

АНОТАЦІЯ

Старчевський Р.О. Трансестерифікація тригліцеридів у присутності гетерогенних каталізаторів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу»). – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці основ технології трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом та бутан-1-олом у присутності оксидів металів як ефективних каталізаторів, що забезпечують високі технологічні показники процесу, характеризуються простотою відділення з реакційної суміші та можливістю багаторазового використання у реакції трансестерифікації без їх регенерації.

Проведено аналіз науково-технічної літератури, що стосується отримання естерів жирних кислот реакцією трансестерифікації жировмісної сировини рослинного походження нижчими аліфатичними спиртами. Проаналізовано існуючі дослідження в області гомогенного та гетерогенного каталізу реакції трансестерифікації. Встановлено основні недоліки гомогенного каталізу, такі як низька екологічність процесу, проблематичність відділення каталізаторів з продуктів реакції, висока частка витрат на очищення готового продукту і гліцерину в загальній собівартості продукту, а також утворення великої кількості стічних вод. Проте, не зважаючи на це, більшість промислових процесів отримання біодизелю орієнтовані в основному саме на гомогенно-каталітичну трансестерифікацію рослинних олій. Описані в науковій і патентній літературі гетерогенні каталізатори характеризуються відносно низькою активністю, недовгим часом служби, «жорсткими» умовами проведення процесу та високим надлишком спиртової сировини. Тому на основі огляду літературних джерел

визначено основну мету і завдання дисертаційних досліджень та запропоновано ідеї для їх досягнення.

Наведено фізико-хімічні характеристики об'єктів досліджень, методики виконання експериментів у стаціонарних та нестаціонарних умовах, а також методики визначення кислотного числа і питомої електропровідності реакційної суміші та хроматографічного визначення вмісту спирту в продуктах реакції.

Встановлено, що застосування порошкоподібних оксидів металів, як недорогих та ефективних гетерогенних каталізаторів процесу трансестерифікації дозволяє досягнути високих показників конверсії тригліцеридів при проведенні процесу в доволі «м'яких» умовах. За досягнутою конверсією тригліцеридів запропоновано ряди активності оксидів різних металів як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій етанолом і бутан-1-олом. Виявлено, вищу активність в даному процесі оксидів металів порівняно з гідроксидами відповідних металів як каталізаторів. Встановлено оптимальні умови реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом, зокрема визначено, що оптимальний вміст оксидів цинку та феруму (II) в реакційній суміші становить 0,25 мас. % при мольному співвідношенні етанол : тригліцериди – (4,1–5,7) : 1 та бутан-1-ол : тригліцериди – (15–20) : 1, що забезпечує конверсію 97,8 – 99,1 %, та 94,0 – 100 %, відповідно, у перерахунку на тригліцерид.

Досліджено вплив різних факторів на конверсію тригліцеридів рослинних олій у реакції їх трансестерифікації нижчими аліфатичними спиртами. Встановлено, що застосування етилового спирту з вмістом води до 5 мас. % практично не впливає на величину конверсії тригліцеридів соняшникової олії в реакції їх трансестерифікації. При вмісті води в етанолі 10 мас. % досягнуто 94,8 % конверсії тригліцеридів за 150 хв реакції, що всього на 4,3 % менше, ніж у випадку використання безводного спирту. Це свідчить про можливість застосування в процесі трансестерифікації

соняшникової олії етилового спирту, що містить у своєму складі невелику частку води, уникаючи при цьому енергозатратної стадії його осушення.

Показано можливість використання відпрацьованої соняшникової олії для одержання бутилових естерів жирних кислот, трансестерифікацією олії в присутності бутан-1-олу та оксидів цинку та нікелю (II) як каталізаторів процесу. Застосування в даному процесі відпрацьованої олії зумовлює зниження конверсії тригліцеридів лише приблизно на 2–3 %, порівняно з використанням рафінованої олії.

Досліджено можливість повторного застосування оксидів цинку та нікелю (II) для трансестерифікації тригліцеридів відпрацьованої соняшникової олії в присутності бутан-1-олу. Середнє відхилення показників конверсії ТГ не перевищувало 1,3 % після п'яти повторних використань оксидів цих металів, також практично не змінювалася і початкова швидкість реакції трансестерифікації. Встановлено придатність оксидів даних металів для використання їх при переробці відпрацьованої соняшникової олії шляхом трансестерифікації останньої бутан-1-олом з отриманням цінних продуктів – бутилових естерів ненасичених жирних кислот.

Встановлено, що оксиди металів окрім трансестерифікації каталізують також побічну реакцію естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом. Досліджено кінетичні закономірності даного процесу в стаціонарних умовах у присутності гетерогенних каталізаторів – оксидів цинку та нікелю (II). Розраховано основні кінетичні показники реакції естерифікації, серед них: ефективні константи швидкості, енергію активації та передекспоненційний множник. Дані показники застосовано для розрахунку конверсії олеїнової кислоти в реакції її естерифікації бутан-1-олом, проведених в нестационарних умовах. Показано, що наведена кінетична модель адекватно описує естерифікацію олеїнової кислоти бутан-1-олом, та може бути використана для опису процесу трансестерифікації рослинних олій бутан-1-олом в присутності оксидів металів, де ця реакція є побічною.

В процесі експериментальних досліджень виявлено, що оксиди цинку та купруму (II) вступають у реакцію з олеїною кислотою з утворенням олеатів відповідних металів, що обмежує їх використання як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій з високим вмістом вільних жирних кислот.

Досліджено залежність показників реакції трансестерифікації від дії ультразвукового випромінювання на реакційної суміші в присутності оксидів різних металів. Показано різний вплив ультразвукових коливань на конверсію тригліцеридів та початкову швидкість реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом і бутан-1-олом залежно від виду гетерогенного каталізатора – оксиду металу. В присутності більшості оксидів металів ультразвукові коливання зумовлюють незначне зниження конверсії тригліцеридів та початкової швидкості реакції. Але за умови каталізу реакції оксидом феруму (II) та постійній дії ультразвуку при 10-кратному мольному надлишку бутан-1-олу за 150 хв реакції досягнуто на 9,6 % більшої конверсії тригліцеридів, порівняно з реакцією, проведеною в звичайних умовах.

На основі результатів, отриманих в ході експериментальних досліджень розроблено альтернативні існуючим технології отримання естерів ненасичених жирних кислот шляхом трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом та бутан-1-олом в присутності оксидів металів як каталізаторів даного процесу. Наведено принципові технологічні схеми для процесів одержання етилових та бутилових естерів жирних кислот у присутності оксидів різних металів. У випадку використання як каталізатора оксиду феруму (II) запропоновано його відділення з реакційної суміші електромагнітним способом, що дозволило значно спростити технологічну схему процесу. Для розроблених технологій розраховано та наведено матеріальні та теплові баланси, а також витратні коефіцієнти сировини, матеріалів та енергоресурсів.

Проведено техніко-економічний аналіз технології трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом та зроблено порівняння її

основних технологічних параметрів з технологіями описаними в науково-технічній літературі. Розраховано виробничу собівартість основних продуктів – бутилових естерів ненасичених жирних кислот, яка на виході з реактора трансестерифікації становить 17,37 грн/кг.

Результати дисертаційних досліджень перевірено на промислово-дослідній установці підприємства ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с.Ямниця, Івано-Франківської обл.). А також підтверджено отриманням патенту України на корисну модель №142112 «Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами».

Ключові слова: трансестерифікація, тригліцериди, соняшникова олія, оксиди металів, ультразвук, етанол, бутан-1-ол, естерифікація, олеїнова кислота.

SUMMARY

Roman Starchevskiy. Transesterification of triglycerides in the presence of heterogeneous catalysts. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the Doctor of Philosophy (PhD) degree on specialty 161 – Chemical technology and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the development basics of vegetable oils transesterification technology with ethanol and butan-1-ol in the presence of metal oxides as effective catalysts, which providing high technological indicators of the process and characterized by easy separation from the reaction mixture and by possibility of multiple use in transesterification reaction without regeneration.

The analysis of scientific and technical literature concerning production of fatty acids esters by transesterification of vegetable origin fat-containing raw materials in the presence of lower aliphatic alcohols has been performed. The existing studies in the field of homogeneous and heterogeneous catalysis of transesterification reaction were analyzed. The main disadvantages of homogeneous catalysis have been established, such as low environmental friendliness of the process, problematic separation of catalysts from the reaction products, a high proportion of costs for purifying reaction substance and glycerin in total cost of the esters, and also formation of a large amount of wastewater. However, in spite of this, most of the industrial biodiesel producing processes are focused mainly on homogeneous catalytic transesterification of vegetable oils. Heterogeneous catalysts, described in scientific and patent literature, are characterized by relatively low activity, short service time, "hard" process conditions and a high excess of alcohol. Therefore, on basis of a literary sources review, the main goal and objectives of dissertation research are determined and ideas for their achievement are proposed. The physicochemical characteristics of the research objects, methods of performing experiments under stationary and non-stationary conditions, and also methods of analyzing the acid number and specific

electrical conductivity of the reaction mixture, chromatographic determination of alcohol content in the reaction products were presented.

It has been established, that the use of powdered metal oxides as effective and inexpensive heterogeneous catalysts for transesterification process, makes it possible to achieve high triglycerides conversion, for the process carried out under rather "soft" conditions. Based on achieved triglycerides conversion, the rows of various metal oxides activity, as catalysts for the transesterification of vegetable oils with ethanol and butan-1-ol, have been proposed. It is discovered that metal oxides are more active as catalysts of transesterification in comparison with the corresponding metal hydroxides. The optimal conditions for triglycerides transesterification reaction with ethanol and butan-1-ol were established; in particular, it is determined, that optimal content of zinc and iron (II) oxides in the reaction mixture was 0.25 wt. % at a molar ratio of ethanol : triglycerides – (4.1–5.7) : 1 and butan-1-ol : triglycerides – (15–20) : 1, which provides a conversion of 97.8 – 99.1 %, and 94.0 – 100 %, respectively, in terms of triglyceride.

The influence of various factors on the conversion of vegetable oils triglycerides in the transesterification reaction with lower aliphatic alcohols was studied. The use of ethyl alcohol with a water content up to 5 wt. % practically does not affect the conversion of sunflower oil triglycerides in the transesterification reaction. At 10 wt. % water content in ethanol has been achieved 94.8 % triglycerides conversion by 150 minutes of the reaction, which is only 4.3 % less than in case of using anhydrous alcohol. This indicates the possibility of using ethyl alcohol, which contains a small fraction of water, in the process of sunflower oil transesterification, while avoiding the energy-consuming stage of its drying.

The possibility of using waste sunflower oil to obtain fatty acids butyl esters by transesterification of oil in the presence of butan-1-ol and oxides of zinc and nickel (II) as catalysts was shown. Using of waste oil in this process leads to decrease in the triglycerides conversion by only 2 – 3 % compared to the use of refined oil.

The possibility of re-using zinc and nickel (II) oxides for the used sunflower oil transesterification with butan-1-ol has been investigated. The average deviation of the triglycerides conversion indices did not exceed 1.3 % after five repeated uses of these metals oxides; the initial rate of transesterification reaction also remained practically unchanged. The suitability of these metals oxides for their use in the processing of sunflower oil by transesterification with butan-1-ol has been established to obtain valuable products - butyl esters of unsaturated fatty acids.

It was found that metal oxides, in addition to transesterification, also catalyze side reaction of oleic acid esterification with butan-1-ol. The kinetic laws of this process have been investigated under stationary conditions in the presence of heterogeneous catalysts – zinc and nickel (II) oxides. The main kinetic indicators of esterification reaction were calculated, among them: effective rate constants, activation energy and pre exponential factor. These indicators were used to calculate the oleic acid conversion in esterification reaction with butan-1-ol, carried out under non stationary conditions. It is shown, that the presented kinetic model adequately describes oleic acid esterification with butan-1-ol and can be used to describe the process of vegetable oils transesterification with butan-1-ol in the presence of metal oxides, where esterification is a side-by-side reaction.

In the course of experimental studies, it was revealed that zinc and copper (II) oxides react with oleic acid to form oleates of the corresponding metals. This limits their use as catalysts for vegetable oils transesterification with a high content of free fatty acids.

The dependence of transesterification reaction indicators on the action of ultrasonic radiation on the reaction mixture in the presence of various metals oxides has been investigated. The different effects of ultrasonic vibrations on the triglycerides conversion and the initial rate of sunflower oil transesterification with ethanol and butan-1-ol were shown, depending on type of heterogeneous catalyst – metal oxide. In the presence of most metal oxides, ultrasonic vibrations cause a slight decrease in triglyceride conversion and initial reaction rate. And using of iron (II) oxide and constant exposure by ultrasound at a 10-fold molar excess of

butan-1-ol, during 150 min of the reaction, a 9.6 % higher conversion of triglycerides was achieved, in comparison with the reaction, carried out under the normal conditions.

On the basis of the results, obtained in course of experimental studies, alternative technologies have been developed for obtaining unsaturated fatty acids esters by transesterification of vegetable oils triglycerides with ethanol and butan-1-ol in the presence of metal oxides, as catalysts. Basic technological schemes for the processes of obtaining fatty acids ethyl and butyl esters in the presence of various metals oxides are presented. In case of using iron (II) oxide, it has been proposed to separate catalyst from the reaction mixture by an electromagnetic method, which made it possible to significantly simplify the technological process. The material and heat balances, and also the consumption coefficients of raw materials and energy resources, were calculated and presented for the developed technologies.

A technical and economic analysis of sunflower oil transesterification technology with butan-1-ol was carried out, and a comparison of its main technological parameters with the technologies, described in the scientific and technical literature, was made. The production cost of main products, butyl esters of unsaturated fatty acids, was calculated, which at outlet from the transesterification reactor is 17.37 UAH/kg.

The results of dissertation research were checked at production and research facility of the enterprise PJSC "Barva" (v.Yamnitsa, Ivano-Frankivsk region). And also confirmed by obtaining the patent of Ukraine for a useful model №142112 "Method of vegetable oils transesterification with aliphatic alcohols."

Key words: transesterification, triglycerides, sunflower oil, metal oxides, ultrasound, ethanol, butan-1-ol, esterification, oleic acid.