

Міністерство освіти і науки України
Національний університет „Львівська політехніка”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПАЛЮХ ЗОРЯНА ЮРІІВНА

УДК 66.094.942

ДИСЕРТАЦІЯ

**Основи технології алкоголізу тригліцеридів у присутності іонів
двовалентних металів**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

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

Зоряна Ю. П.
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

Мельник Степан Романович
доктор технічних наук, доцент

Львів 2017

Удостоверяю всі предписания дисертации
засвідчує:

Вчений секретар спеціалізованої ради
Д.35.052.07

Дзімек Б.О.

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 катіоніту КУ-2-8, що містить 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.

Найактивнішими каталізаторами у реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом з усіх досліджених органічних та неорганічних солей двовалентних металів є солі купруму (II) у присутності яких конверсія тригліцеридів досягає понад 98%. У реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-пропанолом найактивнішими каталізаторами є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та Co^{2+} , у присутності яких конверсія ТГ становить 99,7% та 99,9%, відповідно. При алкоголізі тригліцеридів ізопропанолом максимальна конверсія ТГ 80,8% та 75,0% досягаються при використанні каталізаторів КУ-2-8 у Н-формі, який був взятий для порівня та КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} . У реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом найактивнішими каталізаторами є солі, що містять іони Ni^{2+} . Таку ж високу активність, серед досліджених катіонітів, каталізатор КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} виявив і в реакції алкоголізу ТГ ізобутанолом, де конверсія досягла 52,6%.

Досліджено реакцію алкоголізу тригліцеридів при використанні як реагента естеро-альдегідної фракції. Встановлено, що найактивнішим з

досліджених каталізаторів є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni^{2+} та Zn^{2+} , який забезпечує конверсію тригліцеридів 94,6% та 92,6%, відповідно.

Встановлено, що наявність води в етанолі знижує конверсію ТГ в реакції їх алкоголізу етанолом. Показано, що добавка етилацетату у кількості 30 г/дм³ етанолу нівелює негативний вплив води на реакцію етанолізу тригліцеридів: при застосуванні безводного етанолу конверсія тригліцеридів становить 98,1%, а при додаванні 8 мас. % води до реакційної суміші, яка містить етилацетат, вона навіть незначно зростає (98,8%). При застосуванні як каталізатора катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni^{2+} і Co^{2+} за наявності в реакційній суміші олеїнової кислоти спостерігається її естерифікація, яка однак відбувається з меншою швидкістю, ніж алкоголіз тригліцеридів, що підтверджується меншим значенням конверсії олеїнової кислоти.

Досліджено 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 тригліцеридів етанолом і *n*-пропанолом, конверсія ТГ становить в середньому 89,4% та 99,5%, відповідно.

Запропоновано принципові технологічні схеми періодичного процесу одержання естерів ненасичених жирних кислот на основі спиртів C_2 – C_4 . Розраховано матеріальні баланси одержання етилових, *n*-пропілових та *n*-бутилових естерів ненасичених жирних кислот, обчислені витратні коефіцієнти сировини та матеріалів.

Розраховано орієнтовну собівартість одержання *n*-пропілових естерів ненасичених жирних кислот, яка становить 29 грн/кг продукту.

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

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 Ni^{2+} and Zn^{2+} 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/dm^3 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 Ni^{2+} and Co^{2+} 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.

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. 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.

3. 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.

4. 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: досліджено вплив природи іону солі на конверсію тригліцеридів. Встановлено оптимальні технологічні параметри

процесу алкоголізу n-бутанолом. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

5. 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: досліджено солі двовалентних металів як каталізатори реакції алкоголізу тригліцеридів n-бутанолом. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

6. 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: досліджено процес алкоголізу тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

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 C₄-C₅ / 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 C₂-C₃ / 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.

ЗМІСТ

	стор.
АНОТАЦІЯ	
SUMMARY	
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	6
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	12
ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	17
1.1. Хімізм і механізм реакції між естерами і спиртами.....	17
1.2. Основні чинники, що впливають на реакцію алкоголізу.....	23
1.3. Каталізатори алкоголізу.....	25
1.4. Технологічні аспекти процесів алкоголізу	34
1.4.1 Технологія лужного алкоголізу.....	35
1.4.2. Технологія кислотного алкоголізу.....	37
1.4.3. Застосування ензимів у процесах алкоголізу.....	37
1.4.4. Гетерогенний каталіз алкоголізу тригліцеридів.....	38
1.4.5. Алкоголіз в надкритичних умовах.....	40
1.4.6. Застосування продуктів алкоголізу тригліцеридів.....	42
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	45
2.1. Основні фізико-хімічні характеристики реактивів.....	45
2.2. Методики експериментів.....	48
2.2.1. Методика приготування каталізаторів алкоголізу на основі імобілізованої смоли КУ-2-8.....	48
2.2.2. Методика алкоголізу тригліцеридів	49
2.2.3. Методика алкоголізу тригліцеридів у присутності олеїнової кислоти.....	50
2.3. Методики аналізів.....	52
2.3.1. Визначення кислотного числа.....	52
2.3.2. Визначення статичної обмінної ємності.....	52

2.3.3. Хроматографічний аналіз.....	53
2.3.4. Фотоколориметричний аналіз.....	53
2.4. Обробка експериментальних даних.....	55
РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛІЦЕРИДІВ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ.....	57
3.1. Етаноліз тригліцеридів у присутності солей двовалентних металів....	58
3.2. Алкоголіз тригліцеридів <i>n</i> -бутанолом у присутності солей двовалентних металів.....	64
3.2.1. Вплив катіону металу і аніону солі на перебіг реакції.....	64
3.2.2. Каталіз алкоголізу тригліцеридів <i>n</i> -бутанолом розчинами солей у гліцерині.....	71
РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ РЕАКЦІЇ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛІЦЕРИДІВ СПИРТАМИ C ₂ -C ₅ У ПРИСУТНОСТІ КАТІОНІТУ КУ-2-8 З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ ІОНАМИ МЕТАЛІВ.....	77
4.1. Вплив температури на реакцію алкоголізу.....	77
4.2. Вплив вмісту каталізатора на алкоголіз тригліцеридів.....	80
4.3. Вплив мольного співвідношення реагентів.....	83
4.4. Вплив іммобілізованого на катіоніті КУ-2-8 іону двовалентного металу.....	89
4.5. Вплив спирту на закономірності алкоголізу тригліцеридів.....	103
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛІЦЕРИДІВ.....	106
5.1. Алкоголіз тригліцеридів естери-альдегідною фракцією у присутності солей двовалентних металів.....	106
5.2. Вплив води та етилацетату на алкоголіз тригліцеридів.....	113
5.3. Вплив олеїнової кислоти на алкоголіз тригліцеридів.....	116
5.4. Повторне використання каталізатора у реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом.....	118
5.5. Вплив іону металу на алкоголіз ріпакової олії ізопропанолом.....	119
5.6. Принципові технологічні схеми процесу алкоголізу тригліцеридів	

спиртами C ₂ –C ₄	123
5.7. Матеріальний баланс виробництва естерів НЖК на основі спиртів C ₂ –C ₄	129
5.8. Техніко-економічний аналіз виробництва <i>n</i> -пропілових естерів НЖК	131
ВИСНОВКИ.....	134
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	136
ДОДАТОК А.....	152
ДОДАТОК Б.....	155

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БС – *n*-бутиловий спирт (бутан-1-ол)

ВЖК – вільні жирні кислоти

ЕС – етиловий спирт (етанол)

ЕАФ – естери-альдегідна фракція

ЕС(ЕАФ) – етанол в естери-альдегідній фракції

i-АС – ізоаміловий спирт (3-метилбутан-1-ол)

i-БС – ізобутиловий спирт (2-метилпропан-1-ол)

i-ПС – ізопропіловий спирт (пропан-2-ол)

КЧ – кислотне число

НЖК – ненасичені жирні кислоти

ОК – олеїнова кислота

ПС – *n*-пропіловий спирт (пропан-1-ол)

РО – ріпакова олія

СО – соняшникова олія

ТГ – тригліцериди

ТГСО – тригліцериди соняшnikової олії

ТГРО – тригліцериди ріпакової олії

ВСТУП

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 нижчих аліфатичних спиртів, які застосовують як біопаливо, пластифікатори, компоненти полімерних і лакофарбових матеріалів, сировину для одержання поверхнево-активних речовин. Естери НЖК також використовують у харчовій, текстильній та косметичній промисловості. У класичному процесі алкоголізу тригліцеридів застосовують гомогенні лужні каталізатори. Внаслідок їх взаємодії з домішками тригліцеридів – вільними жирними кислотами (ВЖК), утворюються стійкі емульсії, що ускладнює технологію виділення цільового продукту. Використання кислот як каталізаторів теж вимагає їх нейтралізації після реакції, що створює аналогічну проблему. Тому перспективним є дослідження каталітичної дії солей металів в процесі алкоголізу тригліцеридів, оскільки більшість з них виявляють активність в процесах естерифікації та є практично 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 сполук, що містять іони двовалентних металів є актуальним і перспективним науковим 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 завдання дослідження – розроблення основ технології алкоголізу тригліцеридів аліфатичними спиртами C_2-C_5 у присутності іонів двовалентних металів як ефективних каталізаторів, які забезпечують високу конверсію тригліцеридів, легко відділяються з реакційної суміші та дають можливість їх повторного використання у реакції алкоголізу.

Для досягнення мети у роботі вирішені такі задачі:

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

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

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

– за результатами експериментальних досліджень розроблено основи технології алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_4 у присутності катіонів двовалентних металів із забезпеченням конверсії тригліцеридів понад 98%.

Об'єкт дослідження: процес 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 – кислотно-основне титрування; фізичні – фотоколориметрія; фізико-хімічні – газорідинна хроматографія.

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 №16478/3У/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 Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи» (Львів, 4–6 листопада 2015 р.); II Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС2) (Львів, 5–7 листопада 2015 р.); IX Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення – 2016» (Вінниця, 29–30 березня 2016 р.); VIII Міжнародної науково-технічної 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).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та 2 додатків. Роботу викладено на 156 сторінках з них: 38 рисунків і 34 таблиці по тексту, 2 рисунки на окремій сторінці; список використаних джерел з 137 найменувань на 16 сторінках; 2 додатків на 5 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Хімізм і механізм реакції між естерами і спиртами

Реакція алкоголізу естерів є важливою стадією декількох промислових процесів, таких як виробництво акрилатів, поліетилентерефталатів, активних фармацевтичних інгредієнтів та біодизелю. Алкоголіз є найефективнішим порівняно з іншими типами реакцій переестерифікації [1–7].

Основні компоненти, які використовують у реакції трансестерифікації – це рослинні олії або тваринні жири. Вони є естерами гліцерину та вищих аліфатичних (жирних) кислот – тригліцидами (ТГ) [8]. Властивістю естерної групи тригліцидів є її здатність вступати у реакції обміну кислотними або спиртовими залишками. Під час реакції між тригліцидом і спиртом утворюються естери жирних кислот і вільний гліцерин. Естери метилового та етилового спиртів насамперед є біодизельним паливом [9].

Олія має занадто високу в'язкість для використання в більшості існуючих дизельних двигунів. Хоча є ряд способів зменшити в'язкість олії, зокрема розбавлення вуглеводнями, піроліз та алкоголіз, найпоширенішим методом, що використовують для зниження в'язкості олії, є алкоголіз.

У результаті алкоголізу тригліцидів змінюються не лише їх склад, але й в'язкість, температура плавлення (кипіння), твердість та інші фізико-хімічні властивості одержаних естерів.

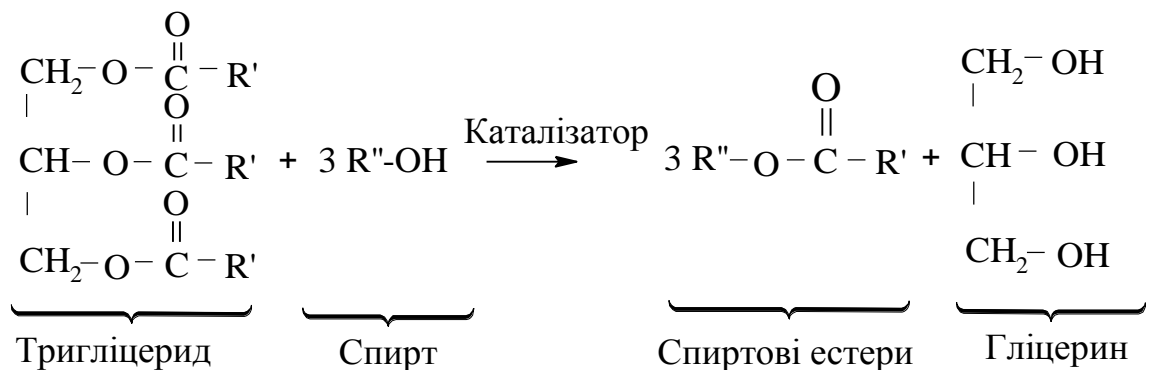
Склад тригліцидів залежить від типу олії або жиру, їх походження і зберігання. До олійних належать культури, в насінні або плодах яких міститься не менше ніж 15 % олії [10]. Жирні кислоти (також відомі як довголанцюгові карбонові кислоти) можуть бути насиченими або ненасиченими. Ненасичений ланцюг може містити від одного до шести подвійних зв'язків, тому його називають моно- або поліненасиченими. За хімічною номенклатурою, кожна

жирна кислота позначена двома цифрами, розділеними двокрапкою. П'ять типів ланцюгів є найпоширенішими в олії і жирах:

Пальмітинова	$R = -(CH_2)_{14}CH_3$	(16 : 0)
Стеаринова	$R = -(CH_2)_{16}CH_3$	(18 : 0)
Олеїнова	$R = -(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$	(18 : 1)
Лінолева	$R = -(CH_2)_7CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_4CH_3$	(18 : 2)
Ліноленова	$R = -(CH_2)_7CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2CH_3$	(18 : 3)

Алкоголіз тригліцеридів з використанням коротколанцюгових спиртів у виробництві алкільних естерів або біодизельного палива вперше описаний 31 серпня 1937 у бельгійському патенті Брюссельського університету. Початкова мета роботи полягала в розробці спрощеного методу одержання гліцерину в процесі виробництва мила [11]. Гліцерин був необхідний для виробництва вибухових речовин у часи Другої Світової війни.

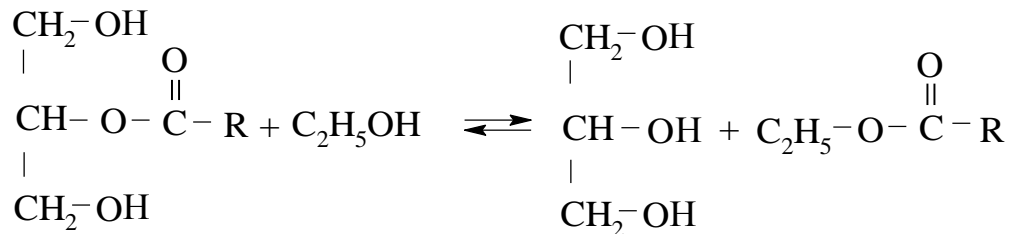
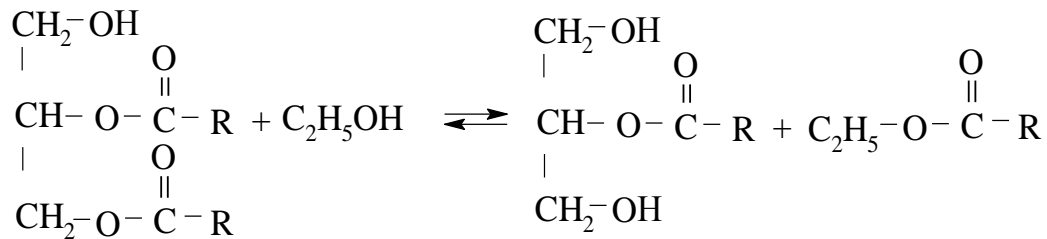
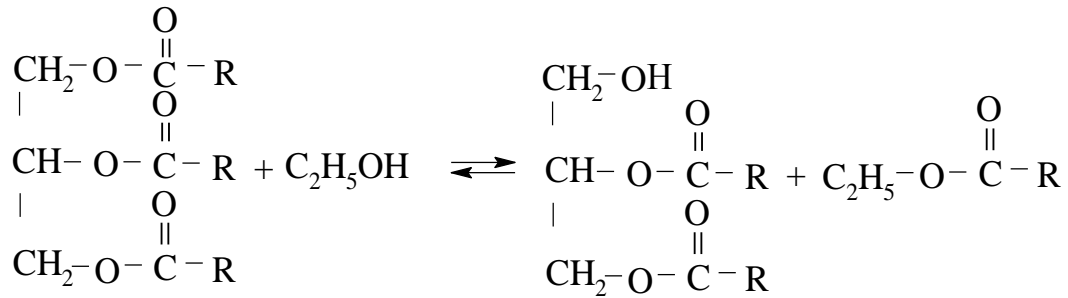
З точки зору органічної хімії алкоголіз (трансестерифікація) – це процес обміну органічної групи R' тригліцериду з органічною групою R'' спирту. Ці реакції часто прискорюють використанням кислотного або основного каталізатора [2, 4]. Реакцію також можна здійснити за допомогою ферментів (біокаталізаторів), зокрема ліпази [12].



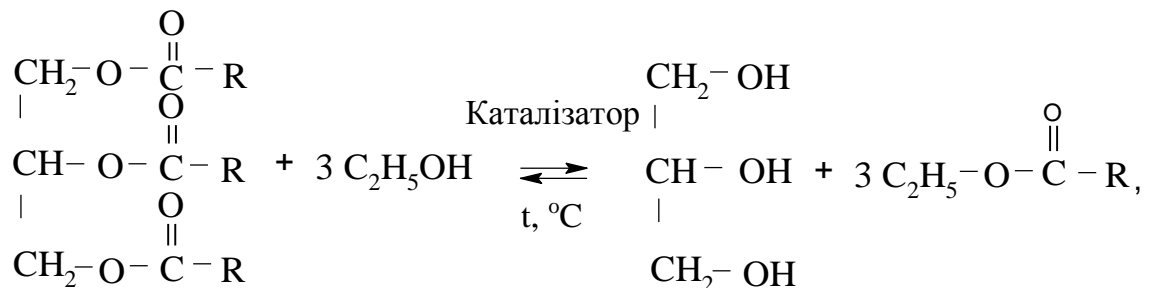
Утворені естери містять спиртовий радикал та радикал кислоти вихідного тригліцериду. Трансестерифікація тригліцеридів складається з ряду послідовних реакцій спирту з дигліцеридами та моногліцеридами як проміжними продуктами. Першою стадією є утворення дигліцеридів і естерів, другою – моногліцеридів і естерів, третьою – утворення естерів і гліцерину. Усі

ці стадії є зворотними, тому для забезпечення перебігу реакції в бік утворення естерів використовують надлишок спирту. Зазвичай у реакціях алкоголізу використовують метиловий або етиловий спирти [13], рідше – пропіловий, бутиловий і аміловий спирти [1–7, 14–16].

Нижче наведено схему алкоголізу тригліцеридів, що відбувається послідовно за трьома стадіями, якщо реагент трансестерифікації – етанол [2]:



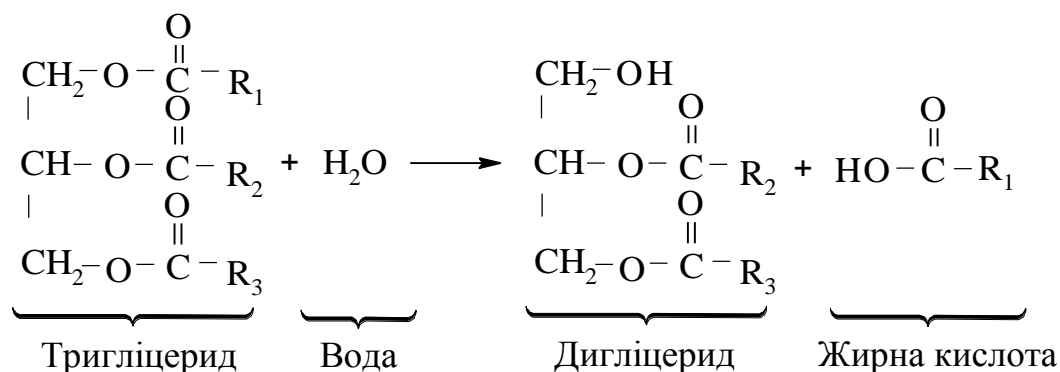
Сумарне рівняння реакції алкоголізу:



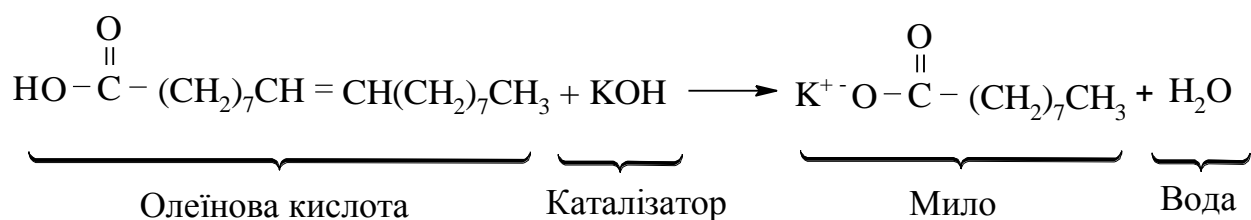
де R – радикали жирних кислот, що містять від 3 до 25 атомів Карбону.

Вільні жирні кислоти (ВЖК) і вода повинні бути присутні у тригліцеридах у щонайменших кількостях. Якщо вода наявна у значній кількості, тоді

в умовах підвищених температур буде відбуватися реакція гідролізу тригліцеридів до дигліцеридів і ВЖК [17]:



ВЖК у присутності лужного каталізатора можуть надалі перетворюватися у мило [18–19]. Зокрема, внаслідок взаємодії вільної олеїнової кислоти з лужним каталізатором у присутності води утворюється мило, а каталізатор зв'язується у форми, які не прискорюють реакцію алкоголізу, не сприяють відділенню гліцерину від тригліцеридів та не дозволяють досягти високого виходу продуктів реакції [20].

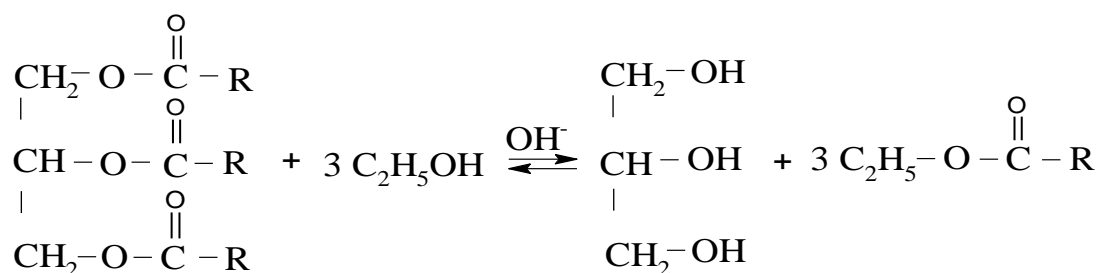


У літературних джерелах можна зустріти суперечливі дані щодо механізму реакції алкоголізу тригліцеридів у присутності лужного каталізатора. Зокрема у роботі [21] зроблено висновок, що реакція алкоголізу є гомогенною та має другий порядок. Враховуючи те, що вихідні речовини (ТГ та спирт) є рідинами, які є практично не взаєморозчинними, слід розглядати реакційну систему олія-спирт як гетерофазну емульсію, яка складається з неполярної (олія) та полярної (спирт) фази. Це вказує на те, що навіть при достатньому перемішуванні цієї двофазної системи, кількість зіткнень молекул взаємодіючих речовин буде значно меншою, ніж у гомогенних системах. Тому, крім хімічної взаємодії, можуть також відбуватися інші фізичні та фізико-хімічні процеси.

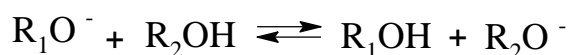
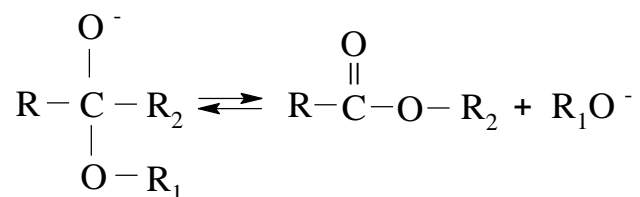
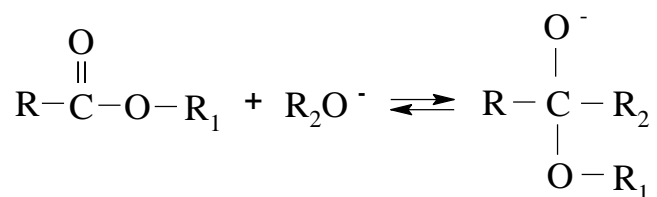
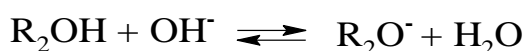
Зовсім по іншому розглядають процес алкоголізу автори роботи [22]. Вони стверджують, що реакція алкоголізу відбувається на поверхні розділу фаз. Але при цьому не виключають можливість того, що процес відбувається і в середині ліпофільної фази (олія). У цьому випадку, лімітуючою стадією процесу може бути як перенесення молекул спирту крізь поверхню розділу фаз, так і дифузійні явища.

На швидкість реакції значно впливає молекулярна маса спирту. Найбільша швидкість реакції спостерігається з метанолом, яка із збільшенням довжини алканового ланцюга помітно падає, що при гомогенному кислотному каталізі пояснюють позитивним індукційним ефектом алкільних груп, що відбивається на зміцненні зв'язку O–H у спиртовій групі [23].

При лужному каталізі процес відбувається за реакцією [24, 25]:

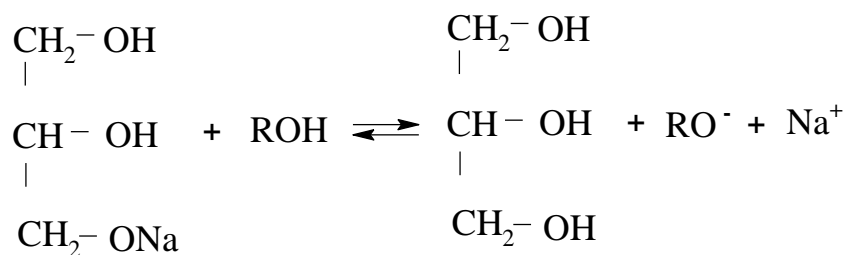


Механізм реакції :



Реакція між тригліцеридом і спиртом у присутності лужного каталізатора відбувається при температурі 35–40°C. Час реакції залежно від тиску і температури становить від 15 до 360 хв [26–31].

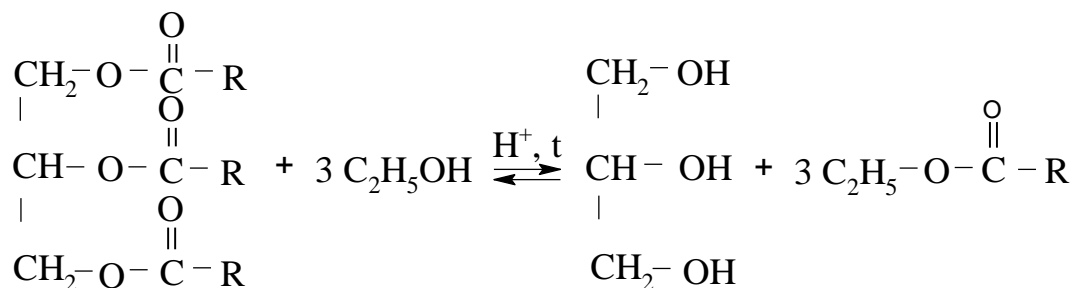
Каталітичною частинкою при застосуванні алкоголятів є аніон RO^- , що утворюється при дисоціації за схемою:



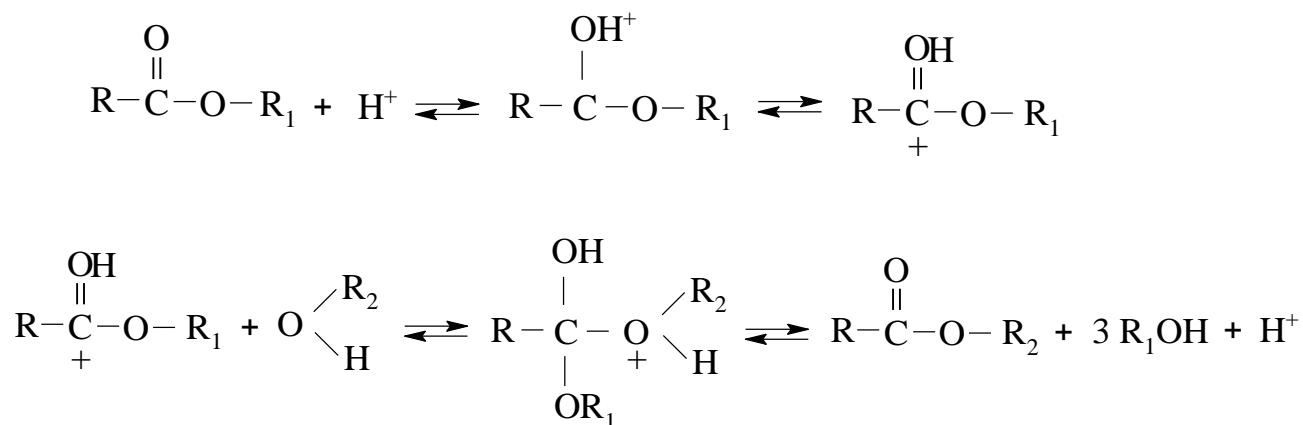
Лужні каталізатори використовують також у вигляді змішаних каталітичних систем, які складаються з NaOH , KOH і мила, отриманого з вільних жирних кислот, що містяться в початковій жировій сировині [32], або каталізаторів міжфазного переходу. Каталітичну активність також виявляють карбонати і алкоголяти лужних металів [33].

Реакції алкоголізу тригліцеридів із значним вмістом вільних жирних кислот доцільно проводити з такими каталізаторами, як сильні кислоти, зокрема H_2SO_4 [33, 34].

При кислотному каталізі процес відбувається за реакцією:



При кислотному каталізі спочатку відбувається протонування Оксигену карбонільної групи, і тим самим збільшується схильність Карбону до приєднання нуклеофілу – низькомолекулярного спирту [33, 34]:



Слід зазначити, що для прискорення реакції алкоголізу хлоридну, сульфатну, *n*-толуенсульфонову кислоти, використовують як індивідуально [35], так і спільно з комплексоутворювачем (етилендіамінотетраоцтовою або лимонною кислотами) [36]. Каталітичну активність виявляють також трифторид бору [37] і навіть металевий реактор, в якому відбувається процес [38].

1.2. Основні чинники, що впливають на реакцію алкоголізу

Існує ряд параметрів, які 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, час реакції.

Значення температури реакції алкоголізу варіюють залежно від умов процесу. Вищі температури, як правило, забезпечують високий вихід естерів НЖК [39], прискорюють реакцію і скорочують час реакції за рахунок зниження в'язкості олій та жирів і збільшення інтенсивності масоперенесення. Тим не менше, автори робіт [40, 41] виявили, що збільшення температури реакції за межі оптимального рівня призводить до зниження виходу естерів. Це відбувається через те, що інтенсивніше нагрівання призводить до омилення тригліцеридів внаслідок випаровування спиртів, втрати яких можуть

знаходиться в межах від 10–20%, та підвищення температури реакції більш ніж на 5°C вище температури їх кипіння [42, 43].

Час реакції також впливає на її показники [44].

Також одним з найважливіших факторів, який може вплинути на вихід естерів НЖК, є мольне співвідношення реагентів. Оскільки реакція алкоголізу є зворотною, то для утворення естерів НЖК необхідно забезпечити надлишок спирту. Вищі мольні співвідношення дають вищий вихід естеру. Зазвичай, з використанням кислотних каталізаторів вище мольне співвідношення необхідне, ймовірно тому, що реакція алкоголізу пов'язана з необхідністю паралельної естерифікації наявних у тригліцеридах вільних жирних кислот [44, 45]. При здійсненні процесу алкоголізу ТГ порційним методом найчастіше використовують мольне співвідношення етанол (*n*-бутанол, *n*-пропанол) : тригліцерид від 4:1 до 20:1, залежно від виду тригліцериду. Найбільш універсальним та доцільним при взаємодії ріпакової олії з метанолом є співвідношення 6:1 (мол.). При мольному співвідношенні меншому, ніж 6:1, конверсія ТГ буде неповною. Занадто велике мольне співвідношення метанолу до тригліцериду призводить до виникнення стійких емульсій та заважає відділенню гліцерину через підвищення його розчинності в естері і знижує вихід самих естерів НЖК [46].

Автори роботи [47] встановили, що мольне співвідношення реагентів ізопропіловий спирт : соняшникова олія має вирішальний вплив на вихід ізопропілових естерів. Оптимальні результати отримані при 20–30 кратному мольному надлишку ізопропілового спирту (вихід естеру 96–98%). При мольному співвідношенні ізопропіловий спирт : соняшникова олія – 5 : 1 вихід ізопропілового естеру досягає лише 60%. Зі збільшенням концентрації каталізатора (H_2SO_4) швидкість реакції збільшується. Найкращі результати спостерігаються при 2%-му вмісті каталізатора, через 14–16 год реакція практично закінчується з виходом ізопропілового естеру 97%. Ізопропілові естери відокремлювали на ділильній воронці, промивали водою до нейтральної реакції і сушили $CaCl_2$. Вихід ізопропілового естеру становить 95%. Сумарний

вміст ізопропілових естерів міристинової, арахінової, ліноленової, елаїдінової та бегенової кислот не перевищує 2%.

Одержання етилових естерів НЖК із застосуванням лужного каталізатора є складнішим, ніж одержання метилових естерів. Під час етанолізу тригліцеридів проблема утворення стійких емульсій стає ще актуальнішою. Метанол та етанол не розчинні у тригліцеридах при кімнатній температурі, тому реакційну суміш, як правило, перемішують механічним способом для забезпечення масообміну, що сприяє формуванню емульсії.

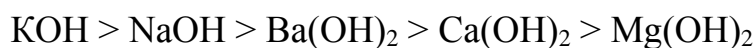
Вміст каталізатора дуже залежить від його типу. Навіть якщо каталізатори належать до одного виду (гідроксид калію чи гідроксид натрію), для досягнення однакового виходу продукту необхідний їх різний вміст у реакційній суміші. Якщо кількість каталізатора вища, ніж оптимальна, то вихід естерів буде зменшуватися у зв'язку з утворенням мила через наявність великої кількості каталізатора, а також буде зростати в'язкість естерів НЖК [39].

1.3. Каталізатори алкоголізу

На сьогодні досить ретельно досліджені гомогенні (лужні, кислотні), гетерогенні (лужні, кислотні) та ферментативні каталізатори реакції алкоголізу тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами.

Гомогенні лужні каталізатори. Алкоголіз тригліцеридів у присутності гомогенних каталізаторів є найпоширенішим процесом промислового виробництва дизельного біопалива через низьку їх вартість і високий вихід естерів при помірних температурах і відносно малому часі реакції. З огляду на вартість і доступність, найчастіше використовують гідроксиди натрію та калію, які ефективні при відносно низьких температурах реакції [33, 48, 49].

Каталітична активність гідроксидів у реакції алкоголізу змінюється в ряді:



При алкоголізі ТГ з використанням NaOH необхідне підігрівання олії до температури понад 60°C, а при застосуванні KOH процес алкоголізу може відбуватись при кімнатній температурі, але значно повільніше. Утворений гліцерин з метиловими естерами НЖК практично не взаємодіє. Реакційна маса спочатку складається з двох рідких фаз – олії та спирту, далі стає гомогенною, згодом поступово знову розділяється на дві фази – гліцеринову та естерну. У гліцериновій фазі концентрується гліцерин та основна кількість метанолу і продуктів неповного перетворення олії (в основному моногліцериди жирних кислот), а також майже весь каталізатор, за рахунок чого ступінь перетворення досягає 95–98%. Проте швидкість реакції на останній стадії лімітується дифузією продуктів неповного перетворення з естерної фази у гліцеринову, яка ускладнюється їхньою великою молекулярною масою. Тому тривалість процесу алкоголізу суттєво залежить від ступеня диспергування реакційної суміші.

Також описано спосіб одержання естерів жирних кислот алкоголізом гліцеридів із використанням коротколанцюгових первинних і вторинних спиртів з 1–5 атомами карбону [50]. При цьому через рідкі гліцериди при температурі 230–270°C пропускають потік газоподібного спирту. За допомогою цього потоку з реакційної зони відбирають суміш з гліцерину і алкілового естеру НЖК, яку потім розділяють. Луг-каталізатор розчинений у гліцеридах, які містяться в реакційній суміші.

Алкоголізом очищених або відпрацьованих олій (з насіння ріпаку, соняшнику, соєвих бобів, пальмових плодів, а також регенерованих олій, після кулінарного використання, олій з високою кислотністю тощо), тваринних жирів у присутності метоксиду (етоксиду) натрію або калію, які досить активно каталізують реакцію при температурі 298–338К [51, 52], отримують так звані біодизель-суміші метилових (етилових) естерів жирних кислот (C₈–C₂₂).

Перевагами гомогенних лужних каталізаторів є можливість здійснення процесу алкоголізу ТГ за короткий проміжок часу (15–360 хв) при невисоких температурах (308–333К). Також вони є легкодоступними та дешевими.

Недоліком гомогенних лужних каталізаторів є їх висока чутливість до наявності у тригліцеридах вільних жирних кислот (ВЖК) та води, в результаті чого реагенти омилуються і значно ускладнюється виробництво і очищення продуктів. Тому загальний вміст ВЖК у ТГ не повинен перевищувати 0,5–1% за масою [53, 54]. Ця вимога суттєво обмежує використання інших видів жирової сировини (крім чистої зневодненої олії), наприклад, відпрацьованого значно дешевшого кулінарного жиру, в якому рівень вільних жирних кислот більший, ніж 2 мас. % [55, 56].

Гомогенні кислотні каталізатори. З кислотних каталізаторів використовують сульфатну і хлоридну кислоти, сульфокислоти (кислоти Бренстеда) [35–37]. Такі каталізатори ефективніші, ніж лужні, у випадку естерифікації ВЖК, але виявляють інертність у реакціях алкоголізу тригліцеридів. Кислотно-каталітичний алкоголіз відбувається приблизно у 4000 разів повільніше, ніж аналогічна реакція з використанням лужних каталізаторів [57], а тому потребує жорсткіших умов, зокрема високої температури і тиску. Переваги кислотних каталізаторів – низька чутливість до вологості сировини і відсутність реакцій омилення [58, 59]. Кислотні каталізатори можуть бути використані у реакції алкоголізу ТГ сировини з підвищеним вмістом ВЖК, наприклад відпрацьованих олій та жирів. Мінеральні та органічні сульфокислоти також пропонують використовувати на першому етапі двостадійного виробництва дизельного біопалива – естерифікації ВЖК. На другому етапі здійснюють алкоголіз тригліцеридів у присутності лужного каталізатора [57, 60].

Основними перевагами використання кислот, як і розглянутих нижче гетерогенних каталізаторів, є їх відносно низька вартість, і в деяких випадках, задовільна продуктивність. Однак, алкоголіз жирів у їх присутності відбувається за наявності значного надлишку спирту, що може призвести до технічних труднощів при його регенерації і очищенні продуктів реакції [32].

Незважаючи на досить високу ефективність сильних кислот як каталізаторів алкоголізу тригліцеридів, є деякі проблеми їх використання:

- наявність побічних реакцій [8];
- кородуюча дія каталізаторів на обладнання [61];
- неможливість регенерації каталізатора;
- трудомісткість процесів очищення продуктів алкоголізу від каталітичних систем, наявність великої кількості відходів, які утворюються при утилізації відпрацьованих каталізаторів тощо [61].

Гетерогенні каталізатори і солі. У зв'язку з недоліками описаних традиційних гомогенних кислотних та лужних каталізаторів ведеться пошук принципово нових, насамперед, гетерогенних каталізаторів, які дозволять досягти високої швидкості реакції, усунути стадію промивання реакційної суміші та нейтралізації каталізатора [62], спростити технологічні процеси алкоголізу [63].

Зокрема, розроблений ряд гетерогенних каталізаторів на неорганічних носіях – оксидах металів:

- слабокислотний твердий каталізатор [64];
- гетерогенний каталізатор для метанолізу в м'яких умовах [64];
- твердий каталізатор – змішаний оксид металу [65].

Такі каталізатори можна вводити у реакційну масу як у суспендованому вигляді, так і в стаціонарному стані, у вигляді нерухомого шару [64, 65].

Значною перевагою гетерогенних каталізаторів є можливість їх повторного використання та простота відокремлення від продуктів реакції. Крім того, вони не утворюють мила, забезпечують більшу продуктивність, а також спрощують очищення гліцерину (99% чистого гліцерину проти 75% при гомогенному каталізі). Вони мають високу стійкість до води і ВЖК, які зажди присутні у сировині. Застосування гетерогенних каталізаторів також може покращити стабільність процесу алкоголізу жирів, виключити проблеми корозії обладнання, гарантувати екологічну безпеку виробництва. Зокрема, гетерогенні каталізатори виявляють менш корозійний характер і можуть бути використані у реакторі з нерухомим шаром каталізатора, що призводить до безпечнішого, дешевшого та екологічно чистого процесу [66].

Є відомості про використання змішаного оксиду цинку і алюмінію як гетерогенного каталізатора реакції на промисловому рівні [67].

Найбільш широко вивчені гетерогенні основні каталізатори – карбонати лужних та лужноземельних металів (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3) [68], оксиди лужноземельних металів (CaO , MgO , SrO , BaO) [66, 64, 65] та інші оксиди, як, наприклад, ZnO [71–78].

Зокрема у реакції алкоголізу соєвої олії етиловим спиртом застосовували каталізатор – кальцит (CaCO_3). На його активність в значній мірі впливає температура. При температурі 200°C та часі реакції 18 хв, отриманий продукт містить менше 1 мас. % естерів, а при температурі 240°C і тому самому часі у продукті виявлено вже 78 мас. % естерів; при температурі 260°C вміст естерів у продукті був вищим за 95 мас. % [68].

При використанні як каталізатора CaO у реакції алкоголізу олії ятрофи метанолом, за температури 70°C і мольного співвідношення метанол : олія – 9 : 1, конверсія ТГ досягла 93% за 150 хв реакції [71]. У реакції алкоголізу ріпакової олії метанолом при застосуванні цього ж каталізатора за 120 хв експерименту конверсія ТГ перевищувала 90% [78].

У роботі [79] відзначено високу активність солі – хлориду паладію (II) як каталізатора алкоголізу тригліцеридів та його практичної нерозчинності у середовищі субстрату.

Досліджений гетерогенний каталізатор трансестерифікації соєвої олії метанолом, який містить карбонат мангану (MnCO_3) і цинк гліцерат (ZnGly). Встановлено, що при оптимальних умовах, а саме при температурі реакції 450K , співвідношенні метанол : ТГ – 24 : 1 (мол.), вмісті каталізатора 1–2 мас. % та тривалості реакції від 2 до 3 год при ізотермічному стані, конверсія ТГ досягає 100%. Після 13-разового використання каталізатора $\text{MnCO}_3/\text{ZnGly}$ у реакції алкоголізу соєвої олії метанолом, конверсія ТГ становить 95–100% [80].

Досліджено застосування цинк гліцерату ZnGly без домішок для каталізу реакції алкоголізу соєвої олії метанолом. Показано, що при температурі реакції 140°C та протягом 50 хв досягається конверсія ТГ 95–97% [81]

Пропонується також використання манган гліцерату (MnGly) як каталізатора реакції етанолізу олії ятрофи. Використання 95%-го етанолу при температурі реакції 150°C, мольному співвідношенні етанол : ТГ – 20 : 1, вмісті каталізатора 6 мас. % та часі реакції 6 год дає можливість забезпечити конверсію ТГ 99,7% [82].

Каталітична активність оксидів ZrO_2 і ZnO , оксидів на носієві SO_4^{2-}/ZrO_2 і SO_4^{2-}/SnO_2 , нітрату калію на носієві KNO_3/ZrO_2 і KNO_3 /цеоліт досліджена у процесі трансестерифікації кокосової та пальмової олій. Найактивнішим у реакції за участю обох реагентів є каталізатор SO_4^{2-}/ZrO_2 (близько 1% мас.). Процес здійснюють при температурі 200°C під тиском 50 бар, мольному співвідношенні реагентів метанол : ТГ – 6 : 1. У цих умовах отриманий продукт має вміст естерів понад 95% мас. Каталізатор після відділення і регенерації відновлює первинну активність [77].

Відомо, що у реакції алкоголізу соняшникової олії метанолом активність гетерогенного лужного каталізатора $Na/NaOH/\gamma-Al_2O_3$, отриманого нанесенням $NaOH$ і натрію на $\gamma-Al_2O_3$ при температурі 320°C, порівняна з гомогенним каталізатором $NaOH$ [83].

Цікавим напрямом досліджень є роботи, в яких KNO_3 наносять на Al_2O_3 і, надалі, кальцинацією при температурі 500°C, отримують каталізатор, що містить K_2O або групи $Al-O-K$, як активні лужні групи. Після застосування для трансестерифікації соєвої олії при мольному співвідношенні метанол : ТГ – 15 : 1 і вмісті каталізатора 6,5 мас. % після 7 год реакції отриманий продукт містить 87 мас. % естерів [84].

Пропонується одержання спиртових естерів жирних кислот та гліцерину високого ступеня чистоти алкоголізом рослинної олії спиртами C_1-C_{18} при використанні таких гетерогенних каталізаторів [25, 85]:

- суміші оксиду цинку та оксиду титану;
- суміші оксиду цинку, оксиду титану та оксиду алюмінію;
- суміші оксиду вісмуту та оксиду титану;
- суміші оксиду вісмуту, оксиду титану та оксиду алюмінію.

Досліджено реакцію алкоголізу соєвої олії метанолом у присутності каталізаторів $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{SnO})$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{ZnO})$ і чистого Al_2O_3 . Реакції проводили при температурі 60°C протягом 4 год. Застосовуючи чистий Al_2O_3 отримують продукт, що містить близько 30% естерів. Після модифікації Al_2O_3 оксидами SnO і ZnO продукт трансестерифікації містив близько 80% естерів [86].

Серед великої кількості каталізаторів цеоліти є найбільш вивченими неорганічними твердими каталізаторами реакції алкоголізу тригліцеридів. Високу каталітичну активність виявляють цеоліти, що мають титаносилікатну структуру типу ETS-10. Вони вже при 120°C дозволяють досягти 95–96% перетворення гліцеридів на метилові естери НЖК, однак за тривалий час (близько 4 год) [87, 88].

Цеоліти типу NaX, NaY, а також їх модифікації як каталізатори трансестерифікації жирів досліджено у роботі [87]. Серед них найактивнішим виявився кремнієво-титановий цеоліт, модифікований калієм (K-ETS-10). Як результат реакції трансестерифікації, що проводиться при температурі 120°C протягом 24 год, отримують продукт, що містить відповідно 94,6 мас. % і 93,5 мас. % естерів. Цеоліт типу NaX виявляє низьку активність у тих самих умовах трансестерифікації, але після модифікації оксидом натрію (NaO_x/NaX) вихід збільшується до 93–94 мас. % естерів у продукті [89]. Також досліджено цеоліт, модифікований гідроксидом калію до 10 мас. % KOH/NaX . Вихід продукту становить 85,6 мас. % естерів. Метали (нікель, паладій, залізо) прискорюють реакцію трансестерифікації. У зв'язку з цим під час досліджень необхідно брати до уваги вид матеріалу, з якого виконана апаратура [38].

Проблемою застосування гетерогенних каталізаторів є їх поступова дезактивація через коксування, спікання і вилуговування. Дуже гострою вона стає тоді, коли здійснюють алкоголіз відпрацьованих олій та жирів. Найбільш небезпечним є вилуговування каталізатора, яке не тільки збільшує експлуатаційні витрати через необхідність заміни каталізатора, але також призводить до забруднення кінцевого продукту іонами металів та здорожчання

його очищення. Часткове розчинення каталізатора може спровокувати зворотну реакцію, що різко зменшує вихід продуктів.

Зокрема, у роботі [90] як каталізатори алкоголізу β -кетоестерів досліджено солі FeSO_4 і CuSO_4 . Різні β -кетоестери готували шляхом обробки метил/етил- β -кетоестеру з еквівалентною кількістю спирту (первинного, вторинного, третинного, бензенового, алілового) у присутності каталітичної кількості безводного FeSO_4 або CuSO_4 у толуені. Встановлено, що за температури реакції 353K та часі реакції від 2 до 3 год вихід продуктів становить понад 80%.

Також досліджено каталітичну активність $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ як каталізатора етанолізу соєвої олії. Встановлено, що хлорид стануму (II) ефективно сприяє етерифікації олеїнової кислоти. Високі виходи – понад 90%, одержані при мольному співвідношенні етанол : олеїнова кислота – 120 : 1, концентрації каталізатора 0,01–0,4 ммоль і часі реакції 12 год. Перевагами такої технології є використання доступного каталізатора низької вартості, який не викликає корозії обладнання та дає можливість знизити витрати, пов'язані з виробництвом біодизелю, оскільки автори даної роботи також досліджують відновлення та реутилізацію SnCl_2 [91].

Іонообмінні смоли. Синтетичні органічні іоніти, тверді нерозчинні високомолекулярні синтетичні сполуки, які містять кислотні та основні функціональні групи, здатні до реакцій іонного обміну у водних і водно-органічних розчинах. Розрізняють:

- катіонообмінні смоли (катіоніти) – містять кислотні групи;
- аніонообмінні смоли (аніоніти) – містять основні групи;
- амфотерні іонообмінні смоли – містять кислотні та основні групи;
- селективні іонообмінні смоли – містять групи, які утворюють комплекси;
- окисно-відновні смоли – містять функціональні групи, здатні до зміни зарядів іонів;
- поліфункціональні смоли можуть містити функціональні групи інших класів [92].

У промисловості використовують катіоніти КУ-1, КУ-2, КУ-2-8 та аніоніти АВ-17-8, АВ-17-8С, АН-31, а також їх зарубіжні аналоги фірм DOWEX (США), PUROLITE (Великобританія), AMBERLITE [92].

Іонообмінні смоли виробництва компанії Mitsubishi Chemical (РА308, РА306, РА306s, НРА25) в реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом при 60–100°C виявляють високу активність [93] яка, однак, помітно зменшується протягом експерименту через присутність олеїнової кислоти, що утворюється в результаті прямої іонообмінної реакції гідроксид-іону із залишком олеїнової кислоти у гліцеридах. Разом з тим іонообмінні смоли легко можна регенерувати тристадійним способом, який включає промивання 5%-м розчином лимонної кислоти в етанолі для видалення органічних речовин, регенерацією 1М розчином NaOH і промиванням етанолом. Стабільність іонообмінних смол можна підвищити попереднім промиванням метанолом. При цьому більшість груп HO^- заміщається групами MeO^- , тому карбонові кислоти не утворюються та є можливість запобігання дезактивації каталізатора [94].

Разом з тим, гетерогенні каталізатори використовують не так часто, як гомогенні, тому що їх застосування вимагає більших енергозатрат, зокрема, забезпечення високої температури і тиску, рециркуляції реакційної маси через шар каталізатора тощо. Дифузійні процеси також можуть обмежувати реакційні поверхні твердих каталізаторів, що знижуватиме швидкість реакції, оскільки повнота використання всієї реакційної площі пористої структури цих матеріалів визначає ефективність каталізу [95].

Гомогенні металокомплекси. Останнім часом сполуки таких металів, як Станум, Купрум, Цинк, Плюмбум, Кобальт, Нікель, Алюміній тощо, часто застосовують як каталізатори реакції алкоголізу, як у формі гомогенних металокомплексів чи солей, так і у формі гетерогенних каталізаторів [96, 97].

Гомогенні комплекси металів типу $\text{Me}(3\text{-гідрокси-2-метил-4-пірон})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (де $\text{Me} = \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Pb}$ і Hg .) досліджено у процесах трансестерифікації соєвої олії [98]. Результати реакції трансестерифікації олії за допомогою цих каталізаторів для порівняння з NaOH і H_2SO_4 вказують на

надвисоку активність комплексу зі Sn. Значно вища активність комплексу Sn навіть порівняно з лужним катализатором може бути пояснена тим, що реакції ведуться в однакових, але не в оптимальних для даного катализатора умовах. Встановлено, що нанесення комплексу $\text{Sn}(3\text{-гідрокси-2-метил-4-пірон})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, який виявляє високу каталітичну активність у реакції алкоголізу соєвої олії метанолом, на кислу іонообмінну смолу Dowex 50WX8-100, а також утримання цього комплексу в іонній рідині BMI (PF6) забезпечує каталіз процесу [99]. Для порівняння проведена трансестерифікація соєвої олії на SnO. Дослідження реакції трансестерифікації здійснюють в однакових умовах, застосовуючи на 10 г соєвої олії 1,5 г метанолу і по черзі: 2 мл 43% комплексу Sn в іонній рідині, 0,5 г комплексу Sn на Dowex 50WX8-100 або оксиді стануму (II). Найвищий вихід продуктів досягається у присутності SnO (94,7% естерів) і на комплексі Sn на Dowex (92,6 мас. % естерів). Комплекс стануму (II) в іонній рідині недостатньо активний, ймовірно, через його звільнення з іонної рідини під час реакції. Оксид стануму (II) можна легко відокремлювати і застосовувати багаторазово [99].

Неіонні основи (аміни). У реакції алкоголізу ріпакової олії метанолом за температури 70°C при використанні *трис*-диметиламінометилімінофосфорану вихід метилових естерів НЖК становить 63%. Також відзначено, що використання 1,5,7-триазабіцикло[4.4.0]дец-5-ену при вмісті катализатора 1 мас. % за 60 хв експерименту дає можливість одержати вихід метилових естерів 90%. У присутності як катализатора реакції алкоголізу трет-бутиліміно-2-діетиламіно-1,3-пергідро-1,2,3-діазафосфорану при таких самих експериментальних умовах вихід метилових естерів становив 66% [100].

1.4. Технологічні аспекти процесів алкоголізу та застосування одержаних продуктів

Алкохоліз є важливою стадією декількох промислових процесів, зокрема одержання біодизельного пального з олій і жирів [83, 96], синтез

поліетилентерефталату (ПЕТ) з диметилтерефталату (ДМТ) і етиленгліколю [92] тощо.

Технологічні схеми процесів алкоголізу реалізують згідно використання типу каталізу та з врахуванням умов проведення процесу.

1.4.1. Технологія лужного алкоголізу

У класичному процесі алкоголізу тригліцеридів застосовують гомогенні лужні каталізатори, в основному КОН, а також NaOH [15, 102]. Реакцію здійснюють у реакторі періодичної дії, причому і процес алкоголізу, і розділення продуктів відбуваються в одному апараті. Каталізатор (КОН чи NaOH) розчиняють у метанолі при інтенсивному перемішуванні. Олію подають у реактор, куди потім вносять розчин каталізатора у метиловому спирті. Реакційну масу перемішують протягом 2 год. Після розділення фаз, додають воду у кількості 5,5% від об'єму метилових естерів олії та перемішують протягом 5 хв. Далі гліцерину дають осісти. Естерний шар промивають водою у кількості 28% об'ємних відносно олії взятої для синтезу. Воду, підкислену розбавленою кислотою, додають до отриманих естерів при неінтенсивному перемішуванні. Промивання триває, доки естерний шар не стане прозорим. Після розділення суміші, водний шар відділяють та здійснюють остаточну відмивку отриманого продукту водою, і знову відділяють водний шар.

Періодичний процес одержання естерів НЖК вигідно відрізняється простотою та мобільністю обладнання, простотою його обслуговування. Однак, для промислового виробництва, зокрема біодизелю, він непридатний з таких причин:

- низька продуктивність апаратури, зумовлена суміщенням усіх процесів в одному апараті;
- принципова неможливість виробництва біодизельного палива, що відповідає вимогам стандартів за вмістом домішок води, гліцерину, гліцеридів, іонів металів, фосфору, насамперед у випадку використання сировини з підвищеним вмістом води та вільних жирних кислот;

- низька конверсія сировини і, як наслідок, зростання вартості продукції;
- одержання гліцерину низької якості, який потрібно додатково переробляти.

Великі заводи виробництва біодизелю потужністю понад 4 млн. м³/рік використовують неперервний процес із двома чи трьома ступенями перетворення. Ці виробництва побудовані на потокових технологіях, що використовують проточні реактори з мішалками [103]. Кількість метанолу знаходиться в межах 1–6 кратного надлишку відносно стехіометричної. Реакцію здійснюють у два або три ступені. Якщо реакція відбувається у два ступені, то на першому додають приблизно 60–80% спирту та каталізатор. Якщо реакцію ведуть у три ступені, то на першому ступені доцільно додавати 20–60% спиртово-каталізаторної суміші. Решту спирту та каталізатора додають на другому та третьому ступені. Гліцериновий шар після першого ступеня алкоголізу відділяють та повертають у реактор першого ступеня алкоголізу разом з каталізатором (у вигляді гліцератів та алкоголятів лужних металів). Це забезпечує більшу повноту реакції з використанням меншої кількості спирту та каталізатора алкоголізу, ніж у випадку одного ступеня перетворення [103].

Неперервний процес виробництва біодизелю з очищеної ріпакової олії методом лужного каталізу при нормальному тиску та 338–343К успішно реалізований в Європі. У цьому процесі також використана колона дистиляції для відділення метанолу від біодизелю і гліцерину [104].

Технологічні та хімічні основи виробництва етилових естерів НЖК дуже схожі до виробництва метилових естерів. Тому ці технології суттєво не відрізняються одна від одної. Отже існуючі заводи виробництва метилових естерів мають технічні можливості виробляти етилові естери без особливих проблем при реконструкції [104].

1.4.2. Технологія кислотного алкоголізу

Як каталізатори алкоголізу можна застосовувати сильні кислоти Бренстеда, такі як HCl , BF_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , найчастіше – концентровану сульфатну кислоту.

У літературі описано два варіанти технології алкоголізу рослинних олій за допомогою кислотного каталізу: з використанням тільки етилового спирту у якості розчинника [105] та з додатковими розчинниками – екстрагентами [106]. Принципові стадії кислотного алкоголізу рослинних олій аналогічні лужному. Попереднє очищення рослинної олії від жирних кислот та вологи не потрібне. Проте тривалий час реакції алкоголізу та великий надлишок спирту, який потребує збільшення об'єму реакційного обладнання і обладнання для перегонки спирту, а також енергетичних витрат на реакцію, є значними недоліками даної технології.

Для видалення кислоти з продуктів алкоголізу реакційну масу нейтралізують додаванням негашеного вапна (CaO), а нейтралізовану реакційну масу, що містить 79% метилових естерів, 9% гліцерину, 8% метанолу, 2% продуктів неповного перетворення і 2% води, подають на відмивку водою [105, 106].

Каталізований кислотою процес алкоголізу олій чи жирів нижчими метанолом можна здійснювати при подачі спирту в рідку реакційну суміш у газоподібному стані [107].

1.4.3. Застосування ензимів у процесах алкоголізу

Наявність суттєвих недоліків при використанні лужних чи кислотних каталізаторів алкоголізу олій вимагає пошуку інших варіантів каталізу (в нейтральному середовищі). Як альтернативу пропонують каталіз ферментами. При використанні ферментного каталізу реалізуються м'якші умови реакції, забезпечується просте відділення продуктів реакції і краща сумісність процесу з навколишнім середовищем, порівняно із застосуванням хімічних каталізаторів (гомогенних чи гетерогенних). Процес здійснюють у м'яких умовах (20–50°C),

менш жорсткими є вимоги до чистоти сировини, завдяки іммобілізації ліпази легко піддаються рециклізації, більш легке очищення продуктів, можливість поліпшення характеристик ферменту методами генетичної інженерії. Проте його здійснення вимагає набагато більшого часу реакції, ніж лужна чи кислотна каталітичні системи, а собівартість ліпази, яка є найбільш вивченим і перспективним каталізатором у реакції алкоголізу жирів, на порядок вища, ніж лужних каталізаторів [108].

На сьогоднішній день доступно безліч комерційних препаратів ліпаз. Найбільш широко використовують: Novozym 435 – ліпаза, яку отримують з *Candida antarctica*, Lipozyme RM IM – ліпаза з *Rhizomucor miehei*, Lipozyme TL IM – ліпаза з *Thermomyces lanuginosus*, іммобілізована на гранульованому силікагелі [109].

На ефективність каталітичної дії ліпаз впливають вміст води у реакційній суміші та тип носія, на якому іммобілізований фермент. Вода у реакційній суміші небажана, оскільки сприяє гідролізу тригліцеридів і утворенню ВЖК. При іммобілізації ферментів на пористому носії вплив води у реакційній суміші стає ще більшим [88].

При проведенні ферментативного алкоголізу доцільно використовувати надлишок спирту для зміщення рівноваги реакції до утворення продуктів, однак якщо спирт має менше трьох атомів карбону в ланцюзі його надлишок, особливо метанолу, інактивує фермент. Тому, інактивація високими концентраціями спиртів є ще однією технологічною проблемою каталізу ліпазами [110].

1.4.4. Гетерогенний каталіз алкоголізу гліцеридів

Принципово можливі три типи гетерогенних каталізаторів:

- 1) лужного типу;
- 2) кислотного характеру;
- 3) іммобілізовані на тверду матрицю ферменти.

Зокрема, для виробництва біодизелю найбільш досліджені дві технології: Esterfip-H та каталіз іонообмінними смолами. Esterfip-H є унікальною технологією отримання біодизелю, права на яку належать Французькому Інституту нафти (Institut Francais du Petrole, IFP) та його спонсору – фірмі Axens [24]. Застосування гетерогенного каталізу дозволяє відмовитися від деяких стадій загальновідомого процесу лужного алкоголізу рослинних олій: очистки сировини від жирних кислот, відмивки продуктів від каталізатора, очистки гліцерину.

Каталізатор процесу Esterfip-H отримано на базі суміші оксидів цинку і алюмінію. Використовують каталізатори, які є аналогічні молекулярним ситам з титаносилікатною структурою або сульфований оксид цирконію [25, 67].

Процес Esterfip-H проводять як правило у двох послідовних реакторах з фіксованим шаром твердого каталізатора основного характеру. Ефективність каталізатора у цьому варіанті гетерогенного каталізу менша, ніж при гомогенному каталізі, а тому процес проводять при вищій температурі 130–150°C. Принцип розділення спиртів (метанолу та гліцерину) і метилових естерів аналогічні лужному гомогенному алкоголізу (флеш випаровування метанолу та сепарація гліцерину).

У процесі, що здійснюють у дві стадії, утворюється метиловий естер, який відповідає нормам EN 14214, а також гліцерин з чистотою вище 98%, який не містить неорганічні частинки. Наведений процес досить простий у технологічному оформленні, при його здійсненні практично не утворюється відходів, проте немає даних про вимоги до якості вихідної сировини.

Інший цікавий варіант гетерогенного каталізу, ґрунтується на використанні катіонообмінної та аніонообмінної смоли як каталізатора при 50°C та тиску 0,1 МПа [111]. Суміш тригліцеридів та спирту (етанолу чи метанолу) подають у перший реактор з шаром катіонообмінної смоли, яка каталізує естерифікацію ВЖК, присутніх в олії. Далі суміш подають у другий реактор з шаром аніонообмінної смоли, що є каталізатором реакції алкоголізу ТГ. Процес здійснюють у реакторах, що чергуються в роботі для регенерації

каталізатора. Каталізатор, забруднений гліцерином, регенерують промивкою розчином органічної кислоти, а потім – лужним розчином.

Переваги цього процесу у тому, що він відбувається при невисоких тиску та температурі, отриманий продукт не містить домішок, а відповідно немає потреби у складному процесі очищення продуктів. Водночас, каталізатор має низьку активність, та потребує постійної регенерації.

Також відомий процес одержання біодизелю DUOBIO, що передбачає дві послідовні стадії [84]:

- 1) гідроліз гліцеридів рослинних олій при 60°C з розділенням вільних жирних кислот та гліцерину;
- 2) естерифікація вільних жирних кислот етиловим спиртом.

Реакцію проводять у двох колонах висотою 1 м, в яких розміщений гетерогенний твердий каталізатор – гранули розміром до 10 мм суміші оксидів кальцію та магнію. Наступне розділення етилового естеру (біодизелю) та спирту здійснюють фракційною перегонкою, що безумовно є ускладненням порівняно з існуючими технологіями.

1.4.5. Алкоголіз в надкритичних умовах

На сьогоднішній день метилові естери НЖК одержують за двома основними технологіями: традиційною та надкритичного стану метанолу.

Оскільки для алкоголізу гліцеридів необхідне утворення алкоголят-аніону, цікавою є можливість проведення процесу без застосування каталізаторів. Основним завданням для цього є створення умов, при яких спирт утворить підвищену концентрацію алкоголят-аніону, тобто буде більш дисоційованим. Таке підвищення ступеня дисоціації спирту досягається при застосуванні надкритичних умов (висока температура та тиск) [112].

Технологія з надкритичним станом метанолу, яка дозволяє одержати практично чистий біодизель, розроблена японськими фахівцями [113]. Оптимальні умови процесу – температура 350°C, тиск 43 МПа, час реакції 240 с, співвідношення метанол : тригліцерид (ріпакова олія)– 42 : 1 (мол.) [114].

У процесі алкоголізу ріпакової олії, що здійснюють при температурі 250–300°C, під тиском 10–25 МПа та протягом 7–15 хв отримують продукт, що містить 98 мас. % естерів. Для порівняння, у присутності лужного катализатора при температурі 30–65°C під тиском 0,1 МПа досягається вихід естерів 96% за час 60–360 хв [99].

У надкритичному стані метанолу основна кількість олії реагує з ним протягом перших 30 с, а вся реакція естерифікації триває 2–4 хв. Катализатор не застосовують, тому очищати від нього готовий продукт не потрібно. Достатньо тільки видалити надлишок метанолу [113].

Важливо, що алкоголіз надкритичним метанолом присутніх в олії ВЖК практично не залежить від вмісту води у вихідній олії, конверсія сировини не зменшується і це спрощує вимоги до підготовки олії та метанолу до переробки [115, 116]. Важливо, що обробка різних олій (пальмової, ріпакової, соєвої тощо) у надкритичних умовах спиртом, однаково успішна з високими перетвореннями, приводить до утворення метилових естерів НЖК і вони повністю відповідають вимогам, які висувають до біодизельного палива [117].

Обробку олії в надкритичних умовах можна проводити не лише метанолом. В аналогічних умовах (300–350°C і тиск 30–40 МПа) з оліями реагують етанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, або *n*-октанол [118], а реакційна здатність спиртів залежить від довжини ланцюга і з його ростом швидкість перетворення зменшується.

Алкоголіз тригліцеридів у надкритичних умовах метанолом ведуть у дві стадії. На I стадії їх гідролізують водою в підкритичних умовах і надалі на II стадії здійснюють естерифікацію ВЖК метанолом у надкритичних умовах. ВЖК, які отримують у процесі гідролізу (I стадія), катализують реакцію гідролізу, прискорюючи її у часі [119].

У табл. 1.1 наведено порівняльний аналіз різних технологій виробництва метилових естерів НЖК [118].

Порівняльний аналіз технологій виробництва метилових естерів НЖК [118]

Характеристика	Надкритичний метанол	Каталізатор			
		лужний	кислотний	ліпаза	гетерогенний
Температура реакції, °С	239–385	60–70	55–80	30–40	60
ВЖК в естерах	Естери	Мила	Естери	Естери	Естери
Вода у сировині	Не впливає	Негативно впливає	Негативно впливає	Не впливає	Негативно впливає
Максимальний вихід естерів, %	≈100	99,5	99	95	≈100
Відділення гліцерину	Легко	Складно	Складно	Легко	Легко
Вартість каталізатора	–	Дешевий	Дешевий	Дорогий	Дорогий
Час реакції	15 хв.	60 хв.	20 год.	30 год.	8 год.
Особливі вимоги до обладнання	Високий тиск	–	–	–	–

Разом з тим, дана технологія виробництва біодизелю досить складна технологічно, а високий тиск зумовлює високу матеріаломісткість обладнання, а отже і високі капіталовкладення.

1.4.6. Застосування продуктів алкоголізу тригліцеридів

Продукти алкоголізу ТГ – метилові, етилові, пропілові, бутилові естери жирних кислот, моно- і діацилгліцероли, знаходять широке застосування в якості біопалива, пластифікаторів полімерних та лакофарбових матеріалів, поверхнево-активних речовин, використовуються в харчовій, текстильній та косметичній промисловості. Використання жирових відходів, як сировини,

дозволяє значно знижувати собівартість вищевказаних продуктів та одночасно вирішує ряд екологічних проблем.

Також може бути отриманий цілий ряд хімічних речовин, що мають безсумнівний практичний інтерес (рис. 1.1) [100].

Алканоаміди, на виробництво яких витрачають велику частину метилових естерів, що виробляють у світі, мають пряме призначення в якості нейтральних сурфактантів, емульгаторів, загусників і пластифікаторів.

Жирні спирти використовують у фармацевтичній продукції і як добавки до косметичних засобів (C_{16} – C_{18}), так само як мастила і пластифікатори (C_6 – C_{12}), залежно від довжини їх вуглецевого ланцюга [100].

Ізопропілові естери також застосовують як пластифікатори і пом'якшувачі. Їх не отримують звичайним способом естерифікації жирних кислот, так як азеотроп, утворений водою та ізопропанолом перешкоджає рециркуляції спирту.

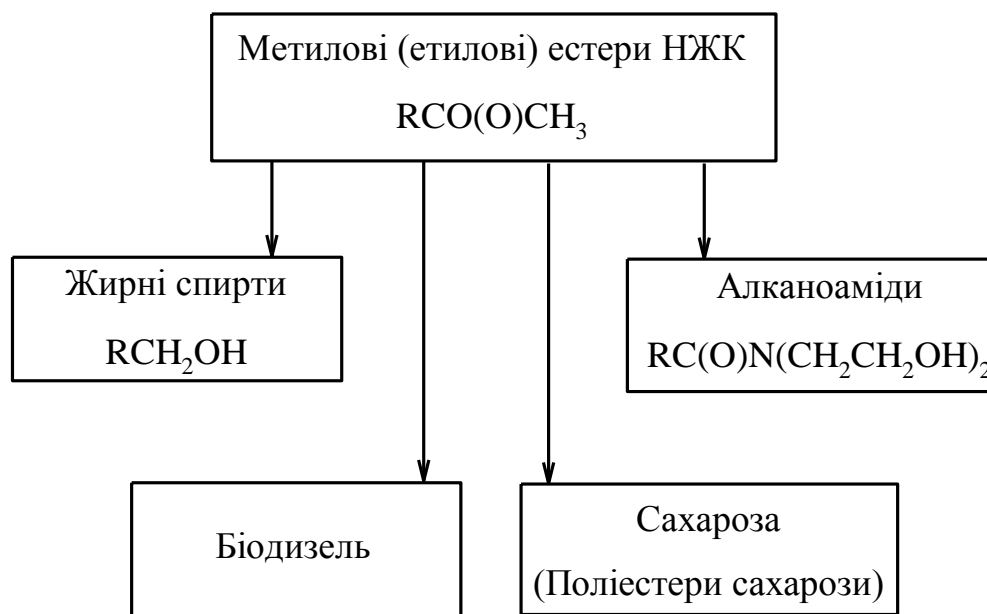


Рис. 1.1. Застосування продуктів алкоголізу – метилових, етилових естерів НЖК

Метиллові естери жирних кислот застосовують у виробництві поліестерів сахарози, які можуть бути використані в якості нейтральних сурфактантів або харчових некалорійних масел [100].

Алкоголізом тригліцеридів одержують тільки один побічний продукт – гліцерин, який виділяється із суміші естерів жирних кислот відстоюванням. Він або осідає на дно реакційної посудини або спливає на поверхню. Гліцерин широко використовують у косметиці, зубних пастах, фармацевтичній та харчовій продукції, у виробництві лаків, пластмас, вибухових речовин, а також як висококалорійне паливо для котлів [120, 121].

На основі вищесказаного поставлене завдання дослідити закономірності реакції алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_5 у присутності каталізаторів, що містять іони двовалентних металів, які б легко відділялись з реакційної суміші та дали змогу досягти високої конверсії ТГ за короткий час реакції при помірній температурі.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Основні фізико-хімічні характеристики реактивів

Етанол – спирт етиловий ректифікований ДСТУ 4222:2003. Густина 0,7893 г/см³, молекулярна маса – 46 г/моль, $t_{\text{кип}} = 78,29^{\circ}\text{C}$. Для реакції алкоголізу тригліцеридів використовували осушений сульфатом магнію спирт.

n-Пропанол – марка ч.д.а., ТУ 6-09-4344-77. Густина 0,8034 г/см³, молекулярна маса – 60,09 г/моль, $t_{\text{кип}} = 97,1^{\circ}\text{C}$.

Ізопропанол – марка х.ч., ТУ 6-09-402-87. Густина 0,786 г/см³, молекулярна маса – 60,09 г/моль, $t_{\text{кип}} = 82,4^{\circ}\text{C}$.

n-Бутанол – марка ч.д.а., ГОСТ 6006-78. Густина 0,810 г/см³, молекулярна маса – 74,12 г/моль, $t_{\text{кип}} = 117,4^{\circ}\text{C}$.

Ізобутанол – марка ч., ГОСТ 6016-77. Густина 0,805 г/см³, молекулярна маса – 74,12 г/моль, $t_{\text{кип}} = 108,4^{\circ}\text{C}$.

Ізопентанол – марка ч., ГОСТ 5830-79. Густина 0,8104 г/см³, молекулярна маса – 88,148 г/моль, $t_{\text{кип}} = 131,1^{\circ}\text{C}$.

Естери-альдегідна фракція – ТУ У 18.401-97. Вміст етилового спирту – не менше 92 об. %. Масова концентрація естерів (у перерахунку на оцтово-етиловий) – не більше 30 г/дм³ безводного спирту.

Етилацетат – марка ч., ГОСТ 8981-78. Густина 0,9003 г/см³, молекулярна маса – 88,106 г/моль, $t_{\text{кип}} = 77,11^{\circ}\text{C}$.

Олейнова кислота – марка ч., мононенасичена жирна кислота. Густина 0,895 г/см³, молекулярна маса – 282,46 г/моль, $t_{\text{кип}} = 360^{\circ}\text{C}$.

Соняшникова олія – рафінована, марка «П», ДСТУ 4492:2005. Густина при 10 °C 0,920–0,927 г/см³, середня молекулярна маса жирних кислот – 275–286 г/моль, $t_{\text{зам}}$ – від -16 до -19°C . Кислотне число 3,0 мг КОН/г.

Ріпакова олія – нерафінована, ГОСТ 8988-2002. Густина при 10 °С 0,913–0,917 г/см³, середня молекулярна маса – 894,15 г/моль, кислотне число – 5,4 мг КОН/г.

За даними статті [122] жирнокислотний склад досліджених олій є різним (табл. 2.1).

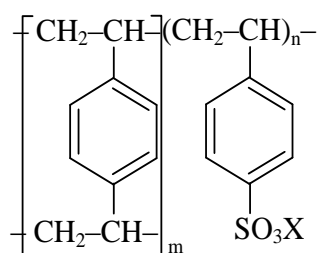
Таблиця 2.1

Жирнокислотний склад олій рафінованих

Олія	Вміст основних жирних кислот, %	
	мононенасичені	поліненасичені
Соняшникова	26,25	62,56
Ріпакова	65,73	27,03

Катіоніт КУ-2-8 у Н-формі – марка ч., ГОСТ 20298-74. Монофункціональна сильнокислотна іонообмінна смола з гелевою структурою, високомолекулярна полімерна речовина. Кополімер стирену та дивінілбензену. Містить сульфогрупи, приєднані до ароматичних кілець, Гідроген яких може обмінюватися на іони металів, що є у розчині. ПСОЄ – не менше 1,8 ммоль Н⁺/г. Питомий об'єм в Н-формі – не більше 2,8 см³/г. Масова частка вологи – не більше 48–58%.

Як каталізатор використовували сполуки загальної формули:



де X = Н⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Al³⁺, Co²⁺ або Cu²⁺.

Аніоніт АВ-17-8 – марка ч., ГОСТ 20301-74. Монофункціональна іонообмінна смола з гелевою і макропористою структурою, високомолекулярна полімерна речовина. Кополімер дивінілбензену і стирену.

Містить один вид іоногенних груп – бензилтри–метиламонієві. ПСОЄ – не менше 1,15 ммоль $\text{OH}^-/\text{г}$. Питомий об'єм в OH^- -формі – 2,7–3,3 $\text{см}^3/\text{г}$. Масова частка вологи – не більше 35–50%.

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ – марка х.ч., зелені кристали, розчинні у воді, нерозчинні в етанолі;

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ – марка х.ч., темно-синьо-зелені кристали, розчинні у воді (7,1 г / 100г води), розчинні в спиртах, естерах;

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ – марка х.ч., червоні кристали, розчинні у воді (33,7 мас. % при 25°C), в оцтовій кислоті, ізобутиловому і аміловому спиртах, амілацетаті, погано розчинні в етанолі (0,29% при 25°C);

$\text{Ni}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – марка х.ч., світло-зелені кристали, нерозчинні у воді;

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – марка х.ч., кристали смарагдово-зеленого кольору, розчинні у воді;

$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – марка х.ч., прозорі кристали, розчинні у воді, мало розчинні у спирті;

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – марка х.ч., кристали синього або блакитного кольору, добре розчинні у воді;

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – марка х.ч., безбарвні кристали з густиною 3,74 $\text{г}/\text{см}^3$. Розчинність у воді (%): 29,4 (0 °C), 37,7 (99 °C);

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – марка х.ч., кристали рожевого кольору, добре розчинні у воді.

NaOH – марка х.ч., ГОСТ 4328-77, використовували для визначення кислотного числа.

MgSO_4 – марка х.ч., ГОСТ 4523-77, використовували для осушування етилового спирту.

HCl – стандарт-титр 0,1М, ТУ 6-09-2540-87.

Фенолфталеїн – марка ч.д.а., ГОСТ 5850-72, інтервал переходу рН 8,2–10 (від безколірного до червоно-фіолетового) використовували у вигляді 1%-го розчину в 50%-му спирті

2.2. Методики експериментів

2.2.1. Методика приготування каталізаторів алкоголізу на основі іонообмінної смоли КУ-2-8

Для приготування каталізаторів 20 г сульфокатіоніту КУ-2-8 у Н-формі заливали насиченим водним розчином солі відповідного металу та витримували кілька годин, регулярно помішуючи. Концентрація солі у розчині була такою, щоб мольне співвідношення катіон металу солі : H^+ становило не менше, ніж 1:1. Після здійсненого іонного обміну катіоніт з іммобілізованими на ньому іонами металів промивали дистильованою водою 3–4 рази та висушували на повітрі до постійної маси.

КУ-2-8/ Co^{2+} КУ-2-8/ Zn^{2+} КУ-2-8/ Ni^{2+} КУ-2-8/ Sn^{2+} КУ-2-8/ Cu^{2+} КУ-2-8/ H^+

Рис. 2.1. Катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів

Слід відзначити стійкість комплексів іонів металів з катіонітом, про що свідчить відсутність зміни забарвлення одержаних каталізаторів та дистильованої води під час їх промивання.

2.2.2. Методика алкоголізу тригліцеридів

Реакцію здійснювали у стаціонарних умовах. Лабораторна установка, у якій досліджували процес алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2-C_5 зображена на рис. 2.2. Вона складалася з термостійкої круглодонної колби (3), зворотного холодильника (5), мішалки (6) і термометра (4). Після завантаження реагентів та каталізатора в необхідному мольному співвідношенні реакційну суміш ставили на нагріту до необхідної температури водяну баню (спирти C_2-C_3) або силіконову баню (спирти C_4-C_5).

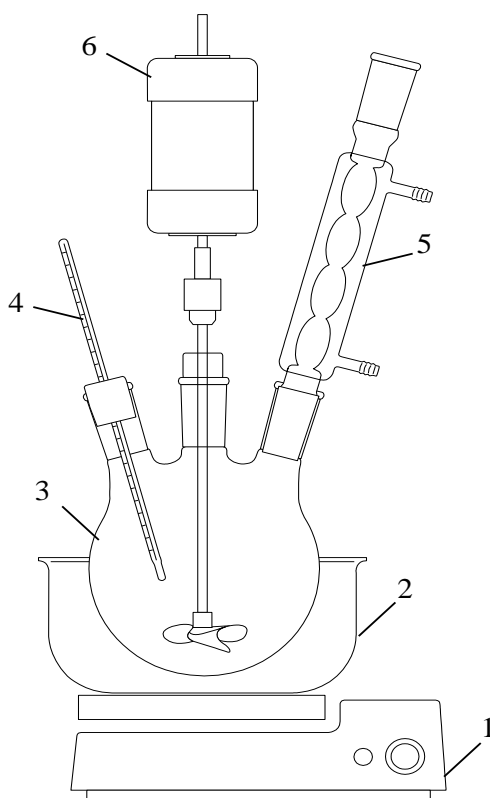


Рис. 2.2. Лабораторна установка для реакції алкоголізу тригліцеридів у стаціонарних умовах: 1 – електрична плита; 2 – баня; 3 – тригорла колба; 4 – термометр; 5 – зворотний холодильник; 6 – механічна мішалка

Після досягнення необхідної температури зазначали час початку реакції алкоголізу та через відповідні проміжки часу відбирали проби по 1–2 см³ для визначення вмісту спирту хроматографічним аналізом. За вмістом спирту розраховували конверсію ТГ.

Продукти реакції – естери відповідних спиртів, зважували. Гетерогенний каталізатор відділяли фільтруванням реакційної суміші. Для продуктів реакції визначали кислотне число.

Враховуючи, що алкоголіз ТГ етанолом супроводжується утворенням гетерофазної системи, а на реакцію впливає інтенсивність перемішування суміші [123], встановлено, що при частоті обертання мішалки 80 і 160 об/хв досягаються практично однакові швидкість реакції алкоголізу і максимальна конверсія ТГ $86 \pm 1\%$, а зниження частоти обертання до 55 об/хв призводить до істотного сповільнення реакції, що свідчить про вплив дифузії на алкоголіз тригліцеридів.

Відповідно, усі подальші дослідження реакції алкоголізу етанолом та *n*-бутанолом здійснювали при частоті обертання мішалки ≥ 80 об/хв.

2.2.3. Методика алкоголізу тригліцеридів у присутності олеїнової кислоти

Реакцію алкоголізу соняшникової олії ізобутанолом та ізоаміловим спиртом у присутності олеїнової кислоти здійснювали у нестационарних умовах з відгонкою азеотропну спирт – вода. Лабораторна установка, у якій досліджували процес алкоголізу тригліцеридів спиртами C₄–C₅ у присутності олеїнової кислоти зображена на рис. 2.3. Вона складалася з термостійкої круглодонної колби (3), магнітної мішалки (4), термометра (5), пастки Діна-Старка (6) та зворотного холодильника (7). Після завантаження реагентів, при досягненні необхідної температури зазначали час початку реакції алкоголізу. Для визначення вмісту кислоти в реакційній суміші, через кожну годину визначали кислотне число відібраної проби.

У реакційній суміші визначали кислотне число і вміст спирту методом газорідинної хроматографії, за яким розраховували конверсію ТГ.

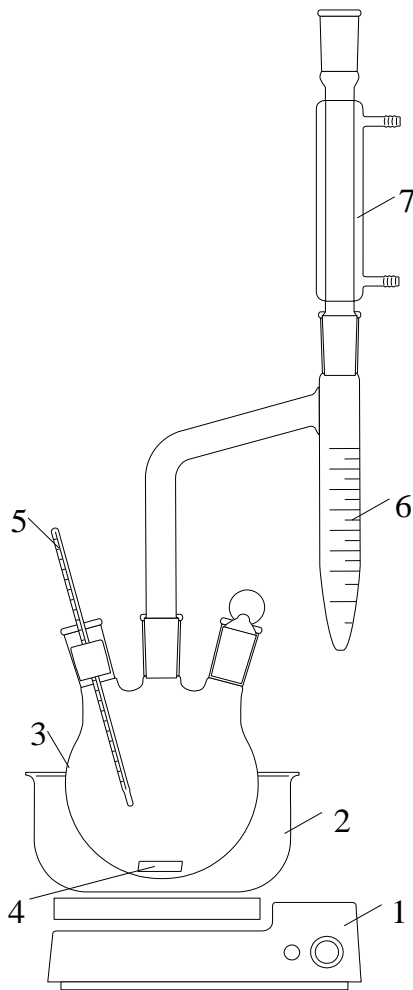


Рис. 2.3. Лабораторна установка для реакції алкоголізу тригліцеридів у присутності олеїнової кислоти: 1 – електрична плита; 2 – баня; 3 – тригорла колба; 4 – магнітна мішалка; 5 – термометр; 6 – насадка Діна-Старка; 7 – зворотний холодильник

Продукти реакції – естери відповідних спиртів, зважували. Гетерогенний каталізатор відділяли фільтруванням реакційної суміші.

2.3. Методики аналізів

2.3.1. Визначення кислотного числа

Визначення кислотного числа (КЧ) здійснювали згідно методики [124]. Кислотне число (у мг КОН/г) розраховували за формулою:

$$KЧ = \frac{C_{NaOH} (V_1 - V_2) 56}{m}, \quad (2.1)$$

де C_{NaOH} – молярна концентрація розчину NaOH, взятого на титрування реакційної суміші, моль/дм³;

V_1 – об'єм розчину NaOH на титрування аналізованої речовини, см³;

V_2 – об'єм розчину NaOH на титрування контрольної проби, см³;

56 – молярна маса КОН, г/моль;

m – наважка аналізованої речовини, г.

За результатами двох паралельних визначень розраховували середнє арифметичне значення кислотного числа. Відносна похибка аналізу не перевищувала 3%.

2.3.2. Визначення статичної обмінної ємності катіоніту

Наважку масою $1 \pm 0,0001$ г катіоніту КУ-2-8 у Н-формі або з іммобілізованими іонами металів зважували у колбі з пришліфованим корком (250 см³), додавали 100 см³ розчину NaOH і залишали колбу не менше, ніж на 10 год. Протягом цього часу вміст колби перемішували декілька разів. Піпеткою відбирали 25 см³ розчину і титрували його розчином HCl у присутності фенолфталеїну.

Значення повної статичної обмінної ємності (ПСОЄ) катіоніту у перерахунку на ммоль Н⁺/г розраховували за формулою:

$$ПСОЄ = \frac{n(V_{NaOH} C_{NaOH} - V_{HCl} C_{HCl})}{m}, \quad (2.2)$$

де n – співвідношення між загальним об'ємом аналізованого розчину і об'ємом, взятим на аналіз;

V_{NaOH} – об’єм розчину NaOH, доданий до катіоніту, см³;

C_{NaOH} – молярна концентрація розчину NaOH, моль/дм³;

V_{HCl} – об’єм розчину HCl на титрування, см³;

C_{HCl} – молярна концентрація розчину HCl, моль/дм³;

m – маса наважки катіоніту, взята на аналіз, г.

Результати визначення СОЄ катіоніту КУ-2-8 у Н-формі або з іммобілізованими іонами металів наведені у розділі 4.

2.3.3 Хроматографічний аналіз

Хроматографічний аналіз вмісту спирту в продуктах алкоголізу тригліцеридів виконано газорідним хроматографом “Цвет-100” з детектором по теплопровідності. Для аналізу реакційної суміші використано колонку завдовжки 2 м, діаметром 3 мм, заповнену нерухомою фазою 5% Silicone SE30 на Chromaton N-AW. Газ-носій – гелій, витрата якого становила – 3 дм³/год; сила струму на детекторі – 120 мА; об’єм аналізованої проби – 2 мкл. Температура випарника становила 483К, температура детектора – 443К. Температуру колонки змінювали в межах 353–373К, залежно від виду аналізованих сумішей естерів та спиртів.

Вміст спиртів визначали методом абсолютного калібрування. Для кількісного визначення калібрувальні суміші готували за спиртами чистотою 98–99%, розчиненими у циклогексанолі або 2-етилгексанолі.

Зразки хроматограм наведені на рис 2.4–2.5.

2.3.4. Фотоколориметричний аналіз

Оптичну густину реакційної суміші визначали за допомогою фотоелектроколориметр КФК-2 у кюветі шириною 10 мм при довжині хвилі 440 нм. За розчином йоду концентрацією $C(\frac{1}{2}I_2)=0,1$ моль/дм³ будували «йодну шкалу» і перераховували оптичну густину у см³ розчину $C(\frac{1}{2}I_2)=0,1$ моль/дм³/100 см³.

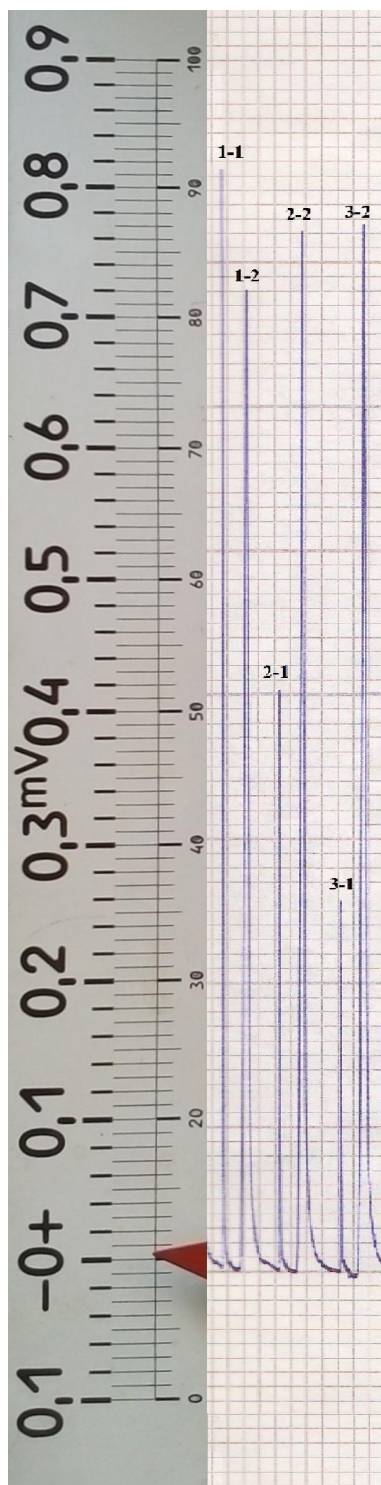


Рис. 2.4. Зразок хроматограми калібрування досліджуваного спирту: 1-1, 2-1, 3-1 – піки спирту в першій, другій та третій пробах, відповідно; 2-1, 2-2, 2-3 – піки 2-етилгексанолу в першій, другій та третій пробах, відповідно

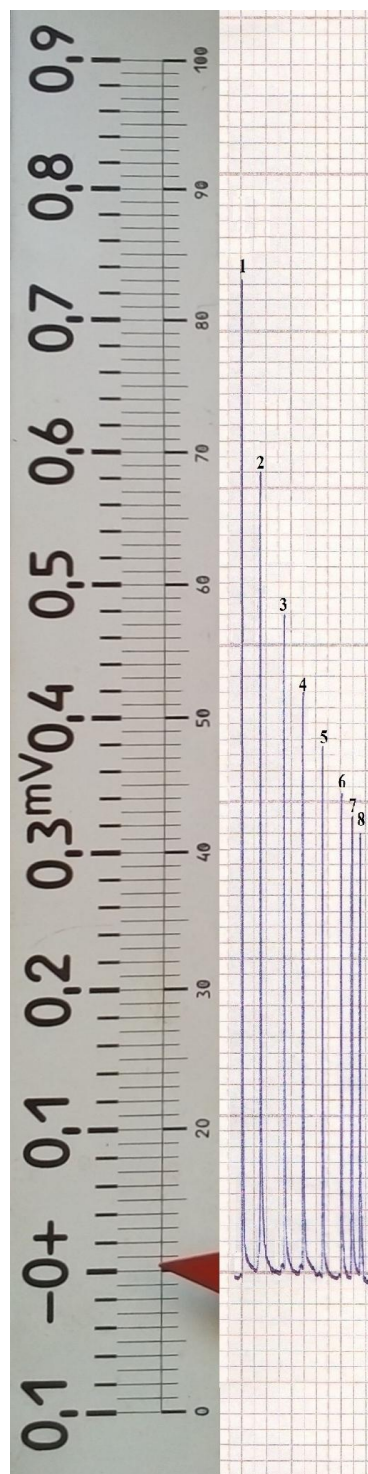


Рис. 2.5. Зразок хроматограми аналізованої проби реакційної суміші: 1–8 – піки досліджуваного спирту у пробах з першої по восьму, відповідно

2.4. Обробка експериментальних даних

За результатами досліджень та аналізів розраховували:

- конверсію тригліцеридів K_{TG} , %;
- початкову швидкість перетворення тригліцеридів (r), моль/(дм³·с);
- кислотне число реакційної суміші у мг КОН/г продуктів реакції;
- колірність реакційної суміші за показником її оптичної густини у см³ розчину $C(1/2I_2)=0,1$ моль/дм³/100 см³.

Усі розрахунки конверсії олій виконували у перерахунку на тригліцерид (наявність моно- і дигліцеридів не враховували).

За масовою часткою спирту в реакційній суміші i -й момент реакції та її масою розраховували масу спирту в суміші:

$$m_{СП,i} = \omega_{СП,i} \cdot m_{РС}, \quad (2.3)$$

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

$m_{РС}$ – маса реакційної суміші, г.

За масою завантаженого спирту та масою спирту в i -й момент реакції розраховували кількість прореагованого спирту:

$$n_{СП} = \frac{m_{СП,0} - m_{СП,i}}{M_{СП}}, \quad (2.4)$$

де $m_{СП,0}$ – маса завантаженого спирту, г;

$M_{СП}$ – молярна маса спирту, г/моль.

Кількість прореагованого тригліцериду становила:

$$n_{TG} = \frac{n_{СП}}{3}. \quad (2.5)$$

За початковою кількістю завантаженого тригліцериду $n_{TG,0}$ і його кількістю, що вступила в реакцію, розраховували конверсію ТГ:

$$K_{TG} = \frac{n_{TG} \cdot 100}{n_{TG,0}}, \quad (2.6)$$

Початкову швидкість перетворення тригліцеридів розраховували за формулою:

$$r = \frac{C_{\text{ТГ},0} X_{\text{ТГ}}}{\tau}, \quad (2.7)$$

де $C_{\text{А}0}$ – початкова концентрація тригліцеридів, моль/дм³;

$X_{\text{А}}$ – ступінь перетворення ТГ за початковий період часу τ ;

τ – початковий період часу реакції, с.

Кислотне число реакційної суміші розраховували за формулою (2.1).

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛІЦЕРИДІВ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

Із літературних джерел мало відомо про застосування солей металів як каталізаторів реакції алкоголізу тригліцеридів. Зазвичай солі металів застосовують як каталізatori естерифікації.

Метали як каталізatori алкоголізу застосовують переважно у вигляді оксидів або оксидів, нанесених на гетерогенний носій. Недоліком використання таких каталізаторів є висока температура та значна тривалість процесу алкоголізу тригліцеридів [77].

Основною перевагою солей металів є значне зменшення при використанні їх, як каталізаторів реакції алкоголізу, частки побічних реакцій, можливість їх багаторазового застосування у технологічному процесі та доволі висока каталітична активність [70, 83].

Незважаючи на те, що для реакції алкоголізу тригліцеридів в основному використовують метанол, придатними для цієї реакції також є етанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол і *n*-пентанол [73]. Ці спирти є менш токсичні, порівняно з метанолом за величиною гранично допустимої концентрації (ГДК) у повітрі робочої зони (ГОСТ 12.1.007-76): ГДК для метанолу становить 5 мг/м³, етанолу – 1000 мг/м³, *n*-пропанолу – 10 мг/м³, *n*-бутанолу – 10 мг/м³.

Ширшими є й межі застосування продуктів алкоголізу тригліцеридів цими спиртами. Тому нами було досліджено закономірності реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом і *n*-бутанолом у присутності солей двовалентних металів.

3.1. Етаноліз тригліцеридів у присутності солей двовалентних металів

Як катализатори використовували ацетати нікелю, купруму (II), оксалат нікелю, сульфати нікелю, мангану (II), купруму (II), цинку [125]. Як джерело тригліцеридів використовували рафіновану соняшникову олію (СО).

Реакцію алкоголізу тригліцеридів соняшnikової олії (ТГСО) осушеним сульфатом магнію етанолом здійснювали при температурі 353К, мольному співвідношенні ЕС : ТГ – 6 : 1 та кількості катализатора 0,017 моль/дм³ у реакційній суміші.

Встановлено, що у присутності досліджених органічних солей досягається конверсія ТГ понад 97,8% (рис. 3.1).

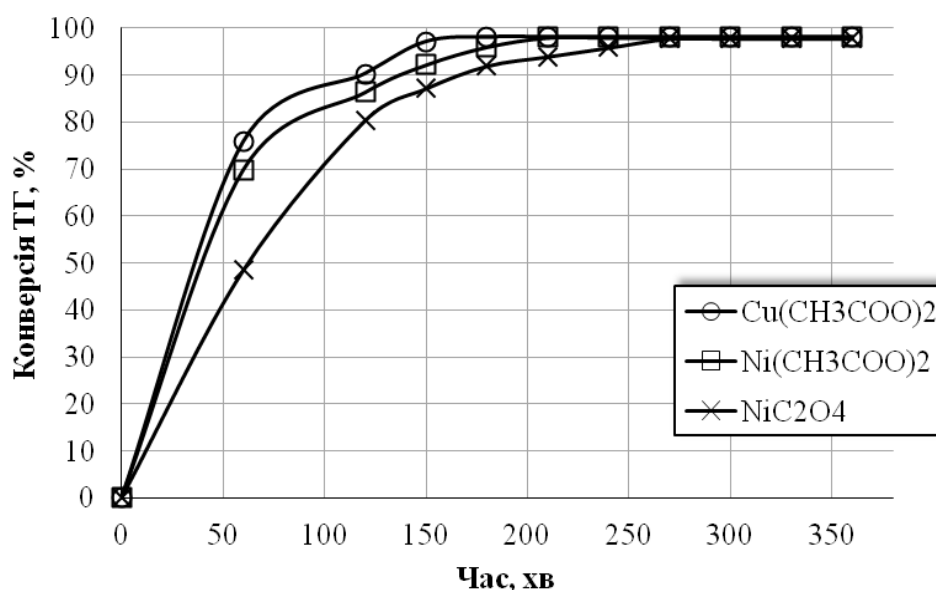


Рис. 3.1. Залежність конверсії ТГ від часу реакції їх етанолізу в присутності ацетатів та оксалату металів. Температура реакції – 353К, мольне співвідношення ЕС : ТГ – 6 : 1, кількість катализатора – 0,017 моль/дм³

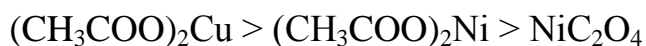
При застосуванні як катализатора ацетату нікелю за перші 60 хв реакції алкоголізу конверсія ТГ становить 69,9%, а за 240 хв – 98,0%. Застосування ацетату купруму (II) дає можливість досягти вищих значень конверсії ТГ, ніж

при використанні ацетату нікелю за менший період часу. За перші 60 хв реакції конверсія ТГ становить 75,8%, а її максимальне рівноважне значення досягається за 150 хв реакції алкоголізу, і становить 98,1%.

При використанні оксалату нікелю досягаються дещо нижчі значення конверсії ТГ. Зокрема, за 60 хв реакції, вона становить лише 48,5%, а максимальна рівноважна конверсія ТГ (97,8%) досягається за 270 хв реакції алкоголізу.

Для вказаних каталізаторів розрахована початкова швидкість перетворення тригліцеридів (табл. 3.1). Очевидно, що найвища початкова швидкість перетворення тригліцеридів – $2,7 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), спостерігається при використанні як каталізатора ацетату купруму (II). Найнижча початкова швидкість реакції – $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), спостерігається при використанні оксалату нікелю. Нижчу активність оксалату нікелю можна пояснити практично повною нерозчинністю в реакційні суміші, порівняно з ацетатами, які частково у ній розчиняються.

Отже за початковою швидкістю перетворення тригліцеридів досліджені органічні солі двовалентних металів можна розташувати у ряд:



Таблиця 3.1

Вплив органічної солі двовалентного металу 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 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

Як видно з табл. 3.1 колір реакційної суміші при застосуванні каталізаторів – катіонів (солей) металів в усіх випадках близьким і меншим за колір соняшникової олії як джерела тригліцеридів.

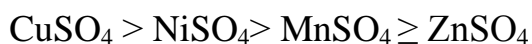
Визначені значення кислотного числа реакційної суміші свідчать про те, що вищевказані органічні солі каталізують реакцію естерифікації ВЖК, які присутні в сировині.

При використанні як каталізатора неорганічних солей – сульфатів металів, найвищі значення конверсії ТГ досягаються у присутності сульфату купруму (II) (рис. 3.2). Спостерігається однаковий характер кривої залежності конверсії ТГ від часу для ацетату купруму (II) та сульфату купруму (II). Аналогічно, як у випадку з ацетатом купруму (II), максимальна рівноважна конверсія ТГ досягається за 180 хв реакції, проте є дещо вищою і становить 99,5%. За перші 60 хв реакції конверсія ТГ у присутності сульфату купруму (II) становить 76,7%, що на 1% перевищує значення конверсії ТГ, досягнуте при використанні ацетату купруму (II).

Дещо нижчі значення конверсії ТГ спостерігаються при каталізі реакції алкоголізу тригліцеридів сульфатом нікелю. За 60 хв реакції конверсія ТГ становить 69,3%, а її максимальне рівноважне значення досягається за 240 хв реакції і становить 99,6% (рис. 3.2).

Практично однакові конверсії ТГ спостерігаються при використанні сульфату мангану (II) та сульфату цинку – за 60 хв вона становить 62,8% і 62,5%, відповідно. У присутності сульфату мангану (II) рівноважна конверсія ТГ (98,9%), досягається за 300 хв реакції, а при використанні сульфату цинку її максимальне рівноважне значення становить 97,3% за 240 хв.

За початковою швидкістю перетворення тригліцеридів досліджені неорганічні солі двовалентних металів утворюють ряд:



Найвища початкова швидкість перетворення тригліцеридів має місце при використанні сульфату купруму (II) – $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). Практично однакове

її значення спостерігається при використанні сульфату мангану (II) та сульфату цинку – $2,3 \cdot 10^{-5}$ і $2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), відповідно (табл. 3.2).

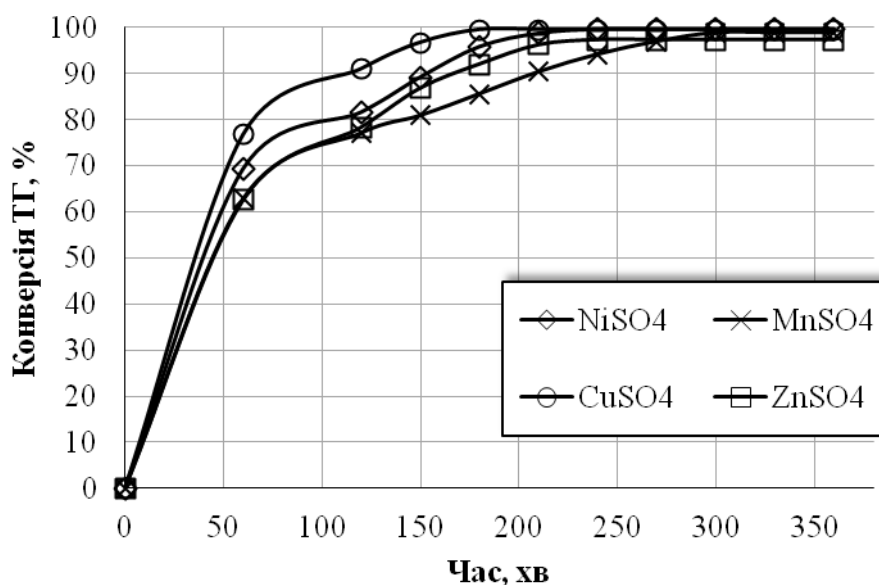


Рис. 3.2. Залежність конверсії ТГ від часу реакції їх етанолізу в присутності сульфатів двовалентних металів. Температура реакції – 353К, мольне співвідношення ЕС : ТГ – 6 : 1, кількість каталізатора – 0,017 моль/дм³

Таблиця 3.2

Вплив неорганічної солі двовалентного металу 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 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			
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

Визначені значення кислотного числа реакційної суміші (0,7–0,8 мг КОН/г) є меншими за їх початкові значення (2,9 мг КОН/г), що свідчить про естерифікацію ВЖК етанолом у присутності неорганічних солей, а колір реакційної суміші при застосуванні сульфатів металів в усіх випадках є близьким і меншим за колір соняшникової олії (табл. 3.2).

Загалом, можна стверджувати, що вид досліджених катіонів металів мало впливає на конверсію ТГ у реакції їх етанолізу, а застосування солей, що містять як органічні, так і неорганічні аніони дозволяє досягти високої конверсії ТГ.

З одержаних результатів досліджень реакції етанолізу ТГСО у присутності органічних та неорганічних солей, можна зробити висновок, що найактивнішим каталізатором з усіх досліджених ацетатів та оксалату двовалентних металів є ацетат купруму (II) у присутності якого за 180 хв реакції конверсія ТГ становить 98,1%. З досліджених неорганічних солей найактивнішим каталізатором є сульфат купруму (II), який дає можливість досягти конверсії ТГ 99,5% (за 180 хв), однак є частково розчинним у реакційній суміші.

З огляду літератури відомо, якщо кількість лужного каталізатора реакції алкоголізу тригліцеридів є вищою, ніж його оптимальне значення, тоді буде відбуватися зменшення виходу естерів НЖК, а також підвищуватись в'язкість реагентів [39].

Тому нами було визначено вплив кількості солі двовалентного металу у реакційній суміші як каталізатора реакції алкоголізу. Термін «кількість» вжитий з огляду на те, що вказані солі можуть частково розчинятися у реакційній суміші, тому користуватися поняттям «концентрація» вважали некоректним.

Для дослідження використовували сульфат купруму (II), оскільки він є найактивнішим каталізатором реакції етанолізу ТГСО та дає можливість досягти їх конверсії 99,5%, що підтверджено дослідженнями, описаними вище (п. 3.1).

Кількість каталізатора у реакційній суміші змінювали в діапазоні 0,004–0,017 моль/дм³ (рис. 3.3).

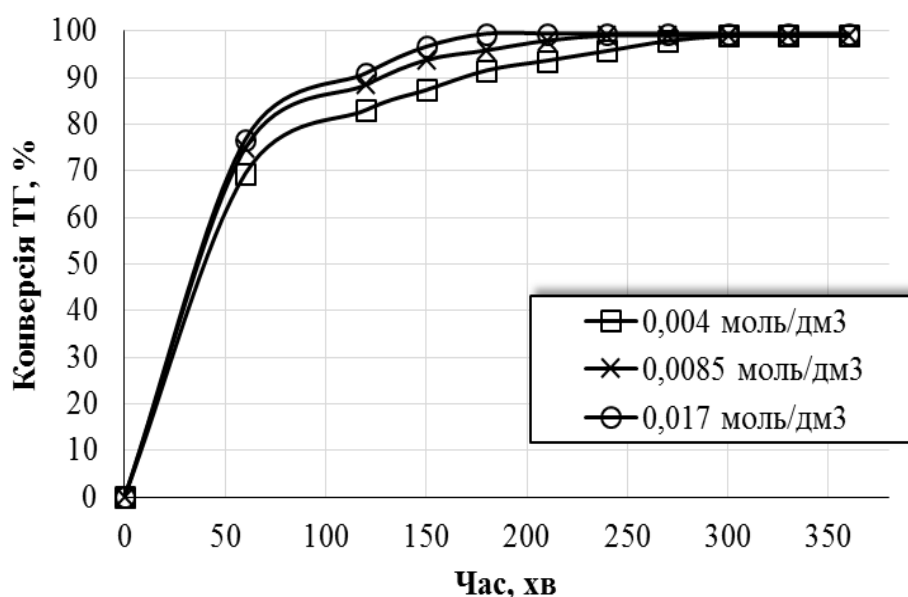


Рис. 3.3. Залежність конверсії ТГ від часу в реакції етанолізу при різній кількості каталізатора сульфату купруму (II) у реакційній суміші.

Температура реакції – 353К, мольне співвідношення ЕС : ТГ – 6 : 1

Таблиця 3.3

Вплив кількості сульфату купруму (II) у реакційній суміші на етаноліз ТГСО. Температура реакції – 353К, мольне співвідношення ЕС : ТГ – 6 : 1, $KЧ_0 = 2,9$ мг КОН/г

Кількість каталізатора, моль/дм ³	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення тригліцеридів $\cdot 10^5$, моль/(дм ³ ·с)	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	180 хв	360 хв		
0,017	99,5	99,5	2,8	0,8
0,0085	95,9	99,1	2,7	0,8
0,004	91,6	99,0	2,3	0,7

Встановлено, що при кількості сульфату купруму (II) у реакційній суміші 0,004 моль/дм³, конверсія ТГ за першу годину реакції алкоголізу становить 69,4%, а її максимальне рівноважне значення 99,0% досягається за 300 хв реакції. Найвища конверсія ТГ досягається при кількості каталізатора 0,017 моль/дм³. Вже за 180 хв реакції досягається максимальна рівноважна конверсія ТГ – 99,5%, а за першу годину експерименту вона становить 76,7%.

Доведено, що кількість каталізатора в діапазоні 0,004–0,017 моль/дм³ на конверсію ТГ суттєво не впливає (табл. 3.3).

Практично однакові значення КЧ реакційної суміші (0,7–0,8 мг КОН/г), встановлені для різної кількості каталізатора вказують на те, що її зміна практично не впливає на інтенсивність реакції естерифікації ВЖК етанолом.

3.2. Алкоголіз тригліцеридів *n*-бутанолом у присутності солей двовалентних металів

3.2.1. Вплив катіону металу і аніону солі на перебіг реакції

З вказаного вище очевидно, що реакція етанолізу тригліцеридів у присутності солей металів відбувається з практично їх повним перетворенням (98,1–99,5%). З метою встановлення каталітичної активності солей двовалентних металів при використанні як реагентів інших алифатичних спиртів, нами досліджено реакцію алкоголізу ТГ *n*-бутанолом. Як каталізатор використовували ацетати нікелю, кобальту (II), купруму (II), оксалат нікелю, хлорид мангану (II), сульфати мангану (II), купрум (II), цинку, нікелю, а як джерело ТГ рафіновану соняшникову олію [126].

Реакцію алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом здійснювали при температурі 383К і мольному співвідношенні реагентів БС : ТГ – 10 : 1. Кількість каталізатора у реакційній суміші становила 0,017 моль/дм³.

Встановлено, що у присутності досліджених каталізаторів – органічних і неорганічних солей, реакція алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом відбувається з

помітним періодом індукції, на відміну від етанолу, у присутності якого період індукції взагалі відсутній.

Як бачимо на рис. 3.4, період індукції у присутності ацетатів металів триває 60–90 хв. Збільшення швидкості реакції алкоголізу спостерігається після досягнення конверсії ТГ понад 5%. Винятком є оксалат нікелю у присутності якого період індукції відсутній.

Результати досліджень каталітичної активності органічних солей двовалентних металів показали, що найвищі значення конверсії ТГ спостерігаються при застосуванні оксалату нікелю. За перші 60 хв конверсія ТГ становить 13,5%, а при збільшенні часу експерименту до 180 хв вона досягає 48,8% (рис. 3.4).

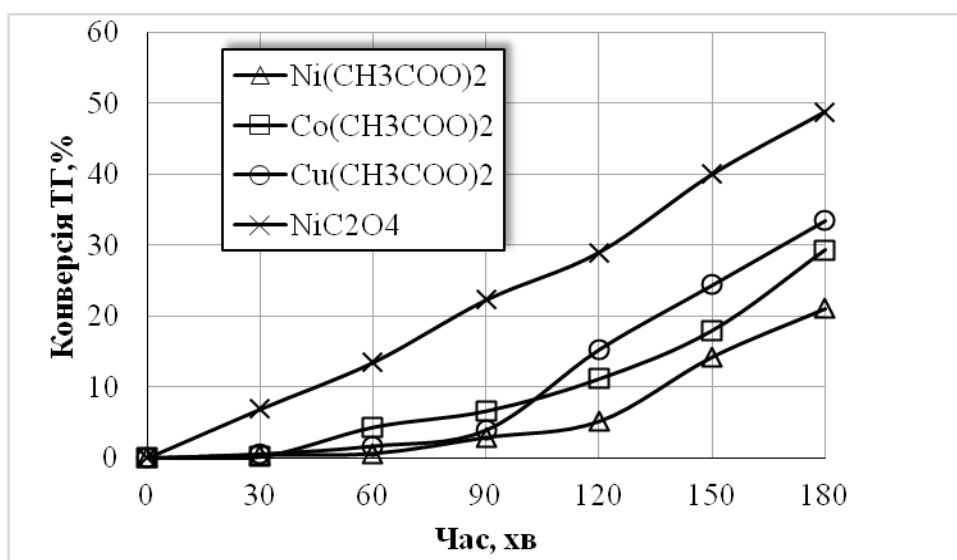


Рис. 3.4. Залежність конверсії ТГ від часу реакції алкоголізу *n*-бутанолом у присутності органічних солей двовалентних металів.

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

При використанні в реакції алкоголізу ТГСО ацетату купруму (II), за перші 90 хв експерименту конверсія ТГ становить лише 4,0%. Подальше збільшення часу експерименту призводить до підвищення конверсії ТГ за 3 год до 33,5%. Дещо вищі її значення спостерігаються за 90 хв реакції при

використанні ацетату кобальту (II) – 6,6%, проте подальше збільшення часу експерименту не дає можливість досягти високої конверсії ТГ, яка за 180 хв становить всього 29,4% (табл. 3.4).

В ході реакції у присутності ацетату кобальту (II) відбувається зміна забарвлення реакційної суміші. Це можна пояснити тим, що при достатньо високій температурі реакції алкоголізу – 383К, та за наявності кисню можлива реакція окиснення по α -атому Карбону відносно подвійного зв'язку у фрагменті ненасичених кислотних замісників, які є найбільш реакційноздатним. Отже, можна зробити висновок про те, що $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ недоцільно застосовувати як каталізатор алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом.

Таблиця 3.4

Вплив органічної солі двовалентного металу 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

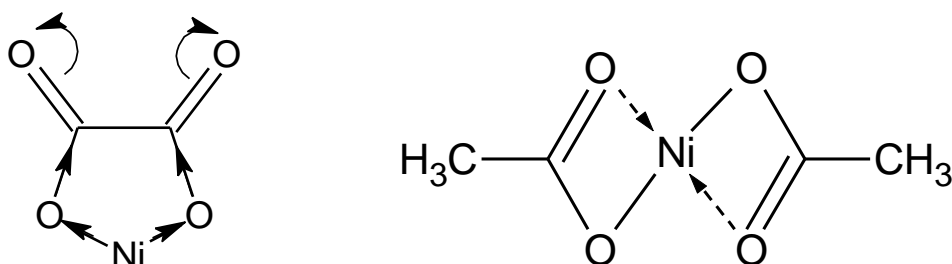
* швидкість перетворення тригліцеридів, розрахована після періоду індукції

За початковою швидкістю перетворення тригліцеридів досліджені органічні солі двовалентних металів утворюють ряд:



Очевидно, що отримані закономірності дещо відрізняються від каталізу цими солями реакції етанолізу ТГ. Зокрема, найвищу активність у процесі

алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом виявляє оксалат нікелю, який візуально нерозчинний у реакційному середовищі. Цю високу активність оксалату як катализатора реакції ТГ 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, насамперед, що реакція з *n*-бутанолом відбувається у гомофазній системі, на відміну від гетерофазної реакції етанолізу ТГ, що теж позначається на швидкості процесу і масоперенесенні речовини до катализатора.

Незважаючи, на часткову розчинність досліджених ацетатів, їх каталітична активність виявляється після певного часу реакції. Це, можливо, зумовлене власне розчиненням цих солей і утворенням з моно- і дигліцератами каталітичних комплексів, які є активними гомогенними катализаторами алкоголізу ТГ.

При застосуванні як катализаторів неорганічних солей – сульфатів та хлоридів металів, порівняно з органічними, характер кривих залежності конверсії ТГ від часу реакції частково зберігається, однак за умови каталізу хлоридом мангану (II) і сульфатом нікелю (II) період індукції не спостерігається (рис. 3.5) [126].

У присутності сульфату нікелю конверсія ТГ за 60 хв реакції алкоголізу становить 25,8%, а за 3 год експерименту – 41,2%. При використанні хлориду мангану (II), як катализатора, вже за 60 хв реакції алкоголізу конверсія ТГ досягає 22,4%. Надалі спостерігається рівномірний приріст конверсії ТГ, яка за 180 хв експерименту становить 40,6%. У присутності сульфатів мангану (II), купруму (II) та цинку за 60 хв конверсія ТГ становить 0,7–3,0%. Однак, надалі

спостерігається підвищення конверсії ТГ після 60 хв реакції, яка за 3 год експерименту за умови каталізу сульфатом цинку становить 39,4%. При застосуванні як каталізатора сульфату мангану (II) конверсія ТГ на 180 хв досягає 24,0%, а при використанні сульфату купруму (II) – 36,7% (табл. 3.5).

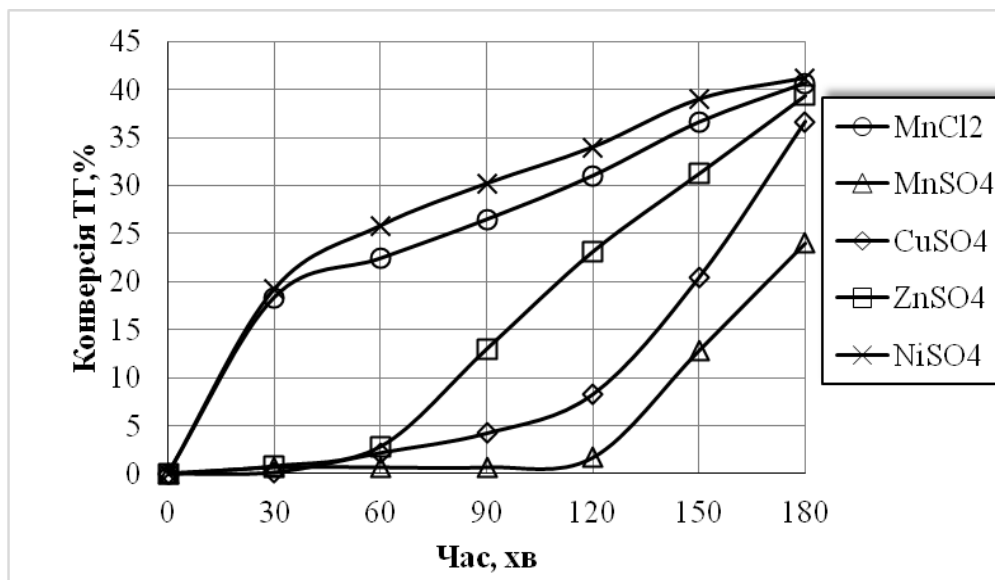


Рис. 3.5. Залежність конверсії ТГ від часу реакції алкоголізу *n*-бутанолом у присутності неорганічних солей двовалентних металів.

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

Період індукції реакції алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом у присутності сульфатів мангану (II), цинку та купруму (II) є тривалішим – від 30 до 120 хв, ніж у випадку застосування ацетатів.

Відмінності між закономірностями алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом солями, зокрема різний характер кривих зміни конверсії ТГ з часом, можна пояснити різною розчинністю солей металів у системі спирт – олія та різною стабільністю каталітичних комплексів між гліцератами і катіонами металів.

За швидкістю перетворення тригліцеридів, розрахованою після періоду індукції, досліджені неорганічні солі двовалентних металів утворюють ряд активності:



З одержаного ряду активності солей двовалентних металів очевидно, що найвища початкова швидкість перетворення ТГ спостерігається у присутності сульфату нікелю та хлориду мангану (II). Для сульфатів цинку, купруму (II) та мангану (II) початкова швидкість перетворення тригліцеридів є досить низькою, через помітний період індукції, який становить від 30 до 120 хв. Тому для цих солей металів розраховали швидкість перетворення тригліцеридів після періоду індукції (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Вплив неорганічної солі двовалентного металу на алкоголіз ТГСО *n*-бутанолом.

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			
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

Ймовірно, що за період індукції, який триває до 120 хв досліджені неорганічні солі металів з неповністю заміщеним гліцерином у ході реакції також утворюють комплекси – гліцерати, що збільшує розчинність каталізатора у реакційній суміші та, тим самим, призводить до підвищення швидкості реакції алкоголізу. Активність цих каталітичних комплексів очевидно залежить від багатьох чинників, зокрема від їх стійкості, будови, виду катіону металу,

складу реакційного середовища тощо. Цим, очевидно, і зумовлені різні ряди активності каталізаторів за початковою швидкістю реакції для реакції алкоголізу ТГСО етанолом і *n*-бутанолом.

Як видно з рис. 3.6, реакційна здатність етанолу у присутності сульфату нікелю (II) є значно вищою навіть при нижчій температурі, порівняно з *n*-бутанолом: за 180 хв експерименту конверсія ТГ досягає 95,8%, тоді як з *n*-бутанолом вона становить 41,2%.

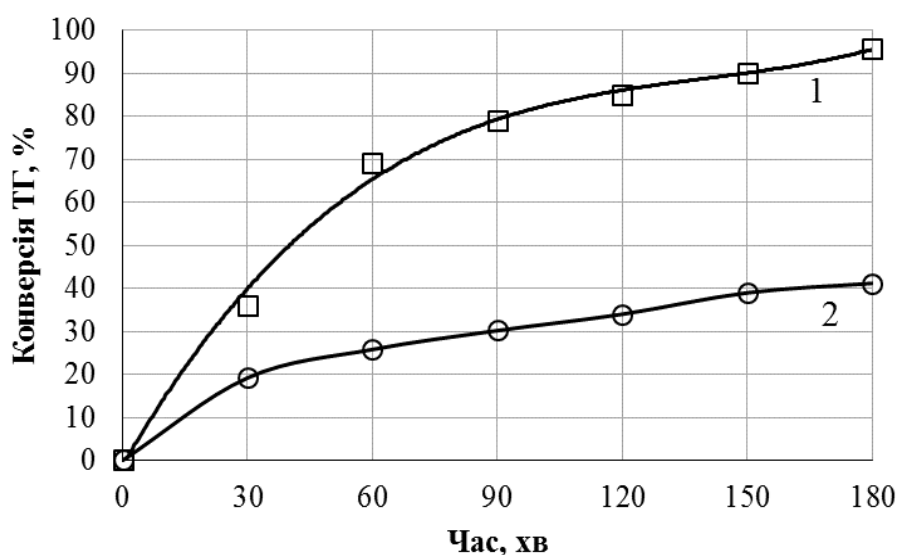


Рис. 3.6. Залежність конверсії ТГ від часу реакції їх алкоголізу етанолом та *n*-бутанолом у присутності сульфату нікелю (II):

- 1 – етанол, температура реакції – 353К, мольне співвідношення – ЕС : ТГ – 6 : 1;
 2 – *n*-бутанол, температура реакції – 383К, мольне співвідношення – БС : ТГ – 10 : 1. Кількість NiSO_4 – 0,017 моль/дм³

Для досягнення практично повного перетворення тригліцеридів (понад 98%) у їх реакції з *n*-бутанолом за умови каталізу кристалічним сульфатом купруму (II), необхідне збільшення тривалості реакції до 540 хв (рис. 3.7).

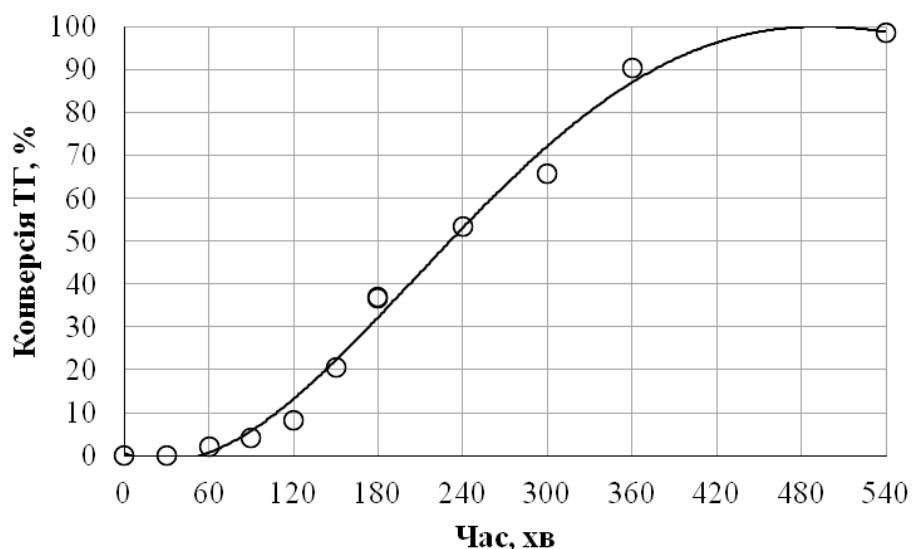


Рис. 3.7. Залежність конверсії ТГ від часу реакції їх алкоголізу *n*-бутанолом у присутності сульфату купруму (II). Температура реакції – 383К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1, кількість каталізатора – 0,017 моль/дм³

Таким чином, використання солей двовалентних металів як каталізаторів реакції алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом, дає можливість досягти конверсії ТГ понад 98%.

3.2.2. Каталіз алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом розчинами солей у гліцерині

З метою перевірки твердження про утворення комплексів між катіоном металу і моно- і дигліцеридами, досліджено реакцію алкоголізу ТГ *n*-бутанолом у присутності вже готового комплексу, в якому використовували неорганічну сіль – сульфат купруму (II), для якої спостерігався період індукції 60 хв. Дослідження здійснювали при температурі – 383К, мольному співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1.

Каталітичний комплекс готували у вигляді розчину сульфату купруму (II) у гліцерині 2,01 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у 5,055 г гліцерину. Після повного розчинення солі певну кількість одержаного розчину вносили як каталізатор до реакційної суміші.

Як бачимо з рис. 3.6, 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 5 год експерименту – 89,7%.

При збільшенні концентрації сульфату купруму (II) вдвічі (до 0,0023 моль/дм³) суттєве підвищення конверсії ТГ не спостерігається: за 60 хв вона становить 16,8%, а за 300 хв досягає лише 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 $C_{\text{ТГ},0}/C_{\text{гліцерину},0} = 34,1 : 1$ (табл. 3.6), буде зміщати рівновагу у бік утворення реагентів і, отже, нівелюватиме вплив збільшення кількості каталізатора (рис. 3.8).

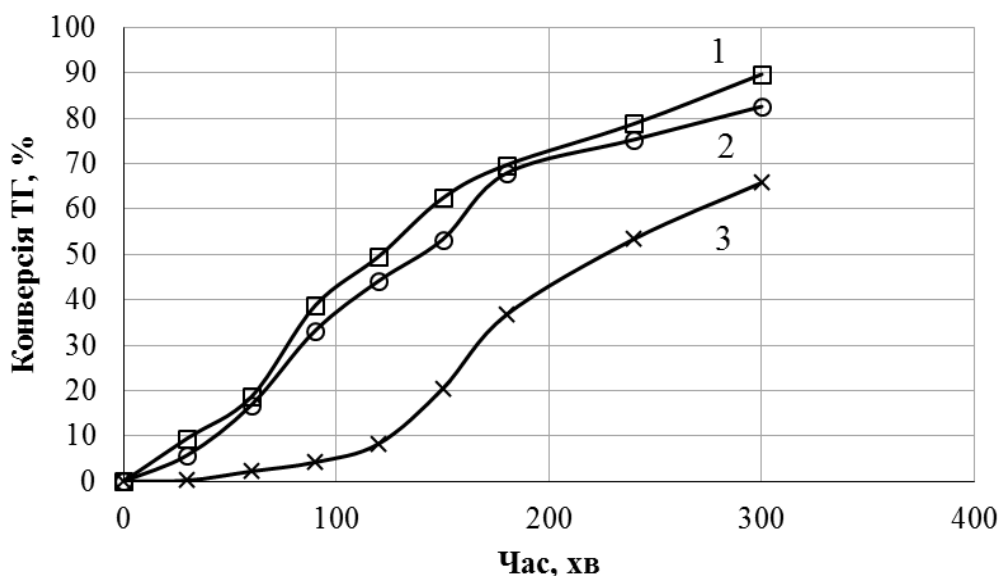


Рис. 3.8. Залежність конверсії ТГ від часу реакції їх алкоголізу *n*-бутанолом у присутності розчину CuSO_4 у гліцерині. Температура реакції – 383К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1:

- 1 – кількість солі – 0,0013 моль/дм³, концентрація гліцерину – 0,0087 моль/дм³;
- 2 – кількість солі – 0,0023 моль/дм³, концентрація гліцерину – 0,0174 моль/дм³;
- 3 – кількість солі – 0,0169 моль/дм³ (кристалічний CuSO_4)

Для порівняння, у присутності кристалічного сульфату купруму (II) як каталізатора реакції алкоголізу у кількості, що відповідає 0,0169 моль/дм³ солі,

конверсія ТГ за перші 60 хв становить лише 2,2%, а за 180 хв експерименту – тільки 36,7%, що на 33% менше, ніж конверсія ТГ досягнута у присутності розчину CuSO_4 у гліцерині (за 180 хв – 69,7%).

Таблиця 3.6

Початкові кількості реагентів суміші у реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом. Розчин сульфат купруму (II) у гліцерині – 2,01 г CuSO_4 в 5,055 г гліцерину

Маса розчину каталізатора	$C_{\text{TГ},0}$	$C_{\text{БС},0}$	C_{CuSO_4}	$C_{\text{гліцерину},0}$	$C_{\text{TГ},0}/$
	моль/дм ³				$C_{\text{гліцерину},0}$
0,25 г	0,5804	5,8168	0,0013	0,0087	66,7
0,5 г	0,5804	5,8168	0,0023	0,0174	34,1
Кристалічна сіль	0,5804	5,8168	0,0169	-	-

Наведені вище результати підтверджують попереднє припущення, що ефективність каталізу солями металів реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом і *n*-бутанолом залежить від їх розчинності у реакційній суміші та від здатності катіону металу утворювати розчинні комплекси із спиртами, гліцерином та частково заміщеними гліцератами.

З метою уточнення закономірностей впливу гліцерину на перебіг реакції трансестерифікації тригліцеридів *n*-бутанолом, досліджено каталітичну дію розчину сульфату нікелю у гліцерині.

У присутності цієї солі період індукції не спостерігається (рис. 3.5).

Розчини солі металу в гліцерині готували у таких пропорціях: 0,5 г NiSO_4 у 5 г гліцерину, 0,5 г NiSO_4 у 10 г гліцерину та 1 г NiSO_4 у 5 г гліцерину (рис. 3.9). Частину цих розчинів вносили як каталізатор на реакцію.

Встановлено, що наявність значної кількості гліцерину за умови невисокої концентрації розчиненого NiSO_4 суттєво гальмує реакцію одержання естерів НЖК і *n*-бутанолу (рис. 3.9, табл. 3.7). Якщо порівнювати із застосуванням кристалічного сульфату нікелю (II) як каталізатора, то за 180 хв

реакції конверсія ТГ становить 41,2%, а у присутності розчину солі в гліцерині за 180 хв реакції вона досягає лише 25,5%. При однаковому співвідношенні $C_{ТГ,0}/C_{гліцерину,0} = (6,0-6,5) : 1$ (табл. 3.7), але більшій кількості каталізатора реакція відбувається інтенсивніше (рис. 3.9).

З одержаних результатів досліджень можна зробити висновок, що розчини солей у гліцерині, які застосовують як каталізатор, повинні бути максимально концентрованими, щоб на початку реакції співвідношення $C_{ТГ,0}/C_{гліцерину,0}$ було максимальним.

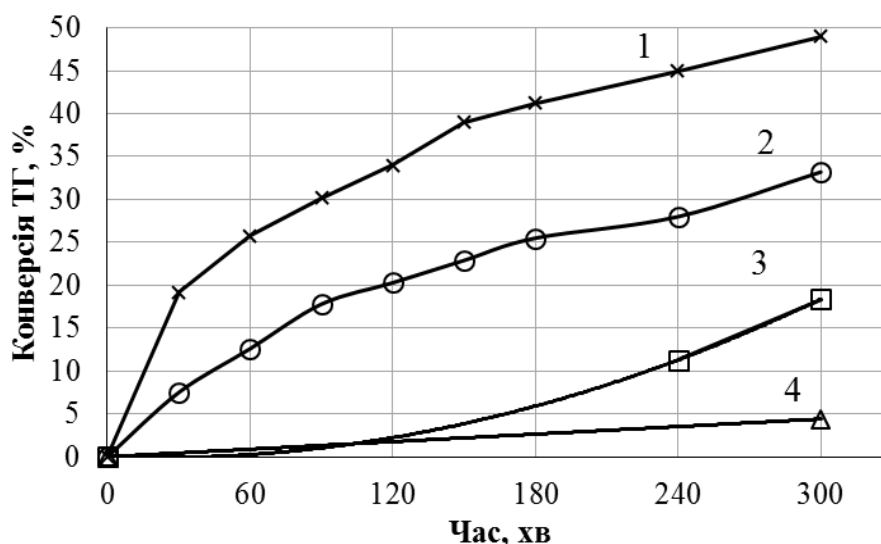


Рис. 3.9. Залежність конверсії ТГ від часу реакції їх алкоголізу *n*-бутанолом у присутності розчину $NiSO_4$ у гліцерині. Температура реакції – 383К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1:

- 1 – кількість солі 0,0165 моль/дм³ (кристалічний $NiSO_4$);
- 2 – кількість солі – 0,0006 моль/дм³, концентрація гліцерину – 0,0387 моль/дм³;
- 3 – кількість солі – 0,0028 моль/дм³, концентрація гліцерину – 0,0820 моль/дм³;
- 4 – кількість солі – 0,0015 моль/дм³, концентрація гліцерину – 0,0865 моль/дм³

Таблиця 3.7

Початкові кількості реагентів суміші у реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом. Розчин сульфат нікелю (II) у гліцерині: 2 – розчин 1 г NiSO₄ у 5 г гліцерину; 3 – розчин 0,5 г NiSO₄ у 5 г гліцерину; 4 – розчин 0,5 г NiSO₄ у 10 г гліцерину

№	Маса розчину каталізатора, г	C _{ТГ,0}	C _{БС,0}	C _{NiSO4}	C _{гліцерину,0}	C _{ТГ,0} / C _{гліцерину,0}
		моль/дм ³				
1	Кристалічна сіль	0,5349	5,3168	0,0165	–	–
2	1,039	0,5309	5,3168	0,0006	0,0387	13,7
3	2,034	0,5347	5,3633	0,0028	0,0820	6,5
4	2,048	0,5224	5,2286	0,0015	0,0865	6,0

Однак, суттєвим недоліком є те, що як і розчин CuSO₄ у гліцерині, так і розчин NiSO₄ у гліцерині є гомогенними і повністю змішуються з реакційною сумішшю, що створює проблему відділення каталізатора від продуктів реакції та, відповідно, використання цих розчинів, як каталізаторів.

* * *

Отже, іони (солі) двовалентних металів є достатньо ефективними каталізаторами реакції алкоголізу ТГСО етанолом і *n*-бутанолом.

Встановлено, що природа катіону металу і аніону солі незначно впливає на зміну конверсії ТГ у реакції його етанолізу, а застосування солей, що містять як органічні, так і неорганічні аніони дозволяє досягти її значення понад 98%. Найактивнішим каталізатором з усіх досліджених органічних солей двовалентних металів в 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. При використанні сульфату купруму (II)

як каталізатора алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом за 540 хв реакції досягається конверсія ТГ понад 98 %.

Встановлено, що реакція алкоголізу ТГ *n*-бутанолом відбувається з помітним періодом індукції, який триває 60–120 хв, а збільшення швидкості перетворення тригліцеридів спостерігається після досягнення конверсії ТГ більше 5 %. Зроблено припущення і експериментально підтверджено утворення каталітичних комплексів між катіонами металів та моно- і дигліцеридами, які є проміжними продуктами реакції, що сприяє частковому розчиненню солі та суттєвому прискоренню реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом. Виявлено, що збільшення вмісту гліцерину гальмує реакцію одержання *n*-бутилових естерів НЖК, зокрема у присутності розчину сульфату нікелю (II) у гліцерині при мольному співвідношенні $C_{\text{ТГ},0}/C_{\text{гліцерину},0} - (6,0-6,5) : 1$ у гліцерині за 180 хв реакції конверсія ТГ досягає лише 25,5%, на відміну від ~50% при використанні кристалічної солі.

Відповідно, 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 висновок про змішаний тип (гомогенний і гетерогенний) каталізу реакції алкоголізу ТГСО етанолом та *n*-бутанолом.

Виявлено, що часткова розчинність солей у реакційній суміші є найважливішою проблемою їх застосування як каталізаторів алкоголізу тригліцеридів нижчими спиртами.

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ РЕАКЦІЇ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛІЦЕРИДІВ СПИРТАМИ C₂-C₅ У ПРИСУТНОСТІ КАТІОНІТУ КУ-2-8 З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ ІОНАМИ МЕТАЛІВ

Вище показано, що для досліджених солей характерним є те, що вони частково розчинні у реакційній суміші, тому, незважаючи на високу конверсію ТГ, зберігається проблема вилучення каталізатора з продуктів реакції.

Для усунення вказаного недоліку, нами досліджено закономірності алкоголізу ТГСО нижчими аліфатичними спиртами C₂-C₅ у присутності гетерогенного каталізатора – сульфокатіоніту КУ-2-8, що містить іммобілізовані катіони Zn²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Co²⁺ та Cu²⁺.

Повна статична обмінна ємність катіоніту КУ-2-8 у Н-формі становила 1,91 ммоль Н⁺/см³, а катіоніту з іммобілізованими іонами металів у перерахунку на ммоль Н⁺/см³: 1,35 – для КУ-2-8/Zn²⁺, 1,44 – КУ-2-8/Ni²⁺, 1,70 – КУ-2-8/Sn²⁺, 1,53 – КУ-2-8/Co²⁺, 1,87 – КУ-2-8/Cu²⁺ відповідно. Це свідчить про достатньо високий ступінь іммобілізації катіонів металів та про близьке значення кількості активних центрів каталізаторів при однаковому їх дозуванні в реакцію.

4.1. Вплив температури на реакцію алкоголізу

З метою встановлення оптимальної температури реакції алкоголізу ТГ етанолом досліджено її вплив на конверсію ТГ у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі (рис. 4.1) [127].

Встановлено, що збільшення температури реакції алкоголізу тригліцеридів з 333 К до 353 К призводить до різкого збільшення початкової швидкості реакції, що підтверджує правило Вант-Гоффа: при збільшенні

температури на кожні 10 градусів швидкість реакції збільшується у два–чотири рази [128]:

$$\frac{r_2}{r_1} = 2,7; \quad \frac{r_3}{r_2} = 2,4,$$

зокрема

$$r_1^{333} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

$$r_2^{343} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

$$r_3^{353} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

де r_i – швидкість перетворення тригліцериду за перші 60 хв реакції алкоголізу.

За перші 30 хв алкоголізу при температурі реакції 333К, конверсія ТГ становить всього 2,2%, при температурі 343К – 20,7%, а при 353 К конверсія ТГ суттєво зростає і становить 69,7% (рис. 4.1). Значення конверсії ТГ при температурі 353К є значно вищим, ніж при температурі 343К і становить 98,7%.

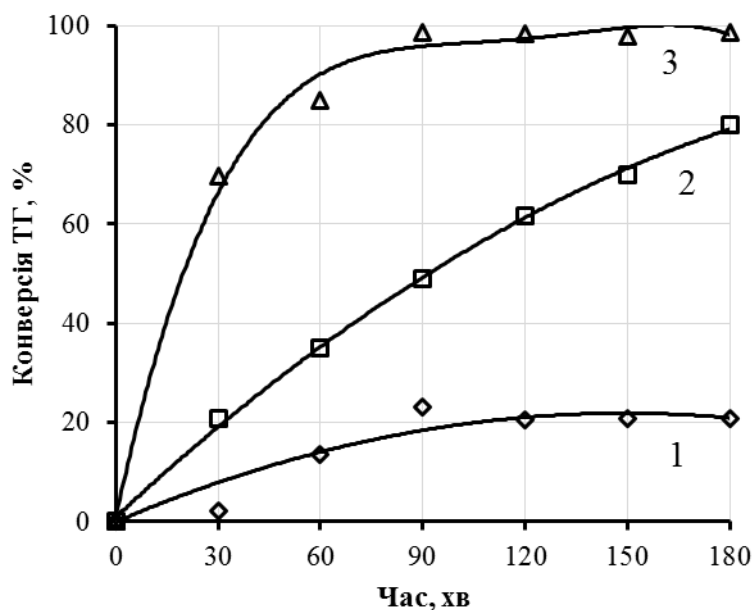


Рис. 4.1. Залежність конверсії ТГ від часу при різній температурі реакції.

Співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст КУ-2-8 – 2 мас. %.

Температура: 1 – 333К (60 °С), 2 – 343К (70 °С), 3 – 353К (80 °С)

Вплив температури на реакцію алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом досліджено у присутності каталізатора катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} . На відміну від алкоголізу ТГ етанолом [129], в реакції алкоголізу ТГСО *n*-бутанолом за температури 353К та мольного співвідношення реагентів БС : ТГ – 4 : 1 за перші 60 хв досягається конверсія ТГ лише 11,6%. При збільшенні часу експерименту до 180 хв конверсія ТГ досягає 30,1%. З підвищенням температури реакції до 383К, спостерігається істотне збільшення початкової швидкості реакції, і конверсія ТГ за 180 хв становить 32,2% [130].

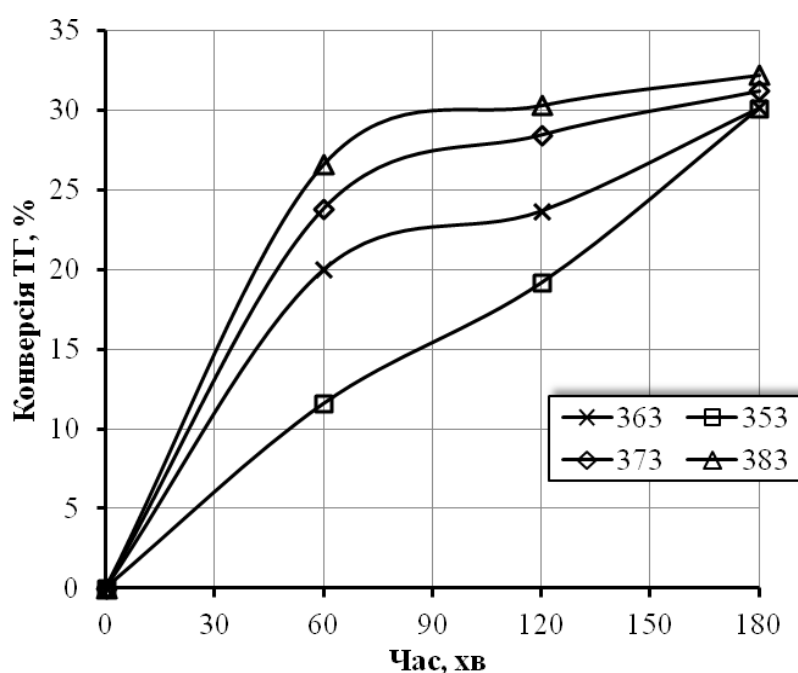


Рис. 4.2. Залежність конверсії ТГ від часу при різній температурі реакції.

Співвідношення БС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 2 мас. %

Встановлено, що збільшення температури реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni^{2+} з 353 К до 383 К призводить до збільшення початкової швидкості реакції:

$$r_1^{353} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

$$r_2^{363} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

$$r_3^{373} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

$$r_4^{383} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

де r_i – швидкість перетворення тригліцериду за перші 60 хв реакції алкоголізу; що також підтверджує правило Вант-Гоффа:

$$\frac{r_2}{r_1} = 2; \quad \frac{r_3}{r_2} = 1,1; \quad \frac{r_4}{r_3} = 1,2.$$

З літературних джерел відомо, що *n*-бутанол у присутності метоксидів лужних металів краще реагує з рослинними оліями і тваринними жирами, на відміну від полярніших спиртів – метанолу та етанолу, внаслідок гомогенного характеру реакційної суміші, що сприяє вищій початковій швидкості реакції [131]. Як бачимо, при каталізі катіонітами початкова швидкість реакції алкоголізу етанолом при температурі 353К є вищою – $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), ніж при використанні *n*-бутанолу за цієї ж самої температури – лише $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). Це свідчить про те, що як і в лужному каталізі, зі збільшенням довжини спиртового ланцюга спостерігається зменшення швидкості реакції [8].

Отримані результати показують, що усі подальші дослідження каталізованої іонообмінними смолами реакції алкоголізу ТГСО доцільно здійснювати при максимально можливій температурі реакції: етанолом – при 353К, *n*-бутанолом – при 383К.

4.2. Вплив вмісту каталізатора на алкоголіз тригліцеридів

Вміст катіоніту КУ-2-8 у Н-формі у межах від 0,5 до 3,0 мас. % у реакційній суміші має вплив як на швидкість алкоголізу ТГ етанолом, так і на рівноважну конверсію ТГ (рис. 4.3) [127].

При вмісті каталізатора КУ-2-8 у Н-формі 1,0 мас. % вже за перші 30 хв реакції алкоголізу конверсія ТГ досягає 74,8%, проте при більшій тривалості реакції, приріст конверсії ТГ є в межах 5%. Найвищі значення конверсії ТГ – 88,6% спостерігаються при вмісті в реакційній суміші 2 мас. % каталізатора. Подальше збільшення вмісту каталізатора до 3,0 мас. % веде до істотного

сповільнення реакції, зокрема конверсія ТГ за 60 хв становить лише 61,7%. Надалі приріст конверсії ТГ є незначним: за 180 хв становить 70,7% (рис. 4.3).

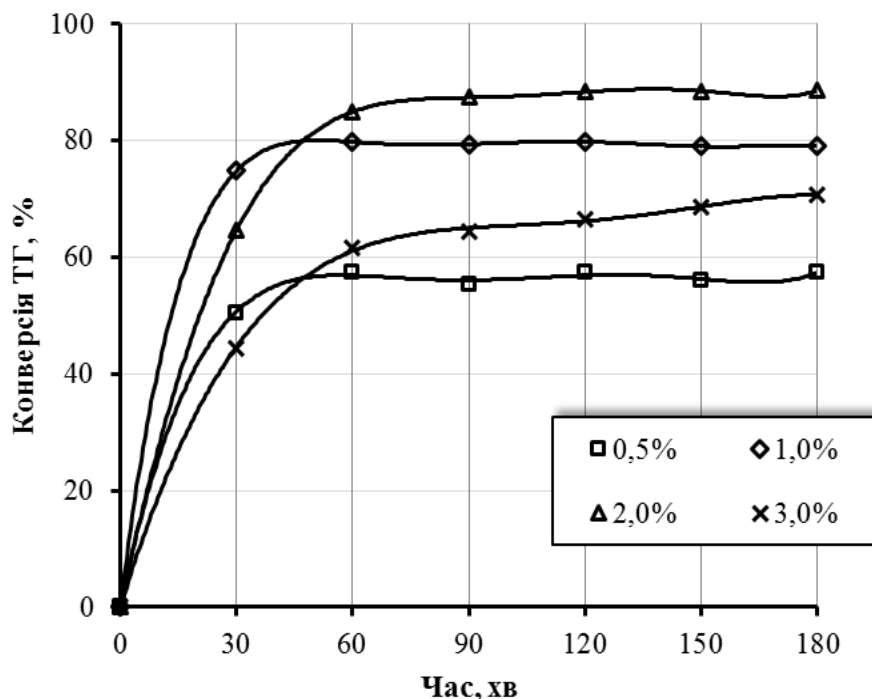


Рис. 4.3. Залежність конверсії ТГ від часу при різному вмісті каталізатора КУ-2-8 у Н-формі. Температура – 353К, співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1 (мол.)

Встановлену залежність рівноважної конверсії ТГ від вмісту катіоніту в реакційній суміші можна пояснити різним співвідношенням швидкостей послідовної схеми перетворень тригліцеридів на етилові естери ВЖК і, відповідно, різним складом на момент досягнення рівноваги реакційної суміші, компоненти якої відрізняються за розчинністю в гліцериновій та естерній фазах. Без сумніву має вплив і вода, вміст якої у катіоніті КУ-2-8 становить не більше 48–58%, що, однак, є суттєвим при врахуванні мольного співвідношення реагентів і води. Наявність у реакційній суміші води має вплив на рівновагу послідовних реакцій та також сприяє частковому гідролізу тригліцеридів.

У присутності катіоніту відбувається естерифікація наявних в олії та утворених внаслідок гідролізу тригліцеридів водою ВЖК, однак показники цієї

реакції від концентрації каталізатора не залежать, що характеризує однакове КЧ продуктів алкоголізу (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Вплив вмісту каталізатора КУ-2-8 у Н-формі на конверсію ТГ. Співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1 (мол.). Температура – 353К. $KЧ_0 = 3,1$ мгКОН/г

Вміст каталізатора, мас. %	Конверсія ТГ, %		КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	120 хв	180 хв	
0,5	57,4	62,3	0,4
1,0	79,8	77,6	0,4
2,0	88,3	88,6	0,4
3,0	66,5	70,7	0,4

Враховуючи вищевказане, можна прийняти оптимальний вміст каталізатора 2 мас. % (табл. 4.1).

Реакцію алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} досліджено при мольному співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1. Вміст каталізатора змінювали в діапазоні 1,0–8,0 мас. % (рис. 4.4).

При вмісті каталізатора 1,0 мас. % у реакційній суміші, за початковий період 60 хв, конверсія ТГ становить 24,2%, а за наступні 120 хв конверсія ТГ зростає до 53,0%. Максимальна конверсія ТГ досягається при вмісті каталізатора 2,0 і 5,0 мас. % за 180 хв реакції – 63,2% та 68,4% відповідно, щоправда за першу годину експерименту, конверсія ТГ при вмісті каталізатора 2,0 мас. % досягає 41,8%, на відміну від вмісту каталізатора 5,0 мас. %, при якому конверсія ТГ становить 25,2%. Інтенсивність реакції при вмісті 2,0 мас. % каталізатора є вищою, ніж при інших досліджених значеннях вмісту каталізатора алкоголізу. Подальше підвищення вмісту каталізатора у реакційній суміші до 8,0 мас. % призводить не лише до зниження інтенсивності реакції алкоголізу, а й до зменшення конверсії ТГ до 41% (180 хв).

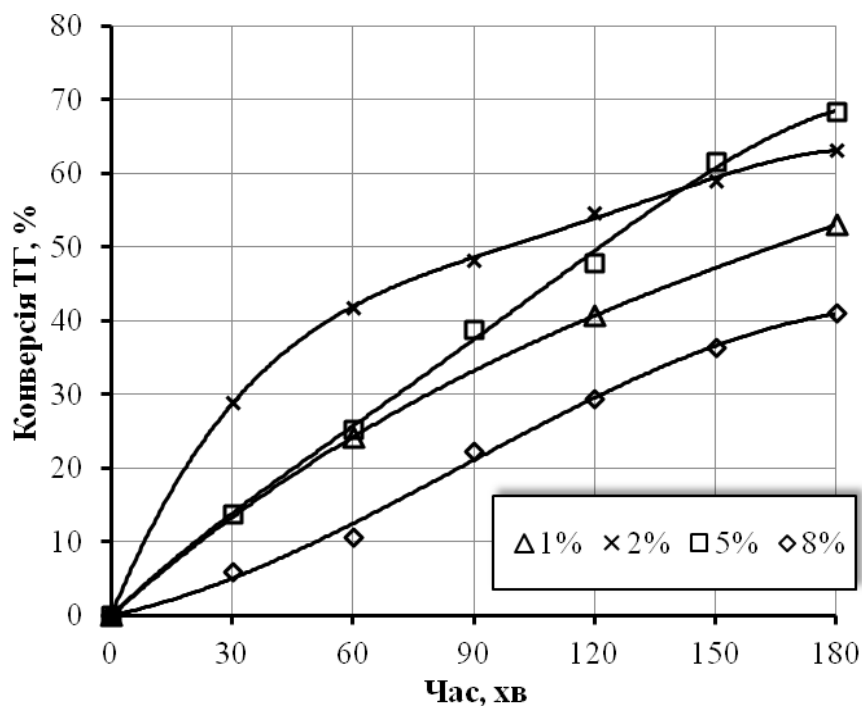


Рис. 4.4. Залежність конверсії ТГ від часу при різному вмісті каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} . Температура реакції – 383К, співвідношення БС : ТГ – 10 : 1 (мол.)

Отже, оптимальний вміст каталізатора реакції етанолізу ТГСО становить 2,0 мас. %, а конверсія ТГ перевищує 80% (за 180 хв). У реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом, оптимальне значення вмісту каталізатора знаходиться в межах 2,0–5,0 мас. %, а конверсія ТГ є вищою, ніж 60%.

4.3. Вплив мольного співвідношення реагентів

Досягти підвищення конверсії реагентів у рівноважних реакціях можна або збільшенням їх співвідношення, або вилученням одного з продуктів із зони реакції. Враховуючи, що вилучати із зони реакції гліцерин чи моноестер НЖК складно з технологічної точки зору, основним засобом зміщення рівноваги реакції є збільшення мольного співвідношення реагентів на користь спирту.

З метою підвищення конверсії ТГ, досліджено вплив мольного співвідношення на реакцію алкоголізу тригліцеридів соняшникової олії

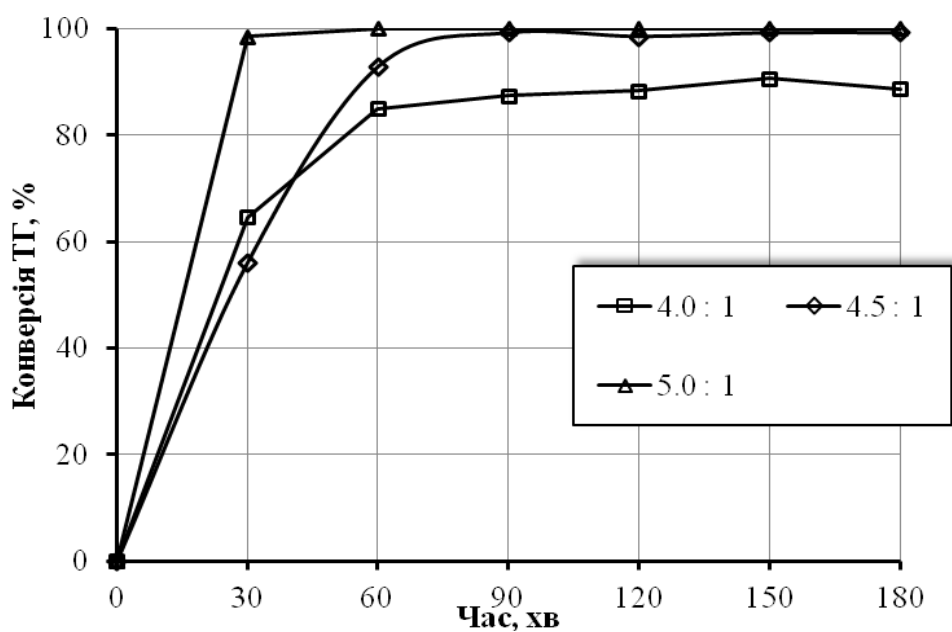
етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі. Мольне співвідношення ЕС : ТГ змінювали в межах (4–8) : 1 [127].

Результати досліджень показали, що найнижчі значення конверсії ТГ спостерігаються при мольному співвідношенні ЕС : ТГ – 4 : 1 (рис. 4.5, а). За перші 60 хв реакції алкоголізу, конверсія ТГ досягає 84,9%. Надалі її приріст є незначним. При співвідношенні ЕС : ТГ – 4,5 : 1 середня швидкість реакції за 60 хв є вищою, ніж при 4 : 1, а максимальна конверсія ТГ становить 99,2% за 90 хв реакції (рис. 4.5, а).

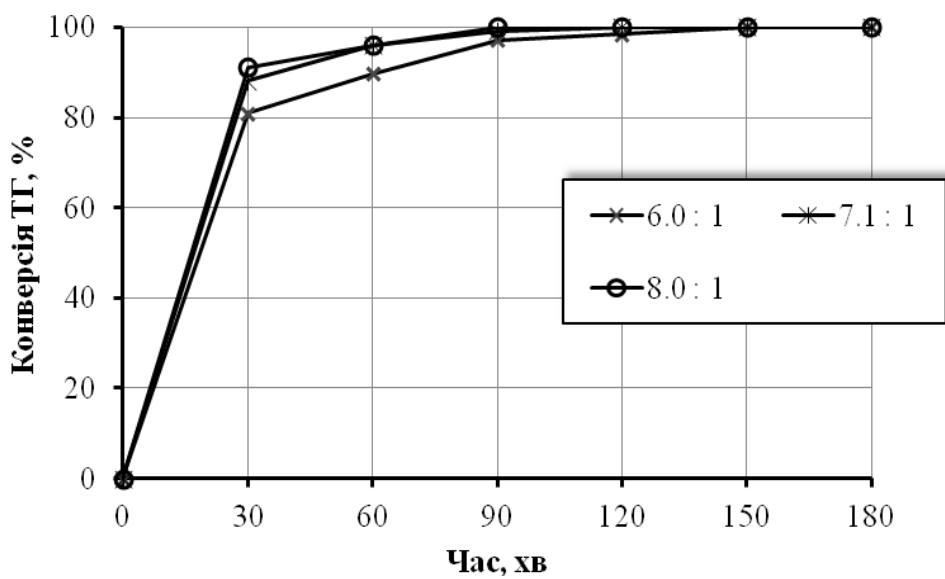
Подальше збільшення надлишку спирту до 5 : 1 призводить до суттєвого зростання інтенсивності реакції алкоголізу та дозволяє забезпечити повне перетворення тригліцеридів. Вже за перші 60 хв реакції конверсія ТГ становить 100% (рис. 4.5, а). При співвідношенні ЕС : ТГ – 8 : 1 (мол.) повне перетворення ТГ досягається за 90 хв реакції (рис. 4.5, б).

Отже, для зниження витрати ресурсів на здійснення реакції алкоголізу, слід дотримуватись оптимального співвідношення реагентів ЕС : ТГ – (4–6) : 1. Підвищення мольного співвідношення ЕС : ТГ не є доцільним, оскільки вже при співвідношенні ЕС : ТГ – (5–6) : 1 є можливість суттєво скоротити час реакції і досягти повного перетворення тригліцеридів (табл. 4.2). Збільшення надлишку спирту понад оптимальне значення знижує швидкість реакції та збільшує затрати на розділення продуктів етанолізу.

Значення кольору реакційної суміші за ЙМШ є нижчим за колір олії, що свідчить про відсутність або мінімальну частку перебігу реакцій конденсації чи осмолення. Паралельно з алкоголізом ТГСО відбувається естерифікація наявних в олії ВЖК, що підтверджується зменшенням кислотного числа (табл. 4.2)



а



б

Рис. 4.5. Залежність конверсії ТГ від часу при різному мольному співвідношенні ЕС : ТГ. Температура реакції – 353К, вміст каталізатора КУ-2-8 – 2 мас. %

Вплив мольного співвідношення ЕС : ТГ на реакцію етанолізу ТГ. Температура – 353К, вміст каталізатора КУ-2-8 у Н-формі – 2 мас. %, $KЧ_0 = 2,7$ мг КОН/г, Колір СО за ЙМШ – $0,16 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$

Мольне співвідношення ЕС : ТГ	Час, хв	Конверсія ТГ, %	Колір за ЙМШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
4,0 : 1	120	88,3	0,13	0,4
	150	90,6		
4,5 : 1	60	92,9	0,17	0,3
	90	99,2		
5,0 : 1	30	98,5	0,10	0,4
	60	99,9		
6,0 : 1	120	98,5	0,13	0,4
	150	100,0		
7,1 : 1	90	99,2	0,10	0,4
	120	100,0		
8,0 : 1	60	96,0	0,13	0,4
	90	100,0		

Результати дослідження алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} при мольному співвідношенні БС : ТГ в межах (4–10) : 1 показують, що збільшення мольного співвідношення БС : ТГ дозволяє як збільшити швидкість реакції алкоголізу, так і підвищити конверсію ТГ з 28,9% до 63,2% (рис. 4.6).

Одержані результати показують, що мольний надлишок *n*-бутанолу повинен бути значно вищим ніж етанолу.

Зокрема, співвідношення БС : ТГ – 4 : 1 не дає можливість отримати високе значення конверсії ТГ. За перші 60 хв реакції алкоголізу вона становить лише 11,6%, а за наступні 2 год експерименту конверсія ТГ досягає 30,1%.

Сповільнення реакції з часом та неможливість досягнення вищої конверсії реагентів очевидно зумовлені тим, що утворені діолеат і, насамперед, моноолеат гліцерину є менш реакційноздатними, ніж триолеат гліцерину [132].

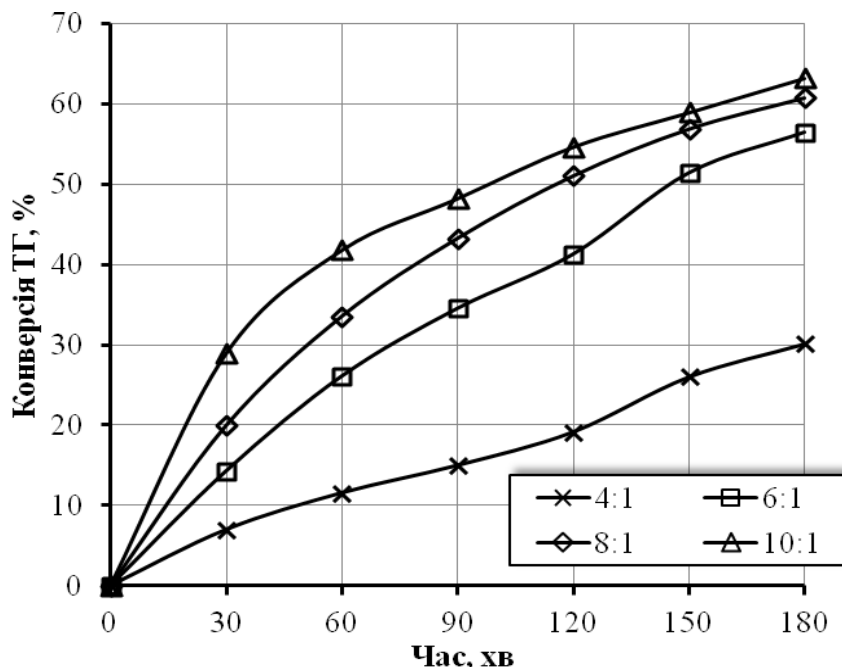


Рис. 4.6. Залежність конверсії ТГ від часу при різному мольному співвідношенні БС : ТГ. Температура реакції – 383К, вміст каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 2 мас. %

Подальше підвищення надлишку *n*-бутанолу впливає на інтенсивність реакції алкоголізу, що пов'язано із суттєвим збільшенням концентрації спирту. При співвідношенні 6 : 1 (мол.) максимальна конверсія ТГ – 56,4% досягається за 180 хв реакції алкоголізу. При збільшенні співвідношення БС : ТГ до 8 : 1 (мол.) максимальна конверсія ТГ за 180 хв експерименту становить 60,7%. Найвищі її значення досягаються при мольному співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1. Зокрема, вже за 60 хв експерименту конверсія ТГ становить 63,2%. При збільшенні тривалості реакції для даного мольного співвідношення з 180 хв до 360 хв, максимальна конверсія ТГ досягає 79,1% [130].

Таблиця 4.3

Вплив мольного співвідношення БС : ТГ на конверсію ТГ в реакції їх алкоголізу. Температура – 383К, вміст каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 2 мас. %. $KЧ_0 = 2,3$ мг КОН/г

Мольне співвідношення БС : ТГ	Конверсія ТГ, %		КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	90 хв	180 хв	
4,0 : 1	15,0	30,1	0,4
6,0 : 1	34,5	56,4	0,6
8,0 : 1	43,3	60,7	0,4
10,0 : 1	48,2	63,2	0,4

Також встановлено, що збільшення мольного співвідношення і-АС : ТГ від 4 : 1 до 10 : 1 у реакції алкоголізу тригліцеридів ізоаміловим спиртом у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} дозволяє підвищити конверсію ТГ з 5,9% до 60,9% за 180 хв реакції (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Вплив мольного співвідношення і-АС : ТГ на конверсію ТГ в реакції їх алкоголізу. Температура – 353К, вміст каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 2 мас. %, час реакції 180 хв. $KЧ_0 = 2,9$ мг КОН/г

Мольне співвідношення і-АС : ТГ	Конверсія ТГ, %	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
4,0 : 1	5,9	0,5
5,0 : 1	6,8	0,4
6,0 : 1	14,9	0,4
10,0 : 1	60,9	0,5

Отже, для досягнення найкращих технологічних показників реакції алкоголізу етанолом, слід дотримуватись оптимального співвідношення реагентів БС : ТГ – (4–6) : 1. Для реакції алкоголізу *n*-бутанолом, слід

дотримуватись співвідношення реагентів БС : ТГ – 10 : 1. Реакцію алкоголізу ізоаміловим спиртом слід здійснювати при мольному співвідношенні і-АС : ТГ – 10 : 1.

Загалом, можна зробити висновок, що для алкоголізу тригліцеридів вищими спиртами необхідний вищий надлишок спирту для досягнення високої конверсії ТГ, порівняно з реакцією за участю етанолу.

4.4. Вплив іммобілізованого на катіоніті КУ-2-8 іону двовалентного металу

Дослідження впливу іммобілізованого на катіоніті КУ-2-8 іону двовалентного металу як каталізатора реакції етанолізу ТГСО здійснювали при температурі 353К, мольному співвідношенні ЕС : ТГ – 4 : 1 та вмісті каталізатора 2 мас. %. Як каталізатор застосовували катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} . Ці іони вибрано завдяки їх властивостям, як каталізаторів алкоголізу дієстерів адипінової кислоти циклогексанолом [133]. Також, для порівняння, досліджено катіоніт КУ-2-8 у Н-формі та аніоніт АВ-17-8 [129].

Встановлено, що у присутності досліджених каталізаторів – КУ-2-8 у Н-формі та КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів, спостерігається однаковий характер кривих залежності конверсії ТГ від тривалості реакції: за початковий період, який становить 50–60 хв, досягається практично максимальна конверсія ТГ, а за наступні 180 хв реакції її приріст є досить незначним (рис. 4.10).

У присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі за початковий період часу 60 хв, конверсія ТГ становить 84,9%. З подальшим збільшенням часу реакції спостерігається рівномірне зростання конверсії ТГ, яка за 240 хв експерименту досягає 88,5%. Дещо меншу активність виявляє катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} : за 60 хв реакції алкоголізу конверсія ТГ становить 73,6%, а за наступні 180 хв – 84,4%.

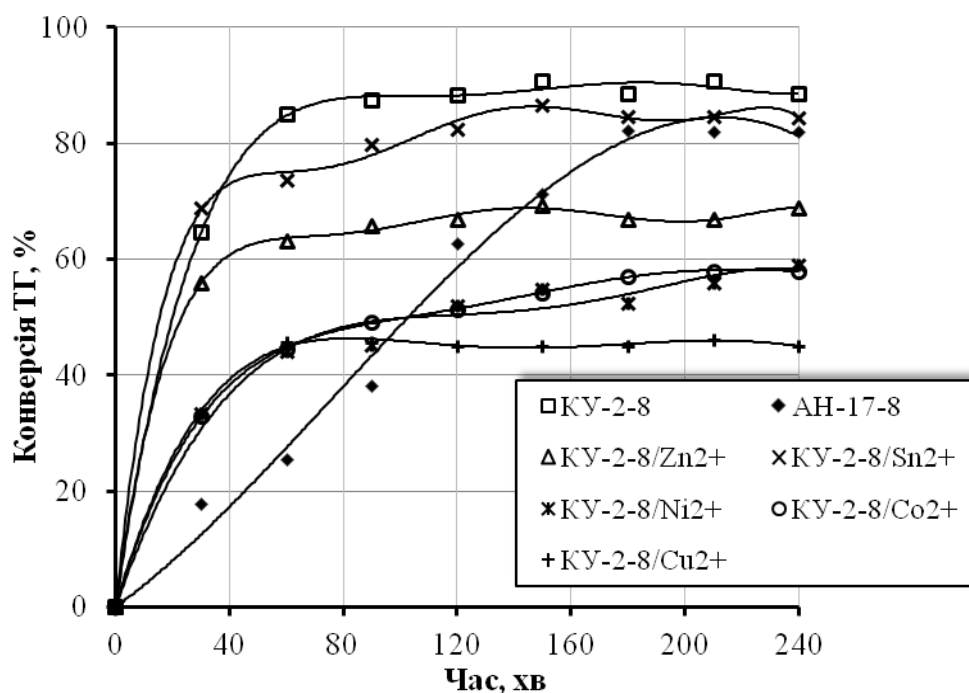
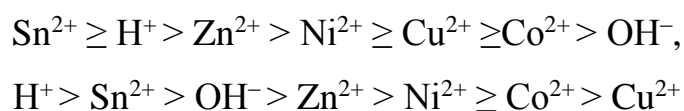


Рис. 4.7. Залежність конверсії ТГ в реакції їх етанолізу від часу в присутності різних каталізаторів. Температура – 353К, співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %

Під час реакції етанолізу ТГ у присутності аніоніту АВ-17-8 протягом 240 хв реакції спостерігається рівномірний приріст конверсії ТГ, яка досягає свого максимального значення 82,0%, тоді як у присутності каталізаторів на основі КУ-2-8 практично максимальна конверсія ТГ досягається вже за перші 50–60 хв (рис. 4.7).

Така відмінність між аніонітом АВ-17-8 та КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів може бути пояснена різним механізмом перебігу реакції у присутності кислотних каталізаторів (кислота Бренстеда – КУ-2-8, кислоти Льюїса – іммобілізовані на КУ-2-8 іони металів) і лужного каталізатора (основа Бренстеда – аніоніт АВ-17-8).

За початковою швидкістю перетворення тригліцеридів в реакції їх етанолізу і максимальною конверсією ТГ досліджені аніоніт (OH^-), катіоніт (H^+) та іони металів утворюють ряди, відповідно:



Очевидно, що початкова швидкість перетворення тригліцеридів за перші 30 хв у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} є вищою, ніж при КУ-2-8 у Н-формі. Однакова початкова швидкість перетворення ТГ спостерігається у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} – $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). Найнижча початкова швидкість перетворення тригліцеридів $0,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с) спостерігається у присутності аніоніту АВ-17-8.

Для порівняння, найактивнішими каталізаторами етанолізу ТГСО є солі купруму, а саме ацетат та сульфат купруму (II), у присутності яких максимальна конверсія ТГ досягає понад 98% (рис. 3.1, 3.2).

Таблиця 4.5

Вплив природи іоніту та іону іммобілізованого металу на етаноліз тригліцеридів. Температура – 353 К, співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %. $\text{KЧ}_0 = 2,5$ мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення тригліцеридів $r \cdot 10^5$, моль/(дм ³ ·с)	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	120 хв	240 хв		
КУ-2-8/ H^+	88,3	88,5	2,4	0,4
КУ-2-8/ Sn^{2+}	82,5	84,4	2,5	0,5
АВ-17-8	62,6	82,0	0,6	0,4
КУ-2-8/ Zn^{2+}	66,9	68,8	1,9	0,5
КУ-2-8/ Ni^{2+}	51,9	58,9	1,2	0,5
КУ-2-8/ Co^{2+}	49,2	58,1	1,2	0,4
КУ-2-8/ Cu^{2+}	45,9	46,4	1,2	0,4

При використанні у реакції етанолізу тригліцеридів як каталізатора катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} за перші 60 хв конверсія ТГ становить 45,6%, а за наступні 180 хв її приріст є незначним: за 240 хв реакції вона досягає 46,4% (рис. 4.8). Такі відмінності можна пояснити різною розчинністю солей у реакційній системі, оскільки ацетат та сульфат купруму

(II) є частково розчинними у реакційній суміші, що, ймовірно, гомогенізує середовище та сприяє кращому перетворенню тригліцеридів, ніж використання катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} , який нерозчинний у реакційній системі.

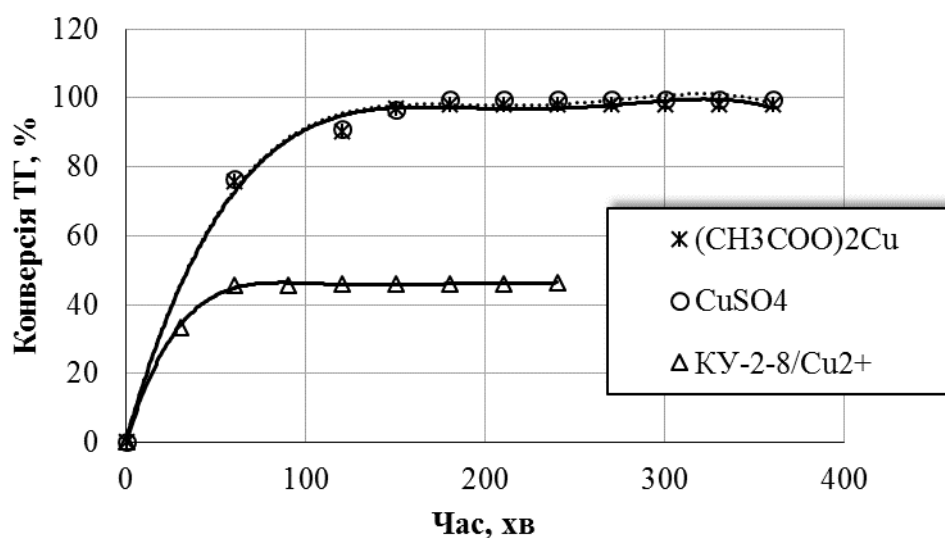


Рис. 4.8. Залежність конверсії ТГ в реакції їх етанолізу від часу в присутності різних каталізаторів. Температура – 353К, мольне співвідношення ЕС : ТГ – 6 : 1 (для сульфату та ацетату купруму (II)), мольне співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1 (для КУ-2-8/ Cu^{2+}),

Дослідження реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-пропанолом показали, що найвищі значення конверсії ТГ досягаються у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} : конверсія ТГ становить 99,7% за 240 хв. Проте, як видно з рис. 4.9, за початковий період, який становить 60 хв, досягається практично максимальна конверсія ТГ, яка становить 90%, і за наступні 180 хв вона досягає 99,7%. При застосуванні каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} та Sn^{2+} максимальна конверсія ТГ досягає 99,9% і 97,6% відповідно, щоправда, за початковий період 60 хв при використанні цих каталізаторів вона становить 81%.

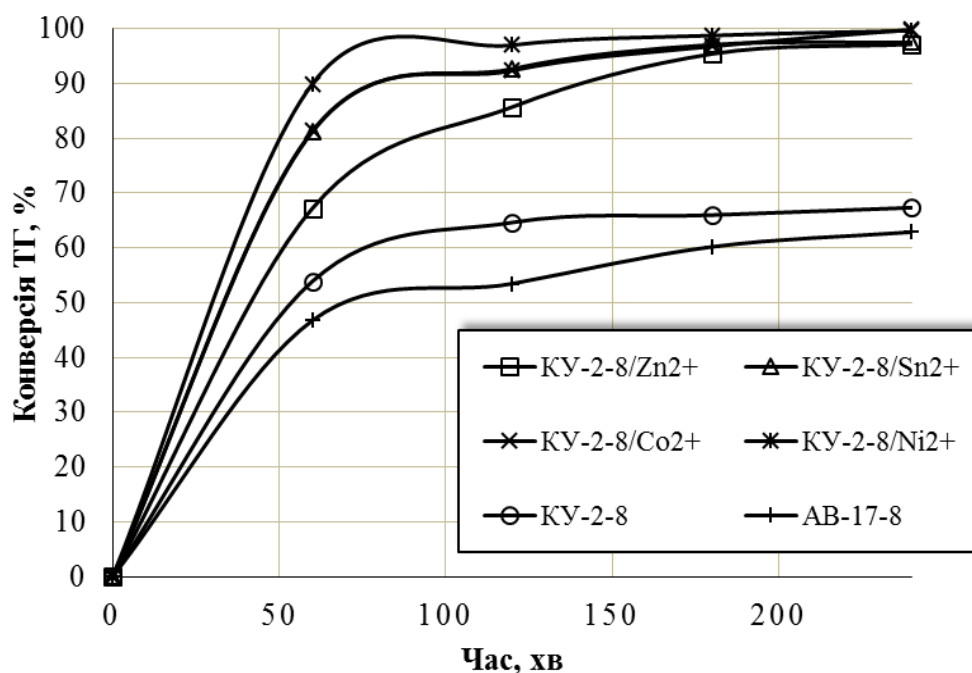
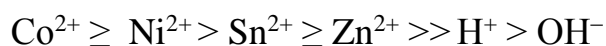
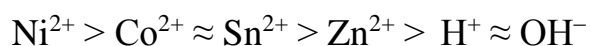


Рис. 4.9. Залежність конверсії ТГ в реакції їх алкоголізу *n*-пропанолом від часу в присутності різних каталізаторів. Температура – 353К, співвідношення ПС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %

Найнижчі значення конверсії у реакції алкоголізу ТГСО *n*-пропанолом досягнуті у присутності каталізаторів КУ-2-8 у Н-формі та аніоніту АВ-17-8: за 4 год експерименту конверсія ТГ становить 67,4% та 62,9%, відповідно. Отже, каталізатори КУ-2-8 у Н-формі та аніоніт АВ-17-8 є менш активними, порівняно з іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8 іонами дво валентних металів. Найвища початкова швидкість перетворення тригліцеридів – $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), спостерігається у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺, дещо нижча початкова швидкість спостерігається у присутності іонів Co²⁺ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с) (табл. 4.6).

За початковою швидкістю перетворення тригліцеридів у їх реакції з *n*-пропанолом (на 60 хв) і за конверсією ТГ (240 хв) досліджені аніоніт, Н-катіоніт та іони металів утворюють ряди, відповідно:



Таблиця 4.6

Вплив природи іоніту та іону іммобілізованого металу на алкоголіз тригліцеридів *n*-пропанолом. Температура 353 К, співвідношення ПС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %. $KЧ_0 = 2,3$ мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення тригліцеридів $г \cdot 10^5, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	60 хв	240 хв		
КУ-2-8/ Co^{2+}	81,4	99,9	1,0	0,50
КУ-2-8/ Ni^{2+}	90,0	99,7	1,1	0,53
КУ-2-8/ Sn^{2+}	81,2	97,6	1,0	0,80
КУ-2-8/ Zn^{2+}	67,2	97,2	0,8	0,44
КУ-2-8/ H^+	53,9	67,4	0,6	0,32
АВ-17-8/ OH^-	46,8	62,9	0,6	0,25

Очевидно, що у цьому випадку одержані ряди є практично однаковими, але відрізняються від аналогічних для етанолізу ТГСО.

Для дослідження впливу іону металу на алкоголіз ТГСО ізопропанолом як каталізатори застосовували катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} та для порівняння КУ-2-8 у Н-формі.

Встановлено, що за 240 хв реакції при використанні каталізатора КУ-2-8 у Н-формі досягається найвища конверсія ТГ 80,8% порівняно із застосуванням інших каталізаторів (рис. 4.10). При використанні, як каталізатора, КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Zn^{2+} за 240 хв реакції конверсія ТГ становить 75,0% та 70,0%, відповідно. Проте, на початку реакції (60 хв) конверсія ТГ при використанні КУ-2-8/ Zn^{2+} становить лише 23,7%. На відміну від цього при використанні каталізатора КУ-2-8/ Co^{2+} за перші 60 хв досягається конверсія ТГ 40,9%, яка однак після 240 хв реакції алкоголізу становить лише 57,0%.

Як бачимо з табл. 4.7, у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі спостерігається найвища початкова швидкість перетворення тригліцеридів – $0,6 \cdot 10^{-5}$ моль/ $(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$. При використанні як каталізатора катіоніту КУ-2-8 з

іммобілізованими іонами Co^{2+} початкова швидкість перетворення тригліцеридів є також досить високою порівняно з іншими дослідженими іонами металів і становить $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), проте конверсія ТГ у присутності іонів Co^{2+} за 240 хв досягає лише 57,0%.

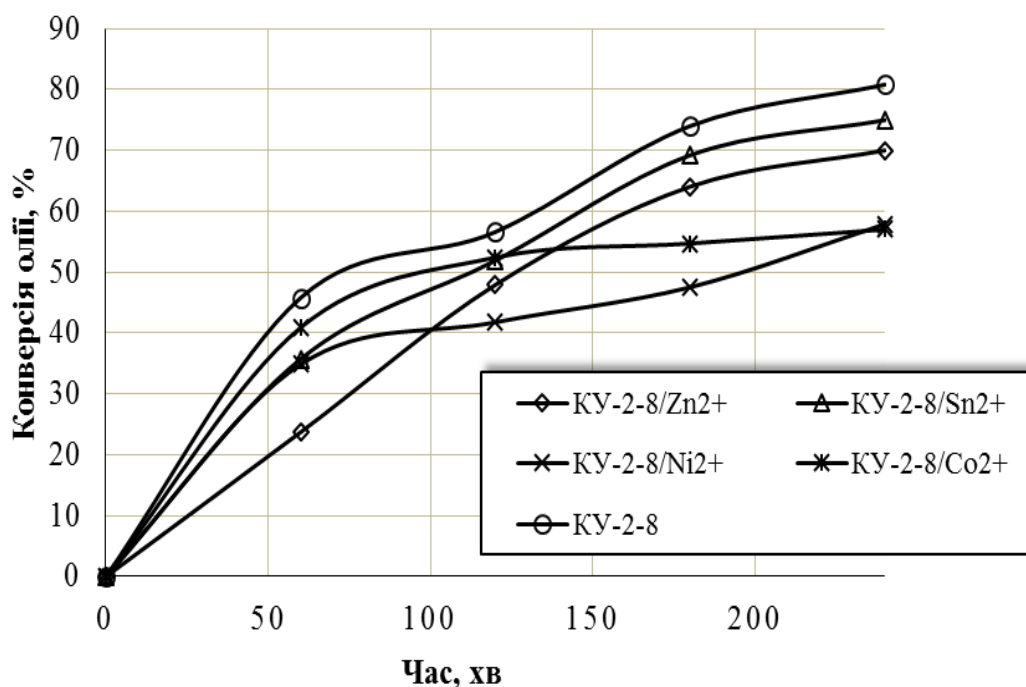
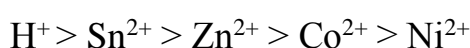
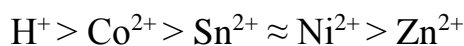


Рис. 4.10. Залежність конверсії ТГ в реакції їх алкоголізу ізопропанолом від часу в присутності різних каталізаторів. Температура – 353К, співвідношення і-ПС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %

Найнижча початкова швидкість реакції алкоголізу спостерігається у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Zn^{2+} – $0,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). Проте, незважаючи на те, що початкова швидкість перетворення тригліцеридів у присутності іонів Zn^{2+} є досить низькою, конверсія ТГ за 240 хв досягає 70,0%.

За початковою швидкістю перетворення тригліцеридів у реакції їх алкоголізу ізопропанолом і за конверсією ТГ (240 хв) досліджені іони металів утворюють ряди, відповідно:



Вплив іону металу на алкоголіз ТГ ізопропанолом. Температура 353К, співвідношення і-ПС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %. $KЧ_0 = 2,8$ мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення тригліцеридів $г \cdot 10^5, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	60 хв	240 хв		
КУ-2-8/ H^+	45,8	80,8	0,6	0,5
КУ-2-8/ Sn^{2+}	35,7	75,0	0,4	0,6
КУ-2-8/ Zn^{2+}	23,7	70,0	0,3	0,5
КУ-2-8/ Ni^{2+}	34,9	57,9	0,4	0,5
КУ-2-8/ Co^{2+}	40,9	57,0	0,5	0,7

Закономірно, що як активність каталізаторів у реакціях алкоголізу ТГСО за участю первинного (*n*-пропанол) і вторинного (ізопропанол) спиртів є різною, що пов'язане з різною реакційною здатністю цих речовин.

Як каталізатор алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом застосовували катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} і Cu^{2+} .

Як бачимо з рис. 4.11, у присутності досліджених двовалентних металів за початковий період часу – 60 хв, максимальна конверсія ТГ досягається при використанні як каталізатора катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 43,8%. З подальшим збільшенням часу реакції спостерігається рівномірне зростання конверсії ТГ і за 360 хв вона становить 85,4%.

У присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Co^{2+} спостерігаються дещо нижчі значення конверсії ТГ. За 60 хв експерименту конверсія ТГ є практично однаковою – 21,7% та 21,5%, відповідно. Із збільшенням тривалості експерименту до 240 хв конверсія ТГ у присутності іонів Sn^{2+} становить 67,0%, а у присутності іонів Co^{2+} – 68,0%.

Очевидно (табл. 4.8), що найвища початкова швидкість перетворення тригліцеридів досягається у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). Для решти досліджених каталізаторів початкова швидкість перетворення тригліцеридів є практично однаковою і становить $0,8 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). У присутності усіх досліджених гетерогенних каталізаторів реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом, конверсія ТГ знаходиться в межах 67–70%. Лише у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} спостерігаються найнижчі значення конверсії ТГ – за 240 хв реакції алкоголізу конверсія ТГ досягла лише 41,7%.

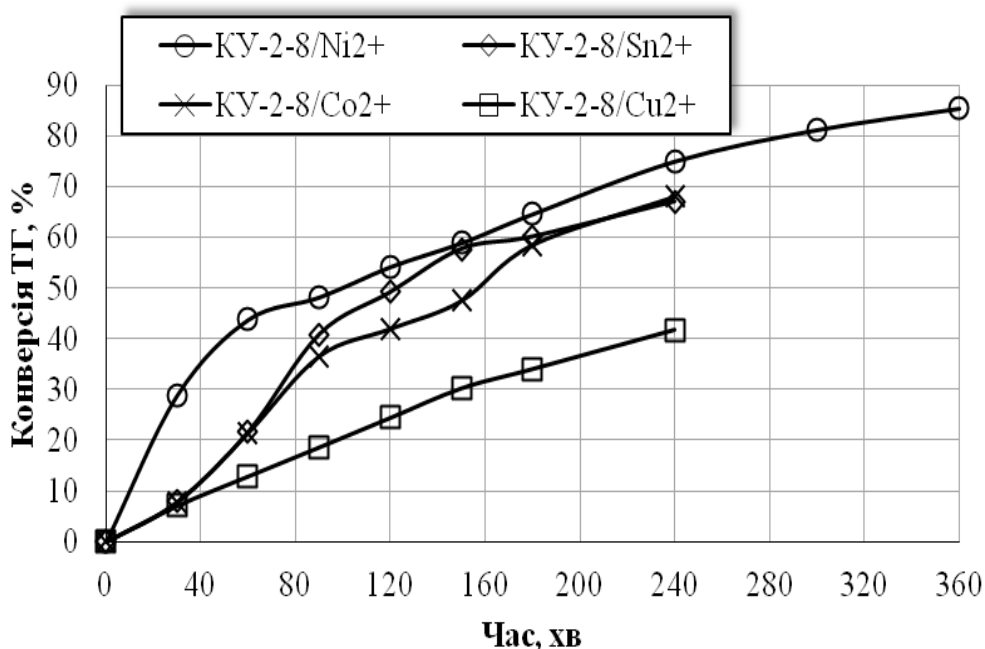
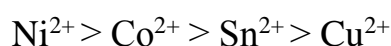
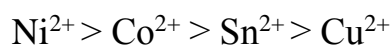


Рис. 4.11. Залежність конверсії ТГ у реакції їх алкоголізу *n*-бутанолом від часу в присутності різних каталізаторів. Температура – 383К, співвідношення БС : ТГ – 10 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %

За початковою швидкістю перетворення тригліцеридів (60 хв) і за конверсією ТГ (240 хв) у їх реакції з *n*-бутанолом досліджені іони металів утворюють ряди, відповідно:



Слід відмітити спільний характер зміни каталітичної активності іммобілізованих іонів металів у реакціях за участю ТГСО і *n*-пропанолу та *n*-бутанолу.

Таблиця 4.8

Вплив іону металу на алкоголіз ТГ *n*-бутанолом. Температура 383К, співвідношення БС : ТГ – 10 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %. $KЧ_0 = 2,6$ мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення тригліцеридів $г \cdot 10^5, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	60 хв	240 хв		
КУ-2-8/ Ni^{2+}	41,8	75,0	1,5	0,5
КУ-2-8/ Co^{2+}	21,5	68,0	0,8	0,4
КУ-2-8/ Sn^{2+}	21,7	67,0	0,8	1,8
КУ-2-8/ Cu^{2+}	12,9	41,7	0,8	0,6

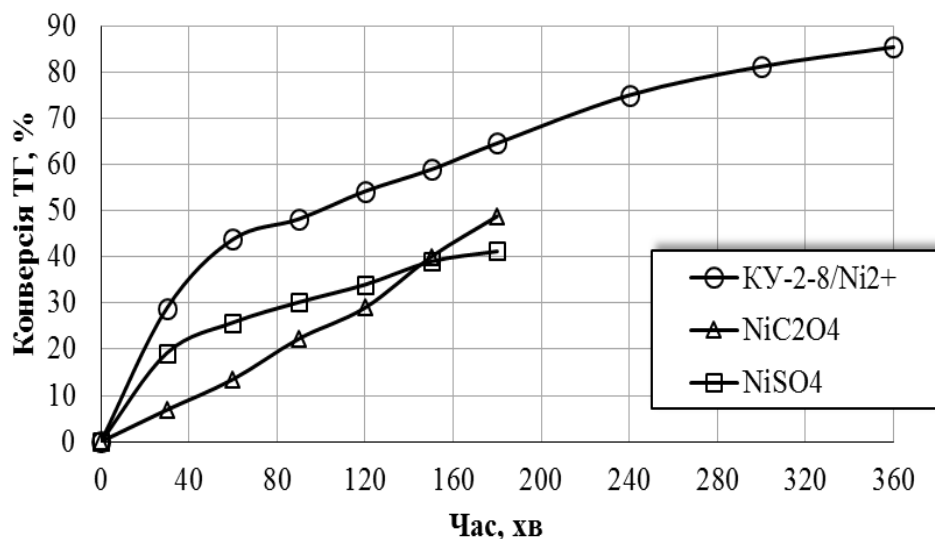


Рис. 4.12. Залежність конверсії ТГ в реакції їх алкоголізу *n*-бутанолом від часу в присутності різних каталізаторів. Температура – 383К, співвідношення БС : ТГ – 10 : 1 (мол.)

З рис. 4.12 що ефективнішим є використання катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , у присутності якого за 180 хв конверсія ТГ становить 65,4%, тоді як за умови каталізу оксалатом і сульфатом нікелю за цей самий час вона досягає лише 48,8 і 41,2%, відповідно.

Як каталізатор алкоголізу ТГСО ізобутанолом застосовували катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} , Zn^{2+} та Cu^{2+} (табл. 4.9).

Встановлено, що найбільшу активність виявляє каталізатор КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} у присутності якого конверсія ТГ становить 52,6% за 300 хв реакції алкоголізу. Найнижчі її значення досягаються у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Zn^{2+} – за 5 год експерименту лише 8,6%.

Таблиця 4.9

Вплив іону металу на алкоголіз ТГ ізобутанолом. Температура 383К, співвідношення і-БС : ТГ – 10 : 1 (мол.), вміст каталізатора – 2 мас. %. $KЧ_0 = 3,1$ мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ, %	Початкова швидкість перетворення тригліцеридів $г \cdot 10^5, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	300 хв		
КУ-2-8/ Ni^{2+}	52,6	0,6	0,5
КУ-2-8/ Cu^{+}	28,9	1,0	0,6
КУ-2-8/ Zn^{2+}	8,6	0,04	0,6

Що стосується ізоамілового спирту, то значення конверсії ТГ для каталізу усіма дослідженими іммобілізованими на катіонітах іонами знаходяться в межах 3–15%, що підтверджує загальну тенденцію зменшення швидкості реакції з видовженням ланцюга спирту.

У табл. 4.10 наведено сумарні результати досліджень впливу виду каталізатора на технологічні показники процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами C_2 – C_5 .

Очевидно, що у реакції етанолізу ТГСО найвища їх конверсія 86,6% досягається у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та взятого для порівняння катіоніту КУ-2-8 у Н-формі – 90,6%. Хоча конверсія ТГ за 180 хв реакції алкоголізу є вищою у присутності КУ-2-8/ H^+ , ніж КУ-2-8/ Sn^{2+} , однак початкова швидкість перетворення ТГ у присутності каталізатора КУ-2-8/ Sn^{2+} є дещо вищою. У реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-пропанолом найактивнішими каталізаторами є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та Co^{2+} , у присутності яких конверсія ТГ становить 99,7% та 99,9%, відповідно, незважаючи на те, що початкова швидкість перетворення ТГ є дещо нижчою порівняно з реакцією алкоголізу ТГ етанолом.

При алкоголізі тригліцеридів ізопропанолом максимальна конверсія ТГ 80,8% досягається при використанні каталізатора КУ-2-8 у Н-формі, який був взятий для порівняння. Дещо нижчі значення конверсії ТГ спостерігаються при використанні як каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Zn^{2+} , у присутності яких конверсія ТГ становить 75,0% та 70,0%, відповідно. Найвище значення конверсії ТГ у реакції їх алкоголізу *n*-бутанолом спостерігається у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 85,4%. Таку ж високу активність з-поміж досліджених катіонітів каталізатор КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} виявив і в реакції алкоголізу ТГ ізобутанолом, де конверсія ТГ становить 52,6% (300 хв).

Таблиця 4.10

Вплив природи каталізатора на показники процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами $\text{C}_2\text{--C}_5$

Каталізатор	Конверсія ТГ, %	Час реакції, хв	Колір за ЙМШ, $\text{cm}^3 \text{I}_2/100 \text{cm}^3$	Початкова швидкість перетворення ТГ, $\text{г} \cdot 10^5, \text{моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$
1	2	3	4	5
ЕС : ТГ – 4 : 1, температура – 353К				
КУ-2-8/H^+	90,6	150	0,13	2,4

Продовження табл. 4.10

1	2	3	4	5
КУ-2-8/Sn²⁺	86,6	150	0,20	2,5
АВ-17-8/ОН ⁻	82,2	180	0,17	0,6
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
АВ-17-8/ОН ⁻	62,9	240	0,13	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

Продовження табл. 4.10				
1	2	3	4	5
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	-

Перевагою всіх досліджених каталізаторів також є мінімальний перебіг побічних реакцій, що опосередковано підтверджують низька оптична густина одержаних продуктів (переведена в ЙМШ).

Також слід відзначити, що при застосуванні катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів вони не переходять у розчин, а залишаються на поверхні гранул іонообмінної смоли, що підтверджує відсутність зміни забарвлення каталізатора та реакційної суміші.

Таким чином, для реакції алкоголізу тригліцеридів спиртами C₂–C₄ доцільно використовувати каталізатор на основі іонообмінної смоли – КУ-2-8 з іммобілізованими іонами двовалентних металів, насамперед Sn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺. Суттєвими його перевагами є те, що іммобілізація катіонів металів здійснюється з розчинів їх солей, що характеризує простоту приготування каталізатора. 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 фільтрування.

4.5. Вплив спирту на закономірності алкоголізу тригліцеридів

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

Як видно з рис. 4.13, найвищу активність в реакції алкоголізу ТГСО з поміж усіх досліджених спиртів виявляє *n*-пропанол. Це виявляється у найвищому значенні конверсії ТГ, яка досягається за 240 хв.

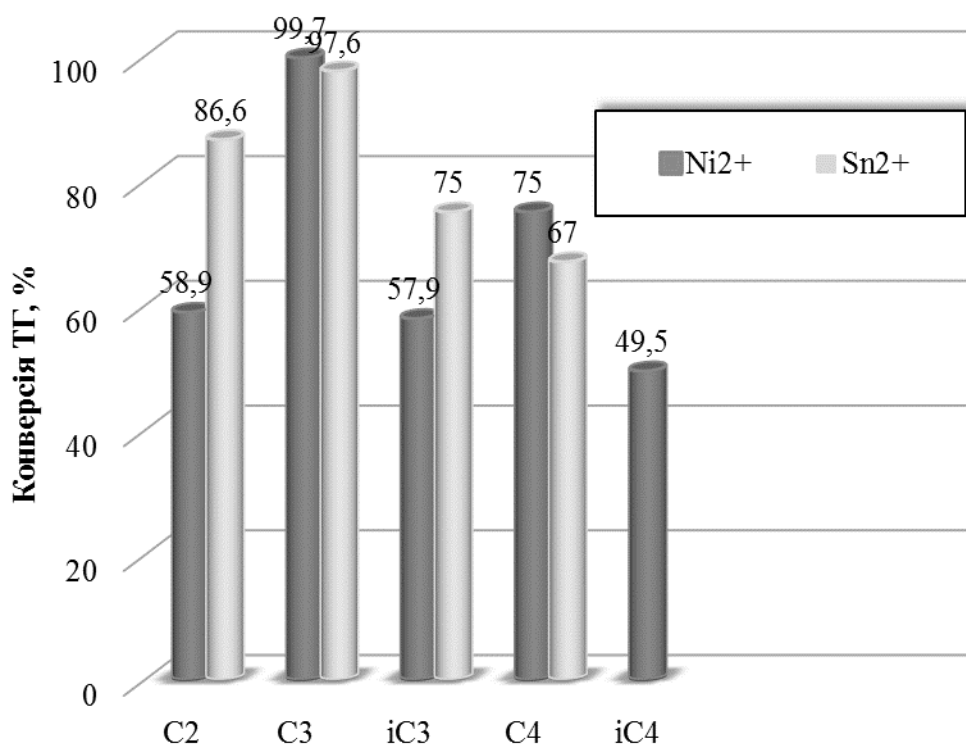


Рис. 4.13. Залежність конверсії ТГ від природи спирту в присутності каталізаторів КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ і Sn²⁺. Час реакції – 240 хв. Для спиртів C₂–C₃: температура 353К, співвідношення C₂–C₃ : ТГ – 4 : 1 (мол.), для спиртів C₄: температура 383К, співвідношення C₄ : ТГ – 10 : 1 (мол.).

При оцінці реакційної здатності спиртів у реакції алкоголізу ТГСО 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 Ni^{2+} і Sn^{2+} конверсія ТГ є нижчою, ніж відповідна конверсія при реакції ТГСО з *n*-пропанолом.

Збільшення довжини ланцюга та його ізомеризація зменшують реакційну здатність і активність аліфатичних спиртів при каталізі реакції алкоголізу ТГСО каталізаторами КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} і Sn^{2+} (рис. 4.13).

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.

* * *

Вивчено закономірності реакції алкоголізу тригліцеридів спиртами $\text{C}_2\text{--C}_5$ у присутності гетерогенного каталізатора – катіоніту КУ-2-8, що містить іммобілізований катіон двовалентного металу, а саме Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} .

Встановлено, що процес алкоголізу ТГ етанолом доцільно здійснювати при температурі 353К, а *n*-бутанолом – 383К.

Встановлено, що оптимальний вміст каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими на ньому іонами металів у реакції алкоголізу ТГ етанолом становить 2 мас. % (конверсія ТГ перевищує 80%), а у реакції з *n*-бутанолом, оптимальне значення вмісту каталізатора знаходиться в межах 2–5 мас. % (конверсія ТГ перевищує 60%).

Досліджено вплив мольного співвідношення реагентів спирт : ТГ на конверсію ТГ і встановлено, що для зниження витрати ресурсів на здійснення реакції алкоголізу етанолом, слід дотримуватись оптимального співвідношення реагентів ЕС : ТГ – (4–6) : 1. У присутності *n*-бутанолу оптимальне співвідношення реагентів БС : ТГ становить 10 : 1.

Досліджено вплив іммобілізованого на катіоніті КУ-2-8 іону двовалентного металу, а саме Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} на реакцію етанолізу ТГ. Встановлено, що найактивнішим каталізатором при якому конверсія ТГ становить 86,6% є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими на ньому іонами Sn^{2+} та катіоніт КУ-2-8 у Н-формі – 90,6%. У реакції алкоголізу тригліцеридів *n*-пропанолом встановлено, що 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 в межах 57–70%. Найактивнішим каталізатором реакції алкоголізу *n*-бутанолом є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими на ньому іонами Ni^{2+} , у присутності якого конверсія ТГ досягає 85,4 % за 360 хв реакції.

Встановлено, що будова і фізико-хімічні властивості аліфатичних спиртів впливають на їх реакційну здатність під час їх взаємодії з тригліцеридами: 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.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛІЦЕРИДІВ

5.1. Алкоголіз тригліцеридів естеро-альдегідною фракцією у присутності солей двовалентних металів

Естеро-альдегідна фракція (ЕАФ) виробництва спирту-ректифікату містить не менше 92 об. % етанолу, що робить її потенційною сировиною для реакції алкоголізу. Вона представляє собою суміш етилового спирту (92–98 об. %) і 2–8 % домішок (води, естерів, альдегідів, діацетилу, метанолу). Тому нами досліджено вплив солей двовалентних металів на конверсію ТГ естеро-альдегідною фракцією. Як каталізатор використовували хлориди стануму (II), кобальту (II), купруму (II), нікелю (рис. 5.1), а як джерело ТГ – рафіновану соняшникову олію.

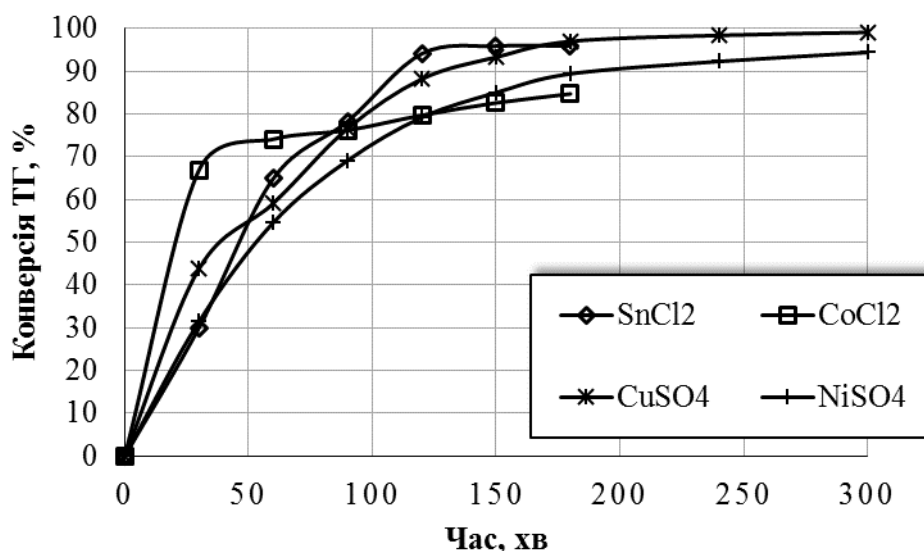


Рис. 5.1. Залежність конверсії ТГ від часу реакції їх алкоголізу ЕАФ у присутності солей металів. Температура реакції – 353К, мольне співвідношення ЕС(ЕАФ) : ТГ – 4 : 1, кількість каталізатора – 0,017 моль/дм³

З рис. 5.1 видно, що найвищі значення конверсії ТГ спостерігаються при каталізі реакції з використанням як каталізатора сульфату купруму (II): за 180 хв конверсія ТГ досягає 97%, а при подальшому збільшенні часу експерименту до 300 хв конверсія ТГ становить 99,1%.

Дещо нижчі значення конверсії ТГ спостерігаються при використанні як каталізатора хлориду стануму (II). Вже за 60 хв реакції досягається конверсія ТГ 60,0%, а за наступні 120 хв – 95,9%. При використанні як каталізатора сульфату нікелю за 180 хв конверсія ТГ становить 89,4%, а збільшення часу реакції до 300 хв дає можливість досягти конверсії ТГ 94,4%. При каталіз хлоридом кобальту (II) за 180 хв досягається конверсія ТГ 84,7%.

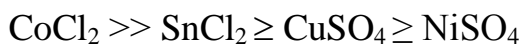
Початкова швидкість перетворення тригліцеридів (за 30 хв реакції) є найвищою у присутності хлориду кобальту (II) $-4,4 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с). Проте, після 30 хв реакції (конверсія ТГ 63–68%) швидкість перетворення тригліцеридів у його присутності різко зменшується. На відміну від цього, при каталізі хлоридом стануму (II) початкова швидкість реакції є нижчою – $2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), але досягнута конверсія ТГ становить 94–95% (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Вплив природи іону двовалентного металу на алкоголіз ТГ у присутності солей металів. Температура – 353К, мольне співвідношення ЕАФ : ТГ – 4 : 1, кількість каталізатора – 0,017 моль/дм³, КЧ₀ = 3,0 мг КОН/г

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення тригліцеридів г · 10 ⁵ , моль/(дм ³ · с)	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	90 хв	180 хв		
CuSO ₄	76,6	97,0	2,3	0,8
SnCl ₂	78,3	95,9	2,6	1,5
NiSO ₄	69,1	89,4	2,1	0,9
CoCl ₂	76,2	84,7	4,4	2,1

За початковою швидкістю перетворення тригліцеридів досліджені солі двовалентних металів утворюють ряд:



Незважаючи на дещо нижчу швидкість реакції у присутності сульфату купруму (II), порівняно з іншими дослідженими солями, цей каталізатор є найефективнішим для процесу перетворення ТГ на етилові естери НЖК, якщо сировиною є ЕАФ спиртового виробництва. Це корелює з результатами, одержаними при алкоголізі ТГСО етанолом.

Очевидно, що при використанні як реагенту етанолу у вигляді практично зневодненого спирту і як компонента ЕАФ є суттєві відмінності у показниках реакції (рис. 3.2, 5.1). Такі відмінності можуть бути зумовлені декількома чинниками – наявністю значної кількості води та інших домішок у складі ЕАФ, різним мольним співвідношенням ЕС(ЕАФ) : ТГ тощо.

Оскільки солі двовалентних металів частково розчинні у реакційній суміші, що ускладнює процес відділення каталізатора від продуктів реакції досліджено реакцію алкоголізу тригліцеридів естеро-альдегідною фракцією у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} Cu^{2+} та для порівняння у Н-формі. Дослідження здійснювали при температурі реакції 383К, мольному співвідношенні ЕС(ЕАФ) : ТГ – 4 : 1, вмісті каталізатора – 2 мас. %.

Результати досліджень показують (рис. 5.2), що найвища конверсія ТГ спостерігається, як і при етанолізі ТГСО осушеним спиртом, у присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі: за перші 60 хв реакції вона становить 85,0%, а за наступні 120 хв досягає 98,7%. Дещо меншу активність виявляють катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та Zn^{2+} . У присутності іону Ni^{2+} конверсія ТГ за першу годину експерименту становить 78,9%, при подальшому збільшенні часу реакції до 180 хв, конверсія ТГ досягає 94,6%. При використанні як каталізатора катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Zn^{2+} за 60 хв реакції конверсія ТГ становить 64,9%, а за 3 год експерименту – 92,6%.

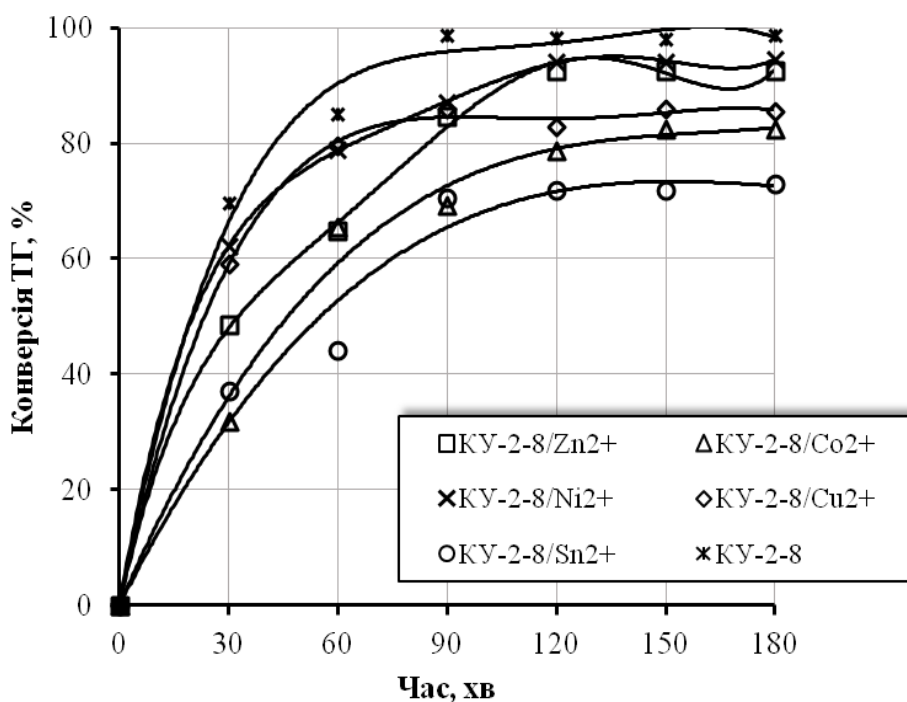


Рис. 5.2. Залежність конверсії ТГ в реакції їх алкоголізу ЕАФ від часу в присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів. Температура – 353К, мольне співвідношення ЕС(ЕАФ) : ТГ – 4 : 1, вміст каталізатора – 2 мас. %

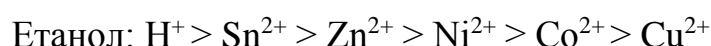
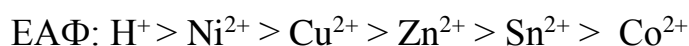
Отримані результати показують, що для усіх досліджених каталізаторів реакції алкоголізу тригліцеридів ЕАФ, конверсія ТГ за 3 год досягає понад 80% за винятком катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} (рис. 5.2).

Результати етанолізу ТГСО у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами двовалентних металів показали дещо нижчі значення конверсії ТГ, порівняно з ЕАФ. До прикладу, в реакції алкоголізу ЕАФ у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} конверсія ТГ за 180 хв досягає 94,6%, а у реакції алкоголізу етанолом у присутності цього ж каталізатора, значення конверсії ТГ становить лише 52,4%. Такі результати можна пояснити складом ЕАФ, яка є сумішшю етилового спирту, води та домішок естерів, альдегідів, діацетилу, метанолу тощо, які впливають на реакцію алкоголізу ТГ.

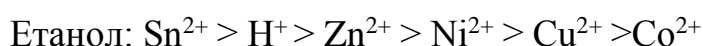
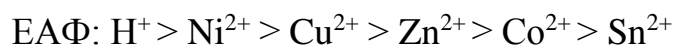
Вплив іону металу на реакцію алкоголізу тригліцеридів ЕАФ. Температура – 353К, мольне співвідношення ЕС(ЕАФ) : ТГ – 4 : 1, вміст каталізатора – 2 мас. %. $KЧ_0 = 2,6$ мг КОН/г, Колір СО за ЙМШ – $0,16 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення ТГ, $\text{г} \cdot 10^5$ моль/(дм ³ ·с)	Колір за ЙМШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100$ см^3	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	90 хв	180 хв			
КУ-2-8/ H^+	98,7	98,7	3,7	0,12	0,5
КУ-2-8/ Ni^{2+}	87,0	94,6	3,5	0,13	0,5
КУ-2-8/ Zn^{2+}	84,6	92,6	2,9	0,16	0,4
КУ-2-8/ Cu^{2+}	86,0	86,6	3,5	0,16	0,5
КУ-2-8/ Co^{2+}	69,1	82,4	2,8	0,13	0,5
КУ-2-8/ Sn^{2+}	70,6	73,0	1,9	0,13	0,4

За конверсією ТГ досліджені іммобілізовані на КУ-2-8 катіони металів утворюють ряди:



За початковою швидкістю перетворення тригліцеридів, ці ряди мають такий характер:



Очевидною є суттєва відмінність як в активності досліджених каталізаторів, так і в забезпеченні ними високої конверсії ТГ при їх взаємодії з ЕС і ЕАФ.

У реакції алкоголізу ТГ естеро-альдегідною фракцією середня початкова швидкість перетворення тригліцеридів за участю всіх досліджених

каталізаторів дорівнює $3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с), що є вищим значенням, порівняно з реакцією алкоголізу етанолом, у присутності якого середня початкова швидкість перетворення тригліцеридів дорівнює $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с).

На рис. 5.3 наведено порівняння значень конверсії ТГ, досягнутих при каталізі алкоголізу ТГСО естеро-альдегідною фракцією солями металів та іонами, іммобілізованими на катіоніт КУ-2-8. Очевидно, що при використанні у реакції алкоголізу тригліцеридів 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, які є частково розчинними у реакційній суміші реагують з домішками, що містяться у ЕАФ і тим самим краще каталізують реакцію алкоголізу ТГ.

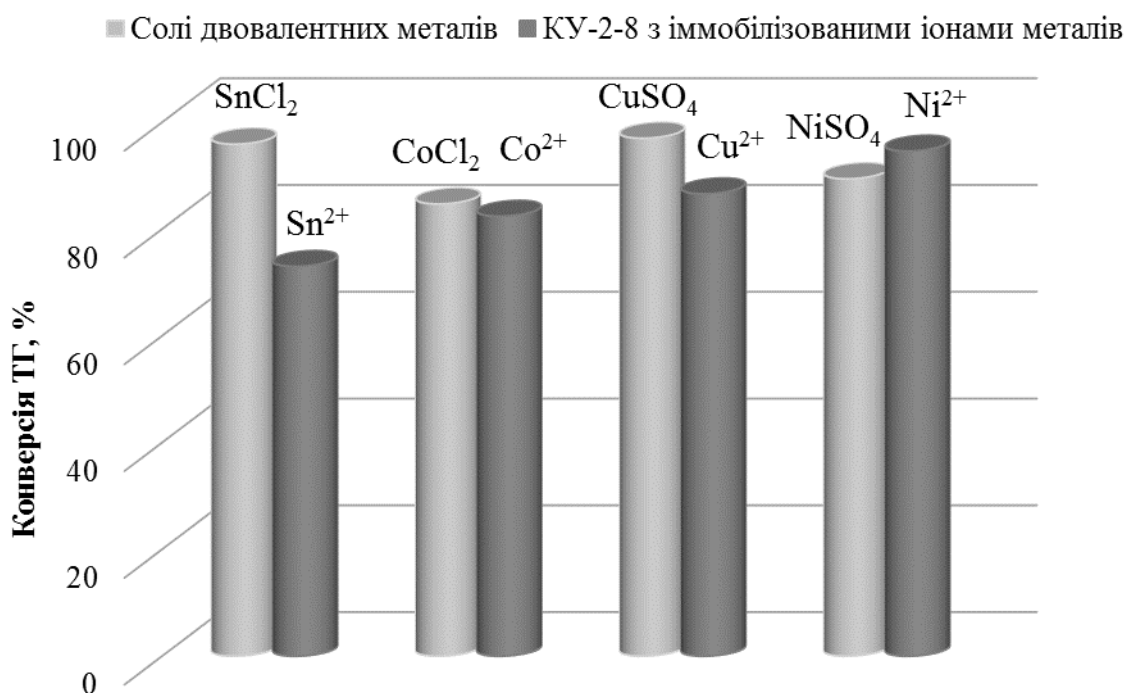


Рис. 5.3. Залежність конверсії ТГ від типу дослідженого каталізатора.

Температура – 353К, мольне співвідношення ЕС(ЕАФ) : ТГ – 4 : 1.

Час реакції – 180 хв

Для встановлення оптимально мольного співвідношення ЕС(ЕАФ) : ТГ, дослідили реакцію алкоголізу тригліцеридів ЕАФ у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} . Дослідження здійснювали при температурі реакції 383К та вмісті каталізатора катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} – 2 мас. %. Співвідношення змінювали в межах (3,7–4,5) : 1.

Встановлено, що зміна мольного співвідношення в даному діапазоні значно меншою мірою впливає на інтенсивність та технологічні показники процесу алкоголізу ТГ естеро-альдегідною фракцією [117].

Встановлено, що при використанні співвідношення ЕС(ЕАФ) : ТГ – 3,7 : 1 за перші 60 хв реакції алкоголізу конверсія ТГ становить 65,5%, а з подальшим збільшенням часу експерименту до 180 хв вона досягає 82,4%. Зі збільшенням надлишку естеро-альдегідної фракції з 3,7 : 1 до 4,5 : 1 конверсія ТГ змінюється незначно і за 60 хв реакції становить 62,4%, а за наступні 120 хв зростає до 84,9% (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Вплив мольного співвідношення ЕС(ЕАФ) : ТГ на реакцію алкоголізу ТГ. Температура – 353К, вміст каталізатора КУ-2-8/ Co^{2+} – 2 мас. %. $\text{KЧ}_0 = 2,6$ мг КОН/г, Колір СО за ЙМШ – $0,16 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$

Мольне співвідношення ЕС(ЕАФ) :ТГ	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення ТГ, $\text{r} \cdot 10^5$ моль/ $(\text{дм}^3 \cdot \text{c})$	Колір за ЙМШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	90 хв	180 хв			
3,7 : 1	69,1	82,4	2,8	0,13	0,4
4,0 : 1	74,0	81,7	5,5	0,17	0,3
4,5 : 1	67,7	84,9	3,5	0,11	0,4

Початкова швидкість перетворення тригліцеридів при мольному співвідношенні ЕС(ЕАФ) : ТГ – 4,0 : 1 є досить високою і становить $5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/ $(\text{дм}^3 \cdot \text{c})$, порівняно з іншими дослідженими мольними співвідношеннями.

Проте хоча при даному мольному співвідношенні за 60 хв реакції значення конверсії ТГ досягає 74,8%, але при збільшенні часу експерименту до 180 хв воно збільшується лише на 5%.

Такі розбіжності результатів впливу мольного співвідношення реагентів у діапазоні ЕС(ЕАФ) : ТГ – (3,7–4,5) : 1 у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} на швидкість реакції можна пояснити впливом масоперенесення реагентів до поверхні каталізатора з олійної та гліцеринової фаз реакційної суміші, які утворюються під час алкоголізу і не змішуються між собою. Оптимальним мольним співвідношення реагентів ЕС(ЕАФ) : ТГ в реакції алкоголізу тригліцеридів можна вважати 4,0 : 1, оскільки початкова швидкість перетворення тригліцеридів є найвищою, порівняно з іншими дослідженими мольними співвідношеннями.

5.2. Вплив води та етилацетату на алкоголіз тригліцеридів

Наявність води у реагентах може спричинити в умовах високої температури гідроліз тригліцеридів до дигліцеридів та вільних жирних кислот. Вплив води на реакцію алкоголізу тригліцеридів досліджено при температурі 353К, мольному співвідношенні ЕС : ТГ – 4 : 1, вмісті каталізатора – 2 мас. %. Для дослідження використовували осушений прожареним сульфатом магнію етиловий спирт та етиловий спирт з вмістом у ньому 6,2–17,8 мас. % води.

Встановлено, що відсутність води в етанолі дає можливість досягти конверсії ТГ у реакції їх алкоголізу понад 90%. За 60 хв реакції конверсія ТГ становить 84,9%, а за наступні 120 хв досягає 92,5% (рис. 5.4).

Збільшення вмісту води у реакційній суміші призводить до зниження конверсії ТГ. При вмісті води 6,2% за 60 хв реакції вона досягає 68,4%, а наявність в етанолі 17,8 % води дозволяє досягти конверсії ТГ лише 61,4 % за 180 хв реакції алкоголізу.

Отримані результати досліджень показують, що присутність води в спирті впливає як на швидкість реакції алкоголізу, так і на конверсію ТГ (табл. 5.4).

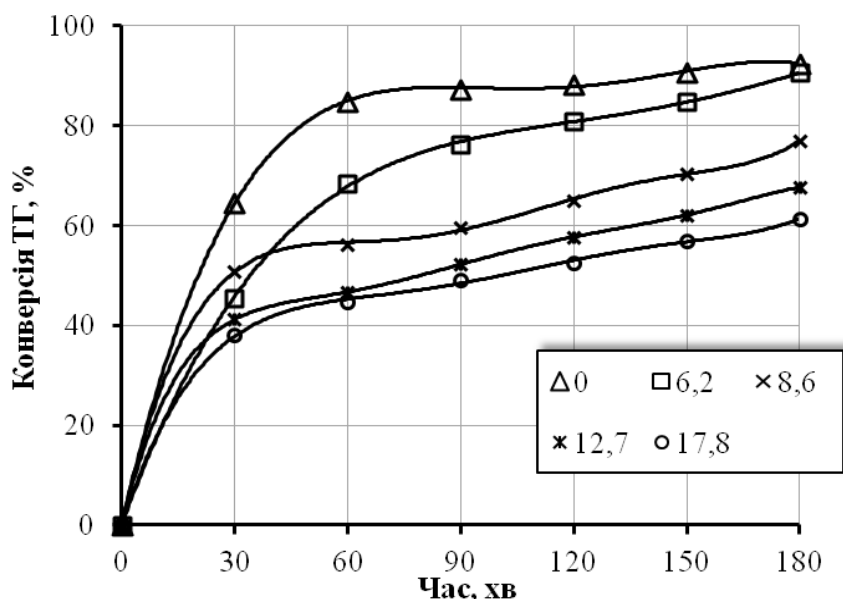


Рис. 5.4. Залежність конверсії ТГ від часу при різному вмісті води в етанолі. Температура – 353К, співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1 (мол.), вміст каталізатора КУ-2-8 – 2 мас. %

Таблиця 5.4

Вплив вмісту води в етанолі на реакцію алкоголізу ТГ. Температура – 353К, вміст каталізатора КУ-2-8 – 2 мас. %. $KЧ_0 = 3,3$ мг КОН/г

Вміст води в ЕС, мас. %	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість перетворення ТГ, $г \cdot 10^5$ моль/(дм ³ ·с)	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	90 хв	180 хв		
0	87,4	92,5	4,7	0,5
6,2	76,4	90,6	3,3	0,4
8,6	59,6	77,0	3,7	0,4
12,7	52,2	67,6	3,0	0,3
17,8	49,2	61,4	2,7	0,5

Оскільки в результаті алкоголізу тригліцеридів естеро-альдегідною фракцією, яка має достатньо високий вміст води, було досягнуто кращі результати, ніж у реакції алкоголізу ТГ етанолом з таким самим вмістом води, зроблене припущення, що наявні у ЕАФ домішки, зокрема нижчі естери, покращують розчинність етанолу в олії та впливають на швидкість реакції та на показники процесу.

З метою перевірки даного твердження, нами було створено модельну суміш, яка крім етанолу містила один із основних компонентів ЕАФ – етилацетат. Реакцію здійснювали у присутності катализатора КУ-2-8 у Н-формі при температурі 353К, мольному співвідношенні ЕС : ТГ – 4 : 1 та вмісті катализатора 2 мас. %.

З рис. 5.5 очевидно, що за наявності в безводному етанолі етилацетату концентрацією 30 г/дм³ за 90 хв реакції досягається рівноважна конверсія ТГ, яка становить 98,1%. При додаванні до реакційної суміші, яка містить таку саму кількість етилацетату, 8 мас. % води, конверсія ТГ навіть незначно зростає – 98,8%.

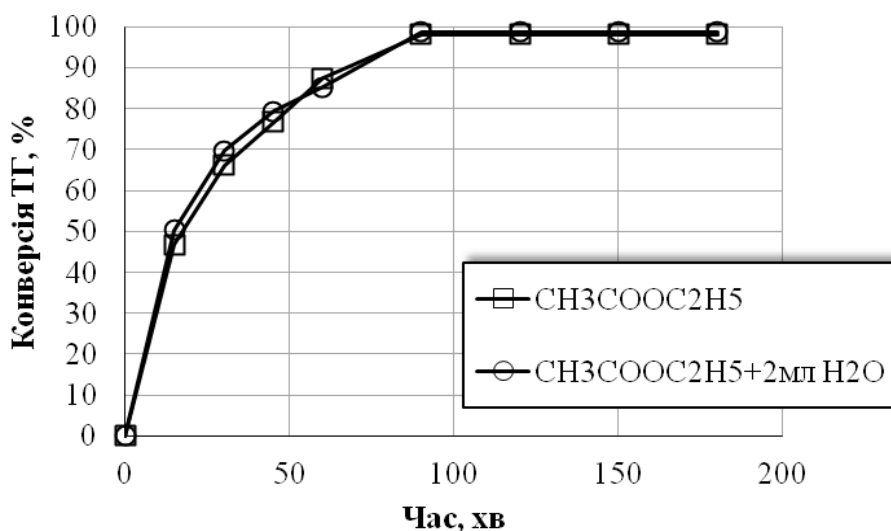


Рис. 5.5. Залежність конверсії ТГ від часу в присутності етилацетату.

Температура – 353К, мольне співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1,

вміст катализатора КУ-2-8 – 2 мас. %

Її рівноважне значення також досягається за 90 хв реакції і на 1% перевищує значення конверсії ТГ, одержане при використанні безводного етилацетату.

Таким чином, нами зроблено припущення, що етилацетат покращує розчинність етанолу в олії і частково гомогенізує реакційну суміш.

Отже, можна зробити висновок про позитивний вплив домішок ЕАФ на технологічні показники процесу алкоголізу ТГСО наявним у ній етиловим спиртом.

5.3 Вплив олеїнової кислоти на алкоголіз тригліцеридів

Оскільки олеїнова кислота (ОК) може міститися у тваринних жирах і оліях у значній кількості [134], тому досліджено закономірності її взаємодії зі спиртом під час паралельного перебігу алкоголізу ТГСО.

Зокрема, досліджено реакцію алкоголізу тригліцеридів ізобутанолом з вмістом ОК 50% від реакційного об'єму. Як каталізатор застосовували катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} при вмісті 2 мас. %. Температура реакції становила 383К, мольне співвідношення реагентів і-БС : СО – 10 : 1 (табл. 5.5).

Досліди вели за умови кипіння спирту у реакторі, оснащеному пасткою Діна-Старка, в якій конденсувались реакційна вода та спирт. Після відшаровування спирт повертався на реакцію.

Для визначення вмісту кислоти в реакційній суміші, через кожну годину визначали кислотне число відібраної проби.

Дані табл. 5.5 підтверджують зроблений раніше висновок, що іони металів, іммобілізовані катіонітом КУ-2-8, як і солі металів каталізують реакцію естерифікації ВЖК, наявних у ТГСО. За умови низького вмісту в ТГСО вільних жирних кислот ступінь їх перетворення у реакції естерифікації є вищим, ніж при вмісті ОК 50,0%. На перебіг реакції алкоголізу ТГСО ізобутиловим спиртом реакція естерифікації ОК практично не має впливу,

оскільки конверсія ТГ у присутності ОК (47,9%) і за її практичної відсутності (52,6%) має близькі значення.

Таблиця 5.5

Вплив вмісту олеїнової кислоти (ОК) на сумісну реакцію її естерифікації і алкоголізу ТГ ізобутанолом. Температура – 383К, вміст каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – 2 мас. %. Час реакції – 360 хв

Вміст ОК, мас. %	Конверсія ТГ, %	КЧ ₀ , мг КОН/г	КЧ реакційної суміші, мг КОН/г	Конверсія ОК, %
50,0	47,9	46,4	29,9	35,6
–	52,6	2,3	0,5	78,3

Слід відзначити, що ступінь перетворення тригліцеридів загалом є вищим, ніж ступінь перетворення ОК.

У табл. 5.6 наведено результати досліджень сумісної реакцію естерифікації ОК і алкоголізу ТГ ізобутанолом та ізоаміловим спиртом, які корелюють з наведеними вище результатами.

Таблиця 5.6

Вплив вмісту олеїнової кислоти (ОК) на реакцію її естерифікації і алкоголізу ТГ ізобутанолом та ізоаміловим спиртом у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} . Температура – 383К, вміст каталізатора – 2 мас. %. КЧ₀=46,5 мг КОН/г (і-БС), КЧ₀=34,9 мг КОН/г (і-АС). Час реакції – 360 хв

Спирт	Конверсія ТГ, %	КЧ реакційної суміші, мг КОН/г	Конверсія ОК, %
ізобутанол	50,2	29,1	37,4
ізоаміловий	53,9	22,2	36,4

Можна зробити висновок, що дуже високий вміст ВЖК у тригліцеридах при використанні як каталізаторів їх алкоголізу іонів металів, іммобілізованих

на катіоніті, вимагатиме значно більшої тривалості процесу для досягнення повного перетворення цих кислот.

5.4. Повторне використання каталізатора у реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом

Загальною перевагою гетерогенних каталізаторів є можливість їх повторного використання та простота відокремлення від продуктів реакції. Крім того, вони не утворюють мила, спрощують очищення гліцерину (99% чистого гліцерину проти 75% при гомогенному каталізі). Вони мають високу стійкість до води і ВЖК, які завжди присутні у сировині [95]. Тому нами було досліджено багаторазове використання каталізатора КУ-2-8, який був віддекантований від реакційної суміші після першоразового використання та повернений на реакцію.

Проведені дослідження показали, що після чотириразового використання каталізатора КУ-2-8, конверсія ТГ у реакції їх алкоголізу становить понад 88% (180 хв) і коливається в межах похибки визначення, що підтверджує можливість повторного використання гетерогенного каталізатора, який легко відділяється з реакційної суміші (табл. 5.8).

Також дослідили багаторазове використання каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} у реакції алкоголізу ТГ етанолом, який виділили із попередньо здійсненого дослідження. У результаті чотирьох експериментів конверсія ТГ за 150 хв становила 88,6%, 90,3%, 89,4% та 88,9%, відповідно.

На дослідно-промисловій установці ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.) виготовлено дослідну партію *n*-пропілових естерів НЖК у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} . При п'ятиразовому його використанні конверсія ТГ досягла понад 99,5% та знаходилась в межах $\pm 0,1-0,3\%$ (Додаток А.1).

Повторне використання каталізатора КУ-2-8 у реакції алкоголізу ТГ етанолом. Температура 353 К, мольне співвідношення ЕС : ТГ – 4 : 1, вміст каталізатора – 2 мас. %, $KЧ_0 = 2,0$ мг КОН/г, Колір СО за ЙМШ – $0,16 \text{ см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$

№ дослідю	Конверсія ТГ, %		Колір за ЙМШ, $\text{см}^3 \text{ I}_2/100 \text{ см}^3$	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г
	120 хв	180 хв		
1	88,3	88,6	0,13	0,4
2	85,3	90,3	0,15	0,3
3	84,7	89,4	0,15	0,4
4	85,2	88,9	0,15	0,4

Отже, при застосуванні катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Ni^{2+} суттєво спрощується технологія процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами $\text{C}_2\text{--C}_3$, порівняно із застосуванням гомогенних кислотних чи лужних каталізаторів, які потребують стадії нейтралізації, а також створюється можливість повторного використання каталізатора.

5.5. Впливу іону металу на алкоголіз ріпакової олії ізопропанолом

Встановлено, що у реакції алкоголізу тригліцеридів соняшникової олії спиртами $\text{C}_2\text{--C}_5$ у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами двовалентних металів конверсія ТГ становить понад 98%. Оскільки ріпакова олія також є реагентом, який використовують у реакції алкоголізу (ріпак містить 45–50% олії – не менше, ніж насіння соняшника) [135, 136], нами досліджений процес алкоголізу тригліцеридів ріпакової олії (ТГРО) ізопропанолом. Як каталізатор використовували катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} , Ni^{2+} та Co^{2+} [137].

Дослідження здійснювали при температурі реакції 353К, мольному співвідношенні *i*-ПС : РО – 4 : 1, вмісті каталізатора – 2 мас. %. Як видно з рис. 5.6, найвищу активність виявляють катіоніти з іммобілізованими іонами Sn²⁺ та Ni²⁺. Протягом 240 хв відбувається повне перетворення ТГ і їх конверсія становить 100%. У присутності катіоніту, модифікованого іонами Ni²⁺, спостерігається найвища інтенсивність процесу – за початковий період реакції 60 хв конверсія ТГ досягає 79,7%, а за 240 хв реакції становить 100%.

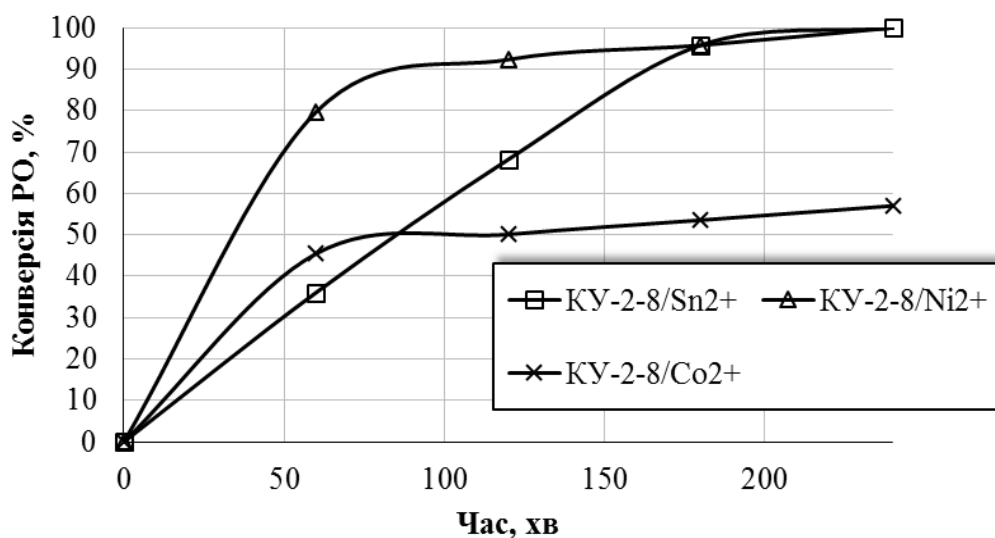


Рис. 5.6. Залежність конверсії ТГ ріпакової олії від часу в присутності іонів металів. Температура – 353К, мольне співвідношення *i*-ПС : РО – 4 : 1, вміст каталізатора – 2 мас. %

За конверсією ТГ досліджені іммобілізовані на КУ-2-8 катіони металів утворюють такі ряди:

ріпакова олія $\text{Sn}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+} \gg \text{Co}^{2+}$,

соняшникова олія $\text{Sn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+}$,

а за початковою швидкістю перетворення тригліцеридів:

ріпакова олія $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sn}^{2+}$,

соняшникова олія $\text{Co}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

Як бачимо, найвища конверсія ТГ ріпакової олії в їх реакції з ізопропанолом досягається у присутності каталізатора КУ-2-8 з

іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Ni^{2+} , проте початкова швидкість перетворення тригліцеридів для катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} є нижчою – $4,4 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм³·с), порівняно з катіонітом КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} – $9,7 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм³·с).

Таблиця 5.8

Вплив іону металу, іммобілізованого на катіоніті КУ-2-8, на алкоголіз ріпакової олії ізопропанолом. Температура 353 К, мольне співвідношення і-ПС : РО – 4 : 1, вміст каталізатора – 2 мас. %. $\text{KЧ}_0 = 4,6$ 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/(дм ³ ·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

У присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} конверсія ТГ ріпакової олії становить 57,0% за 240 хв реакції, аналогічні результати спостерігаються при алкоголізі соняшникової олії, проте початкова швидкість перетворення ріпакової олії є вищою – $5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм³·с), ніж при алкоголізі соняшникової олії – $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³·с).

З табл. 5.8 видно, що інтенсивність естерифікації ВЖК, присутніх у ріпаковій олії, ізопропанолом є нижчою, ніж інтенсивність естерифікації кислот, наявних у соняшниковій олії, що підтверджує зменшення кислотного числа продуктів реакції відносно початкового кислотного числа на 17–31%.

З рис. 5.7 очевидно, що при використанні ріпакової олії досягаються вищі значення конверсії ТГ, ніж при використанні соняшникової олії. Такі відмінності пов'язані з різним складом та вмістом жирних кислот. Відомо, що

ріпакова олія містить порівняно з іншими рослинними оліями, найменшу кількість насичених жирних кислот.

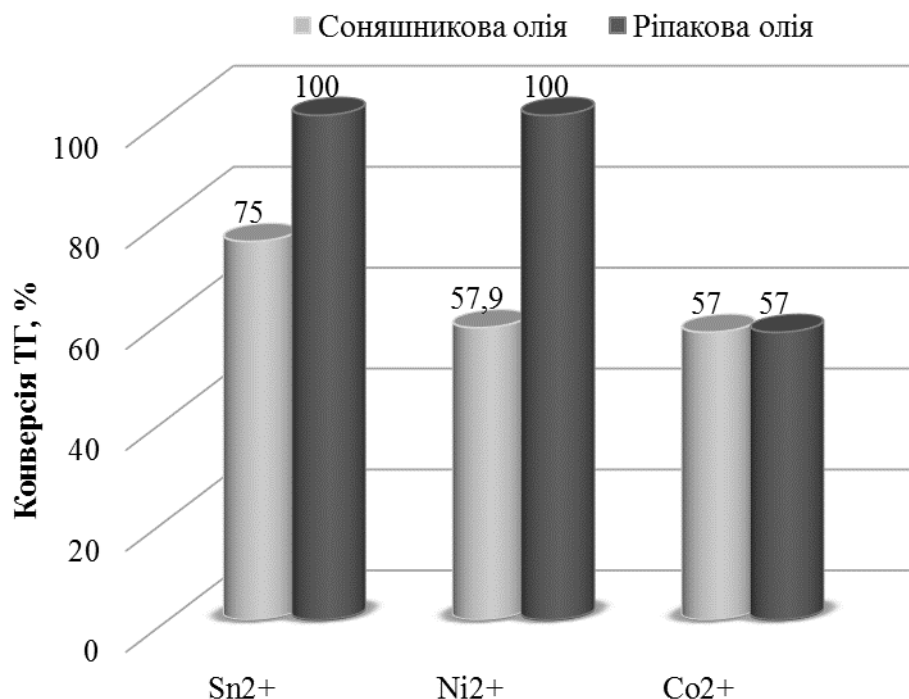


Рис. 5.7. Залежність конверсії ТГ соняшникової та ріпакової олій від іону металу каталізатора у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів.

Температура – 353К, мольне співвідношення і-ПС : СО (РО) – 4 : 1
вміст каталізатора – 2 мас. %, час реакції – 240 хв

Ймовірно, тому реакція трансестерифікації ріпакової олії відбувається інтенсивніше з практично повним перетворенням тригліцеридів за 240 хв, на відміну від соняшникової олії, для якої за цей час частина тригліцеридів ще не прореагувала.

5.6. Принципові технологічні схеми процесу алкоголізу тригліцеридів спиртами C₂–C₄

У табл. 5.9 наведені основні технологічні параметри процесу алкоголізу ТГ аліфатичними спиртами C₂–C₅ у присутності катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів на основі яких було розроблено принципові технологічні схеми процесу алкоголізу ТГ.

Таблиця 5.9

Основні 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
Інтенсивність перемішування, об/хв	не менше 80 об/хв						
Каталізатор*	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺
Вміст кат-ра, мас. %	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

Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання етилових естерів НЖК у присутності гетерогенного каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами двовалентних металів наведена на рис. 5.8. Як тригліцериди запропоновано використовувати рафіновану соняшникову олію.

Процес 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.

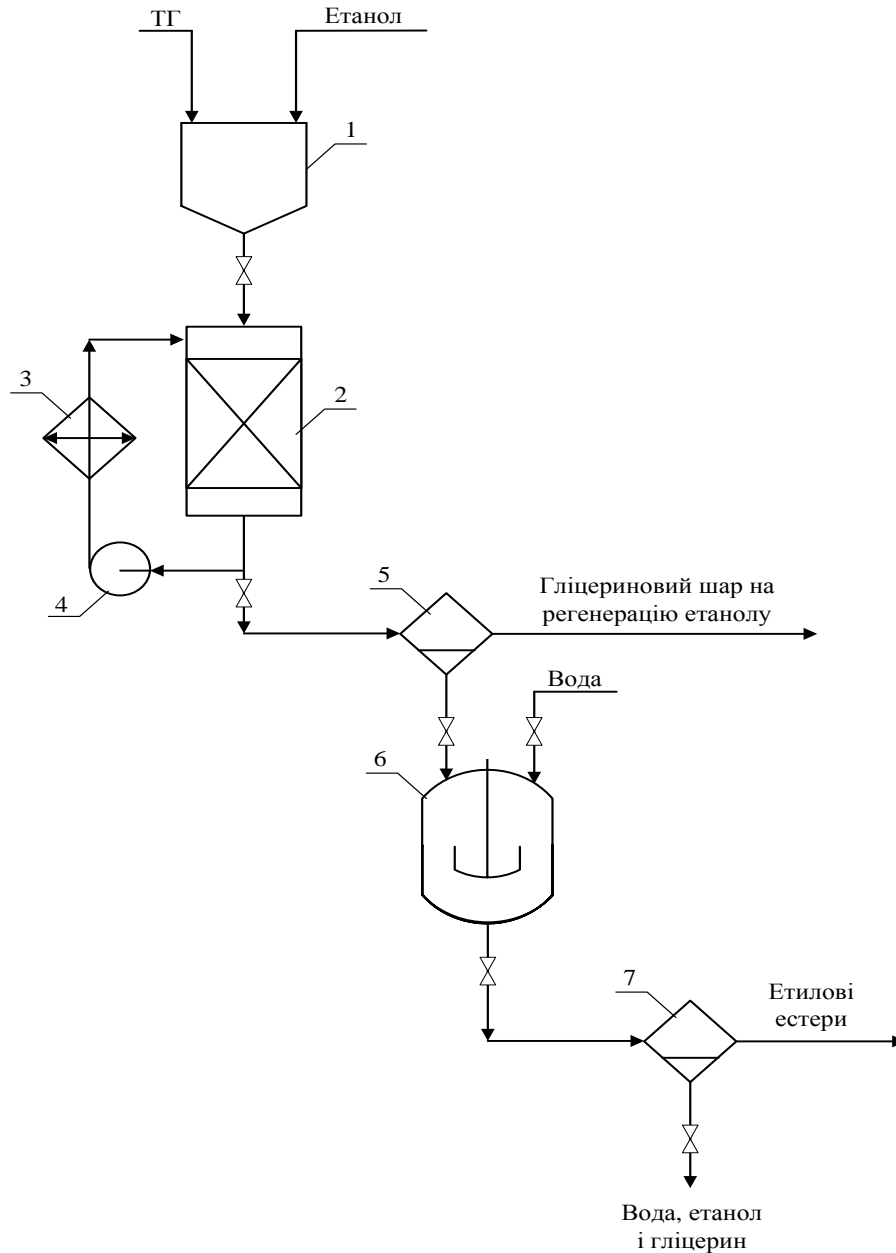


Рис. 5.8. Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання етилових естерів НЖК:

- 1 – ємність для спирту та олії; 2 – реактор трансестерифікації;
 3 – теплообмінник; 4 – відцентровий насос; 5, 7 – сепаратор;
 6 – ємність для промивання реакційної суміші

Свіжий етанол зі складу та рафіновану соняшникову олію подають у ємність 1 у розрахованих, згідно мольного співвідношення, кількостях. З ємності 1 суміш спирту та олії дозують в реактор трансестерифікації 2, в якому

міститься насипний шар гетерогенного каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} .

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

Реакційна суміш за допомогою відцентрового насоса 4 рециркулює та проходить через теплообмінник 3 в 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.

Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання *n*-пропілових естерів НЖК у присутності гетерогенного каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} наведена на рис. 5.9.

Процес включає стадії підготовки сировини, алкоголізу тригліцеридів *n*-пропанолом у присутності каталізатора – КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та відмивання непрореагованого *n*-пропанолу водою у кількості ~100% від об'єму реакційної суміші.

Свіжий *n*-пропанол зі складу та рафіновану соняшникову олію подають у ємність 1 у розрахованих, згідно мольного співвідношення, кількостях. З ємності 1 суміш спирту та олії дозують в реактор трансестерифікації 2, в якому міститься насипний шар гетерогенного каталізатора на основі іонообмінної смоли – КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Co^{2+} .

Реакція алкоголізу відбувається за атмосферного тиску при температурі 353К. Мольне співвідношення реагентів ПС : ТГ – 4 : 1, час реакції – 4 год.

Реакційна суміш за допомогою відцентрового насоса 4 рециркулює та проходить через теплообмінник 3 у реактор трансестерифікації 2. Одержані

продукти реакції – *n*-пропілові естери НЖК потрапляють в ємність для промивання реакційної суміші 5 для відмивання водою.

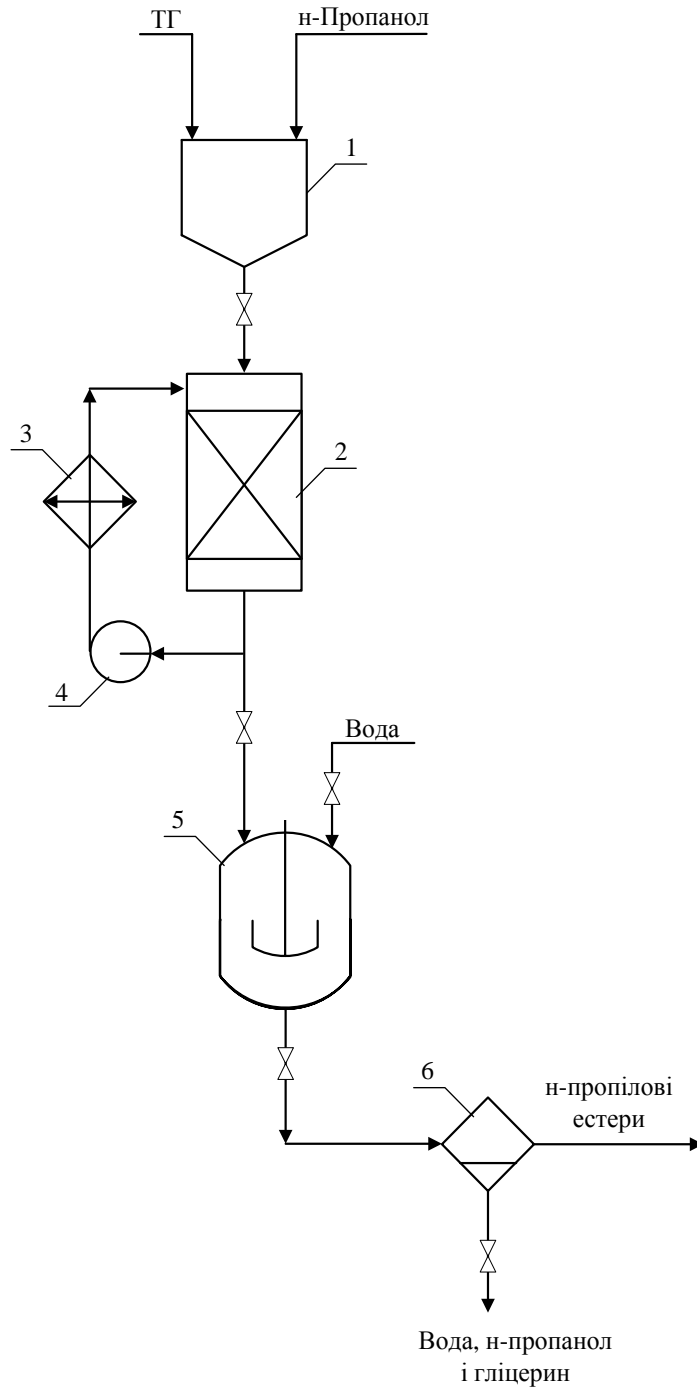


Рис. 5.9. Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання

n-пропілових естерів НЖК:

1 – ємність для спирту та олії; 2 – реактор трансестерифікації;

3 – теплообмінник; 4 – відцентровий насос;

5 – ємність для промивання реакційної суміші водою; 6 – сепаратор

Водно-естерну емульсію зливають в сепаратор 6, де відбувається розділення забрудненої залишками гліцерину і *n*-пропанолу води від продуктів реакції алкоголізу – *n*-пропілових естерів НЖК.

Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання *n*-бутилових естерів НЖК наведена на рис. 5.10.

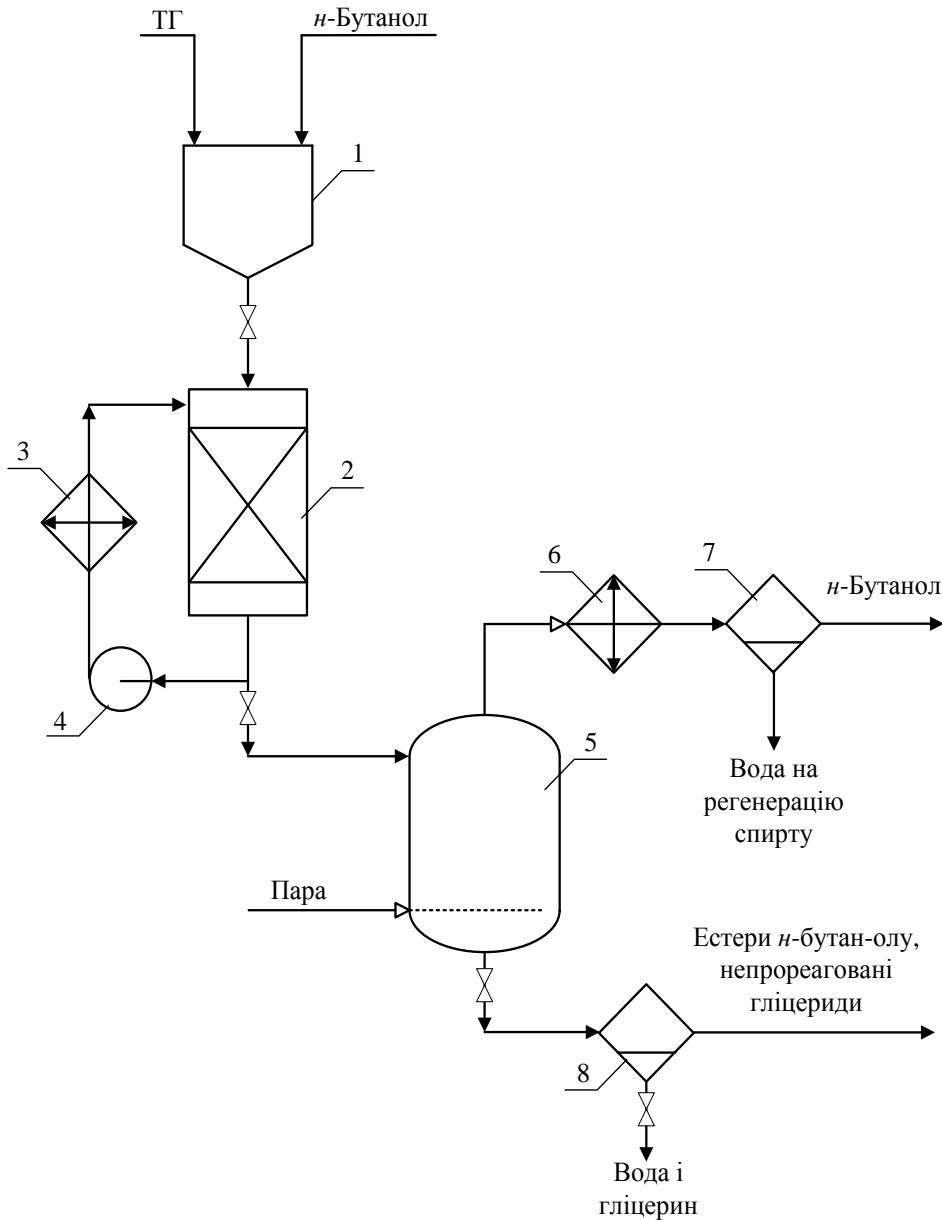


Рис. 5.10. Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання *n*-бутилових естерів НЖК:

- 1 – ємність для спирту та олії; 2 – реактор трансестерифікації;
 3, 6 – теплообмінник; 4 – відцентровий насос;
 5 – ємність для відгонки *n*-бутанолу; 7, 8 – сепаратор

Процес включає стадії підготовки сировини, алкоголізу тригліцеридів *n*-бутанолом у присутності каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺, відгонку *n*-бутанолу гострою парою, розділення водної та спиртової фаз, розділення бутилових естерів та водно-гліцеринової фази.

Свіжий *n*-бутанол зі складу та рафіновану соняшникову олію подають у ємність 1 у розрахованих, згідно мольного співвідношення, кількостях. З ємності 1 суміш спирту та олії дозують в реактор трансестерифікації 2, в якому міститься насипний шар гетерогенного каталізатора на основі іонообмінної смоли КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺.

Реакція алкоголізу відбувається за атмосферного тиску при температурі 383К. Мольне співвідношення реагентів БС : ТГ – 10 : 1, час реакції – 4 год.

Реакційна суміш за допомогою відцентрового насоса 4 рециркулює та проходить через теплообмінник 3 у реактор трансестерифікації 2. Продукти реакції передають у ємність 5 для відгонки *n*-бутанолу, оснащену барботером для подачі гострої пари. Відігнаний водно-спиртовий розчин конденсується у теплообміннику 6 та поступає на розділення в сепаратор 7, де відділяються водний і бутанольний шари.

Очищені від спирту *n*-бутилові естери НЖК з ємності 5 потрапляють в сепаратор 8, де промиваються водою та розділяються на водно-гліцеринний шар і суміш *n*-бутилових естерів НЖК і непрореагованих гліцеридів.

Таблиця 5.10

Порівняльний аналіз технологій виробництва етилових естерів НЖК

Спирт	Етиловий спирт			
	(CH ₃ COO) ₂ Cu	CuSO ₄	КУ-2-8/Sn ²⁺	КОН
Температура, К	353	353	353	283–303
Час, хв	180	180	150	15–40
Вміст кат-ра, мас. %	2,0	2,0	2,0	1,7–2,0
Спирт : ТГ (мол.)	6 : 1	6 : 1	4 : 1	(4÷5) : 1
Конверсія ТГ, %	98,1	99,5	86,6	80,0

5.7. Матеріальний баланс виробництва естерів НЖК на основі спиртів C₂–C₄

Матеріальний баланс одержання етилових, *n*-пропілових та *n*-бутилових естерів НЖК складений відповідно до хімічних реакцій алкоголізу тригліцеридів спиртами C₂–C₄.

У табл. 5.11–5.13 наведені матеріальні баланси хімічних реакцій синтезу етилових, *n*-пропілових та *n*-бутилових естерів НЖК реакцією алкоголізу тригліцеридів. Продуктивність становить 5000 т/рік, втрати – 3%. Розрахунки здійснені згідно визначених оптимальних умов (розділи 3–4) та досягнутої конверсії ТГ.

Таблиця 5.11

Матеріальний баланс одержання етилових естерів НЖК реакцією алкоголізу тригліцеридів (Конверсія ТГ – 86,6%). Каталізатор КУ-2-8/Sn²⁺ – 232,38 кг

Речовина	Прихід			Витрата
Етиловий спирт	2772,63	–	–	1489,32
Соняшникова олія	–	8655,09	–	1159,78
Етилові естери НЖК	–	–	–	7923,08
Гліцерин	–	–	–	855,54
Всього	11660,09			11660,09

Таблиця 5.12

Матеріальний баланс одержання *n*-пропілових естерів НЖК алкоголізом тригліцеридів (Конверсія ТГ – 99,9%). Каталізатор КУ-2-8/Ni²⁺ – 185,59 кг

Речовина	Прихід			Витрата
<i>n</i> -Пропіловий спирт	2129,13	–	–	533,88
Соняшникова олія	–	7150,33	–	7,15
Пропілові естери НЖК	–	–	–	7923,08
Гліцерин	–	–	–	815,35
Всього	9465,05			9465,04

Таблиця 5.13

Матеріальний баланс одержання *n*-бутилових естерів НЖК реакцією алкоголізу тригліцеридів (Конверсія ТГ – 85,4%). Каталізатор КУ-2-8/ Ni^{2+} – 306,72 кг

Речовина		Прихід		Витрата
<i>n</i> -Бутиловий спирт	7346,76	–	–	5467,57
Соняшникова олія	–	7989,05	–	1166,40
Бутилові естери НЖК	–	–	–	7923,08
Гліцерин	–	–	–	778,76
Всього		15642,52		15642,53

Таблиця 5.14

Витратні коефіцієнти сировини та матеріалів

Речовина	Одиниця виміру	Витратний коефіцієнт
	<i>Етилові естери НЖК</i>	
Етиловий спирт	кг/кг	0,1620
Соняшникова олія	кг/кг	0,9460
*КУ-2-8/ Sn^{2+}	кг/кг	0,0255
<i>n</i> -Пропілові естери НЖК		
<i>n</i> -Пропіловий спирт	кг/кг	0,2013
Соняшникова олія	кг/кг	0,9016
*КУ-2-8/ Ni^{2+}	кг/кг	0,0234
<i>n</i> -Бутилові естери НЖК		
<i>n</i> -Бутиловий спирт	кг/кг	0,2372
Соняшникова олія	кг/кг	0,8611
*КУ-2-8/ Ni^{2+}	кг/кг	0,0387

*Каталізатор не втрачається в процесі алкоголізу і може повторно використовуватись.

5.8. Техніко-економічний аналіз виробництва *n*-пропілових естерів НЖК

З метою оцінки витрат на виробництво *n*-пропілових естерів НЖК, розраховано їх собівартість, виходячи із ринкових цін на сировину і результатів випробувань.

Продуктивність установки становить 5000 т/рік (табл. 5.15).

З табл. 5.15 очевидно, що синтез таких продуктів алкохолізу жирової сировини, як *n*-пропілових естерів ненасичених жирних кислот є економічно-ефективним, оскільки орієнтовна собівартість 1 кг продуктів реакції становить менше 30 грн.

Таблиця 5.15

Розрахунок собівартості виробництва *n*-пропілових естерів НЖК

	Од. виміру	На випуск 5000 т/рік		
		Кількість	Ціна	Сума, тис. грн
1	2	3	4	5
Основна сировина				
<i>n</i> -Пропіловий спирт	кг	1006,5	42000	42273
Соняшникова олія	кг	4508	22774,03	102665,327
Сировина і матеріали				
*Каталізатор – КУ-2-8/Ni ²⁺	кг	0,0234	136000	3,182
Транспортні витрати	грн			5
Енергетичні витрати				
Електроенергія	кВт·год	425000	1,4	595
Вода	м ³	75000	4,44	333
Зарплата персоналу				201,600
Соц. внесок				44,352
Амортизація				20

Продовження табл. 5.15

1	2	3	4	5
Інші витрати				15
Виробнича собівартість				146155,462
Виробнича собівартість на 1 т продукту				29,231

*Каталізатор не втрачається в процесі алкоголізу і використовується повторно.

n-Пропілові естери ненасичених жирних кислот доцільно застосовувати не лише як біопаливо, але й як пластифікатор полімерних та лакофарбових матеріалів, у синтезі поверхнево-активних речовин, у харчовій, текстильній та косметичній промисловості.

* * *

Встановлено, що найактивнішим каталізатором алкоголізу ТГСО естеро-альдегідною фракцією 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%.

Встановлено, що найактивнішим з досліджених каталізаторів алкоголізу ТГСО естеро-альдегідною фракцією є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni²⁺ та Zn²⁺: конверсія ТГ становить 94,6% та 92,6%, відповідно.

Встановлено, що наявність води в етанолі знижує конверсію ТГ в реакції їх алкоголізу етанолом. Показано, 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, вона навіть незначно зростає (98,8%). При застосуванні як каталізатора катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni²⁺ і Co²⁺ за наявності в реакційній

суміші олеїнової кислоти спостерігається її естерифікація, яка однак відбувається з меншою швидкістю, ніж алкоголіз тригліцеридів, що підтверджується меншим значенням конверсії олеїнової кислоти.

Досліджено можливість багаторазового використання каталізатора КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Sn^{2+} або Ni^{2+} і встановлено, що при їх 4–5-разовому використанні у реакції алкоголізу тригліцеридів етанолом і *n*-пропанолом, конверсія ТГ становить в середньому 89,4% та 99,5%, відповідно.

Досліджено технологічні аспекти одержання естерів реакцією алкоголізу тригліцеридів, а саме ріпакової олії ізопропанолом і встановлено, що найактивнішим каталізатором є катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn^{2+} та Ni^{2+} , при яких досягається повне (100%) перетворення тригліцериду. Загальні закономірності активності каталізаторів при алкоголізі ріпакової та соняшникової олії зберігаються.

Розроблено принципові технологічні схеми періодичного процесу одержання естерів НЖК на основі спиртів C_2 – C_4 . Розраховано матеріальні баланси одержання етилових, *n*-пропілових та *n*-бутилових естерів НЖК, обчислені витратні коефіцієнти сировини та матеріалів.

Розраховано 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 тригліцеридами: 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 Sn²⁺ та Ni²⁺ 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Патриляк К. І. Біодизельне паливо на основі етанолу та соняшникової олії / К. І. Патриляк, Л. К. Патриляк, М. В. Охріменко та ін. // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 100-103.
2. Нагорнов С. А. Техника и технологии производства и переработки растительных масел / С. А. Нагорнов, Д. С. Дворецкий, С. В. Романцова, В. П. Таров. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – С. 96.
3. Zubenko S. O. Influence of free fatty acids and water on alkaline transesterification of rapeseed oil by n-butanol / S. O. Zubenko, L. K. Patrylak // Катализ и нефтехимия. – 2015. – № 24. – Р. 87 – 89.
4. Дворецкий С. И. Производство биодизельного топлива из органического сырья / С. И. Дворецкий, С. А. Нагорнов, С. В. Романцова и др. // Вопросы современной науки и практики. – 2012. – № 39. – С. 126 – 135.
5. Пат. 35402 Україна МПК С10L 10/00 Склад компонента палива, отриманого із сировини рослинного походження / М. Б. Степанов, О. І. Василькевич, О. В. Ющенко та ін.; заявник і патентовласник ТОВ «Науково-виробниче товариство «Екологія». – № 35402; заявл. 14.05.2008, опубл. 10.09.2008. Бюл. № 17.
6. Пат. 35913 Україна МПК С10L 10/00 С07С 69/00 Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів / Л. К. Патриляк, В. П. Кухар, К. І. Патриляк та ін.; заявник і патентовласник Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. – № 35913; заявл. 29.04.2008, опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19.
7. Левицкая С. И. Этаноллиз рапсового масла на MgO–ZrO₂-катализаторе с участием н-бутиламина / С. И. Левицкая, Д. В. Шистка, В. В. Брей // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 35-38.
8. Тютюнников Б. Н. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий и др. – М.: Колос. – 1992. – 448 с.

9. Schuchardta U. Transesterification of Vegetable Oils / U. Schuchardta, R. Serchelia, R. Vargas. // *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol.9. – 1998. – №3. – P. 261–301.
10. Banerjee A. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production / A. Banerjee, R. Chakraborty. // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2009. – №9. – С. 490–497.
11. Garpen J. Van. Fuel Process Technol. / J. Van Garpen, G. Knothe, J. Krahl. // *The Biodiesel*, AOCS Press, Champaign. – 2005. – №3. – P. 86, 1097–1107.
12. Курта С. А. Хімія органічних сполук / С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ: Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – С. 608.
13. Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels / A. Demirbas. // *Energy Conversion and Management*. – 2009. – №1. – P. 14–34.
14. Чередніченко О. О. Особливості ефективного функціонування олійножирового підкомплексу / О. О. Чередніченко // *Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Фінанси і кредит*. – 2011. – №1. – С. 53 – 59.
15. Garpen J. Van. Biodiesel Production Technology / J. Van Garpen, B. Shanks, R. Pruszko. // *National Renewable Energy Laboratory*. – 2004. – P. 2; 31–33; 52; 105.
16. Pat. 10257215 DE, МПК⁷ C 11 C 3/10. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel / Bnnsch Rudolf, Kastl Wolfgang, Mitschke Peter, Saft Helmut.. – №2002157215; filing date 07.12.2002; publication date 08.07.2004.
17. Antolin G. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification / G. Antolin, F. Tinaut, Y. Briceno, V. Castano. // *Bioresource Technology*. – 2002. – №2. – С. 111–114.
18. Liu K. Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials / Ke-Shun Liu. // *Journal of the American Oil*

- Chemists' Society, vol.71. – 1994. – №11. – P. 1179–1187. – DOI: 10.1007/BF02540534.
19. Pat. 5525126 США. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst / Hemendra N. Basu, Max E. Norris – № 08/331,692; filing date 31.10.1994; publication date 11.06.1996.
20. Сухенко Ю. Г. Технологічні особливості виробництва біодизельного пального з рослинних олій / Ю. Г. Сухенко, В. Ю. Сухенко, Л. В. Марцинкевич, О. О. Твердохліб // Наук. Пр. Нац. Університету харчових технологій. – 2008. – №6. – С. 36.
21. Лебедев Н. Н. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец – М. : Химия, 1975. – С. 478.
22. Нагорнов С. А. Исследование кинетики процесса метанолиза при переработке растительного сырья в биотопливо / С. А. Нагорнов, С. В. Романцова, С. И. Дворецкий, В. П. Таров, И. А. Рязанцева, К. С. Малахов // Весник ТГТУ. – 2009. – № 3. – С. 572-579.
23. Canakci M. Biodiesel production via acid catalysis / M. Canakci, J. Gerpen. // American Society of Agricultural Engineers. – 1999. – №42(5). – P. 1203–1210.
24. Ondrey G. Biodiesel production using a heterogeneous catalyst / G. Ondrey. // Chemical Engineering. – 2004. – P. 13.
25. Pat. 2004034244 США МПК С 07 С 67/03. Process for producing alkyl esters from a vegetable or animal oil and an aliphatic monoalcohol / L. Bournay, G. Hillion, P. Boucot, J-A. Chodorge, Ch. Bronner, A. Forestiere; Inst Fransais du Petrol. – № 10/411,384; filing date 11.03.2002; publication date 19.02.2004.
26. Патент 58200 Україна МПК6, С10L 1/04. Спосіб приготування біопалива для дизельних двигунів на основі рослинних олій / Масло І. П., Віршовка М. І., Заборський В. П., Янко Л. О. — № u2002108490 ; заявл. 25.10.2002 ; опубл. 15.07.2003, Бюл. № 7.

27. Патент 15715 Україна, МПК6, C10L 1/04. Спосіб приготування біопалива для дизеля / Семенов В. Г., Кирячок Н. В. — № u200600173; заявл. 06.01.2006; опубл. 17.07.2006, Бюл. № 7.
28. Патент 28002 Україна, МПК6, C07C 67/03, C07C 69/24, C07C 69/52. Дизельне біопаливо / Ткачук В. В., Фабуляк Ф. Г., Масленнікова Л. Д. — № u200706686 ; заявл. 14.06.2007 ; опубл. 26.11.2007, Бюл. № 19.
29. Патент 35913 Україна МПК6, C10L 1/00, C07C 69/00. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів / 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. — № u200805501 ; заявл. 29.04.2008 ; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19.
30. Патент 33422 Україна, МПК6, C10L 1/00. Спосіб приготування рідкого біопалива на основі рослинних олій / Аулін В. В., Валебний О. Л., Гришина Е. О., Жулай О. Ю., Бобрицький В. М., Лисенко С. В., Труш М. М. — № u200800975 ; заявл. 28.01.2008 ; опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12.
31. Патент 33596 Україна, МПК6 C07C 67/00. Спосіб одержання метилових естерів жирних кислот з рослинної олії та їх сумішей / Драгнев С. В., Дубровін В. О., Мельничук М. Д., Доценко М. С. — № u200804047 ; заявл. 31.03.2008 ; опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12.
32. Pat. № 1477551. ЕПВ, МПК⁷ C И C 3/04. Method for the trans-esterification of triglycerides with monoalcohols having a low molecular weight in order to obtain light alcohol esters using mixed catalysts / Aracil Mira J., Martinez Rodriguez, Bautista Santa Cruz, Guijarro Gil. — filing date 24.01.2003; publication date 17.11.2004.
33. Pat. № 1215275. ЕПВ, МПК⁷ C 11 C 3/10, C 07 C 67/03. Method for preparing fatty acid esters from seeds or fruits / G. Fumisato, S. Toshio. — filing date 14.12.2001; publication date 19.06.2002.
34. Schuchardta U. Transesterification of Vegetable Oils: a review / U. Schuchardta, R. Serchelia, R. Vargas. // Journal of the Brazilian Chemical Society. — 1998. — №1. — P. 199–210.

35. Pat. 6768015 США, МІЖ⁷ С И С 1/00. Method of making alkyl esters using pressure / F. J. Luxem, W. Troy. – № 10/639382; filing date 12.08.2003; publication date 27.07.2004.
36. Pat. 10257215. Германия, МПК⁷ С 11 С3/10. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel / A. Lurgi, R. Bnnsch, W. Kastl, P. Mitschke, H. Saft. – filing date 07.12.2002; publication date 08.07.2004.
37. Stavarache C. Ultrasonic versus silent méthylation of vegetable oils / C. Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2006. – №5. – P. 401–407.
38. Kusdiana D. Catalytic effect of metal reactor in transesterification of vegetable oil / D. Kusdiana, S. Saka. // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2004. – №1. – P. 103–104. – DOI: 10.1007/s11746-004-0865-z.
39. Rashid U. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil / U. Rashid, F. Anwar. // *Fuel*. – 2008. – №3. – P. 265–273.
40. Аронов Э. Л. Производство и применение биодизельного топлива (с рапсовым маслом) в сельском хозяйстве / Э. Л. Аронов // *Техника и оборудование для села* – 2007. – №3. – С.38 – 40.
41. Sharma Y. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review / Y. Sharma, B. Singh, S. Upadhyay. // *Fuel*. – 2008. – С. 2355–2373.
42. Плахотін В. Я. Теоретичні основи технологій харчових виробництв: Навч. посібник. / В. Я. Плахотін, І. С. Тюрікова, Г. П. Хомич. – Київ: Центр навчальної літератури, 2006. – 640 с.
43. Тищенко Є. В. Харчові жири / Є. В. Тищенко, П. Х. Пономарьов. – Київ: Київський національний торговельно-економічний ун-т, 2005. – 227 с. – (2.вид., доп. і перероб.). – (Товарознавство).
44. Fangrui M. Biodiesel production: a review / M. Fangrui, A. Hannab. // *Bioresource Technology*. – 1999. – P. 1–15.

45. Zalao Ares Gondra. Study of factors influencing the quality and yield of biodiesel produced by transesterification of vegetable oils : дис. канд. техн. наук : faculty of engineering and sustainable development / Zalao Ares Gondra., 2010. – P. 16.
46. Jagadale S. S. Review of Various Reaction Parameters and Other Factors Affecting on Production of Chicken Fat Based Biodiesel / S. S. Jagadale, L. M. Jugulkar. // International Journal of Modern Engineering Research (IJMER), vol. 2. – 2012. – №2. – P. 407–411.
47. Ишбаева А. У. Получение биодизеля кислотнокатализируемой переэтерификацией подсолнечного масла изопропиловым спиртом / А. У. Ишбаева, Л. А. Талипова, Р. Н. Шахмаев та ін. // Башкирский химический журнал, том 16. – 2009. – №2. – С. 36–38.
48. Zhou W. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable Oils / W. Zhou, S.K. Konar, D.G. Boocock // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2003. – № 4. – P. 367–371.
49. Zihmane K. Transestérification of rapessed and flax oils / K. Zihmane, S. Rabkevica // Latvijas Himijas Journals. – 2002. – № 1. – P. 123.
50. Pat. 3421217 DE, МПК⁷ C 11 C 3/04. Verfahren zur herstellung von fettsaeureestern kurzkettiger alkohole / Siegfried Dr Billenstein, Bruno Kukla, Herbert Dr Stuehler. – № 19843421217; filing date 07.06.1984; publication date 05.09.1985.
51. Meher L. C. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review / L. C. Meher, D. V. Sagar, S. N. Naik. // Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.10. – 2006. – №3. – P. 248–268.
52. Helwani Z. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review / Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando, J. Kim. // Fuel Processing Technology, vol.90. – 2009. – №12. – P. 1502–1514.
53. Freedman B. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils / B. Freedman, E. Pryde, T. Mounts. // Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 61. – 1984. – №10. – P. 1638–1643.
54. Pat. 4698186 США. Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats

- and oils / Lutz Jeromin, Eberhard Peukert, Gerhard Wollmann – № 06/821,109; filing date 21.01.1986; publication date 06.10.1987.
- 55.Pat. 4698186 CIIA. Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids / Herbert Lepper, Lothar Friesenhagen – № 06/599,090; filing date 11.04.1984; publication date 26.08.1986.
- 56.Watanabe Y. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor / Y. Watanabe, Y. Shimada, A. Sugihara,, Y. Tominaga. // Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 78. – 2001. – №7. – P. 703–707. – DOI: 10.1007/s11746-001-0329-5.
- 57.Aranda D. A. Catalis chemistry / D. A. Aranda, R. T. Santos, N. C. Tapanes, - Lett. 2008. – № 122. – P. 20.
- 58.Lotero E. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis / E. Lotero, D. Lopez, G. Goodwin. // Industrial and Engineering Chemistry Research, vol.14. – 2005. – №44. – P. 5353-5363.
- 59.Marchetti J. Possible methods for biodiesel production / J. Marchetti, V. Miguel, A. Errazu. // Renewable and Sustainable Energy Reviews, , vol.6. – 2007. – №11. – P. 300–311.
- 60.Pat. 4164506 США, МПК⁷ C 11 C 3/00. Process for producing lower alcohol esters of fatty acids / Yoshiharu Kawahara, Toshio Ono. – № 05/884,835; filing date 09.03.1978; publication date 14.08.1979.
- 61.Стрелко В. Биодизель – актуальная идея столетней давности [Электронный ресурс] / В. Стрелко // Зеркало недели. – 2006. – Режим доступа до ресурсу: [hppt://www.biodisel.com.ua2006/01/21](http://www.biodisel.com.ua2006/01/21).
- 62.Pat. 6960672 США, МПК⁷ C 11 C 3/00.Processes for producing alkyl ester of fatty acid / Nakayama Masahide, Tsuto Keiichi, Hirano Takenori, Sakai Tsutomu, Kawashima Ayato, Kitagawa Hirohisa; Revo International Inc. - № 10/473252; filing date 28.03.2002, publication date 01.11.2005.

63. Vicente G. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems / G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil. // *Bioresource Technology*, vol. 92. – 2004. – №3. – P. 297–305.
64. Ondrey G. Heterogeneous catalyst offers cleaner route to fatty acid esters / Gerald Ondrey // *Chemical engineering*. – 2004. – №1. – P.15.
65. Pat. 6509487 CIIA, MПК⁷ C 11 C 3/00. Process for producing lower alkyl fatty esters / Tatsumi Nobuhiro, Katayama Takanobu, Tabata Osamu, Mimura Taku, Fukuoka Noriaki, Yamamoto Katsutoshi; Kao Corp. – № 09/989409; filing date 21.11.2001; publication date 21.01.2003.
66. Dossin T. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine chemical and biodiesel industrial production / T. Dossin, M. Reyniers, R. Berger, G. Marin. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – №67 (1-2). – P. 136–148.
67. Bournay L. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants / L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion. // *Catalysis Today*. – 2005. – №106 (1–4). – P. 190–192.
68. Suppes G. J. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils / G. J. Suppes, K. Bockwinkel, S. Lucas, J. B. Bots. // *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol.78. – 2001. – №2. – P. 139–146. – DOI: 10.1007/s11746-001-0234-y.
69. Kawashima A. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production / A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda. // *Bioresour. Technology*, vol.99. – 2008. – №9. – P. 3439-3443.
70. Semwal S. Biodiesel production using heterogeneous catalysts / s. Semwal, A. K. Arora, R. P. Badoni, D. K. Tuli. // *Bioresour. Technology*, vol.102. – 2011. – №3. – P. 2151-2161.
71. Zhu H. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process / H. Zhu, Y. Chen, P. Zhang, S. Duan. // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2006. – №27 (5). – P. 391–396.

72. Encinar J. M. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel / J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, A. Rodriguez-Reinares. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, , vol.15. – 2005. – №44. – P. 5491–5499. – DOI: 10.1021/ie040214f.
73. Fukuda H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils / H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. // *Journal of Bioscience and Bioengineering*,. – 2001. – №92 (5). – P. 405–416.
74. Lypez D. E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts / D. E. Lypez, J. G. Goodwin, D. A. Bruce. // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – №295 (2). – P. 97–105.
75. Ma F. Biodiesel production: a review / F. Ma, M. Hanna. // *Bioresource Technology*. – 1999. – №70 (1). – P. 1–15.
76. Verziu M. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts / M. Verziu, B. Cojocaru, J. Hu, R. Richards. // *Green Chemistry*. – 2008. – №10 (4). – P. 373–381.
77. Jitputti J. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts / J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat. // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – №116 (1). – P. 61–66.
78. Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts / S. Gryglewicz. // *Bioresource Technology*. – 1999. – №70 (3). – С. 249–253.
79. Свирский К. С. Этерификация, переэтерификация и полимеризация карбоновых кислот и их эфиров в присутствии хлорида палладия (II) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.03 "Органическая химия" / Свирский К. С. – Уфа, 2011. – 23 с.
80. Zhu Xiaochan. Manganese carbonate-zinc glycerolate, synthesis, characterization and application as catalyst for transesterification of soybean oil / X. Zhu, H. Liu, D. Skala. // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, vol. 22. – 2016. – №4. – P. 431–443.
81. Deborah M. Reinoso. Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the

- synthesis of fatty acid methyl esters / Deborah M. Reinoso, Daniel E. Damiani, Gabriela M. Tonetto. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – №144. – C. 308–316.
82. Pak-Chung Lau. Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined Jatropha oil and crude aqueous bioethanol / Pak-Chung Lau, Tsz-Lung Kwong, Ka-Fu Yung. // *Scientific reports*. – 2016. – №6. – C. 238–248.
83. Kim H. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst / H. Kim, B. Kang, M. Kim, J. Lee. // *Catalysis Today*. – 2004. – №93-96. – P. 315–320.
84. Pat. 20060069274 США МПК C 07 C 51/43. Continuous production process for ethyl esters (biodiesel) / R. Silva, K. Hampton. – № 10/953,959; filing date 30.09.2004; publication date 27.09.2011.
85. Pat. 20050261509 США МПК C 07 C 67/03. Process for the transesterification of plant or animal oil using a catalyst based on zinc or bismuth, titanium and aluminium / B. Delfort, G. Hillion, P. Dominique Le, C. Lendresse; Institut Francais Du Petrole. – № EP20050290798; filing date 11.04.2011; publication date 9.11.2005.
86. Furuta S. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure / S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata. // *Catalysis Communications*, vol.5. – 2004. – №12. – P. 721–723.
87. Suppes G. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts / G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Doskocil, P. J. Mankidy. // *Applied Catalysis A: General*, vol.257. – 2004. – №20. – P. 213–223.
88. Островский Н. М. Кинетика гетерогенных катализаторов [Текст] / Н. М. Островский – М.: Наука, 2001. – С. 167.
89. Huang X. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst / X. Huang, W. Xie, H. Li. // *Bioresource Technology*, vol.98. – 2007. – №4. – P. 936–939.

90. Bandgar B. P. Metal salts as novel catalysts for efficient transesterification of β -ketoesters / B. P. Bandgar, V. S. Sadavarte, L. S. Uppalla. // *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, vol. 13. – 2006. – №31. – С. 2063–2066.
91. Cardoso A. L. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl_2 : A Kinetic Investigation / A. L. Cardoso, S. C. Gonzaga Neves, M. J. Silva. // *Energies*. – 2008. – №1. – P. 79–92.
92. Мінаєва В. О. Іонний обмін та іонообмінна хроматографія / В. О. Мінаєва. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 128 с.
93. Shibasaki-Kitakawa N. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. / N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda. // *Bioresour Technol.* – 2007. – №98(2). – P. 416–421. – DOI:10.1016/j.biortech.2005.12.010.
94. Goodwin J. G. Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases / J. G. Goodwin, E. Lotero, Y. Liu. // *Journal of Catalysis*, vol.246. – 2007. – №2. – P. 428–433.
95. Белый А. С. Кинетика и катализ / А. С. Белый. – Тирасполь, 2011. – С. 587.
96. Tesser R. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst / R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – №239 (1-2). – P. 111–115.
97. Пат. 66904 України МПК С11С 3/00. Спосіб переетерифікації жиру і/або олії біологічного походження шляхом алкоголізу та моноефіри жирних кислот / З. Петер, Е. Вайднер, Х.-П. Нойнер, Р. Гансвіндт; власник З. Петер. – №2001075130; заявл. 19.10.00; опубл. 15.06.04, бюл. № 6/2004.
98. Abreu F. R. New metal catalysts for soybean oil transesterification / F. R. Abreu, D. G. Lima, E. H. Hamu. // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2003. – №80 (6). – P. 601–604. – DOI: 10.1007/s11746-003-0745-6.
99. Abreu F. R. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction / F. R. Abreu, M. B. Alves, L. F. Zara. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – №227 (1-2). – С. 263–267.

100. Schuchardt U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review / U. Schuchardt, R. Sercheli, M. Vargas. // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 1998. – №9 (3). – P. 199–210.
101. Otera J. Transesterification / Junzo Otera. // *Chemical reviews*. – 1993. – №93(4). – P. 1449–1470. – DOI: 10.1021/cr00020a004.
102. Lipkowski A. Postępy w rozwoju badań nad otrzymaniem biodiesla / A. Lipkowski, J. Kijenski, W. Walisiewicz-Niedbalska. // *Przemysł Chemiczny*. – 2006. – №12. – S. 1586–1591.
103. Pat. 0706988 DE, МПК⁷ C 07 C 67/08. Verfahren zum Erzeugen von Fettsäure-Methylester oder Fettsäure-Äthylester und Glycerin durch Umesterung von Öl oder Fett / Henning Dr. Buchold, Peter Dr. König, Ernst Ludwig, Wolfgang Kramer. – № 19950115847; filing date 09.10.1995; publication date 17.04.1996.
104. Conneman J. Biodiesel in Europe 1998: Biodiesel processing technologies / J. Conneman, J. Fischer. // Paper presented at the International Liquid Biofuels Congress, Brazil. – 1998. – P. 15.
105. Zhang Y. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment / Y. Zhang, M. Duble, D. McLean. // *Bioresource Technology*, vol. 89. – 2003. – №1. – P. 1–16.
106. Nye M. J. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests / M. J. Nye, T. W. Williamson, S. Deshpande, J. H. Schrader. // *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 60. – 1983. – №8. – P. 1598–1601. – DOI: 10.1007/BF02666593.
107. Pat. WO03042343, МПК⁷ C 11 C 03/00. Esterification of fatty acids in oil / Gapes R. J., Baumgartner H., Nimcevic D. D. – № 03042343; filing date 16.11.2001; publication date 22.03.2003.
108. Nelson L. A. Lipase-catalyzed production of biodiesel / L. A. Nelson, T. A. Foglia, W. N. Marmer. // *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 73. – 1996. – №9. – P. 1191–1195. – DOI: 10.1007/BF02523383.
109. Муштрук М. М. Основні аспекти використання ліпаз для отримання

- рідкого біопалива / М. М. Муштрук, Ю. Г. Сухенко. // *SWorld*. – 2014. – №9(2). – С. 40–43.
110. Jun L. S. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase / L. S. Jun, F. W. Ling, S. Al-Zuhair. // *Process Biochemistry*, vol. 42. – 2007. – №6. – P. 951–960.
111. Ondrey G. A new catalytic system for producing biodiesel fuel / Gerald Ondrey. // *Chemical Engineering*. – 2005. – P. 14.
112. Saka S. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol / S. Saka, D. Kusdiana. // *Fuel*, vol. 80. – 2001. – №2. – P. 225–231.
113. Мироненко В.Г. Технології виробництва біодизеля: [курс лекцій для студ. сільськогосп. вищ. навч. закл.] / В. Г. Мироненко, В. О. Дубровін, В. М. Поліщук, С. В. Драгнев – К.: ХОЛТЕХ, 2009. – С. 3.
114. Saka S. Kinetics of transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuels as Treated in Supercritical Methanol / S. Saka, D. Kusdiana. // *Fuel*, vol. 80. – 2001. – №5. – P. 693–698.
115. Kusdiana D. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment / D. Kusdiana, S. Saka. // *Bioresource Technology*, vol. 91. – 2004. – №3. – P. 289–295.
116. Kusdiana D. Development of biodiesel fuel production by supercritical methanol / D. Kusdiana, S. Saka. // *Kyoto University International Symposium On Post-Petrofuels in the 21st Century- Prospects in the Future of Biomass Energy*. – 2002. – P. 310–314.
117. Wang P. S. Catalyst-free Biodiesel Production at Elevated Temperatures Including Supercritical Conditions: A review / P. S. Wang, H. Van Gerpen. // *American Society of Agricultural and Biological Engineers, St. Joseph, Michigan*. – 2005. – DOI: 10.13031/2013.19613.
118. Warabi Y. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols / Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka. // *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 115. – 2004. – №1. – P. 793–801. – DOI: 10.1385/ABAB:115:1-3:0793.
119. Abreu F. R. Utilization of metal complexes as catalysts in the

- transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols / F. R. Abreu, D. G. Lima, E. H. Hamu, C. Wolf. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 209. – 2004. – №1. – P. 29–33.
120. Anastopoulos G. Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters / G. Anastopoulos, Y. Zannikou, S. Stournas, S. Kalligeros. // *Energies*. – 2015. – №2(2). – С. 363–364. – DOI:10.3390/en20200362.
121. Будько, М.О. Аналіз сучасних технологій виробництва дизельного біопалива / М.О. Будько // *Відновлювана енергетика*. – 2008. – № 4. – С. 80–87.
122. Матвеева Т. В. Купажі олій – джерело поліненасичених жирних кислот / Т. В. Матвеева, З. П. Федякіна // *Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]*. – 2014. – Вип. 46(2). – С. 210–213. – Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Np_2014_46\(2\)__55](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Np_2014_46(2)__55)
123. Вольхин В. В. Биодизель второго поколения : некоторые особенности физико-химических процессов при его производстве / В. В. Вольхин, Ю. В. Шкляев, И. А. Зернина, Д. А. Казаков // *Вест. Перм. науч. центра*. – 2010. – № 3. – С. 41–49.
124. Одабашян Г. В. Лабораторний практикум по хімії і технології основного органічного і нафтехімічного синтезу: Учеб. Посібник для вузів / Г. В. Одабашян, В. Ф. Швець., 1992. – 240 с. – (2-е изд., перераб. и доп.).
125. Палюх З. Ю. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів / З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // *Вісник НТУ «ХП»*. Серія : – Харків : НТУ «ХП». -2017.
126. Палюх З. Ю. Каталізація трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом солями двовалентних металів/ З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник, Кузик М. В., Пожарська О. В. // *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. – 2016. - № 5 (229). – С. 33-37.

127. Палюх З. Ю. Вплив параметрів процесу на алкоголіз соняшникової олії етиловим спиртом / З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // Вісник НТУ «ХП». Серія : Нові рішення у сучасних технологіях . – Харків : НТУ «ХП». -2016. - № 12(1184). – С. 163-168.
128. Кабачний В. І. Фізична і колоїдна хімія / В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан. – Харків: УкрФА, 1999. – 368 с.
129. Палюх З. Ю. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів / Ю. Р. Мельник, З. Ю. Палюх, С. Р. Мельник // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2015. - № 3 (220). – С. 78-82.
130. Палюх З. Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину бутан-1-олом / Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник, З. Ю. Палюх, О.С. Надала // Науковий вісник НУ «Львівська політехніка». – 2016. - № 841. – С. 123 – 128.
131. Woosock D. G. B. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters / D. G. B. Woosock, S. K. Konar, V. Mao, H. Sidi // Biomass. Bioenerg. – 1996. – №11. – P. 43–50.
132. Сухенко Ю. Г. Моделювання процесу перетворення тваринних жирів у дизельне біопаливо / Ю. Г. Сухенко, М. М. Муштрук, С. П. Пастушенко // Научные труды SWorld, том 5. – 2015. – №2(39). – С. 4–9.
133. Мельник С. Р. Алкоголіз дибутиладипінату циклогексаноном на гетерогенних каталізаторах / С. Р. Мельник, М. І. Солод. // Національний університет “Львівська політехніка”. – 2011. – №700. – С. 194–197.
134. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів: Центр Європи, 2006. – 413 с. – (3-тє, стереотипне).
135. Yun-Duo Long. Production of biodiesel and lactic acid from rapeseed oil using sodium silicate as catalyst / Yun-Duo Long. // Bioresource Technology. – 2011. – №13. – P. 6884–6886.
136. Mazanov S. Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol / S. Mazanov, A. Gabitova, R. Usmanov. // The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – P. 107–118.

137. 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.

ДОДАТОК А



ЗАТВЕРДЖУЮ

Головний інженер

ПАТ «Завод тонкого органічного

синтезу «Барва»

Межиброцький В.П.

30.05 2017 р.

А К Т

про виготовлення дослідної партії н-пропілових естерів ненасичених жирних кислот на основі н-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 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., 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 н-пропілових естерів ненасичених жирних кислот на основі н-пропанолу та соняшникової олії з використанням каталізатора катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni^{2+} .

Естери синтезували в реакторі об'ємом 100 л.

У реактор завантажено:

- соняшникова олія – 60,0 л (55,2 кг);
- н-пропанол – 19,6 л (15,73 кг);
- каталізатор катіоніт КУ-2-8/ Ni^{2+} – 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.

№ досліду	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 Юріївною 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.

ДОДАТОК Б

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*).
2. 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.
3. 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*).
4. 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.
5. 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.
6. 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*).
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.
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» (АРСТОС2) / Національний університет «Львівська політехніка»: тези доп., Львів, 5–7 листопада 2015 р. – Львів, 2015. – С. 34.
 9. Палюх З.Ю. Трансестерифікація триолеату гліцерину спиртами C₄-C₅ / 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.
 10. Зоряна Палюх. Одержання біодизельного палива трансестерифікацією рослинних олій спиртами C₂-C₃ / 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.
 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.