

Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник, В. В. Безділь, Г. Я. Магорівська¹

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра технології органічних продуктів

¹ кафедра хімічної технології силікатів

yurii.r.melnyk@lpnu.ua

ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛІЦЕРИДІВ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ C₁–C₄

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.099>

Досліджено закономірності трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії аліфатичними спиртами C₁–C₄ у присутності катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами двовалентних металів. Встановлено, що реакція відбувається із високою початковою швидкістю, а конверсія олії в перерахунку на тригліцериди під час їх трансестерифікації аліфатичними спиртами C₁–C₃ за 180 хв досягає 88,4–99,8 %. Показано що швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів бутан-1-олом істотно нижчі, а конверсія, що досягається за 180 хв, не перевищує 52,3 %.

Ключові слова: трансестерифікація; аліфатичні спирти; тригліцериди; соняшникова олія; катіони двовалентних металів; катіоніт.

Вступ

Для трансестерифікації тригліцеридів (ТГ) рослинних олій найчастіше застосовують метанол (МС), який дає змогу здійснювати процес за порівняно низької температури (за умови застосування каталізаторів) і з високими швидкістю та виходом метилових естерів жирних кислот [1, 2]. Важливим сьогодні напрямом досліджень є вивчення можливості застосування в реакції трансестерифікації інших аліфатичних спиртів, крім метанолу [3]. Алкоголяти натрію і калію, які проявляють вищу активність у реакції трансестерифікації, ніж гідроксиди відповідних металів, використовують як каталізatori реакції ТГ не лише з МС, але й з іншими аліфатичними спиртами, наприклад, етанолом чи бутан-1-олом [4, 5]. Застосування у реакції трансестерифікації етанолу (ЕС) зумовлено низкою переваг етилових естерів над метиловими естерами жирних кислот: кращими експлуатаційними властивостями, вищою стійкістю до окиснення тощо [5]. Науковці також вивчають можливості використання вказаних аліфатичних спиртів у некаталітичному процесі трансестерифікації за аналогією із технологією, яка передбачає використання надкритичного метанолу [6].

Проте застосування гомогенних основних та кислотних каталізаторів істотно обмежене якістю сировини. Наявність у сировині води та вільних

жирних кислот (ВЖК) веде до часткового гідролізу ТГ та утворення мила за рахунок взаємодії ВЖК сировини або кислот, які виникли внаслідок гідролізу ТГ у присутності основного каталізатора, що істотно ускладнює технологічний процес на стадії виділення естерів [7]. Кислотні каталізatori також достатньо чутливі до наявності в реакційній суміші води та ВЖК [6].

Для трансестерифікації ТГ рослинних олій спиртами, що містять воду, в присутності гомогенних основних каталізаторів пропонують здійснювати осушування сировини. Так, для трансестерифікації ріпакової олії ЕС попередньо зневоднювали в присутності прожареного оксиду кальцію [8]. Зневоднення сировини дає змогу здійснювати трансестерифікацію ТГ ріпакової олії в присутності етилату натрію із виходом естерів 95–98 %.

Для трансестерифікації олій із високим вмістом ВЖК найчастіше пропонують застосовувати двостадійний процес: на першому етапі в присутності кислотного каталізатора здійснювати естерифікацію ВЖК, які містяться у реакційній суміші, а на другому – після нейтралізації та відмивання кислотного каталізатора, – трансестерифікацію ТГ у присутності основного каталізатора. За такою схемою запропоновано вести реакцію між ЕС і тригліцеридами сирової пальмової олії з вмістом ВЖК 1,7 % за мольного надлишку спирту (4,5–10,5) : 1 з одержанням етилових естерів, які

відповідають вимогам стандарту до біопалива ASTM D6751-02 [7].

Проте застосування двостадійного процесу істотно ускладнює технологію та призводить до збільшення кількості стічних вод. Тому значну увагу сьогодні приділяють дослідженню гетерогенних катализаторів процесу трансестерифікації ТГ аліфатичними спиртами.

У роботі [9] показано можливість застосування гетерогенних основних катализаторів у процесі трансестерифікації ТГ аліфатичними спиртами. Автори дослідили закономірності реакції в присутності оксиду кальцію, який дає змогу здійснювати трансестерифікацію ТГ не лише МС, але й ЕС, пропан-2-олом (ПС) і бутан-1-олом (БС). Вихід естерів у процесі трансестерифікації триолеїну досягає 93 % за 5 год реакції за температури 60 °С і десятикратного мольного надлишку спирту.

Застосування основних гетерогенних катализаторів для трансестерифікації відпрацьованої олії МС дає змогу досягти практично такого самого виходу естерів, як і в присутності гомогенних катализаторів (97 % і 98 %, відповідно) за дещо вищого мольного співвідношення спирт : ТГ (10 : 1 і 6 : 1, відповідно) й удвічі більшої тривалості реакції та водночас забезпечує зниження витрат на очищення готової продукції на 4–20 % [10].

Гетерогенні основні катализатори (аніоніти) дають змогу здійснювати трансестерифікацію ТГ соняшникової олії за мольного співвідношення ЕС : ТГ – (4,2–6) : 1 і температури 35–55 °С із високим виходом етилових естерів [11].

Як гетерогенні кислотні катализатори найчастіше застосовують кислоти Люїса [12]. У роботі [13] показано можливість застосування катализатора $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ у реакції метанолізу ріпакової олії. Встановлено, що вказаний катализатор забезпечує високий вихід естерів навіть у разі додавання до реакційної суміші 5 % води, а отже, придатний для використання у реакції трансестерифікації ТГ біоетанолом, який містить воду [13].

Ефективним катализатором процесу трансестерифікації ТГ рослинної олії аліфатичними спиртами є катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів [14]. Показано, що досліджені катализатори дають змогу досягати високої конверсії ТГ і їх можна повторно використовувати [15].

У роботі [16] показано, що катализатори на основі катіоніту КУ-2-8 у H^+ -формі або з іммобілізованими іонами Co^{2+} дають змогу здійснювати трансестерифікацію ТГ соняшникової олії ЕС або головною фракцією етилового спирту за

вмісту води в спиртовмісній сировині 5–10 %. За таких умов конверсія ТГ за мольного співвідношення ЕС : ТГ – (4–4,5) : 1 становить 80–100 %.

Зауважимо, що результати відомих досліджень не дають змоги однозначно оцінити активність аліфатичних спиртів у реакції трансестерифікації ТГ, оскільки дуже часто експерименти здійснювали за різних умов. Мета цієї роботи – дослідження активності аліфатичних спиртів $\text{C}_1\text{--C}_4$ у реакції трансестерифікації тригліцеридів, каталізованих оксидами двовалентних металів, порівняння впливу видів спирту на початкову швидкість реакції трансестерифікації та конверсію тригліцеридів соняшникової олії.

Матеріали та методи досліджень

Для трансестерифікації використано соняшкову олію (ДСТУ 4492:2017) та аліфатичні спирти: метанол (марки “хч”), етанол (ДСТУ 4221:2003), пропан-1-ол (марки “хч”) та бутан-1-ол (марки “хч”). ЕС перед застосуванням зневоднювали за допомогою попередньо прожареного сульфату магнію.

Як катализатор застосовували катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами двовалентних металів. Серед іонів металів досліджено катіони Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} . Для іммобілізації іонів металу на катіоніті КУ-2-8 проводили реакцію обміну між катіонітом у H^+ -формі та насиченим розчином солі відповідного металу, взятої в надлишку [14].

Реакцію трансестерифікації ТГ соняшкової олії МС досліджували за температури 333 К, а решти спиртів – за 348 К, за мольного співвідношення ТГ соняшкової олії : спирт – 1 : 6,5 та вмісту катализатора 2 мас. %. Реакцію вели в установці, яка складалася із термостійкої тригорлої круглодонної колби, зворотного холодильника, магнітної мішалки і термометра для контролю температури реакційного середовища. Через певні інтервали часу брали проби реакційної суміші для хроматографічного визначення концентрації спирту.

За визначеною хроматографічно кількістю молів прореагованого спирту розраховували кількість молів прореагованого ТГ (у перерахунку на трилінолеат) та конверсію спирту і конверсію ТГ соняшкової олії.

Аналіз вмісту спиртів у продуктах трансестерифікації ТГ соняшкової олії виконували на газорідинному хроматографі “ЛХМ-80” із детектором за теплопровідністю. Для аналізу реакційної суміші використовували колонку завдовжки 2 м і

діаметром 3 мм, заповнену нерухоною фазою 5 % Silicone SE30 на Chromaton N-AW. Як газ-носії застосовували гелій, його витрата становила 3 дм³/год; сила струму на детекторі – 120 мА; об'єм аналізованої проби – 2 мкл. Температурний режим роботи хроматографа залежав від виду спирту [17] і був таким:

- температура випарника – 483 К (БС – 503 К);
- температура термостата колонок – 343 К (МС), 353 К (ЕС і ПС), 393 К (БС);
- температура детектора – 443 К (БС – 493 К).

Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що в присутності всіх досліджуваних каталізаторів аліфатичні спирти C₁–C₃ проявляють високу активність у реакції трансестерифікації ТГ соняшникової олії (табл. 1). У присутності всіх каталізаторів, за винятком катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Sn²⁺, початкова швидкість реакції ТГ зі спиртами із переходом від МС до ЕС закономірно знижується, але в присутності ПС аномально зростає. Проте необхідно врахувати, що температура реакції тригліцериду з МС на 15 К нижча, тому практично однакові значення початкової швидкості та конверсії, яка досягається за однаковий інтервал часу, свідчать про істотно вищу активність МС у реакції трансестерифікації. Швидкість реакції між тригліцеридами і БС у присутності каталізатора катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni²⁺ становить приблизно 3,3 · 10⁻⁵ моль/(дм³·с), а конверсія ТГ за 180 хв досягає лише 52,3 %. Тобто із переходом від ПС до бутан-1-олу початкова швидкість реакції також знижується.

Встановлені залежності, ймовірно, зумовлені тим, що суміш реагентів – тригліцеридів соняшникової олії та метанолу чи етанолу – є гетерофазною системою, а з пропан-1-олом і бутан-1-олом соняшникова олія утворює гомогенну суміш. Тому із переходом від метанолу до етанолу спостерігається закономірне зниження активності спирту в реакції трансестерифікації, а подальший перехід до пропан-1-олу і вища активність цього спирту в реакції трансестерифікації ТГ пояснюються саме зміною фізичних властивостей системи.

Можна припустити, що в гетерофазній системі, навіть за умови забезпечення кінетичної області перебігу реакції за рахунок застосування ефективного перемішування, не можна уникнути явища фізичного блокування поверхні, а отже, й активних центрів гетерогенного каталізатора,

одним із реагентів. Таке блокування можливе за рахунок покриття поверхні катіоніту плівкою олії, яка ускладнює доступ спирту до каталізатора. У гомогенній системі явище блокування не спостерігатиметься, оскільки обидва компоненти реакційної суміші є взаєморозчинними. Подальше ж зниження активності спирту в реакції трансестерифікації із переходом від пропан-1-олу до бутан-1-олу також закономірне. Обґрунтувати зроблене вище припущення дає змогу також зіставлення значень початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсії ТГ, досягнутих під час їх реакції з ЕС та ПС. Початкова швидкість реакції ТГ соняшникової олії з ПС істотно, а інколи майже в два рази (у присутності Ni²⁺ і Cu²⁺), вища, проте конверсія ТГ, досягнута на 180 хв, відрізняється не так суттєво і для трансестерифікації соняшникової олії ЕС у присутності всіх досліджених каталізаторів становить 90 % або й вище (див. таблицю). Отримані результати підтверджують припущення, що зі зміною складу реакційної системи зменшується вплив блокування олією поверхні каталізатора-катіоніту.

Таблиця

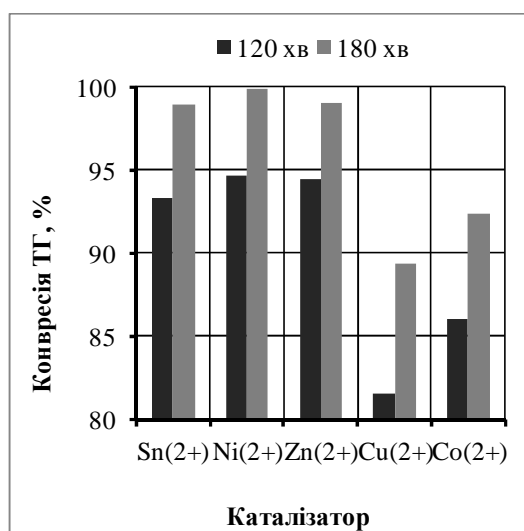
Залежність конверсії ТГ і початкової швидкості реакції трансестерифікації від виду аліфатичного спирту. Мольне співвідношення ТГ : спирт – 1 : 6,5, вміст каталізатора – 2 мас. %

Каталізатор	Початкова швидкість реакції трансестерифікації, г · 10 ⁴ , моль/(дм ³ ·с)	Конверсія ТГ на 180 хв, %
МС, температура – 333 К		
Sn ²⁺	3,14	99,0
Ni ²⁺	3,38	99,8
Zn ²⁺	3,20	99,0
Cu ²⁺	2,25	89,4
Co ²⁺	1,59	92,4
ЕС, температура – 348 К		
Sn ²⁺	3,14	99,9
Ni ²⁺	1,79	92,5
Zn ²⁺	2,41	96,7
Cu ²⁺	1,60	89,4
Co ²⁺	1,53	88,4
ПС, температура – 348 К		
Sn ²⁺	3,12	98,3
Ni ²⁺	3,32	99,9
Zn ²⁺	2,93	99,4
Cu ²⁺	3,04	95,3
Co ²⁺	1,75	98,5

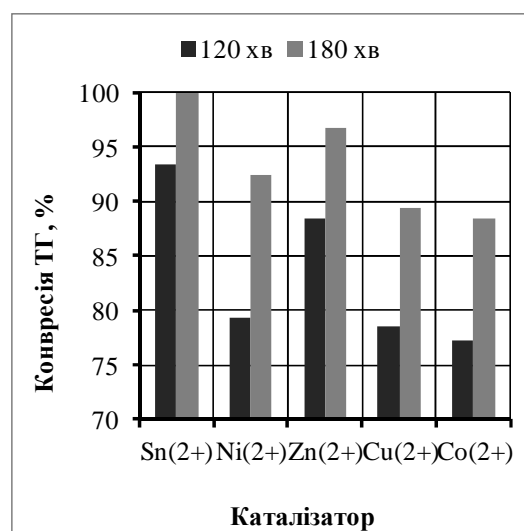
Порівняння конверсії ТГ у реакції трансестерифікації на 120 і 180 хв реакції також показує схожість результатів, отриманих під час взаємодії соняшникової олії та МС і ЕС, за певної відмінності від реакції ТГ з ПС (рис. 1). Встановлено, що під час трансестерифікації ТГ соняшникової олії ПС вже на 120 хв у присутності всіх досліджених каталізаторів, за винятком катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , конверсія ТГ досягає 95 % і більше. Водночас у разі взаємодії олії з МС і ЕС конверсія ТГ на 120 хв нижча і до 180 хв лише

в деяких випадках зростає більш ніж на 10 % (рис. 1).

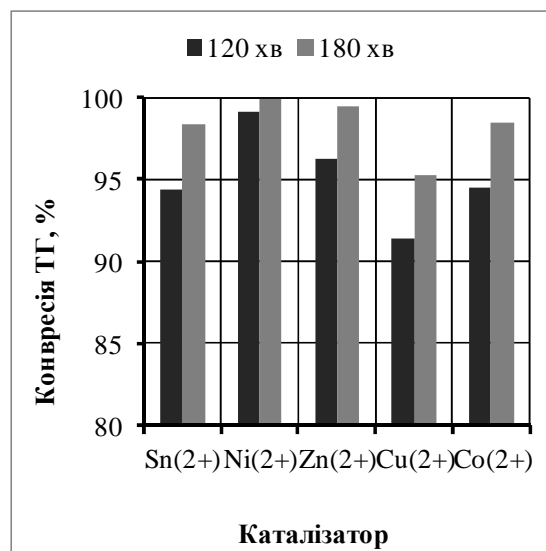
Одержані результати вказують, що реакційна здатність аліфатичних спиртів $\text{C}_1\text{--C}_3$ достатньо висока, щоб у присутності всіх досліджених каталізаторів досягти високої конверсії ТГ – від 88,4 % у разі трансестерифікації соняшникової олії ЕС у присутності катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Co^{2+} до 99,9 % за взаємодії ТГ з МС і ПС у присутності КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni^{2+} (рис. 1).



a



б



в

Рис. 1. Трансестерифікація тригліцеридів соняшникової олії спиртами $\text{C}_1\text{--C}_3$.

a – МС, *б* – ЕС, *в* – ПС. Температура:

МС – 333 К, ЕС і ПС – 348 К.

Мольне співвідношення ТГ : спирт – 1 : 6,5,

вміст каталізатора – 2 мас. %

Найвища конверсія ТГ соняшникової олії під час трансестерифікації аліфатичними спиртами C₁–C₃ досягається за умови використання каталізаторів – катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Sn²⁺, Zn²⁺ та Ni²⁺, і за 180 хв становить 96,7–99,9 %. Лише в реакції із ЕС у присутності катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni²⁺ конверсія ТГ дещо нижча і становить 92,5 % (табл. 1).

Висновки

Встановлено, що у разі трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії спиртами C₁–C₄ найвищу активність проявляє метанол. Спирти C₂–C₃ виявляють активність, співмірну з метанолом, проте лише за температури, вищої на 15 К. Отже, спирти C₁–C₃ у разі використання як каталізатора катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Sn²⁺, Zn²⁺ або Ni²⁺ забезпечують конверсію ТГ понад 95 % за 180 хв реакції за температури 333 К (метанол) та 348 К (етанол та пропан-1-ол). Конверсія ТГ у разі трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом за досліджених умов реакції навіть у присутності найактивнішого каталізатора – катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Ni²⁺ незначно перевищує 52 %.

References

1. Singh, S., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200–216. doi:10.1016/j.rser.2009.07.017.
2. Ejikeme, P. M., Anyaogu, I. D., Ejikeme, C. L., Nwafor, N. P., Egbuonu, C. A., Ukogu, K., & Ibemesi, J. A. (2010). Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight. *E-Journal of Chemistry*, 7(4), 1120–1132. doi:10.1155/2010/689051.
3. Demirbas, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44, 2093–2109. doi:10.1016/S0196-8904(02)00234-0.
4. Patrylak, Zubenko S. O., Kononov S. V. (2018). Pereesteryfikatsiia ripakovoii olii butanolom na luzhnykh katalizatorakh. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 5, 125–130. Retrieved from: <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2018/5/Patrylak.pdf>.
5. Zubenko, S. O., Patrylak, L. K., Yakovenko, A. V. & Kononov, S. V. (2016). Pereesteryfikatsiia soniashnykovoii olii butanolom. *Kataliz i neftekhymyia*, 25, 90–92. Retrieved from: http://kataliz.org.ua/arhiv/25/25_2016_15.pdf.
6. Balat, M. & Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, 87, 1815–1835. doi:10.1016/j.apenergy.2010.01.012.
7. Alptekin, E., & Canakci, M. (2011). Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. *Fuel*, 90(8), 2630–2638. doi:10.1016/j.fuel.2011.03.042.
8. Ribun, V., Kurta, S., Gromovy, T., & Khatsevich, O. (2019). Improving the Technology Synthesis and Properties of Biodiesel. *Physics and Chemistry of Solid State*, 19(3), 258–269. doi:10.15330/pess.19.3.258-269.
9. Becerra Ortega, Mónica, Centeno Hurtado, Aristóbulo, & Giraldo Duarte, Sonia Azucena. (2011). Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (57), 7–13. Retrieved January 28, 2021, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302011000100001&lng=en&tlng=en.
10. Tan, Y. H., Abdullah, M. O., & Hipolito, C. N. (2016). Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, 833, 71–77. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.833.71.
11. Marchetti, J. M., & Errazu, A. F. (2010). Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 34(3), 272–277. doi:10.1016/j.biombioe.2009.10.016.
12. Einloft, S., Magalhães, T. O., Donato, A., Dullius, J., & Ligabue, R. (2008). Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. *Energy & Fuels*, 22(1), 671–674. doi:10.1021/ef700510a.
13. Brucato A., Busciglio A., Di Stefano F., Grisafi F., Micale G., & Scargiali F. (2010). High Temperature Solid-catalyzed Transesterification for Biodiesel Production, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 31–36. doi: 10.3303/CET1019006.
14. Melnyk, Y., Melnyk, S., Palyukh, Z., & Dzinyak, B. (2018). Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂–C₄ in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1/6 (91), 10–16. doi:10.15587/1729-4061.2018.122938.
15. Melnyk, Y., Paljuh, Z., & Melnyk, S. (2015). Alkoholiz tryhlytserydiv etanolom u prysutnosti kationitu

KU-2-8, modyfikovanoho ionamy metaliv. *Visnyk Skhidnoukrainskoho Natsionalnoho universytetu im. Volodymyra Dalia*, 3 (220), 78–82.

16. Melnyk, Y., Melnyk, S., & Paljuh, Z. (2016). The effect of parameters on the transesterification process of sunflower oil with ethanol. *Bulletin of the National Technical University "KhPI" Series: New Solutions in*

Modern Technologies, 12 (1184), 163–168. doi:10.20998/2413-4295.2016.12.24.

17. Melnyk, Yu. R., Tierin, A. A. & Melnyk, S. R. (2020). Porivniannia aktyvnosti oksydiv metaliv u reaktsii transesterifikatsii tryhlitserydiv spyrtyamy C₁–C₄. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2020, 6, 99–105. doi: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-99-105.

Yu. R. Melnyk, S. R. Melnyk, V. V. Bezdil, H. Ya. Mahorivska¹

Lviv Polytechnic National University,

Department of Organic Products Technology,

¹ Department of Chemical Technology of Silicates

TRANSESTERIFICATION OF SUNFLOWER OIL'S TRIGLYCERIDES BY ALIPHATIC ALCOHOLS C₁-C₄

Transesterification of sunflower oil triglycerides by C₁-C₄ aliphatic alcohols in the presence of cation exchange resin KU-2-8 with immobilized divalent metal ions has been studied. It was found that the reaction occurs at a high initial rate and the conversion of triglycerides for 180 min in presence aliphatic alcohols C₁–C₃ is 88.4–99.8 %. It is shown that under these conditions the rate of transesterification reaction of triglycerides with butan-1-ol is significantly lower and the conversion achieved in 180 min does not exceed 52.3 %.

Key words: transesterification; aliphatic alcohols; triglycerides; sunflower oil; divalent metal cations; cation exchange resin.