

УДК 66.094.942

**АЛКОГОЛІЗ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ЕТАНОЛОМ У ПРИСУТНОСТІ
КАТІОНІТУ КУ-2-8, МОДИФІКОВАНОГО ІОНАМИ МЕТАЛІВ****Мельник Ю.Р., Палюх З.Ю., Мельник С.Р.****TRANSESTERIFICATION OF TRIGLYCERIDES WITH ETHYL ALCOHOL IN THE
PRESENCE OF CATION-EXCHANGE RESIN KU-2-8 MODIFIED BY METAL IONS****Melnyk Yu.R., Palyukh Z. Yu., Melnyk S.R.**

Досліджено алкоголіз соняшникової олії етиловим спиртом у присутності каталізаторів – катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та з іммобілізованими іонами металів, а також аніоніту АВ-17-8. Встановлено, що заміна у катіоніті йону гідрогену на катіон металу знижує активність каталізатора і рівноважну конверсію тригліцеридів. Визначено вплив концентрації каталізатора на конверсію соняшникової олії, оптичну густину і кислотне число продуктів реакції. Встановлено, що оптимальна концентрація катіоніту при мольному співвідношенні соняшникова олія : етанол – 1 : 4 повинна становити 2 мас. %. Показано можливість повторного використання в процесі алкоголізу каталізатора КУ-2-8 без будь-якої попередньої підготовки.

Ключові слова: *алкоголіз, соняшникова олія, тригліцериди, катіоніт КУ-2-8, аніоніт АВ-17-8, іммобілізовані іони металів.*

1. Вступ. Процес алкоголізу тригліцеридів аліфатичними спиртами дозволяє отримувати ряд цінних продуктів органічного синтезу та є ключовим при виробництві біодизелю – метилових естерів ненасичених жирних кислот [1–3]. Продукти алкоголізу тригліцеридів також використовують у виробництві алканоламідів, які застосовують як неіонні поверхнево-активні речовини, емульгатори, і пластифікуючі агенти. Жирні спирти отримані гідруванням естерів застосовують як фармацевтичні та косметичні добавки, ізопропілові естери – як пластифікуючі агенти.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як каталізатори реакції алкоголізу традиційно використовують луги (KOH, NaOH) [2, 3]. Каталітичну активність виявляють також карбонати і алкогалати лужних металів [4], трифторид бору [5] тощо. Суттєвою проблемою застосування гомогенних лужних каталізаторів є утворення поряд з цільовими естерами жирних кислот і ряду побічних продуктів, для вилучення яких потрібна стадія багаторазового промивання продуктів

алкоголізу, а також необхідність нейтралізації каталізатора після завершення реакції.

Для прискорення реакції алкоголізу також можна використовувати хлоридну, сульфатну, *n*-толуолсульфокислоту [6], а також кислоти, здатні до комплексоутворення (етилендіамінотетраоцтову або лимонну кислоти) [7]. Застосування сильних кислот має ряд недоліків: наявність побічних реакцій; кородуюча дія гомогенних каталізаторів на обладнання; неможливість регенерації каталізатора; трудомісткість процесів очищення продуктів алкоголізу від каталізатора, наявність великої кількості відходів, які утворюються при утилізації відпрацьованих каталізаторів тощо [8].

У зв'язку з недоліками вказаних традиційних гомогенних кислотних та лужних каталізаторів ведуть пошук принципово нових, насамперед, гетерогенних каталізаторів, застосування яких дозволяє забезпечити високу швидкість і спростити технологічні процеси алкоголізу жирів [9]. Такі каталізатори можна вводити у реакційну масу як у вигляді суспензії [10], так застосовувати у стаціонарному стані, у вигляді нерухомого шару [10, 11].

Метою роботи було порівняти закономірності алкоголізу тригліцериду (соняшникової олії) етанолом у присутності каталізаторів катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та з іммобілізованими іонами металів, а також аніоніту АВ-17-8, та визначити оптимальний каталізатор і умови його застосування.

3. Матеріали і результати дослідження. Встановлено, що у присутності досліджених каталізаторів – КУ-2-8 у Н-формі і КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів, спостерігається однаковий характер кривих залежності конверсії соняшникової олії від тривалості реакції: за її початковий період (50–60 хв) досягається практично максимальна рівноважна конверсія олії в перерахунку на тригліцерид, а за наступні 180 хв

реакції приріст конверсії соняшникової олії є незначним (рис. 1).

Найкращі показники процесу алкоголізу досягнуті у присутності катіоніту КУ-2-8 (рівноважна конверсія олії – 88,6%). Дещо меншу активність виявляє катіоніт з іммобілізованими іонами Sn²⁺: у його присутності на 90 хв реакції конверсія олії становить ~80% (рис. 1), а на 180 хв – 84,5% (табл. 1). Непогані результати спостерігаються при застосуванні як каталізатора аніоніту АВ-17-8, щоправда, максимальна конверсія олії (82,2%) досягається лише за 180 хв реакції в результаті її практично лінійного зростання протягом усього цього часу (рис. 1). Подальше збільшення тривалості реакції на конверсію олії не впливає.

Така відмінність у зміні конверсії тригліцериду у присутності кислотних (КУ-2-8 – кислота Бренстеда, іммобілізовані на КУ-2-8 іони металів – кислоти Льюїса) і лужного (аніоніт АВ-17-8) каталізаторів пояснюється різним механізмом реакції.

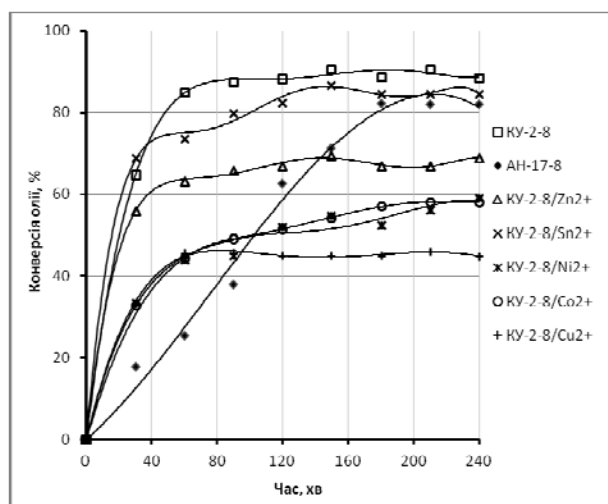


Рис. 1. Залежність конверсії соняшникової олії від часу в присутності різних каталізаторів. Температура – 353К, мольне співвідношення триолеат : етанол – 1 : 4, концентрація каталізатора – 2 мас. %

Таблиця 1

Вплив природи іоніту та іону іммобілізованого металу на алкоголіз соняшникової олії етанолом. Температура 353 К, мольне співвідношення триолеат : етанол – 1 : 4, концентрація каталізатора – 2 мас. %

Каталізатор	Конверсія соняшникової олії, %		Оптична густина продуктів реакції, D (440 нм)	Кислотне число, мг КОН/г
	120 хв	180 хв		
КУ-2-8	88,3	88,6	0,05	0,4
Аніоніт	62,6	82,2	0,07	0,4
КУ-2-8/Zn ²⁺	66,9	66,9	0,07	0,5
КУ-2-8/Sn ²⁺	82,5	84,5	0,08	0,5
КУ-2-8/Ni ²⁺	51,9	52,4	0,09	0,5
КУ-2-8/Co ²⁺	49,2	57,1	0,03	0,4
КУ-2-8/Cu ²⁺	45,1	45,1	0,08	0,4

Перевагою всіх досліджених каталізаторів є відсутність побічних реакцій, що опосередковано підтверджують низька оптична густина отриманих

продуктів (не вища, а у деяких випадках нижча, ніж оптична густина олії, взятої на реакцію) і відсутність піків неідентифікованих речовин на хроматограмі. Визначені значення кислотного числа реакційної суміші також свідчать, що під час реакції алкоголізу гідроліз тригліцеридів не відбувається і вільні кислоти не утворюються (табл. 1).

Як видно з рис. 2, при зміні концентрації найактивнішого каталізатора катіоніту КУ-2-8 у Н-формі в межах 0,5–3 мас. % інтенсивність реакції є найвищою при вмісті каталізатора 1 мас. %, але найвища конверсія досягається при його 2 мас. % у реакційній суміші. При підвищенні концентрації каталізатора КУ-2-8 до 3 мас. % дещо зростає оптична густина продуктів реакції, проте і в цьому випадку хроматографічний аналіз показує відсутність побічних продуктів реакції (табл. 2).

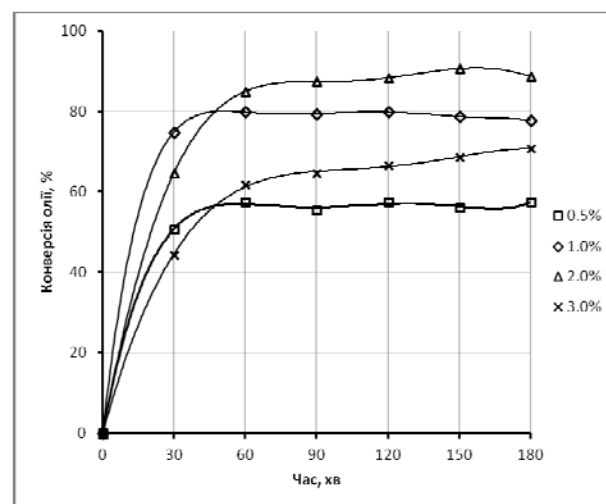


Рис. 2. Вплив концентрації катіоніту КУ-2-8 на процес алкоголізу соняшникової олії етиловим спиртом. Температура – 353К, мольне співвідношення триолеат : етанол – 1 : 4

Таблиця 2

Вплив концентрації катіоніту КУ-2-8 на алкоголіз соняшникової олії етанолом. Температура 353 К, мольне співвідношення триолеат : етанол – 1 : 4

С _{кат} , мас. %	Конверсія соняшникової олії, %		Оптична густина продуктів реакції, D (440 нм)	Кислотне число, мг КОН/г
	120 хв	180 хв		
0,5	57,4	62,3	0,07	0,4
1,0	79,8	77,6	0,06	0,4
2,0	88,3	88,6	0,05	0,4
3,0	66,5	70,7	0,10	0,4

Кислотне число у всіх випадках, навіть при максимальній концентрації каталізатора, залишається низьким, що свідчить про те, що катіоніт не каталізує реакцію гідролізу тригліцеридів до вільних кислот (табл. 2).

Отже, отримані результати показують, що оптимальною концентрацією каталізатора – катіоніту КУ-2-8 є 2 мас. %.

Враховуючи, що досліджувані каталізатори за своїм агрегатним станом є твердими тілами і легко відділяються від реакційної суміші фільтруванням, однією з їх переваг може бути повторне застосування. Тому, після відділення каталізатора від реакційної суміші фільтруванням, його повертали у реакцію алкоголізу.

Встановлено, що при повторному застосуванні катіоніту КУ-2-8 у реакції алкоголізу досягається конверсія соняшникової олії не нижча, ніж при використанні свіжого катіоніту, а такі показники реакційної суміші як оптична густина та кислотне число залишаються на прийнятному рівні (табл. 3).

Таблиця 3
Повторне використання каталізатора КУ-2-8 у реакції алкоголізу соняшникової олії етанолом. Температура 353 К, мольне співвідношення триолеат : етанол – 1 : 4, концентрація каталізатора – 2 мас. %

№ досліду	Конверсія соняшникової олії, %		Оптична густина продуктів реакції, D (440 нм)	Кислотне число, мг КОН/г
	120 хв	180 хв		
1	88,3	88,6	0,05	0,4
2	85,3	90,3	0,06	0,3
3	84,7	89,4	0,06	0,4
4	85,2	88,9	0,06	0,4

Отже, при застосуванні катіоніту КУ-2-8 суттєво спрощується технологія процесу алкоголізу порівняно із застосуванням гомогенних кислотних чи лужних каталізаторів, які потребують стадії нейтралізації, а також створюється можливість повторного використання каталізатора.

4. Експериментальна частина. У реакції алкоголізу використовували соняшкову олію (ДСТУ 4492:2005) та спирт етиловий ректифікований (ДСТУ 4221:2003). З метою вилучення води і отримання безводного етилового спирту його обробляли прожареним сульфатом магнію (ГОСТ 4523-77).

Як каталізатори застосовували катіоніт КУ-2-8 (ГОСТ 20298-74), аніоніт АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74) та катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими на ньому іонами металів. Серед іонів металів досліджено двовалентні іони Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} . Іммобілізацію іонів металів здійснювали шляхом обмінної реакції між катіонітом КУ-2-8 у Н-формі та насиченим розчином солі відповідного металу. Методику отримання катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів наведено у [12].

Для катіоніту КУ-2-8 визначали ПСОЄ (2,3 ммоль H^+ /г) за ГОСТ 20255.1-89. За ним визначали дозування каталізатора на реакцію алкоголізу та на йонний обмін при одержанні катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами.

Реакцію алкоголізу соняшникової олії етанолом досліджували при температурі 353К, мольному співвідношенні соняшнікова олія : етиловий спирт – 1 : 4 та концентрації каталізатора 0,5–3 мас. % у реакційній установці, яка складалася з термостійкої круглодонної колби, зворотного холодильника, механічної мішалки з гідрозатвором і термометра, яким визначали температуру реакційного середовища. Температуру теплоносія також контролювали з допомогою термометра. За початок реакції приймали момент досягнення реакційною сумішшю температури 343К. Через визначені проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для хроматографічного визначення концентрації етилового спирту.

За розрахованою кількістю прореагованого етанолу розраховували конверсію соняшникової олії у перерахунку на тригліцерид.

Оптичну густина реакційної суміші визначали фотокolorиметром КФК-2 при довжині хвилі світла 440 нм у кюветі товщиною 10 мм.

Кислотне число реакційної суміші визначали згідно методики [13].

Аналіз вмісту етанолу в продуктах алкоголізу соняшникової олії виконано газорідним хроматографом “Цвет-100” з детектором по теплопровідності. Для аналізу реакційної суміші використано колонку завдовжки 2 м, діаметром 3 мм, заповнену нерухою фазою 5% Silicone SE30 на Chromaton N-AW. Газ-носії – гелій, витрата якого становила – 3 $дм^3$ /год; сила струму на детекторі – 120 мА; об’єм аналізованої проби – 2 мкл. Температура випарника становила 483К, температура детектора – 443К. Температура колонки становила 353К.

5. Висновки. Отже, застосування каталізаторів на основі катіоніту КУ-2-8 є достатньо ефективним у процесі алкоголізу соняшникової олії етанолом, а найкращі результати досягаються при проведенні реакції у присутності катіоніту в Н-формі. За цих умов вже через 60 хв досягається практично максимальна конверсія олії і подальше збільшення тривалості процесу суттєво не впливає на конверсію соняшникової олії. Встановлено оптимальну концентрацію каталізатора та показано можливість повторного його використання в процесі алкоголізу з отриманням достатньо хороших результатів.

Література

- Schuchardt U. Transesterification of vegetable oils: a review / U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas // J. Braz. Chem. Soc. – 1998. – № 1. – P. 199–210.
- 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.
- Zihmane K. Transesterification of rapessed and flax oils / K. Zihmane, S. Rabkevica // Latvijas Himijas Journals. – 2002. – № 1. – P. 123.

4. Пат. 1215275A1 ЄП, МПК 7 С 11 С 3/10, С 07 С 67/03. Method for preparing fatty acid esters from seeds or fruits / F. Goto, T. Sasaki; заявник і правовласник – Sumitomo Chemical Company Limited – №EP20010129314; заявл. 14.12.2001; опубл. 19.06.2002.
5. Stavarache C. Ultrasonic versus silent méthylation of vegetable oils / C. Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda // Ultrason. Sonochem. – 2006. – № 5. – С. 401–407.
6. Пат. 6768015 США, МПК 7 С 11 С 1/00. Method of making alkyl esters using pressure / Luxem F.J., Troy W.M.; заявник і правовласник – Stepan Co, №10/639382; заявл. 12.08.2003; опубл. 27.07.2004.
7. Пат. 10257215 В4, Німеччина, МПК 7 С 11 С3/10. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilitat von Biodiesel / R. Dr. Bönsch, W. Kastl, P. Mitschke, H. Saft; заявник і правовласник – Lurgi AG; №2002157215; заявл. 07.12.2002; опубл. 08.07.2004.
8. Тютюнников Б. Н. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
9. Пат. 6960672 США, МПК 7 С 11 С 3/00. Processes for producing alkyl ester of fatty acid / M. Nakayama, K. Tsuto, T. Hirano, T. Sakai, A. Kawashima, H. Kitagawa; заявник і правовласник – Revo International Inc, №10/473252; заявл. 28.03.2002, опубл. 01.11.2005.
10. Ondrey G. Heterogeneous catalyst offers cleaner route to fatty acid esters / Gerald Ondrey // Chemical engineering. – 2004. – №1. – P.15.
11. Пат. 6509487 США, МПК 7 С 11 С 3/00. Process for producing lower alkyl fatty esters / T. Nobuhiro, K. Takanobu, T. Osamu, M. Taku, F. Noriaki, Y. Katsutoshi; заявник і правовласник – Kao Corp. – №09/989409; Заявл. 21.11.2001; Опубл. 21.01.2003.
12. Мельник С. Р. Наукові основи одержання і технологія моно- та дієстерів аліфатичних карбонових кислот : дис. докт. техн. наук : 05.17.04 / Мельник Степан Романович – Львів, 2014. – 329 с.
13. Одабашьян Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Учеб. пособие для вузов / Г. В. Одабашьян, В. Ф. Швец – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1992. – 240 с.
- R.Dr. Bönsch, W. Kastl, P. Mitschke, H. Saft; Antragsteller und Inhaber – Lurgi AG; №2002157215; Anmeldetag 07.12.2002; Erscheinungsdatum 08.07.2004.
8. Tyutyunnikov B.N. Khimiya zhirov / B. N. Tyutyunnikov, Z. I. Buhsthab, F. F. Gladkiy. – М. : Kolos, 1992. – 448 s.
9. Pat. 6960672 USA, int. C 11 C 3/00. Processes for producing alkyl ester of fatty acid / M. Nakayama, K. Tsuto, T. Hirano, T. Sakai, A. Kawashima, H. Kitagawa; applicant and holder – Revo International Inc, №10/473252; filing date 28.03.2002, publication date 01.11.2005.
10. Ondrey G. Heterogeneous catalyst offers cleaner route to fatty acid esters / Gerald Ondrey // Chemical engineering. – 2004. – №1. – P.15.
11. Pat. 6509487 USA, int. C 11 C 3/00. Process for produsing lower alkyl fatty esters / T. Nobuhiro, K. Takanobu, T. Osamu, M. Taku, F. Noriaki, Y. Katsutoshi; applicant and holder – Kao Corp. - №09/989409; filing date 21.11.2001; publication date 21.01.2003.
12. Melnyk S. R. Naukovi osnovy oderzhannya i tekhnolohiya mono- ta diesteriv alifatychnykh karbonovykh kyslot : dys. dokt. tekhn. nauk : 05.17.04 / Melnyk Stepan Romanovych – Lviv, 2014. – 329 s.
13. Odabashyan G. V. Laboratornyi praktikum po khimii i tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza. Ucheb. posobie dlya vuzov / G. V. Odabashyan, V. F. Shvets – 2-e izd. pererab. i dop. – М.: Khimiya, 1992. – 240 s.

Мельник Ю. Р., Палюх З. Ю., Мельник С. Р. Алкоголиз триглицеридов этанолом в присутствии катионита КУ-2-8, модифицированного ионами металлов.

Исследован алкоголиз подсолнечного масла этиловым спиртом в присутствии катализаторов – катионита КУ-2-8 в H-форме и с иммобилизованными ионами металлов, а также анионита АВ-17-8. Установлено, что замена в катионите иона водорода на катион металла снижает активность катализатора и равновесную конверсию триглицеридов. Исследовано влияние концентрации катализатора на конверсию подсолнечного масла, оптическую плотность и кислотное число продуктов реакции. Установлено, что оптимальная концентрация катионита при мольном соотношении подсолнечное масло: этанол - 1: 4 должна составлять 2 мас. %. Показана возможность повторного использования в процессе алкоголиза катализатора КУ-2-8 без какой-либо предварительной подготовки.

Ключевые слова: алкоголиз, подсолнечное масло, триглицериды, катионит КУ-2-8, анионит АВ-17-8, иммобилизованные ионы металлов.

Melnyk Yu.R., Palyukh Z. Yu., Melnyk S. R. Transesterification of triglycerides with ethyl alcohol in the presence of cation-exchange resin KU-2-8 modified by metal ions.

The transesterification of sunflower oil with ethyl alcohol in the presence of catalysts – cation-exchange resin KU-2-8 in the H-form and KU-2-8 modified by metal ions and anion-exchange resin AV-17-8 has been studied. It was established that the replacement of cation of hydrogen on a cation of metal reduces the activity of the catalyst and the equilibrium conversion of triglycerides. The influence of catalyst concentration on sunflower oil conversion, optical density and acid number of the reaction products has been studied. It was established that in molar ratio of sunflower oil

References

1. Schuchardt U. Transesterification of vegetable oils: a review / U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas // J. Braz. Chem. Soc. – 1998. – № 1. – P. 199–210.
2. Zhou W. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable Oils / W. Zhou, S.K. Konar, D.G. Wooscock // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2003. – № 4. – P. 367–371.
3. Zihmane K. Transesterification of rapessed and flax oils / K. Zihmane, S. Rabkevica // Latvijas Himijas Journals. – 2002. – № 1. – С. 123.
4. Pat. 1215275A1 EP, int. C 11 C 3/10, C 07 C 67/03. Method for preparing fatty acid esters from seeds or fruits / F. Goto, T. Sasaki; applicant and holder – Sumitomo Chemical Company Limited – №EP20010129314; filing date 14.12.2001; publication date 19.06.2002.
5. Stavarache C. Ultrasonic versus silent méthylation of vegetable oils / C. Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda // Ultrason. Sonochem. – 2006. – № 5. – С. 401–407.
6. Pat. 6768015 USA, int. C 11 C 1/00. Method of making alkyl esters using pressure / Luxem F.J., Troy W.M.; applicant and holder – Stepan Co, №10/639382; filing date 12.08.2003; publication date 27.07.2004.
7. Pat. 10257215 Deutschland, int. C 11 C3/10. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilitat von Biodiesel /

: ethanol – 1: 4 the optimum concentration of cation-exchange resin should be 2 wt. %. It was showed the possibility of re-use of catalyst KU-2-8 for the alcoholysis process.

Keywords: transesterification, sunflower oil, triglycerides, KU-2-8 cation-exchange resin, AV-17-8 anion-exchange resin, immobilized metal ion.

Мельник Юрій Романович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). yurii.r.melnyk@lpnu.ua

Палюх Зоряна Юрїївна – аспірант кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). mega.palyuh@mail.ru
Мельник Степан Романович – д.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). st_melnyk@yahoo.com

Рецензент: **Суворин А. В.** – д.т.н., доцент.

Стаття подана 19.01.2015