

УДК 66.094.942

doi:10.20998/2413-4295.2021.01.11

ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛЦЕРИДІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ГОЛОВНОЮ ФРАКЦІЄЮ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ

Ю. Р. МЕЛЬНИК^{1*}, С. Р. МЕЛЬНИК¹, Г. Я. МАГОРІВСЬКА²

¹ кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

² кафедра хімічної технології силікатів, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

*e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua

АНОТАЦІЯ Досліджено закономірності трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій (соняшникової, ріпакової, лляної) головною фракцією етилового спирту в присутності каталізаторів – катіоніту КУ-2-8 у H⁺-формі та катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu²⁺ (необробленого та обробленого 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв та 7 діб). Показано, що досліджені каталізатори, за винятком необробленого катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu²⁺, за умов реакції дозволяють досягнути конверсії тригліцеридів рослинних олій понад 90 %. Встановлено, що найвищу активність виявляє каталізатор КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu²⁺, оброблений 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв. Виявлено, що цей каталізатор дає змогу за 180 хв реакції досягнути конверсії тригліцеридів кожної з досліджених олій понад 99,5 %. Разом з тим встановлено, що у його присутності спостерігається найвища початкова швидкість реакції трансестерифікації. Також визначено закономірності впливу наведених каталізаторів на реакцію естерифікації вільних жирних кислот, присутніх в рослинних оліях, етиловим спиртом, наявним у головній фракції. Встановлено, що досліджені каталізатори по-різному впливають на реакцію естерифікації. Показано, що катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu²⁺, оброблений 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв, каталізує реакцію естерифікації вільних жирних кислот усіх досліджених олій – їх конверсія становить від 21,6 % (у соняшниковій олії) до 74,1 % (у ріпаковій олії). Разом з тим встановлено, що тривала обробка катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu²⁺ розчином гідроксиду натрію призводить до різкого зниження або її втрати активності каталізатора в реакції естерифікації вільних жирних кислот етанолом, а його застосування в реакції трансестерифікації тригліцеридів ріпакової та соняшникової олій навіть зумовлює збільшення кислотного числа реакційної суміші, тобто частковий гідроліз тригліцеридів. Одержані результати досліджень показують, що одним із чинників, який дає змогу підвищити активність катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu²⁺ в процесі трансестерифікації рослинних олій етанолом головної фракції, є його нетривала обробка 0,1 М розчином лугу. Зроблено припущення, що така обробка впливає на каталітичну активність іонів Cu²⁺ внаслідок зміни електронної густини на катіоні каталізатора за рахунок координації на ньому частини ОН-аніонів. Максимальне насичення координаційної сфери катіону, досягнуте під час тривалої обробки катіоніту з іммобілізованими іонами Cu²⁺, очевидно зумовлює певні стеричні проблеми для доступу реагентів до каталізатора і знижує його активність.

Ключові слова: трансестерифікація; рослинні олії; головна фракція етилового спирту; катіоніт КУ-2-8; катіони міді (II)

TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS' TRIGLYCERIDES BY THE HEAD FRACTION OF ETHYL ALCOHOL

Yu. MELNYK^{1*}, S. MELNYK¹, H. MAHORIVSKA²

¹ Department of Organic Products Technology, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

² Department of Chemical Technology of Silicates, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

ABSTRACT The regularities of sunflower, rapeseed and flaxseed oils' triglycerides transesterification by the head fraction of ethyl alcohol in the presence of various catalysts have been investigated. The cation exchange resin KU-2-8 in H⁺-form and cation exchange resin KU-2-8 containing an immobilized Cu²⁺-ions (untreated and treated by 0,1 M sodium hydroxide solution for 90 min and for 7 days) were used as catalyst. It was shown that the all investigated catalysts except the untreated cation exchange resin KU-2-8 containing an immobilized Cu²⁺-ions allow to achieve of triglycerides conversion over 90 % under the reaction conditions. It was found that the catalyst KU-2-8 containing an immobilized Cu²⁺-ions treated by 0.1 M sodium hydroxide solution for 90 min shows the highest activity. Also it was found that this catalyst allows to achieve triglyceride conversion all of studied vegetable oils over 99.5% in 180 min of reaction. Simultaneously it was found that the highest rate of transesterification reaction in its presence is observed. The influence of these catalysts on the esterification reaction of free fatty acids, present in vegetable oils, by ethyl alcohol, present in the head fraction, was studied. It was established that the influence of the investigated catalysts on the esterification reaction is different. It was shown that cation exchange resin KU-2-8 containing an immobilized Cu²⁺-ions treated by 0.1 M sodium hydroxide solution for 90 min catalyzes the esterification reaction of free fatty acids of all investigated oils. Their conversion is from 21.6 % (in sunflower oil) up to 74.1 % (in rapeseed oil). At the same time, it was found that long-term treatment of cation exchange resin KU-2-8 containing an immobilized Cu²⁺-ions by sodium hydroxide solution leads to a sharp decrease or loss of catalyst activity in the esterification reaction of free fatty acids by ethyl alcohol. It was shown that the use of this catalyst for the transesterification of rapeseed and sunflower oils' triglycerides even increases the acid number of the reaction mixture, namely to the partial hydrolysis of triglycerides. The obtained results show that the short-term treatment the cation exchange resin KU-2-8 containing an immobilized Cu²⁺-ions by 0.1 M alkali solution is one of the ways that allow to increase its catalytic activity in the transesterification process of

vegetable oils by head fraction of ethyl alcohol. It is assumed that such treatment affects the catalytic activity of Cu^{2+} -ions due to changes in the electron density on the catalyst cation caused the coordination of part of the OH^- -anions. The long-term treatment of the cation exchange resin containing an immobilized Cu^{2+} -ions by alkali solution causes a maximum saturation of the cation coordination sphere. This obviously creates steric problem of a reagents access to the catalyst and reduces the catalytic activity cation exchange resin.

Keywords: transesterification; vegetable oils; head fraction of ethyl alcohol; cation exchange resin KU-2-8; Cu^{2+} -ions

Вступ

Важливою задачею вдосконалення технології трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами є пошук можливості використання як сировини відходів або побічних продуктів інших виробництв. Одним із таких видів сировини є головна фракція етилового спирту – побічний продукт одержання спирту-ректифікату.

Завдяки вмісту етанолу понад 90 мас. % головна фракція етилового спирту є потенційною сировиною для одержання етилових естерів вільних жирних кислот (ВЖК) за реакцією трансестерифікації з олією. Застосування головної фракції етилового спирту може знизити собівартість цільових продуктів процесу трансестерифікації рослинних олій. Проте, треба враховувати, що вказана сировина поряд із етанолом містить воду, що робить неможливим використання традиційних каталізаторів трансестерифікації [1].

Одним із напрямків пошуків ефективних каталізаторів трансестерифікації є дослідження гетерогенних каталізаторів [2,3].

У роботі [4] вивчено каталітичні властивості нанесеного в кількості 5 % на оксид кремнію карбонату калію. Встановлено, що за вмісту каталізатора в реакційній суміші 4 мас. %, мольного співвідношення метанол : тригліцериди пальмової олії – 20 : 1, температури 333 К вихід метилових естерів за 3 год реакції становить 98,1 %.

Застосуванням наночастинок Fe_3O_4 як носія для силікату натрію отримують ефективний каталізатор трансестерифікації бавовняної олії метанолом [5]. Показано, що за вмісту вказаного каталізатора в реакційній суміші 5 мас. %, температури реакції 60 °С та мольного співвідношення метанол : тригліцериди – 7 : 1 за 100 хв реакції досягають практично кількісного виходу метилових естерів – 99,6 %. Крім того, досліджений каталізатор зберігає високу активність при повторному застосуванні – після 7 циклів роботи він забезпечує вихід естерів понад 90%.

У літературі [6] описано застосування як гетерогенного каталізатора оксиду кальцію отриманого з відходів – шкарлупи курячих та страусових яєць, та виконано порівняння його каталітичних властивостей із гомогенними каталізаторами – гідроксидами натрію та калію. Показано, що такий гетерогенний каталізатор за його вмісту 1,5 мас. % дозволяє за температури 65 °С та мольного співвідношення метанол : тригліцериди – 10 : 1 досягнути виходу метилових естерів 97 % за 2 год. Проте, вказана активність є дещо нижчою, ніж активність гомогенних каталізаторів, які за такої

самої температури і мольного співвідношення метанол : тригліцериди 6 : 1 забезпечують вихід естерів 98 % за 1 год.

В роботі [7] досліджено гетерогенний каталізатор KF/CaO , модифікований перехідними металами (лантаном, церієм або цирконієм) у реакції трансестерифікації відпрацьованої рослинної олії метанолом. Показано, що за мольного співвідношення метанол : тригліцериди 12 : 1, вмісту каталізатора 4 мас. % і температури 65 °С вихід метилових естерів становить 98,7 %. Характерним є те, що вказаний каталізатор забезпечує вихід естерів понад 95 % навіть після 10 циклів застосування.

Оскільки гетерогенні каталізатори як правило виявляють нижчу активність, ніж традиційні гомогенні основні каталізатори, їх часто модифікують тим чи іншим методом. У роботі [8] досліджено застосування каталізаторів на основі лігніну, активованих фосфатною або сульфатною кислотою. Авторами показано, що вони дають змогу здійснювати трансестерифікацію олії ятрофи з високим вмістом вільних жирних кислот (кислотне число – 12 мг КОН/г олії) за один етап (одночасно з естерифікацією ВЖК) із високим виходом метилових естерів – 96,3 %.

Досліджено також промотування гетерогенних каталізаторів лужними компонентами. У роботі [9] показано, що промотування пористого $KAlSiO_4$ нітратом літію дозволяє здійснювати трансестерифікацію соєвої олії метанолом із виходом 100 %.

Наведені вище дані вказують, що модифікація різних гетерогенних каталізаторів за рахунок їх обробки добавками лужної чи кислотної природи, як правило, дозволяє підвищити вихід тригліцеридів.

Оскільки каталізатори на основі катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів показали хороші результати під час трансестерифікації рослинних олій етанолом у присутності до 10 мас. % води, доцільно дослідити їх застосування в цьому процесі з використанням головної фракції виробництва спирту етилового ректифікованого [10]. Оскільки традиційними активними каталізаторами реакції трансестерифікації є гідроксиди або метилати натрію чи калію, можливим напрямком вдосконалення каталізаторів на основі КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів є їх обробка розчинами лугів [11].

Мета роботи

Метою досліджень було дослідження закономірностей процесу трансестерифікації

соняшникової, ріпакової та лляної олій побічним продуктом виробництва спирту-ректифікату – головною фракцією в присутності модифікованих гетерогенних каталізаторів на основі катіоніту КУ-2-8 та іммобілізованих іонів Cu^{2+} .

Виклад основного матеріалу

У процесі трансестерифікації використовували соняшкову (ДСТУ 4492:2005 Олія соняшникова. Технічні умови), лляну (ДСТУ ISO 150-2002 Олія лляна сира, рафінована і полімеризована для лаків і фарб. Технічні вимоги та методи випробування) та ріпакову (ДСТУ 8175:2015 Олія ріпакова. Технічні умови) олії, характеристики яких відповідали вказаним стандартам. Як джерело спирту використовували головну фракцію етилового спирту (ДСТУ 7402:2013 Фракція головна етилового спирту. Технічні умови), яка містила 90,8 мас. % етанолу.

Як каталізатор використовували:

- K0 – катіоніт КУ-2-8 у H^+ -формі;
- K1 – катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} ;
- K2 – катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 90 хв;
- K3 – катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 7 діб.

Каталізатори K2 і K3 отримували відповідною обробкою каталізатора K1. Після завершення обробки каталізатор відфільтровували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН промивної води та висушували на повітрі (рис. 1).

Трансестерифікацію тригліцеридів рослинних олій головною фракцією етилового спирту вели в установці, яка складалася з термостійкої круглодонної колби, куди завантажували реагенти в заданому співвідношенні та каталізатор, зворотного холодильника і термометра. Для нагрівання реакційної суміші використовували силіконову баню з магнітною мішалкою. Температура реакції становила 351 К. Через певні проміжки часу з реакційної суміші відбирали проби, в яких хроматографічно визначали вміст етанолу. У продуктах реакції визначали кислотне число [12].

Вміст етанолу в пробах реакційної суміші визначали за допомогою газорідного хроматографа ЛХМ-80 з детектором із теплопровідності. Для аналізу використовували колонку довжиною 1 м і діаметром 3 мм, заповнену фазою Silicone SE30, нанесеною на носій Chromaton N-AW у кількості 5 %. Як газ-носіє використовували гелій, витрата якого становила 3 $\text{дм}^3/\text{год}$, сила струму на детекторі – 120 мА, об'єм проби – 2 мкл. Температура випарника становила 483 К, колонки – 353 К, детектора – 443 К. Концентрацію етанолу визначали методом абсолютного калібрування [13].



a



б



в

Рис. 1 – Зовнішній вигляд необробленого (а) та обробленого розчином лугу протягом 90 хв (б) і 7 діб (в) катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+}

Перебіг процесу трансестерифікації рослинних олій наявним у головній фракції етиловим спиртом у присутності вищевказаних каталізаторів характеризували конверсією рослинної олії в перерахунку на тригліцерид, початковою швидкістю реакції трансестерифікації та кислотним числом продуктів реакції.

Конверсію тригліцериду розраховували в такій послідовності:

- за визначеною хроматографічно масовою часткою етанолу в пробі реакційної суміші та його початковою масою в реакційній суміші розраховували кількість прореагованого спирту:

$$n_{E,i} = \frac{m_{E,0} - \omega_{E,i} \cdot m_{PC}}{M_E}, \quad (1)$$

де $\omega_{E,i}$ – масова частка етанолу в реакційній суміші в i -й момент реакції; m_{PC} – маса реакційної суміші, г; $m_{E,0}$ – початкова маса етанолу в реакційній суміші, г; M_E – молярна маса етанолу, г/моль.

- конверсію тригліцериду з врахуванням його початкової кількості $n_{TG,0}$ визначали за рівнянням

$$K_{TG,i} = \frac{n_{E,i}}{3 \cdot n_{TG,0}} \cdot 100, \quad (2)$$

Конверсію ВЖК у реакційній суміші розраховували за формулою

$$K_{ВЖК} = \frac{KЧ_0 - KЧ_K}{KЧ_0} \cdot 100, \quad (3),$$

де $KЧ_0$ – сумарне кислотне число реакційної суміші на початку реакції, мг КОН; $KЧ_K$ – сумарне кислотне число реакційної суміші після завершення реакції, мг КОН.

Початкову швидкість реакції трансестерифікації визначали за формулою

$$r = \frac{n_{TG,0} - n_{TG,30}}{V_{PC} \cdot t}, \quad (4),$$

де $n_{TG,0}$ – початкова кількість тригліцеридів у реакційній суміші, моль; $n_{TG,30}$ – кількість тригліцеридів у реакційній суміші на 30 хв, моль; V_{PC} – об'єм реакційної суміші, дм^3 ; t – час, с.

Встановлено, що під час трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом найвищу активність виявляють катіоніт КУ-2-8 у H^+ -формі (K0) та катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений надлишком 0,1 М розчином гідроксиду натрію протягом 90 хв (K2). В їх присутності спостерігається практично повне перетворення тригліцеридів за 120 хв реакції (рис. 2).

У присутності каталізаторів K1 і K3 конверсія тригліцеридів соняшникової олії є нижчою і на 180 хв становить 85,6 % та 93,9 %, відповідно (рис. 2). Найнижча конверсія тригліцеридів на початку реакції спостерігається в присутності каталізатора K3 – близько 51,0 %, тоді як у присутності катіоніту КУ-2-

8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} (каталізатор K1) за той самий час вона становить майже 70 %. Проте вже після 90 хв у присутності каталізатора K3 конверсія є вищою, ніж у присутності каталізатора K1 і на 180 хв досягає 93,9 %, тоді як у присутності каталізатора K1 вона становить лише 85,6 %.

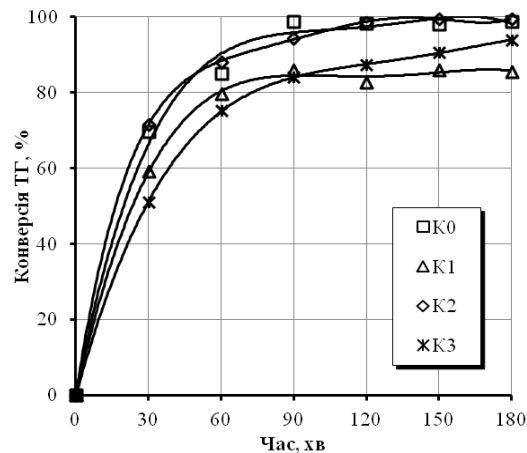


Рис. 2 – Вплив каталізатора на зміну конверсії тригліцеридів соняшникової олії в реакції їх трансестерифікації етанолом головної фракції. Температура – 351 К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %

Трансестерифікація тригліцеридів лляної олії етанолом головної фракції відбувається повільніше, ніж при використанні як сировини тригліцеридів соняшникової олії. Встановлено, що найвищу активність, як і під час трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії, виявляє каталізатор – катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 90 хв (K2). У його присутності вже на 90 хв спостерігається практично повне перетворення тригліцеридів лляної олії, а на 180 хв реакції конверсія тригліцеридів становить 99,8%.

Реакція тригліцеридів лляної олії з етанолом головної фракції в присутності катіоніту КУ-2-8 у H^+ -формі (K0) і катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} , обробленого надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 7 діб (K3), відбувається істотно повільніше, особливо в початковий період. Так на 30 хв реакції конверсія тригліцеридів лляної олії в присутності каталізаторів K0 і K3 становить лише 44,5–46,9 %, тоді як у присутності каталізатора K2 вона досягає 70 %. Проте, до 180 хв реакції конверсія тригліцеридів зростає і досягає 97,7 % і 98,3 % для каталізаторів K0 і K3, відповідно (рис. 3).

У реакції трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії етанолом також найвищу активність виявляє каталізатор катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 90 хв (K2). У його присутності практично повна конверсія тригліцеридів досягається за 180 хв (рис. 4).

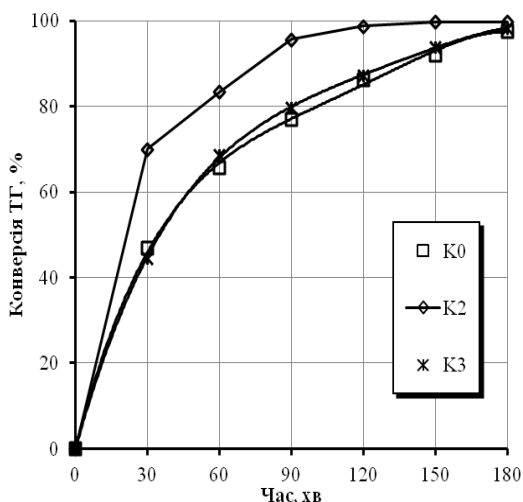


Рис. 3 – Вплив каталізатора на зміну конверсії тригліцеридів лляної олії в реакції їх трансестерифікації етанолом головної фракції. Температура – 351 К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %

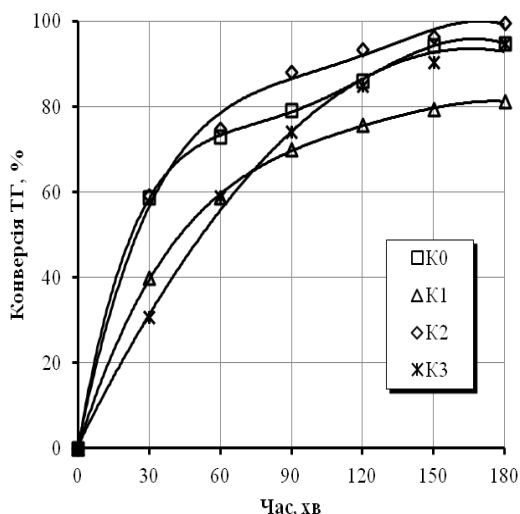


Рис. 4 – Вплив каталізатора на зміну конверсії тригліцеридів ріпакової олії в реакції їх трансестерифікації етанолом головної фракції. Температура – 351 К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %

Найнижчу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії етанолом головної фракції виявляє каталізатор K1: хоча в його присутності на 30 хв реакції спостерігається навіть дещо вища конверсія тригліцеридів, ніж у присутності каталізатора K3 (приблизно 40 % і 31 %, відповідно), проте на 180 хв реакції конверсія тригліцеридів у присутності каталізатора K1 становить лише приблизно 81 % (рис. 4).

У присутності каталізаторів K0 і K3 до 90 хв спостерігається різний характер зміни кривих залежності конверсії тригліцеридів ріпакової олії від часу – вища швидкість процесу була досягнута при використанні як каталізатора катіоніту КУ-2-8 у H⁺-формі. Проте з 90 хв до 180 хв характер зміни кривих залежності конверсії тригліцеридів від часу і конверсія тригліцеридів на 180 хв у присутності цих каталізаторів є практично ідентичною.

Обговорення результатів

Усі рослинні олії, використані в дослідженнях містили ВЖК, причому вміст їх у лляній і ріпаковій оліях був у 8–12 разів вищий, ніж у соняшниковій. Враховуючи можливість перебігу поряд із реакцією трансестерифікації естерифікації вказаних ВЖК етанолом визначали сумарне початкове і кінцеве число реакційної суміші.

Встановлено, що використання каталізатора K3 – катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu²⁺, обробленого надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 7 діб, – незначно впливає на конверсію ВЖК рослинних олій (лляна олія) або, навпаки, сприяє гідролізу тригліцеридів до ВЖК (ріпакова та соняшникова олії), про що свідчить зростання сумарного кислотного числа суміші (табл. 1). Застосування каталізатора K2 – катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu²⁺, обробленого надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 90 хв, – забезпечує конверсію ВЖК в межах 21,6–36,1 % під час трансестерифікації соняшникової та лляної олії і 74,1 % під час трансестерифікації ріпакової олії (табл. 1). Таким чином, каталізатор, який виявляє найвищу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій, одночасно дозволяє ефективно здійснювати естерифікацію ВЖК, присутніх у жировій сировині.

За результатами досліджень встановлено, що початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом головної фракції найвища в присутності каталізаторів K0 і K2. Найнижча початкова швидкість реакції спостерігається в присутності катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu²⁺, обробленого надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 7 діб. Вона на 28,8 % нижча, ніж початкова швидкість реакції трансестерифікації в присутності катіоніту КУ-2-8 у H⁺-формі (табл. 1).

За впливом на значення початкової швидкості реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії досліджені каталізатори можна розташувати у такий ряд активності:

$$K0 \approx K2 > K1 > K3.$$

Найвища початкова швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів лляної олії також спостерігається в присутності каталізатора K2. У присутності каталізаторів K0 і K3 вона практично однакова та на 33,3–35,2 % нижча (табл. 1). Початкова

швидкість реакції трансестерифікації тригліцеридів ріпакової олії етанолом головної фракції (табл. 1) змінюється в ряді, подібному до наведеного вище.

Таблиця 1 – Вплив каталізатора на технологічні показники процесу трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій головною фракцією етилового спирту. Температура – 351 К, мольне співвідношення тригліцериди : етанол – 1 : 4, вміст каталізатора – 2 мас. %, час реакції 180 хв

| Каталізатор | Конверсія ТГ на 180 хв, % | Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $г \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$ | Конверсія ВЖК, % |
|------------------|---------------------------|---|------------------|
| Соняшникова олія | | | |
| К0 | 98,7 | 3,3 | – |
| К1 | 85,6 | 2,8 | – |
| К2 | 99,5 | 3,2 | 21,6 |
| К3 | 93,9 | 2,3 | – |
| Ляна олія | | | |
| К0 | 97,7 | 2,1 | 84,7 |
| К1 | – | – | – |
| К2 | 99,8 | 3,2 | 36,1 |
| К3 | 98,3 | 2,0 | 12,5 |
| Ріпакова олія | | | |
| К0 | 94,7 | 2,8 | – |
| К1 | 81,2 | 1,8 | – |
| К2 | 99,5 | 2,6 | 74,1 |
| К3 | 94,7 | 1,5 | – |

Отже, нетривала обробка 0,1 М розчином луку катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} дає змогу підвищити його каталітичну активність в процесі трансестерифікації рослинних олій хоча, водночас, зменшує його активність як каталізатора естерифікації ВЖК ляної олії етанолом. Важливим є те, що після такої обробки каталізатор залишається ефективним для переробки сировини з високим вмістом води.

Вплив лужної обробки на каталітичну активність іонів Cu^{2+} очевидно можна пояснити утворенням ними координаційних сполук з аніонами OH^- . Про це свідчить зміна забарвлення катіоніту після його витримки протягом 90 хв і 7 діб у надлишку 0,1 М розчину гідроксиду натрію (рис. 1). Набуте катіонітом забарвлення є стійким і не змивається водою під час його промивання. Ймовірно, нетривала обробка каталізатора розчином луку змінює електронну густину на катіоні каталізатора за рахунок координації частини OH^- -аніонів на іонах Cu^{2+} . Максимальне насичення координаційної сфери катіону за рахунок тривалої обробки катіоніту з іммобілізованими іонами Cu^{2+} очевидно зумовлює певні стеричні проблеми для доступу реагентів до каталізатора і знижує його активність.

Висновки

Одержані результати досліджень показують, що катіоніт КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений 0,1 М розчином луку, є ефективним каталізатором трансестерифікації соняшникової, ляної та ріпакової олій етанолом головної фракції виробництва спирту-ректифікату.

Одним із чинників, який дає змогу підвищити активність катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами Cu^{2+} , є його нетривала обробка розчином луку, яка забезпечує високі швидкість реакції трансестерифікації та ступінь перетворення тригліцеридів. Показано, що найвищу активність з-поміж досліджених каталізаторів виявляє катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Cu^{2+} , оброблений надлишком 0,1 М розчину гідроксиду натрію протягом 90 хв.

Цей каталізатор також дає змогу одночасно здійснювати естерифікацію присутніх у ріпаковій олії ВЖК.

Загалом нетривала обробка розчином луку очевидно змінює електронну густину на катіоні каталізатора внаслідок координації частини OH^- -аніонів на іонах Cu^{2+} . Максимальне насичення координаційної сфери катіону за рахунок тривалої обробки катіоніту з іммобілізованими іонами Cu^{2+} очевидно зумовлює певні стеричні проблеми для доступу реагентів до каталізатора і знижує його активність.

Список літератури

1. Avhad M. R., Marchetti J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. № 50. P. 696–718. doi: 10.1016/j.rser.2015.05.038.
2. Kiss A., Dimian A., Rothenberg G. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production – Towards Sustainable Energy. *Adv. Synth. Catal.* 2006. № 348. P. 75–81. doi: 10.1002/adsc.200505160.
3. Zabeti M., Daud W. M. A. W., Aroua M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process Technol.* 2009. № 90. P. 770–777. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.03.010.
4. Irmawati R., Shafizah I., Nur Sharina A., Abastabar Ahangar H., Taufiq-Yap Y. H. Transesterification of Palm Oil by Using Silica Loaded Potassium Carbonate ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Energy and Power*. 2014. № 4 (1). P. 7–15. doi: 10.5923/j.ep.20140401.02.
5. Pingmei Guo, Fenghong Huang, Mingming Zheng, Wenlin Li, Qingde Huang. Magnetic Solid Base Catalysts for the Production of Biodiesel. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2012. № 89. P. 925–933. doi: 10.1007/s11746-011-1979-5.
6. Tan Y. H., Abdullah M. O., Nolasco Hipolito C. Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*. 2016. № 833. P. 71–77. doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.833.71.
7. Lingmei Yang, Pengmei Lv, Zhongming Wang, Zhenhong Yuan, Wen Luo, Huiwen Li, Luo Yu, Hongzhe Sun.

- Promotional Effect of Transition Metal Doping on the Properties of KF/CaO Catalyst for Biodiesel Synthesis. *International Journal of Green Energy*. 2017. № 14(9). P. 784–791. doi: 10.1080/15435075.2017.1330752.
8. Fei-ling Pua, Zhen Fang, Sarani Zakaria, Feng Guo & Ching-hua Chia. Direct production of biodiesel from high-acid value Jatropha oil with solid acid catalyst derived from lignin. *Biotechnology for Biofuels*. 2011. № 4(56). doi: 10.1186/1754-6834-4-56.
 9. Rao Y., Zubaidha P., Reddy J., Kondhare D., Sushma D. Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production. *Green and Sustainable Chemistry*. 2012. № 2. P. 14–20. doi: 10.4236/gsc.2012.21003.
 10. Палюх З. Ю., Мельник, Ю. Р., Мельник С. Р. Вплив параметрів процесу на алкохоліз соняшникової олії етиловим спиртом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2016. № 12(1184). С. 163–168. doi: 10.20998/2413-4295.2016.12.24.
 11. Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. 2005. № 86. P. 1097–1107. doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
 12. Methodology for Lipids. URL: http://www.biocyclopedia.com/index/plant_protocols/lipids/Estimation_of_free_fatty_acids.php/ (дата звернення: 20.12.2020).
 13. Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂–C₄ in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 1/6(94). P. 10–16. doi: 10.15587/1729-4061.2018.122938.
 4. Irmawati R., Shafizah I., Nur Sharina A., Abbastabar Ahangar H., Taufiq-Yap Y. H. Transesterification of Palm Oil by Using Silica Loaded Potassium Carbonate (K₂CO₃/SiO₂) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Energy and Power*, 2014, no. 4(1), pp. 7–15, doi: 10.5923/j.ep.20140401.02.
 5. Pingmei Guo, Fenghong Huang, Mingming Zheng, Wenlin Li, Qingde Huang. Magnetic Solid Base Catalysts for the Production of Biodiesel. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 2012, no. 89, pp. 925–933, doi: 10.1007/s11746-011-1979-5.
 6. Tan Y. H., Abdullah M. O., Nolasco Hipolito C. Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, 2016, no. 833, pp. 71–77, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.833.71.
 7. Lingmei Yang, Pengmei Lv, Zhongming Wang, Zhenhong Yuan, Wen Luo, Huiwen Li, Luo Yu, Hongzhe Sun. Promotional Effect of Transition Metal Doping on the Properties of KF/CaO Catalyst for Biodiesel Synthesis. *International Journal of Green Energy*, 2017, no. 14(9), pp. 784–791, doi: 10.1080/15435075.2017.1330752.
 8. Fei-ling Pua, Zhen Fang, Sarani Zakaria, Feng Guo & Ching-hua Chia. Direct production of biodiesel from high-acid value Jatropha oil with solid acid catalyst derived from lignin. *Biotechnology for Biofuels*, 2011, no. 4(56), doi: 10.1186/1754-6834-4-56.
 9. Rao Y., Zubaidha P., Reddy J., Kondhare D., Sushma D. Crystalline Manganese Carbonate a Green Catalyst for Biodiesel Production. *Green and Sustainable Chemistry*, 2012, no. 2, pp. 14–20, doi: 10.4236/gsc.2012.21003.
 10. Palyukh Z., Melnyk Yu., Melnyk S. The effect of parameters on the transesterification process of sunflower oil with ethanol. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. Kharkiv: NTU "KhPI", 2016, no. 12(1184), pp. 163–168. doi: 10.20998/2413-4295.2016.12.24.
 11. Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 2005, no. 86, pp. 1097–1107, doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
 12. Methodology for Lipids. Available at: http://www.biocyclopedia.com/index/plant_protocols/lipids/Estimation_of_free_fatty_acids.php/ (accessed 20.12.2020).
 13. Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂–C₄ in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2018, no. 1/6(94), pp. 10–16, doi: 10.15587/1729-4061.2018.122938.

References (transliterated)

1. Avhad M. R., Marchetti J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, no.50, pp. 696–718, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.038.
2. Kiss A., Dimian A., Rothenberg G. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production – Towards Sustainable Energy. *Adv. Synth. Catal.*, 2006, no. 348, pp. 75–81, doi: 10.1002/adsc.200505160.
3. Zabeti M., Daud W. M. A. W., Aroua M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process Technol.*, 2009, no. 90, pp. 770–777, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.03.010.
11. Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 2005, no. 86, pp. 1097–1107, doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
12. Methodology for Lipids. Available at: http://www.biocyclopedia.com/index/plant_protocols/lipids/Estimation_of_free_fatty_acids.php/ (accessed 20.12.2020).
13. Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂–C₄ in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2018, no. 1/6(94), pp. 10–16, doi: 10.15587/1729-4061.2018.122938.

Відомості про авторів (About authors)

Мельник Юрій Романович – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри технології органічних продуктів; тел.: (067) 391-09-20; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0109-5526>, e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua.

Yurii Melnyk – Candidate of Technical Sciences, Docent, Lviv Polytechnic National University, Associate Professor at the Department of Organic Products Technology; tel.: (067) 391-09-20; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0109-5526>, e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua.

Мельник Степан Романович – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри технології органічних продуктів; тел.: (067) 391-29-77; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0629-9723>, e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua.

Stepan Melnyk – Doctor of Technical Sciences, Professor, Lviv Polytechnic National University, Professor at the Department of Organic Products Technology; tel.: (067) 391-29-77; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0629-9723>, e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua.

Магорівська Галина Ярославівна – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології силікатів; тел.: (067) 832-83-40; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3609-7970>, e-mail: halyna.y.mahorivska@lpnu.ua.

Halyna Mahorivska – Candidate of Technical Sciences, Lviv Polytechnic National University, Associate Professor at the Department of Chemical Technology of Silicate Materials; tel.: (067) 832-83-40; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3609-7970>, e-mail: halyna.y.mahorivska@lpnu.ua.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Мельник Ю. Р., Мельник С. Р., Магорівська Г. Я. Трансестерифікація тригліцеридів рослинних олій головною фракцією етилового спирту. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 1 (7). С. 72-79. doi:10.20998/2413-4295.2021.01.11.

Please cite this article as:

Melnyk Yu., Melnyk S., Mahorivska H. Transesterification of vegetable oils' triglycerides with the head fraction of ethyl alcohol. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2021, no. 1 (7), pp. 72-79, doi:10.20998/2413-4295.2021.01.11.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Мельник Ю. Р., Мельник С. Р., Магоривская Г. Я. Переэтерификация триглицеридов растительных масел головной фракцией этилового спирта. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2021. № 1 (7). С. 72-79. doi:10.20998/2413-4295.2021.01.11.

АННОТАЦІЯ Исследованы закономерности переэтерификации триглицеридов растительных масел (подсолнечного, рапсового, льняного) головной фракцией этилового спирта в присутствии катализаторов – катионита КУ-2-8 в H^+ -форме и катионита КУ-2-8 с иммобилизованными катионами Ca^{2+} (необработанного и обработанного 0,1 М раствором гидроокиси натрия в течение 90 мин и 7 суток). Показано, что исследованные катализаторы, за исключением необработанного катионита КУ-2-8 с иммобилизованными катионами Ca^{2+} , в условиях реакции позволяют достичь конверсии триглицеридов растительных масел более 90 %. Установлено, что наивысшую активность проявляет катализатор КУ-2-8 с иммобилизованными катионами Ca^{2+} , обработанный 0,1 М раствором гидроокиси натрия в течение 90 мин. Выявлено, что этот катализатор позволяет за 180 мин реакции достичь конверсии триглицеридов каждого из исследованных масел более 99,5%. Вместе с тем установлено, что в его присутствии наблюдается самая высокая начальная скорость реакции переэтерификации. Также изучены закономерности влияния указанных катализаторов на реакцию этерификации свободных жирных кислот, присутствующих в растительных маслах, этиловым спиртом, который содержится в головной фракции. Установлено, что исследованные катализаторы по-разному влияют на реакцию этерификации. Показано, что катионит КУ-2-8 с иммобилизованными катионами Ca^{2+} , обработанный 0,1 М раствором гидроокиси натрия в течение 90 мин, катализирует реакцию этерификации свободных жирных кислот всех исследованных масел – их конверсия составляет от 21,6 % (в подсолнечном масле) до 74,1 % (в рапсовом масле). Также установлено, что длительная обработка катионита КУ-2-8 с иммобилизованными катионами Ca^{2+} раствором гидроокиси натрия приводит к резкому снижению или даже потере активности катализатора в реакции этерификации свободных жирных кислот этанолом, а его применение в реакции переэтерификации триглицеридов рапсового и подсолнечного масел даже ведет к увеличению кислотного числа реакционной смеси, то есть к частичному гидролизу триглицеридов. Полученные результаты исследований показывают, что одним из факторов, который позволяет повысить активность катионита КУ-2-8 с иммобилизованными ионами Ca^{2+} в процессе переэтерификации растительных масел этанолом головной фракции, является его непродолжительная обработка 0,1 М раствором щелочи. Сделано предположение, что такая обработка влияет на каталитическую активность ионов Ca^{2+} в результате изменения электронной плотности на катионе катализатора за счет координации на нем части ОН-анионов. Максимальное насыщение координационной сферы катиона, достигнутое в ходе длительной обработки катионита с иммобилизованными ионами Ca^{2+} , очевидно вызывает определенные стерические проблемы для доступа реагентов к катализатору и снижает его активность.

Ключевые слова: переэтерификация; растительные масла; головная фракция этилового спирта, катионит КУ-2-8; катионы меди (II)

Надійшла (received) 08.02.2021