом, пропан-2-олом, бутан-1-олом) у присутності каталізатора загальної формули M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)₂A_{x/m}·H₂O, де M(II) - магній, нікель, кобальт, цинк, кальцій, літій, M(III) - алюміній, залізо, хром, А - карбонат-, хлорид-, нітрат-аніон [Патент WO 2012/111023 A1, МПК C11 C3/04, C10 L1/02. Improved process for the preparation of fatty acid alkyl esters (biodiesel) from triglyceride oils using eco-friendly solid base catalysts / Srinivasan, Kannan, Sankaranarayanan, Sivashunmugam, Antonyraj, Churchill Angel; заявник і патентовласник Council of Scientific & industrial research. - № PCT/IN2012/000092; - заявл. 10.02.2012; опубл. 23.08.2012]. Трансестерифікацію здійснюють при температурі 30-100 °C, мольному співвідношенні тригліцериди: спирт - 1: (5-30) та вмісті каталізатора 1-12 мас. % протягом 1-24 год. Вихід естерів вищих жирних кислот становить 3-99 %.

Проте вказаний спосіб дозволяє використовувати каталізатор у процесі трансестерифікації лише 2-4 цикли, що зумовлено зменшенням конверсії рослинних олій.

50 Найближчим аналогом є спосіб трансестерифікації відпрацьованої або нерафінованої рослинної олії метанолом у середовищі розчинника в присутності оксидів металів ZnO та NiO на носії ZrO₂ [Патент США 20120283459 A1, МПК B01J 21/08, C11C 3/10, B01J 21/06. Metaloxide-ZrO₂ catalysts for the esterification and transesterification of free fatty acids and triglycerides to obtain bio-diesel / Manhoe Kim, Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng; заявник і патентовласник Wayne State University. - Заявка № 13/508738; - заявл. 08.11.2010; опубл. 08.11.2012]. Трансестерифікацію сировини із вмістом ВЖК до 10 % та вмістом води до 2 % здійснюють при температурі 200 °C та об'ємному співвідношенні тригліцериди:метанол:терагідрофуран - 7:5:2 протягом 2 год. За таких умов вихід естерів вищих жирних кислот становить 68-78 %.

55 Проте в даному способі поряд із невисоким виходом естерів є необхідність застосування розчинника, необхідність окремої стадії одержання нанесеного каталізатора та висока температура реакції, яка зумовлює значні енерговитрати на проведення процесу.

UA 142112 U

реакції використовують порошкоподібні ZnO або NiO; вміст каталізатора 0,25 мас. %. Зокрема до 33,0 см³ (30,330 г) ріпакової олії (ДСТУ 8175:2015) додають 12,0 см³ (9,471 г) зневодненого спирту етилового ректифікованого (ДСТУ 4221:2003) і 0,100 г каталізатора. Реакцію проводять 150 хв. Конверсія ТГ становить при застосуванні ZnO - 96,7 %, а NiO - 93,0 %. Конверсія ВЖК, розрахована за початковим і кінцевим кислотним числом реакційної суміші, становить при використанні ZnO - 14,0 %, а NiO - 5,7 %.

Приклади 20-21. Реакцію трансестерифікації лляної олії етанолом проводять при температурі 75 °С, мольному співвідношенні ТГ: етанол - 1: 5,7. Як гетерогенний каталізатор використовують порошкоподібні ZnO та NiO; вміст каталізатора 0,25 мас. %. Зокрема до 33,0 см³ (30,330 г) лляної олії (ДСТУ ISO 150-2002) додають 12,0 см³ (9,471 г) зневодненого спирту етилового ректифікованого (ДСТУ 4221:2003) і 0,100 г каталізатора. Реакцію проводять 150 хв. Конверсія ТГ становить при застосуванні ZnO - 93,0 %, а NiO - 88,3 %. Конверсія ВЖК, розрахована за початковим і кінцевим кислотним числом реакційної суміші, при використанні ZnO - 14,3 %, а NiO - 14,0 %.

Приклади 22-26. Реакцію трансестерифікації рафінованої соняшникової олії пропан-1-олом проводять в описаній вище установці при температурі 75 °С, мольному співвідношенні ТГ: пропан-1-ол - 1: 6,5. Як гетерогенний каталізатор використовують ряд таких оксидів металів: FeO, ZnO, NiO, MnO та CuO. Вміст каталізатора у реакційній суміші становить 0,25 мас. %. Зокрема до 47,6 см³ (43,757 г) рафінованої соняшникової олії (ДСТУ 4492:2005) додають 25,3 см³ (20,294 г) пропан-1-олу та 0,160 г порошкоподібного каталізатора. Реакцію проводять 150 хв. Конверсія ТГ 30 хв. реакції становить при застосуванні: FeO - 59,7 %, NiO - 81,5 %, CuO - 78,2 % та ZnO - 83,8 %, відповідно.

Приклади 27-30. Реакцію трансестерифікації рафінованої соняшникової олії бутан-1-олом проводять в описаній вище установці при температурі 110 °С, мольному співвідношенні ТГ: бутан-1-ол - 1: 10. Як гетерогенний каталізатор використовують ряд таких оксидів металів: FeO, NiO, CuO та ZnO. Вміст каталізатора у реакційній суміші становить 0,25 мас. %. Зокрема до 38,7 см³ (35,587 г) рафінованої соняшникової олії (ДСТУ 4492:2005) додають 39,0 см³ (31,386 г) бутан-1-олу та 0,164 г порошкоподібного каталізатора. Реакцію проводять 150 хв. Конверсія ТГ 30 хв. реакції становить при застосуванні: FeO - 59,7 %, NiO - 81,5 %, CuO - 78,2 % та ZnO - 83,8 %, відповідно.

Приклади 31-33. Реакцію трансестерифікації ТГ бутан-1-олом проводять аналогічно як у прикладах 22-25. Умови реакції відрізняються лише тим, що концентрація каталізатора FeO становить (мас. %): 0,125, 0,375 та 0,5. Конверсія ТГ становить для концентрації каталізатора (у мас. %): 0,125-29,4 %; 0,375-58,4 %; 0,5-43,2 %, відповідно.

Приклади 34-36. Реакцію трансестерифікації ТГ бутан-1-олом проводять аналогічно як у прикладах 22-25 із застосуванням каталізаторів - дрібнодисперсних оксидів FeO, NiO або ZnO. Умови реакції відрізняються лише тим, що мольне співвідношення ТГ: бутан-1-ол в даному випадку становить 1: 15. Конверсія ТГ становить при використанні каталізаторів: FeO - 94,0 %, NiO - 97,8 %, ZnO - 100 %.

Приклади 37-39. Реакцію трансестерифікації ТГ бутан-1-олом проводять аналогічно як у прикладах 22-25 із застосуванням каталізаторів - дрібнодисперсних оксидів FeO, NiO або ZnO. Умови реакції відрізняються лише тим що мольне співвідношення ТГ: бутан-1-ол в даному випадку становить 1: 20. Конверсія ТГ становить: FeO - 100 %, NiO - 100 %, ZnO - 100 % (за 120 хв).

45

Таблиця

Показники способу трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій спиртами C₂-C₄

№ прикладу	Мольне співвідношення спирт:ТГ	Каталізатор	Вміст каталізатора, мас. %	Час реакції, хв.	Конверсія ТГ/ВЖК, %
1	2	3	4	5	6
Етанол, соняшnikова олія, 75 °С					
1.	1:3,8	ZnO	0,25	150	95,3
2.	1:3,8	NiO	0,25	150	94,2
3.	1:3,8	FeO	0,25	150	81,1
4.	1:3,8	CuO	0,25	150	75,6
5.	1:3,8	PbO	0,25	150	73,1
6.	1:3,8	MnO	0,25	150	86,9

UA 142112 U

Таблиця

Показники способу трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій спиртами C₂-C₄

№ прикладу	Мольне співвідношення спирт:ТГ	Каталізатор	Вміст каталізатора, мас. %	Час реакції, хв.	Конверсія ТГ/ВЖК, %
1	2	3	4	5	6
Етанол, соняшникова олія, 75 °С					
7.	1:3,8	MgO	0,25	150	94,0
8.	1:3,6	ZnO	0,25	150	90,3
9.	1:4,1	ZnO	0,25	150	97,1
10.	1:4,8	ZnO	0,25	150	98,7
11.	1:5,7	ZnO	0,25	150	99,1
12.	1:5,7	ZnO	0,125	150	78,3
13.	1:5,7	ZnO	0,315	150	94,8
14.	1:5,7	ZnO	0,375	150	88,2
15.	1:5,7	ZnO	0,5	150	73,2
Етанол (5 мас. % води), соняшникова олія, 75 °С					
16.	1:5,7	ZnO	0,25	150	98,5
Етанол (10 мас. % води), соняшникова олія, 75 °С					
17.	1:5,7	ZnO	0,25	150	94,8
Етанол, ріпакова олія, 75 °С					
18.	1:5,7	ZnO	0,25	150	96,7/14,0
19.	1:5,7	NiO	0,25	150	93,0/5,7
Етанол, лляна олія, 75 °С					
20.	1:5,7	ZnO	0,25	150	93,0/14,3
21.	1:5,7	NiO	0,25	150	88,3/14,0
Пропан-1-ол, соняшникова олія, 75 °С					
22.	1:6,5	FeO	0,25	150	91,1
23.	1:6,5	ZnO	0,25	150	99,2
24.	1:6,5	NiO	0,25	150	95,5
25.	1:6,5	MnO	0,25	150	86,7
26.	1:6,5	CuO	0,25	150	83,6
Бутан-1-ол, соняшникова олія, 110 °С					
27.	1:10	FeO	0,25	150	59,7
28.	1:10	NiO	0,25	150	81,5
29.	1:10	CuO	0,25	150	78,2
30.	1:10	ZnO	0,25	150	83,8
31.	1:10	FeO	0,125	150	29,4
32.	1:10	FeO	0,375	150	58,4
33.	1:10	FeO	0,5	150	43,2
34.	1:15	FeO	0,25	150	94,0
35.	1:15	NiO	0,25	150	97,8
36.	1:15	ZnO	0,25	150	100
37.	1:20	FeO	0,25	150	100
38.	1:20	NiO	0,25	150	100
39.	1:20	ZnO	0,25	120	100

Приклади 40-43. Реакцію трансестерифікації рафінованої соняшничкової олії бутан-1-олом здійснюють із виділенням з попереднього дослідження каталізатором оксидом ZnO, аналогічно прикладу 34. У чотирьох повторних експериментах конверсія ТГ становить 100 %, 99,5 %, 99,7 % та 99,6 %, відповідно.

5 Як видно з табл. використаня вищевказаного способу трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами C₂-C₄ дозволяє досягти значень конверсії тригліцеридів 29,4-100 % при температурі реакції 75 °С та 110 °С, яка є нижчою за температуру кипіння відповідного спирту C₂-C₄, за умови мольного надлишку спирту від 1: 3,8 до 1: 20. Перевагою вказаного способу трансестерифікації є те, що при застосуванні каталізаторів, описаних у корисній моделі, також забезпечується конверсія присутніх у рослинній олії ВЖК в межах 5,7-14,3 %. Вказаний спосіб

10

UA 142112 U

дозволяє використовувати для трансестерифікації рослинних олій у дрібнодисперсних оксидів металів спирти з вмістом води 5-10 %. За таких умов конверсія рослинних олій становить 98,5-94,8 %.

- 5 Причому з прикладів 40-43 очевидно, що спосіб трансестерифікації рослинних олій при застосуванні як каталізатора оксиду ZnO, який після відділення фільтруванням від продуктів реакції, використовується повторно, забезпечує високу конверсію тригліцеридів за однаковий час реакції.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 10 Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами, у якому реакцію взаємодії рослинних олій зі спиртами проводять в присутності каталізаторів оксидів цинку та нікелю (II), який **відрізняється** тим, що для проведення реакції трансестерифікації використовують спирти - етанол, пропан-1-ол та бутан-1-ол, а як каталізатор використовують оксид металу у формі
- 15 дрібнодисперсного порошку, причому додатково використовують оксиди феруму (II), купруму (II) та мангану (II), процес проводять протягом 150 хв. при температурі реакційної суміші 75-110 °С.

Комп'ютерна верстка М. Шамоїна

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,

вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

Додаток К. Розрахунок екологічних показників процесу

Розрахунок екологічних показників процесу.

Вихідні дані для розрахунку

- процес, використаний для порівняння [57]

Сировина – соняшникова олія, етанол.

Каталізатор – NaOH, 1 мас. %.

Мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 12.

Вихід етилових естерів вищих жирних кислот – 81 %.

Завантажено:

соняшникова олія – 100 г;

етанол – 59,8 г;

каталізатор – 1,0 г;

всього – 160,8 г.

Отримано:

гліцерин – 34,2 г;

етилові естери – 86,8 г;

всього – 121,1 г.

Відходи: $160,8 - 121,1 = 39,7$ г.

- процес у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} :

Сировина – соняшникова олія, етанол.

Каталізатор – 2 мас. %.

Мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 6.

Вихід етилових естерів вищих жирних кислот – 95,8 %.

Завантажено:

соняшникова олія – 100 г;

етанол – 33,0 г;

каталізатор – 2,4 г;

всього – 135,4 г.

Отримано:

гліцерин – 9,6 г;

етилові естери – 105,2 г;

всього – 114,8 г.

Відходи: $135,4 - 114,8 = 20,6$ г.

Розрахунок

E-фактор:

процес, використаний для порівняння: $\frac{39,7}{121,1} = 0,33$;

процес у присутності дослідженого каталізатора: $\frac{20,6}{114,8} = 0,18$.

процес у присутності дослідженого каталізатора (з регенеруванням етанолу):

$$\frac{2,2}{114,8} = 0,04.$$

Атомна ефективність:

процес, використаний для порівняння: $\frac{856}{922 + 40 + 46} \cdot 81 = 68,8\%$;

процес у присутності дослідженого каталізатора: $\frac{924}{(46 + 878)} = 1,0^*$.

* – масу каталізатора не враховано, оскільки його відділяють від продуктів реакції і повертають в реактор.

Масова інтенсивність:

процес, використаний для порівняння: $\frac{160,8}{121,1} = 1,3$;

процес у присутності дослідженого каталізатора: $\frac{135,4}{114,8} = 1,2$.

Масова продуктивність:

процес, використаний для порівняння: $\frac{1}{1,3} \cdot 100 = 75,3\%$;

процес у присутності дослідженого каталізатора: $\frac{1}{1,2} \cdot 100 = 84,8\%$.

Ефективність реакційної маси:

процес, використаний для порівняння: $\frac{1}{1+0,33} \cdot 100 = 75,3\%$;

процес у присутності дослідженого каталізатора: $\frac{1}{1+0,18} \cdot 100 = 84,8\%$.

процес у присутності дослідженого каталізатора (з регенеруванням етанолу):

$$\frac{1}{1+0,04} \cdot 100 = 96,6\% .$$

Використання атомів:

процес, використаний для порівняння: $\frac{86,8}{121,1} \cdot 100 = 71,7\%$;

процес у присутності дослідженого каталізатора: $\frac{105,2}{114,8} \cdot 100 = 91,6\%$.

Параметр впливу розчинника та каталізатора на навколишнє середовище:

процес, використаний для порівняння: $\frac{160,8+34,2}{86,8} = 2,2$;

процес у присутності дослідженого каталізатора: $\frac{135,4+9,6}{105,2} = 1,4$.

Стехіометричний фактор:

процес, використаний для порівняння: $1 + \frac{0,688 \cdot 11,0}{(100,0 + 11,0 + 1,0)} = 1,09$;

процес у присутності дослідженого каталізатора: $1 + \frac{0,958 \cdot 8,9}{(100,0 + 8,9)} = 1,13^*$.

* – масу каталізатора не враховано, оскільки його відділяють від продуктів реакції і повертають в реактор.