

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ПАЛЮХ ЗОРЯНА ЮРІЇВНА



УДК 66.094.942

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛЦЕРИДІВ У
ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ ДОВОАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис

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

Науковий керівник: доктор технічних наук, доцент
Мельник Степан Романович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри технології органічних продуктів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Попов Євген Вадимович,
Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля,
завідувач кафедри екології

кандидат технічних наук, доцент
Федорченко Софія Володимирівна,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії

Захист відбудеться «1» грудня 2017 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

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

Автореферат розісланий «30» жовтня 2017 р.

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



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вичерпність вуглеводневої сировини, суттєве погіршення екологічної ситуації у світі внаслідок забруднення біосфери продуктами згорання і розкладу вуглеводнів під час їх переробки та застосування спонукають до використання у різних галузях промисловості рослинної природно-відновлювальної сировини, зокрема олій (тригліцеридів). Первинною стадією їх переробки є одержання з них відповідних естерів ненасичених жирних кислот (НЖК) і спиртів C_1-C_5 . Відповідні продукти алкоголізу тригліцеридів (ТГ) широко застосовують як біопаливо, пластифікатори, компоненти полімерних і лакофарбових матеріалів, сировину для одержання поверхнево-активних речовин. Також їх використовують у харчовій, текстильній та косметичній промисловості.

У класичному процесі алкоголізу тригліцеридів застосовують гомогенні лужні або, рідше, кислотні каталізатори. Внаслідок їх взаємодії з домішками тригліцеридів – вільними жирними кислотами (ВЖК), утворюються стійкі емульсії, що ускладнює технологію алкоголізу тригліцеридів внаслідок необхідності промивання цільового продукту від залишків каталізатора, а також вимагає спеціального обладнання. Тому, перспективним є використання каталізаторів, таких як солі двовалентних металів, що містять іони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , оскільки більшість з них є нерозчинними у реакційному середовищі, що дозволяє легко відділити їх від продуктів реакції фільтруванням і дає можливість їх повторного використання у технологічному процесі.

Отже, розробка наукових основ ефективної технології алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_5 з використанням як каталізаторів органічних та неорганічних солей двовалентних металів у продукти багатоцільового призначення є актуальним і перспективним науково-технічним завданням, яке вирішує дана дисертаційна робота.

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

Тема дисертаційної роботи 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». Окремі частини роботи виконано в рамках науково-дослідної роботи «Теоретичні основи трансестерифікації в присутності гетерогенних каталізаторів» (№ держреєстрації 0116U002845).

Мета і задачі дослідження.

Мета роботи – розроблення основ технології алкоголізу тригліцеридів аліфатичними спиртами C_2-C_5 у присутності іонів двовалентних металів, пошук ефективних каталізаторів, які б забезпечили високу конверсію тригліцеридів, легко відділялись з реакційної суміші та давали можливість їх повторного використання у реакції алкоголізу.

Задачі дослідження:

– вивчити закономірності реакції алкоголізу тригліцеридів у присутності органічних і неорганічних солей двовалентних металів та гетерогенного каталізатора – іонообмінної смоли КУ-2-8, що містить іммобілізовані катіони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} або Cu^{2+} ;

– встановити вплив будови спирту та тригліцериду, температури реакції алкоголізу, виду та вмісту каталізатора, мольного співвідношення реагентів, вмісту води та олеїнової кислоти у реакційній суміші на конверсію тригліцеридів;

– встановити оптимальні умови реакції алкоголізу тригліцеридів у присутності солей двовалентних металів та катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами металів;

– за результатами експериментальних досліджень розробити основи технології алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_5 у присутності катіонів двовалентних металів із забезпеченням конверсії тригліцеридів понад 98%.

Об'єкт дослідження: процеси одержання естерів ненасичених жирних кислот реакцією алкоголізу (трансестерифікації) тригліцеридів.

Предмет дослідження: закономірності та технологічні особливості процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_5 у присутності іонів двовалентних металів.

Методи дослідження: хімічні – визначення кислотного числа; фізичні – визначення оптичної густини; фізико-хімічні – газорідинна хроматографія, кондуктометричне титрування.

Наукова новизна одержаних результатів.

Встановлено різницю впливу катіону металу і аніону солі на процес алкоголізу тригліцеридів етанолом і *n*-бутанолом та показано, що ефективність каталізу солями двовалентних металів залежить від їх часткової розчинності у реакційній суміші та здатності катіону металу утворювати розчинні комплекси із спиртами, гліцерином і частково заміщеними гліцератами, що дозволяє зробити припущення про змішаний тип (гомогенний і гетерогенний) каталізу реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом та *n*-бутанолом.

Експериментально підтверджено утворення каталітичних комплексів між катіонами металів та моно- і дигліцеридами, які є проміжними продуктами реакції, що сприяє частковому розчиненню солі та суттєвому пришвидшенню реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом.

Встановлено, що будова і фізико-хімічні властивості аліфатичних спиртів впливають на їх реакційну здатність під час їх взаємодії з тригліцеридами у присутності іонів металів, іммобілізованих на катіоніті: з видовженням С-ланцюга спирту його активність у реакції алкоголізу зменшується.

Практичне значення одержаних результатів.

Встановлено оптимальні умови реакції алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності каталізаторів – іонів двовалентних металів.

Запропоновано новий ефективний гетерогенний каталізатор алкоголізу – катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів. Встановлено можливість багаторазового застосування вказаного каталізатора у технологічному процесі без втрати його активності.

Встановлено, що наявність незначної кількості етилацетату в реакційній суміші етанолізу тригліцеридів у присутності катіоніту усуває негативний вплив води на швидкість реакції алкоголізу і конверсію тригліцеридів за рахунок покращення розчинності спирту в олії і часткової гомогенізації реакційної суміші.

За результатами досліджень отримано позитивне рішення на видачу деклараційного патенту України на корисну модель №16478/ЗУ/17 від 26.07.2017. (Заявка № u201704279 від 28.04.2017).

Особистий внесок здобувача. Наукові результати дисертаційної роботи, які винесено на захист, одержано здобувачем особисто. Серед них: аналіз джерел літератури, планування і виконання експериментальної частини дисертації, визначення оптимальних умов процесу алкоголізу, аналіз отриманих результатів, підготовка наукових публікацій і доповідей.

Постановка задач дослідження, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків проводились сумісно з науковим керівником д.т.н., доцентом, професором кафедри ТОП С. Р. Мельником. Розроблення методик досліджень, планування етапів виконання роботи, аналіз результатів досліджень, формулювання основних положень і висновків здійснювали спільно з к.т.н., доцентом Ю. Р. Мельником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи були представлені та опубліковані в матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій: II Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи» (Львів, 4-6 листопада 2015 р.); II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (APCTOS2) (Львів, 5-7 листопада 2015 р.); IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення - 2016» (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.); VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 16-21 травня 2016 р.); International scientific conference: Chemical technology and engineering CTE-2017 (Ukraine, Lviv, June 26-30th, 2017).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлений у 11 наукових публікаціях, в тому числі 6 статтях у наукових фахових виданнях, з них 3 – у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних, та 5 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (п'ять розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (137 найменувань), 2 додатків; містить 38 рисунків і 34 таблиці. Повний обсяг дисертації – 156 сторінок; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки становить 60 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів; відзначено особистий внесок здобувача у наукові праці, опубліковані зі співавторами; зазначено міжнародні та вітчизняні наукові конференції, на яких оприлюднені результати досліджень.

У **першому** розділі наведено хімізм і механізм реакцій між естерами і спиртами у присутності різних каталізаторів. Охарактеризовано основні чинники, що впливають на технологічні показники процесу алкоголізу, зокрема: температура

реакції, інтенсивність перемішування реакційної суміші (особливо для гетерофазних систем), природа реагентів, мольне співвідношення реагентів, тип і вміст каталізатора, тривалість реакції. Проаналізовано публікації результатів досліджень процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами C_1-C_4 у присутності каталізаторів різного типу. Визначено переваги і недоліки перспективних каталізаторів з огляду їх застосування у реакції алкоголізу тригліцеридів. Охарактеризовано технологічні особливості процесів алкоголізу у присутності різних каталізаторів та окреслено напрямки застосування одержаних продуктів. За даними аналізу науково-технічної літератури визначено основні завдання досліджень дисертаційної роботи.

У **другому** розділі наведено характеристику сировини та допоміжних матеріалів, які використано при здійсненні досліджень. Описано методику приготування каталізаторів на основі іонообмінної смоли КУ-2-8. Проілюстровано схеми експериментальних установок. Наведено методики експериментів, аналізів, а також формули для розрахунків конверсії тригліцеридів ($K_{ТГ}$, %), кислотного числа реакційної суміші (КЧ, мг КОН/г), початкової швидкості перетворення тригліцеридів (r , моль/(дм³·с)), повної статичної обмінної ємності (ПСОЄ) катіоніту у перерахунку на ммоль H^+ /г.

У **третьому** розділі наведено результати дослідження впливу параметрів на процес алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності солей двовалентних металів. Встановлено, що катіон металу і аніон солі незначно впливають на зміну конверсії тригліцеридів соняшникової олії (ТГСО) у реакції їх етанолізу, а застосування солей, що містять як органічні, так і неорганічні аніони дозволяє досягти її значення понад 98% (рис. 1 а, б).

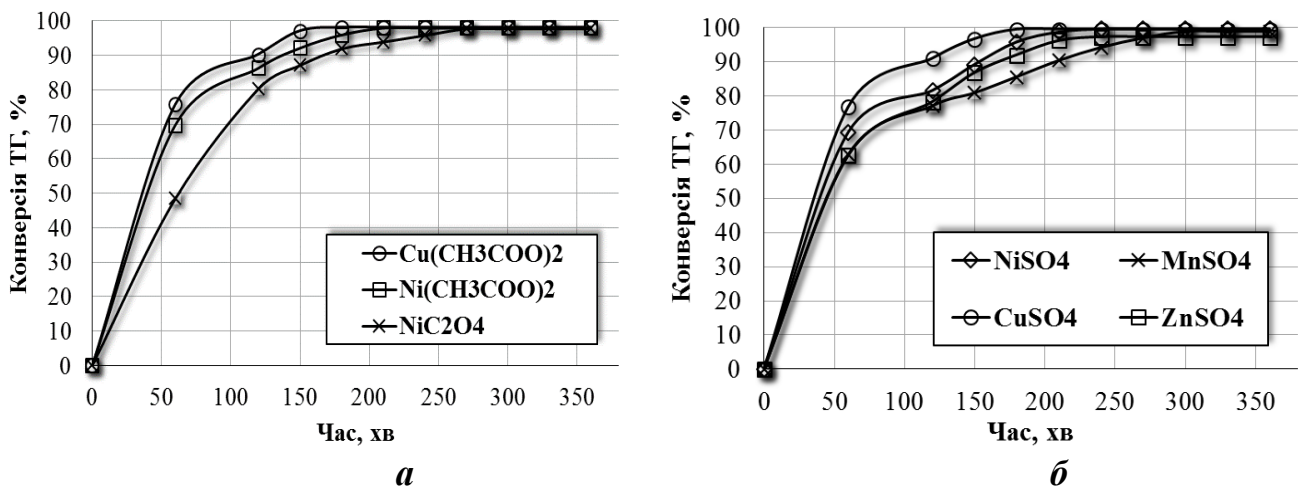


Рис. 1. Залежність конверсії ТГ від часу в реакції етанолізу в присутності органічних (а) та неорганічних (б) солей двовалентних металів.

Температура реакції – 353К, співвідношення ЕС : ТГ – 6 : 1 (мол.),
кількість каталізатора – 0,017 моль/дм³

Найактивнішим каталізатором з усіх досліджених органічних солей двовалентних металів у реакції етанолізу ТГСО є ацетат купруму (II) у присутності якого за 180 хв конверсія ТГ досягає 98,1%, а з досліджених неорганічних солей – сульфат купруму (II), який дає можливість досягти конверсії ТГ 99,5% за 180 хв

реакції. Загалом, застосування солей, що містять як органічні, так і неорганічні аніони дозволяє досягнути високої конверсії ТГ (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив органічних та неорганічних солей двовалентних металів на етаноліз ТГСО. Температура реакції – 353К, мольне співвідношення ЕС : ТГ – 6 : 1, кількість каталізатора – 0,017 моль/дм³, КЧ₀ = 2,9 мг КОН/г, колір соняшникової олії (СО) за ЙМШ – 0,16 см³ I₂/100 см³

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення тригліцеридів г·10 ⁵ , моль/(дм ³ ·с)	Колір за ЙМШ, см ³ I ₂ /100 см ³	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	180 хв	360 хв			
(CH ₃ COO) ₂ Cu	98,1	98,1	2,7	0,11	0,80
(CH ₃ COO) ₂ Ni	96,0	98,0	2,5	0,12	0,75
NiC ₂ O ₄	92,0	97,8	1,8	0,12	0,80
NiSO ₄	95,8	99,6	2,5	0,12	0,7
CuSO ₄	99,5	99,5	2,8	0,12	0,8
MnSO ₄	85,6	98,9	2,3	0,10	0,8
ZnSO ₄	92,0	97,3	2,2	0,11	0,8

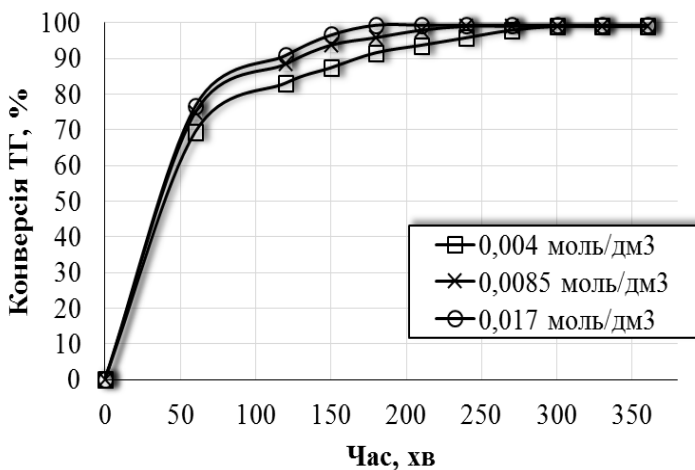


Рис. 2. Залежність конверсії ТГ від часу в реакції етанолізу при різній кількості каталізатора сульфату купруму (II).
Температура реакції – 353К,
співвідношення ЕС : ТГ – 6 : 1 (мол.)

Встановлено, що зміна кількості каталізатора етанолізу гліцеридів сульфату купруму (II) в інтервалі 0,004–0,017 моль/дм³ на зміну конверсії ТГ суттєво не впливає, а реакція відбувається з практично з повним перетворенням ТГСО (98,1–99,5%) (рис. 2). Однак, виявлено, що деякі солі є частково розчинними у реакційній суміші, що є певною проблемою їх застосування як каталізаторів алкохолізу ТГ нижчими спиртами.

Встановлено, що у присутності ряду органічних і неорганічних солей реакція алкохолізу ТГСО *n*-бутанолом відбувається

з помітним періодом індукції, який триває 60–120 хв (рис. 3, а, б), а збільшення швидкості перетворення тригліцеридів спостерігається після досягнення конверсії ТГ більше 5% (табл. 2), на відміну від етанолу, у присутності якого період індукції взагалі відсутній.

Найактивнішим каталізатором з досліджених органічних солей двовалентних металів є оксалат нікелю у присутності якого за 180 хв конверсія ТГ досягає 48,8%, а з неорганічних солей – сульфат нікелю, у присутності якого конверсія тригліцеридів становить 41,2 % за 180 хв реакції (рис. 3, а, б). Однак, конверсія ТГ

понад 98% у присутності досліджених солей металів, зокрема сульфату купруму (II), досягається лише при збільшенні тривалості реакції алкоголізу з 180 до 540 хв.

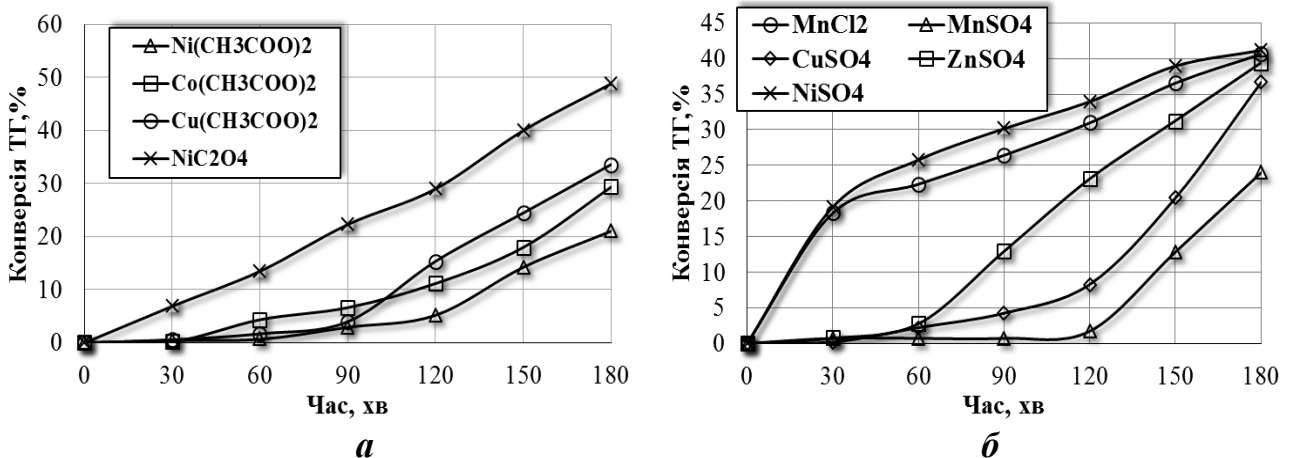


Рис. 3. Залежність конверсії ТГ від часу в реакції бутанолізу в присутності органічних (а) та неорганічних (б) солей двовалентних металів.

Температура реакції – 383К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1, кількість каталізатора – 0,017 моль/дм³

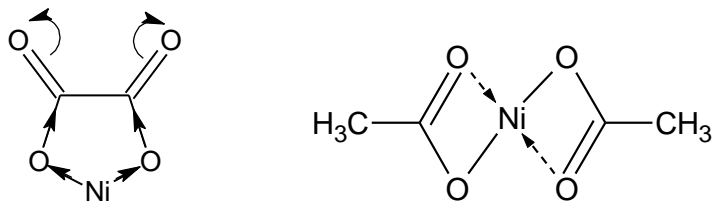
Таблиця 2

Вплив органічних та неорганічних солей двовалентних металів на алкоголіз ТГ. Температура – 383К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1, кількість каталізатора – 0,017 моль/дм³, КЧ₀ = 2,3 мг КОН/г, колір СО за ЙМШ – 0,16 см³ I₂/100 см³

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення тригліцеридів г · 10 ⁶ , моль/(дм ³ · с)	Колір за ЙМШ, см ³ I ₂ /100 см ³	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	90 хв	180 хв			
NiC ₂ O ₄	22,3	48,8	4,8	0,12	0,8
(CH ₃ COO) ₂ Cu	4,0	33,5	4,0*	0,12	1,4
(CH ₃ COO) ₂ Co	6,6	29,4	3,5*	0,12	5,7
(CH ₃ COO) ₂ Ni	2,9	21,0	2,5*	0,12	2,6
NiSO ₄	30,2	41,2	9,3	0,10	1,0
MnCl ₂	26,4	40,6	8,0	0,12	1,7
ZnSO ₄	12,9	39,4	4,7*	0,09	1,7
CuSO ₄	4,2	36,7	4,4*	0,10	0,7
MnSO ₄	0,7	24,0	2,9*	0,11	1,9

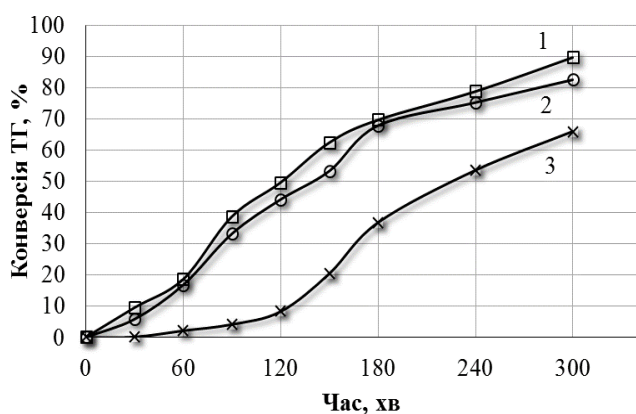
*швидкість перетворення тригліцеридів, розрахована після періоду індукції

Очевидно, що отримані закономірності дещо відрізняються від каталізу цими солями реакції етанолізу ТГСО. Зокрема, найвищу активність у процесі алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом виявляє оксалат нікелю, який візуально нерозчинний у реакційному середовищі. Цю високу активність оксалату як каталізатора реакції ТГСО з етанолом і *n*-бутанолом можна пояснити зменшенням електронної густини на катіоні нікелю за рахунок індукційного ефекту та ефекту спряження і збільшення його електрофільності, що меншою мірою спостерігається для ацетатів:



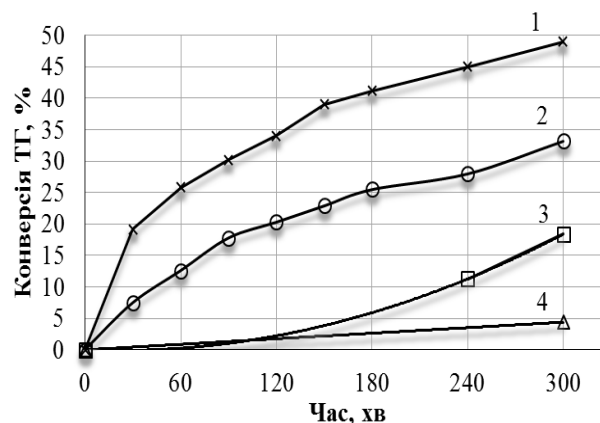
Слід зазначити також, що реакція з *n*-бутанолом відбувається у гомофазній системі, на відміну від гетерофазної реакції етанолізу ТГСО, що теж позначається на швидкості процесу і масоперенесенні речовини до каталізатора.

Зроблено припущення і експериментально підтверджено, що утворення каталітичних комплексів між катіонами металів та моно- і дигліцеридами, які є проміжними продуктами реакції, сприяє частковому розчиненню солі та суттєвому прискоренню реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом (рис. 4, а, б).



а

- 1 – $C_{\text{CuSO}_4} = 0,0013$ моль/дм³,
 $C_{\text{ГЛ}} = 0,0087$ моль/дм³;
 2 – $C_{\text{CuSO}_4} = 0,0023$ моль/дм³,
 $C_{\text{ГЛ}} = 0,0174$ моль/дм³;
 3 – C_{CuSO_4} (кристалічний) –
 $0,0169$ моль/дм³



б

- 1 – C_{NiSO_4} (кристалічний) –
 $0,0165$ моль/дм³;
 2 – $C_{\text{NiSO}_4} = 0,0006$ моль/дм³,
 $C_{\text{ГЛ}} = 0,0387$ моль/дм³;
 3 – $C_{\text{NiSO}_4} = 0,0028$ моль/дм³,
 $C_{\text{ГЛ}} = 0,0820$ моль/дм³;
 4 – $C_{\text{NiSO}_4} = 0,0015$ моль/дм³,
 $C_{\text{ГЛ}} = 0,0865$ моль/дм³

Рис. 4. Залежність конверсії ТГ від часу в реакції їх алкоголізу *n*-бутанолом у присутності розчину CuSO_4 у гліцерині (а) та розчину NiSO_4 у гліцерині (б).

Температура реакції – 383К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1

Встановлено (рис. 4, а), що внесення розчину CuSO_4 у гліцерині як каталізатора реакції у кількості, що відповідає його концентрації $0,0013$ моль/дм³, дозволяє досягти за початковий період часу (60 хв) конверсії ТГ 18,6%, а за 300 хв експерименту – 89,7%. При збільшенні концентрації сульфату купруму (II) до $0,0023$ моль/дм³ конверсія ТГ зростає незначно: за 60 хв становить лише 16,8%, а за 300 хв досягає 82,6%. Це можна пояснити впливом додаткової кількості гліцерину, внесеної з каталізатором.

Реакція алкоголізу є рівноважною, тому збільшення кількості гліцерину у реагентах, що відповідає співвідношенню $C_{ТГ,0}/C_{ГЛ,0} = 34,1 : 1$, буде зміщати рівновагу у бік утворення реагентів і, отже, нівелюватиме вплив збільшення кількості каталізатора (рис. 4, а).

Зокрема, збільшення вмісту гліцерину гальмує реакцію одержання *n*-бутилових естерів НЖК під час каталізу $NiSO_4$. У присутності розчину сульфату нікелю (II) у гліцерині при мольному співвідношенні $C_{ТГ,0}/C_{ГЛ,0} = (6,0-6,5) : 1$ у гліцерині за 180 хв реакції конверсія ТГ досягає лише 25,5%, на відміну від ~50% при використанні кристалічної солі (рис. 4, б).

Одержані результати дозволяють зробити висновок про те, що розчини солей у гліцерині, які застосовують як каталізатор, повинні бути максимально концентрованими, щоб на початку реакції співвідношення $C_{ТГ,0}/C_{ГЛ,0}$ було максимальним.

Суттєвим недоліком використання розчинів солей у гліцерині є те, що як і розчин $CuSO_4$ у гліцерині, так і розчин $NiSO_4$ у гліцерині є гомогенними, що створює проблему відділення каталізатора від продуктів реакції та, відповідно, використання цих розчинів, як каталізаторів.

У четвертому розділі наведені результати досліджень закономірностей реакції алкоголізу ТГСО нижчими аліфатичними спиртами C_2-C_5 у присутності гетерогенного каталізатора – сульфокатіоніту КУ-2-8, що містить іммобілізовані катіони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} . Повна статична обмінна ємність катіоніту КУ-2-8 у Н-формі становила 1,91 ммоль H^+/cm^3 , а катіоніту з іммобілізованими іонами металів у перерахунку на ммоль H^+/cm^3 : 1,35 – для КУ-2-8/ Zn^{2+} , 1,44 – КУ-2-8/ Ni^{2+} , 1,70 – КУ-2-8/ Sn^{2+} , 1,53 – КУ-2-8/ Co^{2+} , 1,87 – КУ-2-8/ Cu^{2+} , відповідно. Це свідчить про достатньо високий ступінь іммобілізації катіонів металів та про близьке значення кількості активних центрів каталізаторів при однаковому їх дозуванні в реакцію.

Встановлено, що каталізований іонообмінними смолами алкоголіз ТГСО доцільно здійснювати при максимально можливій температурі реакції: етанолом – при 353К, *n*-бутанолом – при 383К.

Як видно з рис. 5, у реакції етанолізу ТГ оптимальний вміст каталізатора КУ-2-8 становить 2 мас. % (конверсія ТГ перевищує 80%), а у реакції з *n*-бутанолом, оптимальне значення вмісту каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} знаходиться в межах 2–5 мас. % (конверсія ТГ перевищує 60%) .

Встановлену залежність рівноважної конверсії ТГ від вмісту катіоніту в реакційній суміші можна пояснити впливом води, вміст якої у катіоніті КУ-2-8 становить не більше 48–58%, що є суттєвим при врахуванні мольного співвідношення реагентів і води. Наявність у реакційній суміші води має вплив на рівновагу послідовних реакцій та гальмує реакцію алкоголізу тригліцеридів.

Одержані результати досліджень впливу мольного співвідношення реагентів спирт : ТГ на конверсію ТГ показують, що для досягнення найкращих технологічних показників реакції етанолізу, слід дотримуватись оптимального співвідношення реагентів ЕС : ТГ – (4–6) : 1. Для реакції алкоголізу *n*-бутанолом, слід дотримуватись співвідношення реагентів БС : ТГ – 10 : 1.

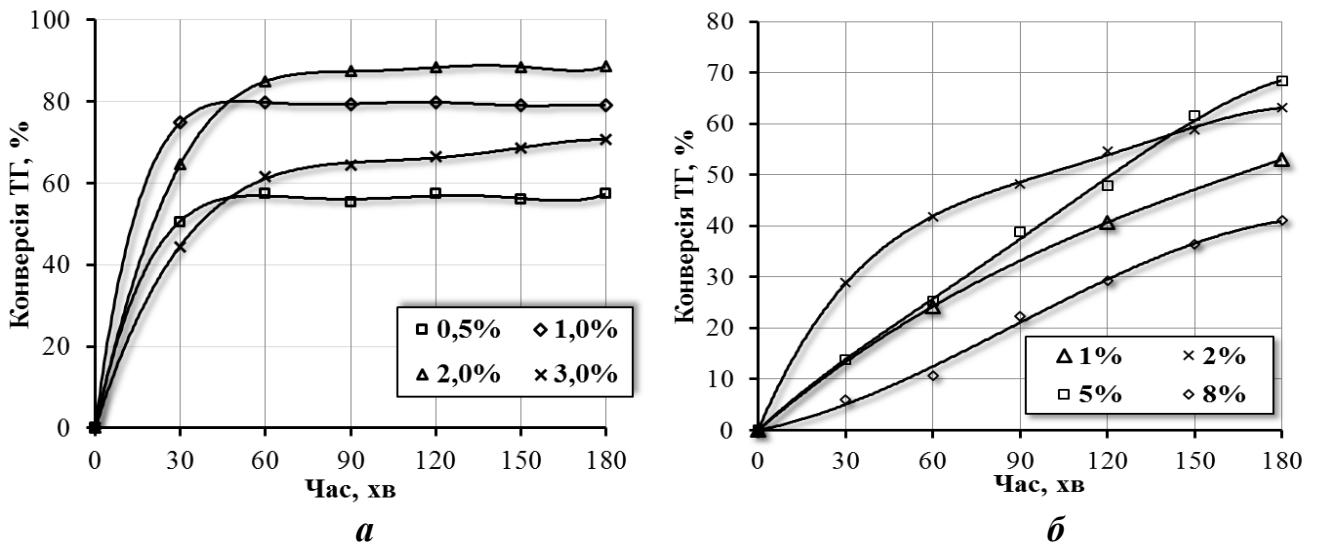


Рис. 5. Залежність конверсії ТГ від часу при різному вмісті каталізатора КУ-2-8 у Н-формі (а) при 353К (ЕС : ТГ – 4 : 1 (мол.)) та каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} (б) при 383К (БС : ТГ – 10 : 1 (мол.))

У табл. 3 наведені результати досліджень впливу каталізатора на показники процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами $\text{C}_2\text{--C}_5$.

Дослідження впливу іммобілізованого на катіоніті КУ-2-8 іону двовалентного металу, а саме Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} на реакцію етанолізу ТГСО показали, що найактивнішим каталізатором у присутності якого конверсія ТГ становить 86,6% є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та катіоніт КУ-2-8 у Н-формі – 90,6%. У реакції алкоголізу тригліцеридів СО *n*-пропанолом для усіх досліджених двовалентних іонів металів (Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) конверсія ТГ становить понад 97%, а при використанні ізопропанолу у присутності вказаних іонів металів конверсія ТГ знаходиться лише у межах 57–70%. Найактивнішим каталізатором реакції алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , у присутності якого конверсія ТГ досягає 85,4 % за 360 хв реакції.

Перевагою всіх досліджених каталізаторів також є мінімальний перебіг побічних реакцій, що опосередковано підтверджує низька оптична густина одержаних продуктів (ЙМШ, $\text{cm}^3 \text{I}_2/100 \text{ cm}^3$). Також слід відзначити, що при застосуванні катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів вони не переходять у розчин, що підтверджує відсутність зміни забарвлення каталізатора та реакційної суміші.

Таким чином, для реакції алкоголізу тригліцеридів спиртами $\text{C}_2\text{--C}_4$ доцільно використовувати каталізатор на основі іонообмінної смоли – КУ-2-8 з іммобілізованими іонами двовалентних металів, насамперед Sn^{2+} , Ni^{2+} або Co^{2+} . Суттєвими його перевагами є те, що іммобілізація катіонів металів здійснюється з розчинів їх солей, що характеризує простоту приготування каталізатора.

Вплив каталізатора на показники процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами С₂–С₅

Каталізатор	Конверсія ТГ, %	Час реакції, хв	Колір за ЙМШ, см ³ I ₂ /100 см ³	Початкова швидкість перетворення ТГ, г·10 ⁵ , моль/(дм ³ ·с)
1	2	3	4	5
ЕС : ТГ – 4 : 1, температура – 353К				
КУ-2-8/H⁺	90,6	150	0,13	2,4
КУ-2-8/Sn²⁺	86,6	150	0,20	2,5
КУ-2-8/Zn ²⁺	69,3	150	0,17	2,5
КУ-2-8/Ni ²⁺	58,9	240	0,23	1,2
КУ-2-8/Co ²⁺	58,0	240	0,07	1,2
КУ-2-8/Cu ²⁺	46,0	210	0,20	1,2
ПС : ТГ – 4 : 1, температура – 353К				
КУ-2-8/Co²⁺	99,9	240	0,13	1,0
КУ-2-8/Ni²⁺	99,7	240	0,13	1,1
КУ-2-8/Sn ²⁺	97,6	240	0,17	1,0
КУ-2-8/Zn ²⁺	97,2	240	0,07	0,8
КУ-2-8/H ⁺	67,4	240	0,20	0,6
і-ПС : ТГ – 4 : 1, температура – 353К				
КУ-2-8/H⁺	80,8	240	0,17	0,6
КУ-2-8/Sn²⁺	75,0	240	0,13	0,4
КУ-2-8/Zn ²⁺	70,0	240	0,17	0,3
КУ-2-8/Ni ²⁺	57,9	240	0,15	0,4
КУ-2-8/Co ²⁺	57,0	240	0,30	0,5
БС : ТГ – 10 : 1, температура – 383К				
КУ-2-8/Ni²⁺	85,4	360	0,10	1,5
КУ-2-8/Co²⁺	68,0	240	0,09	0,8
КУ-2-8/Sn ²⁺	67,0	240	0,07	0,8
КУ-2-8/Cu ²⁺	41,7	240	0,09	0,8
і-БС : ТГ – 10 : 1, температура – 383К				
КУ-2-8/Ni²⁺	52,6	300	0,09	0,6
КУ-2-8/Cu ⁺	28,9	300	0,09	-
КУ-2-8/Zn ²⁺	8,6	300	0,10	-
і-АС : ТГ – 6 : 1, температура – 353К				
КУ-2-8/H ⁺	15,3	180	0,06	0,1
КУ-2-8/Ni ²⁺	14,9	180	0,065	0,1
КУ-2-8/Sn ²⁺	3,1	180	0,06	-

Електрофільні властивості катіонів металів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8, забезпечують високу активність каталізатора і, як наслідок, високі швидкість реакції та конверсію ТГ при їх взаємодії з нижчими аліфатичними спиртами.

Також суттєвою перевагою є можливість здійснення реакції алкоголізу тригліцеридів при помірній температурі та невисокому надлишку спирту, а нерозчинність каталізатора у реакційній суміші, на відміну від органічних та неорганічних солей двовалентних металів, дозволяє забезпечити його відділення від продуктів реакції фільтруванням.

Одержані результати також дозволяють оцінити вплив будови і фізико-хімічних властивостей аліфатичного спирту на технологічні показники процесу алкоголізу ТГСО.

Як видно з рис. 6, найвищу активність у реакції алкоголізу ТГСО з поміж усіх досліджених спиртів виявляє *n*-пропанол. Це виявляється у найвищому значенні конверсії ТГ, яка досягається за 240 хв.

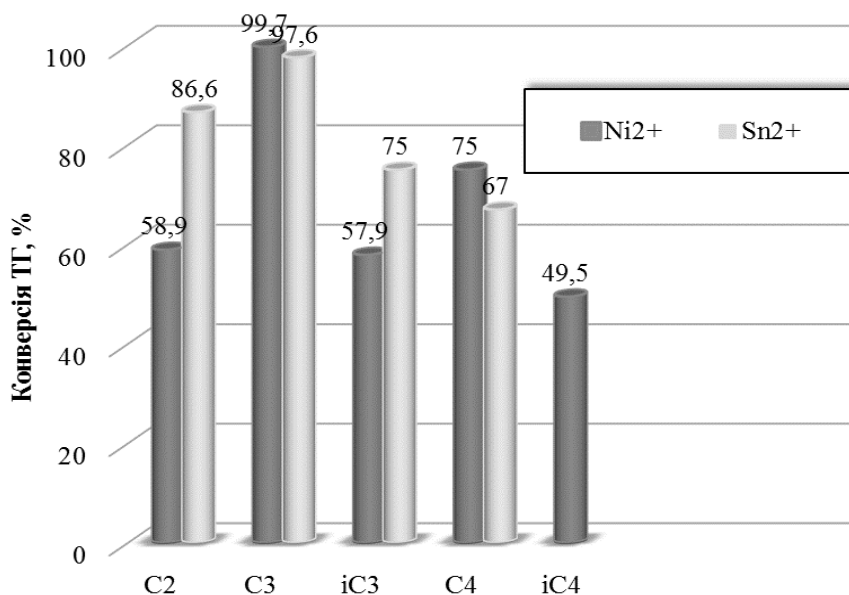


Рис. 6. Залежність конверсії ТГ від будови спирту в присутності каталізаторів КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ і Sn²⁺. Час реакції – 240 хв.

Для спиртів C₂–C₃: температура 353К, співвідношення C₂–C₃ : ТГ – 4 : 1 (мол.),
для спиртів C₄: температура 383К, співвідношення C₄ : ТГ – 10 : 1 (мол.).

Слід врахувати те, що етанол, на відміну від інших спиртів утворює гетерофазну суміш з тригліцеридами. Очевидно, що проблема масоперенесення речовини у такій системі є причиною того, що досягнута в присутності каталізаторів КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ і Sn²⁺ конверсія ТГ є нижчою, ніж відповідна конверсія при реакції ТГСО з *n*-пропанолом.

Отже, збільшення довжини ланцюга та його розгалуження зменшують реакційну здатність і активність аліфатичних спиртів при використанні у реакції алкоголізу ТГСО каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ і Sn²⁺.

Одержані результати корелюють з даними про властивості та реакційну здатність аліфатичних спиртів в їх реакції з тригліцеридами за умови лужного каталізу. Загалом, можна зробити висновок, що з видовженням С-ланцюга спирту його активність у реакції алкоголізу зменшується.

У п'ятому розділі висвітлено технологічні аспекти процесу алкоголізу тригліцеридів. Встановлено, що найактивнішим каталізатором алкоголізу ТГСО естеро-альдегідною фракцією виробництва спирту етилового ректифікованого у присутності солей металів при температурі 353К, мольному співвідношенні ЕАФ : ТГ – 4 : 1 та кількості каталізатора 0,017 моль/дм³ є сульфат купруму (II), у присутності якого за 180 хв реакції конверсія ТГ становить 97,0%. При дослідженні іммобілізованих на катіоніті іонів металів у реакції алкоголізу ТГСО естеро-альдегідною фракцією найактивнішим є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni²⁺ та Zn²⁺: конверсія ТГ становить 94,6% та 92,6%, відповідно.

На рис. 7 наведено порівняння значень конверсії ТГ, досягнутих при каталізі алкоголізу ТГСО естеро-альдегідною фракцією солями металів та іонами, іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8. Очевидно, що при використанні у реакції алкоголізу ТГСО естеро-альдегідною фракцією солей двовалентних металів досягаються дещо вищі значення конверсії ТГ, ніж при використанні катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів. Ймовірно, це пов'язано з тим, що солі є частково розчинними у реакційній суміші, що підтверджує припущення про одночасний гомогенний і гетерогенний каталіз реакції алкоголізу ТГ.

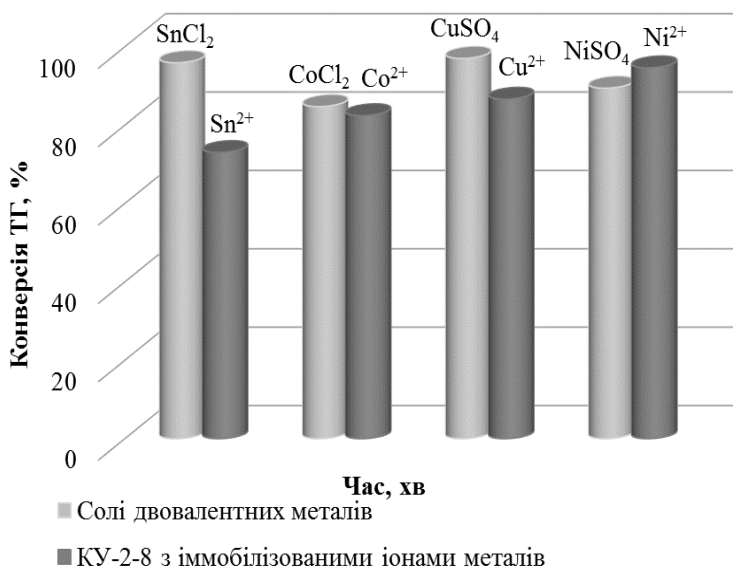


Рис. 7. Залежність конверсії ТГ від типу досліджуваного каталізатора. Температура – 353К, мольне співвідношення ЕС(ЕАФ) : ТГ – 4 : 1. Час реакції – 180 хв

Зроблено припущення, що етилацетат, який міститься в естеро-альдегідній фракції, покращує розчинність етанолу в олії і частково гомогенізує реакційну суміш.

При наявності води у реагентах, в умовах високої температури, відбувається гідроліз тригліцеридів до моно- і дигліцеридів та вільних жирних кислот. Встановлено, що добавка етилацетату у кількості 30 г/дм³ етанолу нівелює негативний вплив води на реакцію етанолізу ТГСО: при застосуванні безводного

етанолу конверсія ТГ становить 98,1%, а при додаванні 8 мас. % води до реакційної суміші, яка містить етилацетат, конверсія ТГ навіть незначно зростає до 98,8%.

Це дозволяє зробити важливий практичний висновок про можливість застосування ЕАФ для збільшення конверсії ТГ у реакції алкоголізу.

Показано, що добавка олеїнової кислоти (ОК) у кількості 50% від реакційного об'єму на реакцію алкоголізу тригліцеридів ізобутанолом у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} і Co^{2+} не впливає, але одночасно відбувається естерифікація ОК.

Встановлено, що найактивнішим каталізатором реакції алкоголізу тригліцеридів ріпакової олії ізопропанолом є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Ni^{2+} . У їх присутності повне перетворення тригліцериду досягається за 240 хв. Загальні закономірності активності каталізаторів при алкоголізі ріпакової та соняшникової олії дещо відрізняються:

$$\begin{array}{ll} \text{ріпакова олія} & Sn^{2+} \geq Ni^{2+} \gg Co^{2+}, \\ \text{соняшникова олія} & Sn^{2+} > Co^{2+} \geq Ni^{2+}. \end{array}$$

З табл. 4 видно, що ступінь естерифікації присутніх у ріпаковій олії ВЖК ізопропанолом є нижчим, ніж ступінь естерифікації кислот, наявних у соняшниковій олії. Це підтверджує зменшення кислотного числа продуктів реакції відносно початкового кислотного числа лише на 17–31%, порівняно з естерифікацією ВЖК соняшникової олії, яка відбувається на 82%.

Таблиця 4

Вплив іону металу, іммобілізованого на катіоніті КУ-2-8, на алкоголіз ріпакової олії ізопропанолом. Температура 353К, мольне співвідношення і-ПС : РО – 4 : 1, вміст каталізатора – 2 мас. %. $KЧ_0 = 4,6$ мг КОН/г, колір РО за ЙМШ – $4,7 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$

Каталізатор	Конверсія ТГ олії, %	Початкова швидкість перетворення ТГ, $\text{г} \cdot 10^6$ моль/ $(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	Колір за ЙМШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ дм}^3$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
КУ-2-8/ Sn^{2+}	100,0	4,4	3,65	3,8
КУ-2-8/ Ni^{2+}	100,0	9,7	4,50	3,3
КУ-2-8/ Co^{2+}	57,0	5,6	2,35	3,2

Можливість багаторазового використання каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} або Ni^{2+} підтверджено дослідно-промисловим випробуванням на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.). Показано, що при 4–5-разовому використанні каталізатора в реакції алкоголізу тригліцеридів соняшникової олії етанолом і *n*-пропанолом, конверсія ТГ становить у середньому 89,4% та 99,5%, відповідно.

У табл. 5 наведені оптимальні технологічні параметри процесу алкоголізу ТГ аліфатичними спиртами C_2 – C_5 у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів на основі яких було розроблено принципові технологічні схеми процесу алкоголізу ТГ.

Оптимальні технологічні параметри реакції алкоголізу ТГ спиртами C₂–C₅ у присутності іонів двовалентних металів

Спирт Параметри	ЕС	ЕАФ	ПС	і-ПС	БС	і-БС	і-АС
Температура, К	353	353	353	353	383	383	353
Час, хв	150	180	240	240	240	300	180
Каталізатор*	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺
Вміст кат-ра, мас. %	2	2	2	2	2	2	2
Спирт:ТГ (мол.)	6:1	4:1	4:1	4:1	10:1	10:1	6:1
Конверсія ТГ, %	86,6	94,6	99,9	75,0	71,8	52,6	14,9

*катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів

Періодичний процес одержання етилових естерів НЖК включає стадії підготовки сировини, алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності каталізатора – КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn²⁺, розділення естерної та гліцеринової фаз, відмивання непрореагованого етанолу невеликою кількістю води (рис. 8).

Реакція етанолізу відбувається за атмосферного тиску при температурі 353К. Мольне співвідношення реагентів ЕС : ТГ – 4 : 1, час реакції – 2,5 год.

Свіжий етанол та рафіновану соняшникову олію подають у ємність 1 у розрахованих, згідно мольного співвідношення, кількостях. 3 ємності 1 суміш спирту та олії дозують в реактор трансестерифікації 2, в якому міститься насипний шар гетерогенного каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn²⁺.

Реакційна суміш за допомогою відцентрового насоса 4 рециркулює та проходить через теплообмінник 3 у реактор трансестерифікації 2. Продукти реакції передають у сепаратор 5, де відбувається розділення верхнього – гліцеринового шару, який надалі йде на регенерацію етилового спирту, а нижній шар – етилові естери НЖК потрапляють у ємність для промивання реакційної суміші 6, для відмивання водою спирту і решти гліцерину.

Водно-естерний шар зливають у сепаратор 7, де відбувається розділення забрудненої залишками гліцерину і спирту води від продуктів реакції алкоголізу – етилових естерів НЖК.

Також розроблено технологічні схеми для процесів одержання *n*-пропілових естерів НЖК у присутності гетерогенного каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co²⁺ та одержання *n*-бутилових естерів НЖК у присутності гетерогенного каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺.

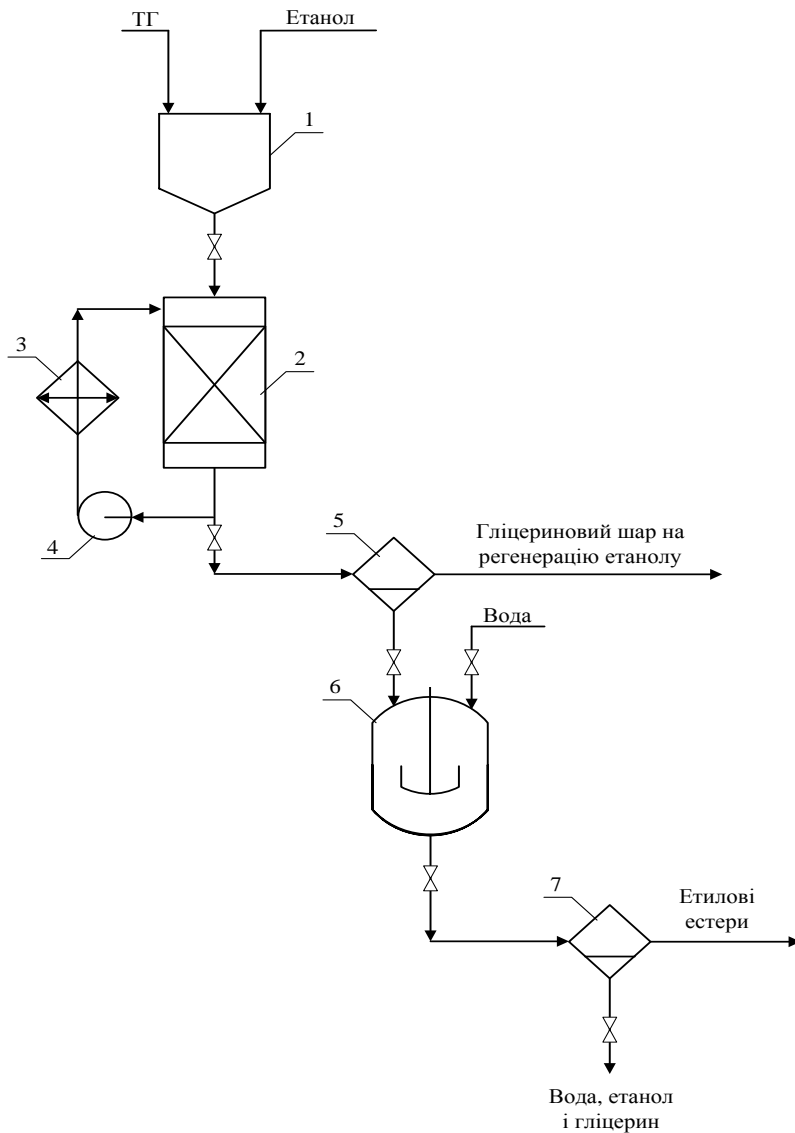


Рис. 8. Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання етилових естерів НЖК:
 1 – ємність для спирту та олії;
 2 – реактор трансестерифікації;
 3 – теплообмінник;
 4 – відцентровий насос;
 5, 7 – сепаратор;
 6 – ємність для промивання реакційної суміші

Розраховано матеріальні баланси одержання етилових, *n*-пропілових та *n*-бутилових естерів НЖК, обчислені витратні коефіцієнти сировини та матеріалів. Наведено орієнтовну собівартість одержання *n*-пропілових естерів ненасичених жирних кислот, яка становить 29 грн/кг продукту.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-прикладну задачу – одержано нові експериментальні дані, які дозволили розробити основи технології алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_4 з високою конверсією реагентів у присутності іонів двовалентних металів.

2. Встановлено, що солі металів (купруму (II) та нікелю) та іони металів, іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8 (насамперед Ni^{2+} , Cu^{2+} та Sn^{2+}) є ефективними каталізаторами алкоголізу спиртами тригліцеридів C_2-C_4 , які забезпечують їх конверсію понад 98%. Показано, що поряд із алкоголізом вказані іони металів каталізують реакцію естерифікації наявних у тригліцеридах вільних жирних кислот, але інтенсивність цієї реакції є нижчою.

3. Встановлено, що найактивнішим з досліджених каталізаторів алкоголізу тригліцеридів естеро-альдегідною фракцією є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni^{2+} та Zn^{2+} , який забезпечує конверсію тригліцеридів 94,6% та 92,6%, відповідно, а найактивнішим каталізатором алкоголізу тригліцеридів ріпакової олії ізопропанолом є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} або Ni^{2+} , у присутності якого досягається 100% перетворення тригліцериду. Загальні закономірності активності каталізаторів при алкоголізі ріпакової та соняшникової олії зберігаються.

4. Виявлено, що вплив катіону металу і аніону солі на процес алкоголізу тригліцеридів етанолом і *n*-бутанолом є різним, та показано, що ефективність каталізу солями двовалентних металів залежить від їх часткової розчинності у реакційній суміші та здатності катіону металу утворювати розчинні комплекси із спиртами, гліцерином і частково заміщеними гліцератами, що дозволяє зробити висновок про змішаний тип (гомогенний і гетерогенний) каталізу реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом та *n*-бутанолом цими солями.

5. Встановлено, що будова і фізико-хімічні властивості аліфатичних спиртів впливають на їх реакційну здатність під час їх взаємодії з тригліцедами: з видовженням С-ланцюга спирту його активність у реакції алкоголізу зменшується, а дещо гірші технологічні показники, одержані при використанні етанолу, пояснюються гетерофазністю реакційної системи і впливом масоперенесення на реакцію.

6. Встановлено, що негативний вплив води на інтенсивність реакції етанолізу і конверсію тригліцеридів можна усунути додаванням до реакційної суміші нижчих естерів, зокрема етилацетату у кількості 30 г/дм³ етанолу. Зроблено і підтверджено припущення, що цей естер нівелює негативний вплив води при використанні як сировини естеро-альдегідної фракції.

7. Показано можливість багаторазового використання каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Sn^{2+} та Ni^{2+} і встановлено, що при їх 4–5-разовому використанні у реакції алкоголізу етанолом і *n*-пропанолом тригліцеридів їх конверсія становить в середньому 89,4% та 99,5%, відповідно, що підтверджено актом промислових випробувань на дослідній установці ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Палюх З.Ю. Перероблення рослинних олій шляхом їх алкоголізу ізопропіловим спиртом / Ю.Р. Мельник, С.Р. Мельник, З.Ю. Палюх, О.С. Надала // Науковий вісник НЛТУ України: збірник науково-технічних праць. – 2015. – № 25.3 – С. 135–139. (*Index Copernicus*). (Особистий внесок здобувача: проведено експериментальну роботу, оброблено та підготовлено до друку результати роботи.)

2. Палюх З.Ю. Вплив параметрів процесу на алкоголіз соняшникової олії етиловим спиртом / З.Ю. Палюх, Ю.Р. Мельник, С.Р. Мельник // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 12 (1184) – С. 163–168. (*Index Copernicus*). (Особистий внесок здобувача: встановлено оптимальні умови

процесу алкоголізу тригліцеридів етанолом. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.)

3. Палюх З.Ю. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів / З.Ю. Палюх, С.Р. Мельник, Ю.Р. Мельник // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 23 (1245) – С. 158–163. (***Index Copernicus***). (Особистий внесок здобувача: проведено експериментальну роботу, оброблено та підготовлено до друку результати роботи)

4. Палюх З.Ю. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів / Мельник Ю.Р., Палюх З.Ю., Мельник С.Р. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2015. – № 3 (220). – С. 78–82. (Особистий внесок здобувача: визначено вплив типу іону металу на конверсію тригліцеридів. Встановлено оптимальний вміст каталізатора, підготовлено матеріали до друку.)

5. Палюх З.Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину бутан-1-олом / З.Ю. Палюх, Ю.Р. Мельник, С.Р. Мельник // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – № 841. – С. 123–127. (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення та аналіз результатів роботи.)

6. Палюх З.Ю. 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 імені Володимира Даля. – 2016. – № 5 (229). – С. 33–37. (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення та аналіз результатів роботи.)

7. Палюх З.Ю. Алкоголіз рослинних олій спиртами C_2-C_3 / Ю.Р. Мельник, З.Ю. Палюх, С.Р. Мельник // II Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи». – Львів: ЛДУ БЖД: тези доп., Львів 4–6 листопада 2015 р. – Львів, 2015. – С. 221–222. (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення та аналіз результатів роботи.)

8. Зоряна Палюх. Алкоголіз соняшникової олії етиловим спиртом / Зоряна Палюх, Степан Мельник, Юрій Мельник // II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (APCTOS2) / Національний університет «Львівська політехніка»: тези доп., Львів, 5–7 листопада 2015 р. – Львів, 2015. – С. 34. (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення та аналіз результатів роботи.)

9. Палюх З.Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину спиртами C_4-C_5 / Палюх З.Ю., Мельник С.Р., Мельник Ю.Р. // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» / Донецький національний університет: тези доп., Вінниця 29–30 березня 2016 р. – Вінниця, 2016. – С. 198. (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення та аналіз результатів роботи.)

10. Зоряна Палюх. Одержання біодизельного палива трансестерифікацією рослинних олій спиртами C_2-C_3 / Зоряна Палюх, Степан Мельник, Юрій Мельник // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: зб. тези доп., Львів 16–21 травня 2016 р. – Львів,

2016. – С. 198. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення та аналіз результатів роботи.)*

11. Zoriana Palyukh. Salts of divalent metals as catalysts of transesterification reaction of sunflower oil by ethanol and butan-1-ol / Zoriana Palyukh, Yuriy Melnyk, Stepan Melnyk // International scientific conference: Chemical technology and engineering CTE-2017. – Ukraine, Lviv, June 26–30th, 2017. – Lviv, 2017 – P. 147–148. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення та аналіз результатів роботи.)*

АНОТАЦІЯ

Палюх З.Ю. Основи технології алкоголізу тригліцеридів у присутності іонів двовалентних металів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – Технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2017.

Наведено результати дослідження закономірностей реакції алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_5 у присутності солей двовалентних металів і катіонітів, що містять іммобілізовані іони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} . Визначено вплив будови спирту та тригліцериду, температури, виду і вмісту каталізатора, мольного співвідношення реагентів, присутності домішок у реакційній суміші на конверсію тригліцеридів і встановлено оптимальні умови процесу одержання естерів вищих жирних кислот і вказаних спиртів.

Запропоновано принципові технологічні схеми процесу алкоголізу тригліцеридів з використанням катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами металів як каталізаторів.

Ключові слова: алкоголіз, трансестерифікація, тригліцериди, катіони двовалентних металів, катіоніт КУ-2-8, спирти C_2-C_5 .

АННОТАЦИЯ

Палюх З.Ю. Основы технологии алкоголиза триглицеридов в присутствии ионов двухвалентных металлов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – Технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет "Львовська політехніка", Министерство образования и науки Украины, Львов, 2017.

Приведены результаты исследования закономерностей реакции алкоголиза триглицеридов спиртами C_2-C_5 в присутствии солей двухвалентных металлов и катионитов, содержащих иммобилизованные ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} . Определено влияние строения спирта и триглицерида, температуры, вида и содержания каталізатора, мольного соотношения реагентов, наличия примесей в реакционной смеси на конверсию триглицеридов и установлены оптимальные условия процесса получения эфиров высших жирных кислот и указанных спиртов.

Предложены принципиальные технологические схемы процесса алкоголиза триглицеридов с использованием ионообменных смол с иммобилизованными катионами металлов как катализаторов.

Ключевые слова: алкоголиз, трансэтерификация, триглицериды, катионы двухвалентных металлов, катионит КУ-2-8, спирты C₂–C₅.

SUMMARY

Palyukh Z.Yu. The basics of triglycerides transesterification technology in the presence of divalent metals ions. – Manuscript.

Thesis for awarding the PhD Degree in Technical Sciences in the speciality 05.17.04 – Technology of Organic Synthesis Products. – Lviv Polytechnic National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2017.

The results of regularities of the transesterification reaction of triglycerides by C₂–C₅ alcohols in the presence of salts of divalent metals and cation exchange resin KU-2-8 containing immobilized ions Zn²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ are presented. The influence of the structure of alcohol and triglyceride, the effect of temperature, the type and content of the catalyst, the molar ratio of the reagents, the presence of impurities in the reaction mixture on the conversion of triglycerides and the optimal conditions of the process for obtaining esters of higher fatty acids and these alcohols were researched.

The most active catalysts in the reaction of transesterification of triglycerides by ethanol from all the investigated organic and inorganic salts of divalent metals are copper (II) salts in the presence of which the conversion of triglycerides reaches more than 98%. In the reaction of transesterification of triglycerides by *n*-propanol the most active catalysts are cation KU-2-8 with immobilized Ni²⁺ and Co²⁺ ions in the presence of which the conversion of triglycerides is 99,7% and 99,9% respectively. The maximum conversion of triglycerides – 80,8% and 75,0% is achieved using KU-2-8 catalysts in the H-form and KU-2-8 with immobilized Sn²⁺ ions in the case of transesterification of triglycerides by isopropanol. The most active catalysts are salts containing Ni²⁺ ions in the reaction of transesterification of triglycerides by *n*-butanol. The same high activity was showed catalyst KU-2-8 with immobilized Ni²⁺ ions in the reaction of transesterification of triglycerides by isobutanol where the conversion reached 52,6%.

The reaction of transesterification of triglycerides was investigated using the ester-aldehyde fraction as a reagent. It was found that the most active of the catalysts studied is the cation exchanger KU-2-8 with immobilized Ni²⁺ and Zn²⁺ cations which provides a conversion of triglycerides of 94,6% and 92,6% respectively.

It was found that in the reaction of transesterification by ethanol the presence of water in ethanol reduces the conversion of triglycerides. It was shown that the addition of ethyl acetate in an amount of 30 g/dm³ to ethanol neutralizes the negative effect of water on the reaction of transesterification: when using anhydrous ethanol the conversion of triglycerides is 98,1% and with the addition of 8 wt. % of water in the reaction mixture containing ethyl acetate the conversion is even slightly increased (98,8%). When cation exchanger KU-2-8 with immobilized Ni²⁺ and Co²⁺ cations is used as a catalyst in the presence of oleic acid in the reaction mixture its esterification is observed which occurs at

a lower rate than transesterification of triglycerides which is confirmed by a lower conversion of oleic acid.

The possibility of repeated use of the catalyst KU-2-8 with immobilized cations Sn^{2+} and Ni^{2+} was investigated and it was established that with their 4–5-times use in the reaction of transesterification of triglycerides by ethanol and *n*-propanol the conversion of triglycerides averages 89,4% and 99,5% respectively.

Principal technological schemes of the periodic process for obtaining esters of unsaturated fatty acids based on C_2 – C_4 alcohols are proposed. The material balances of the production of ethyl, *n*-propyl and *n*-butyl esters of unsaturated fatty acids, the calculated consumption coefficients of raw materials and materials was calculated.

The estimated prime cost of obtaining *n*-propyl esters of unsaturated fatty acids is calculated which is 29 UAH / kg of product.

Key words: alcoholysis, transesterification, triglycerides, cation of divalent metals, cation exchange resin KU-2-8, C_2 – C_5 alcohols.