

УДК 66.094.942

doi:10.20998/2413-4295.2019.05.17

ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ЕТАНОЛОМ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

Ю. Р. МЕЛЬНИК*, Р. О. СТАРЧЕВСЬКИЙ, С. Р. МЕЛЬНИК

кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Львів, УКРАЇНА
*e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua

АНОТАЦІЯ Метою досліджень було визначення закономірностей процесу трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом у присутності каталізаторів – оксидів цинку (ZnO), нікелю (NiO), заліза (FeO), міді (CuO) та кобальту (Co₃O₄ і Co₂O₃). Дослідження здійснювали при температурі 338 K і мольному співвідношенні тригліцериди : етанол – 1 : (3,8–4,1). Встановлено, що вид оксиду металу впливає як на початкову швидкість реакції, так і на досягнуту конверсію тригліцеридів. Показано, що найбільша частка тригліцеридів реагує протягом перших 30 хв процесу з досягненням конверсії від 39,5 % (у присутності Co₂O₃) до 76,7 % (ZnO). У наступні 120 хв найменший приріст конверсії тригліцеридів становить 18,6 % у присутності ZnO, а найбільший – 30,6 % за умови каталізу CuO. За результатами досліджень запропоновано ряд активності оксидів металів у реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом. Встановлено, що найвищу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом виявляють оксиди цинку та нікелю. У їхній присутності за 150 хв реакції досягається конверсія тригліцеридів 95,3 і 94,2 %, відповідно. Водночас найнижчу активність виявляють оксиди кобальту. Показано, що встановлені закономірності зміни активності оксидів металів корелюють із результатами, одержаними під час дослідження трансестерифікації тригліцеридів етанолом у присутності катіонітів КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів за винятком катіоніту з іммобілізованими іонами кобальту (II), який на відміну від оксидів кобальту демонструє достатньо високу каталітичну активність. Для найактивнішого каталізатора (оксиду цинку) досліджено вплив співвідношення реагентів на конверсію сировини. Встановлено, що збільшення мольного співвідношення тригліцериди : етанол з 1 : 3,8 до 1 : 4,1 впливає як на початкову швидкість реакції, так і на максимальну конверсію тригліцеридів. Показано, що навіть незначне збільшення мольного співвідношення тригліцериди : етанол дозволяє підвищити конверсію тригліцеридів на 2,5 %. Виконані дослідження показують можливість використання оксидів цинку та нікелю в реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом.

Ключові слова: трансестерифікація; соняшникова олія; тригліцериди; етанол; оксиди нікелю, цинку, заліза, міді, кобальту

TRANSESTERIFICATION OF TRIGLYCERIDES BY ETHANOL IN THE PRESENCE OF METAL OXIDES

YU. MELNYK, R. STARCHEVSKYI, S. MELNYK

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

ABSTRACT The aim of the research was to determine a regularities of the transesterification process of sunflower oil triglycerides by ethanol in the presence of catalysts – oxides of zinc (ZnO), nickel (NiO), iron (FeO), copper (CuO) and cobalt (Co₃O₄ and Co₂O₃). The research was carried out at a temperature of 338 K and a molar ratio of triglycerides: ethanol 1 : (3.8–4.1). It is established that the kind of metal oxide affects both the initial reaction rate and the achieved triglycerides conversion. It is shown that the highest amount of triglycerides reacts during the first 30 minutes with conversion achieving from 39.5 % (in the presence of Co₂O₃) to 76.7 % (ZnO). In the next 120 minutes the smallest increase of the triglycerides conversion is 18.6 % in the presence of ZnO and the largest increase is 30.6% in the case of CuO catalysis. According to the research results a number of metal oxides activities in the transesterification reaction of triglycerides by ethanol were proposed. It was found that zinc and nickel oxides demonstrate the highest activity in the transesterification reaction of sunflower oil triglycerides by ethanol. In their presence the triglycerides conversion is achieved 95.3 and 94.2% for 150 minutes of the reaction, respectively. At the same time the lowest activity is detected by cobalt oxides. It is shown that the established regularities of the activity change of metal oxides correlate with the results obtained during the study of triglycerides transesterification by ethanol in the presence of cation exchange resin KU-2-8 with immobilized metal ions. Exception is cation exchange resin with immobilized ions of cobalt (II), which unlike cobalt oxides exhibits a sufficiently high catalytic activity. The effect of the reagents molar ratio on the raw materials conversion in the presence of the most active catalyst (zinc oxide) was investigated. It was found that an increase in the molar ratio of triglycerides: ethanol from 1 : 3.8 to 1 : 4.1 affects both the initial reaction rate and the maximum triglycerides conversion. It is shown that even a small increase of the molar ratio of triglycerides: ethanol can increase the triglycerides conversion on 2.5%. The performed research shows a possibility of zinc and nickel oxides using in the transesterification reaction of triglycerides by ethanol.

Keywords: transesterification; sunflower oil; triglycerides; ethanol; nickel, zinc, iron, copper and cobalt oxides

Вступ

Трансестерифікацію олій та тваринних жирів, в основному, здійснюють метанолом у присутності

лужних каталізаторів – гідроксидів або метилатів лужю чи натрію [1]. Застосування гомогенних лужних каталізаторів у реакції трансестерифікації має ряд недоліків, а саме: можливість омилення естерів у

присутності лужних каталізаторів, втрати каталізатора, через необхідність його нейтралізації та, як наслідок, утворення значної кількості стічних вод [2].

Крім того використання гомогенних лужних каталізаторів висуває жорсткі вимоги до сировини з точки зору вмісту в ній вільних жирних кислот та води, оскільки кислоти можуть взаємодіяти з каталізатором з утворенням мила, а присутність води в реакційній суміші прискорює реакцію омилення та зумовлює гідроліз метилатів лужних металів [3].

Вказані недоліки зумовлюють інтенсивні пошуки альтернативних, насамперед гетерогенних каталізаторів, які мають ряд переваг перед гомогенними. Такими перевагами гетерогенних каталізаторів є можливість їх багаторазового використання за рахунок легкого відділення від реакційної суміші, а також відсутність реакції омилення та сапоніфікації реакційної суміші, яка призводить до ускладнення її розділення після завершення реакції [2,3].

Як гетерогенні каталізатори трансестерифікації використовують речовини як кислотного, так і основного характеру.

Як основні гетерогенні каталізатори найчастіше застосовують оксиди та карбонати лужноземельних металів.

Зокрема застосування оксиду кальцію дозволяє при температурі реакції 333 К за 60 хв досягнути конверсії 93 % у процесі взаємодії триолеїну з метанолом [4], а під час трансестерифікації пальмової олії за 3 год конверсія тригліцеридів (ТГ) становить 95,44 % [5].

У роботі [6] досліджено ряд оксидів (в основному оксидів лужноземельних металів на носії – магнію, кальцію, барію, стронцію) та показано їхню ефективність у процесі трансестерифікації.

У роботі [7] досліджено гетерогенні основні каталізатори (карбонати кальцію та магнію) у реакції трансестерифікації метанолом відпрацьованої олії. Вихід моноестерів при застосуванні вказаних каталізаторів становить 55–70 %. При багатократному застосуванні гетерогенних каталізаторів їхня активність поступово знижується і досягає нуля після шостого циклу для карбонату кальцію та після десятого циклу для карбонату магнію.

Авторами також встановлено, що активність гетерогенних лужних каталізаторів є нижчою, ніж гомогенних, проте при їх застосуванні відсутні процеси сапоніфікації реакційної суміші та немає потреби у нейтралізації каталізатора після завершення реакції та багатократному промиванні реакційної суміші водою. Показано, що використання гомогенних лужних каталізаторів вимагає трьохчотирикратного промивання реакційної суміші, тоді як при застосуванні гетерогенних каталізаторів достатньо одного промивання водою [7].

Для трансестерифікації тваринного жиру метанолом запропоновано застосовувати як

каталізатор змішані гідротальцити магнію і алюмінію. Вказаний каталізатор дозволяє при температурі 493 К і тиску 0,7 МПа досягнути конверсії жирової сировини 98 % [8].

Для покращення експлуатаційних властивостей гетерогенні лужні каталізатори активують. Так для трансестерифікації відпрацьованих олій запропоновано використовувати оксид кальцію з нанесеним фторидом калію, активований додаванням іонів церію, лантану та цирконію [9]. Такий каталізатор дозволяє при температурі 338 К та мольному співвідношенні ТГ : метанол – 1 : 12 за 60 хв досягнути конверсії ТГ 98,7 %. Він також зберігає свою активність принаймні в десяти циклах повторного застосування.

Як кислотні гетерогенні каталізатори трансестерифікації застосовують кислоти Льюїса або кислоти Бренстеда на носіях.

Наприклад використання як каталізатора трансестерифікації ТГ етанолом катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів дозволяє досягнути конверсії ТГ 45,1–84,5 % [10].

Як каталізатор безперервного процесу трансестерифікації запропоновано суміш оксидів цинку та алюмінію, в присутності якого конверсія ТГ становить 98,3 % [11]. Як кислотний гетерогенний каталізатор трансестерифікації запропоновано використовувати оксид олова (IV) на носії, оброблений сульфатною кислотою [12].

Встановлено також, що застосування оксиду заліза як каталізатора трансестерифікації ТГ бутан-1-олом дозволяє при мольному співвідношенні ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10 і температурі реакції 383 К досягнути конверсії соняшникової олії понад 60 % [13].

Отже, літературні дані вказують на перспективність застосування гетерогенних каталізаторів трансестерифікації ТГ, серед яких важливе місце посідають оксиди металів. Водночас дані про принцип вибору каталізатора є досить розрізненими.

Тому актуальними є дослідження впливу різних оксидів металів на показники реакції трансестерифікації олії та порівняльна оцінка їхньої каталітичної дії.

Мета роботи

Мета досліджень: встановлення впливу виду гетерогенного каталізатора – оксиду металу на конверсію ТГ соняшникової олії етанолом (ЕС).

Викладення основного матеріалу

У дослідженнях використовували як джерело ТГ соняшникову олію (ДСТУ 4492:2005) та спирт етиловий ректифікований (ДСТУ 4221:2003).

Перед застосуванням ЕС зневоднювали над прожареним сульфатом магнію.

Як каталізатори реакції трансестерифікації застосовували оксиди металів – ZnO, NiO, FeO, CuO, Co₃O₄, Co₂O₃.

Трансестерифікацію ТГ соняшникової олії ЕС здійснювали в стаціонарних умовах при температурі 348 К. Вміст оксидів металів у всіх дослідках становив 0,25 мас. % від кількості рідких компонентів реакційної суміші. Мольне співвідношення ТГ : ЕС становило 1 : 3,8 та 1 : 4,1.

Процес трансестерифікації вели в тригорлій колбі, обладнаній термометром та зворотним холодильником. Для перемішування реакційної суміші використовували магнітну мішалку.

Періодично з реакційної суміші відбирали проби, в яких визначали вміст ЕС.

Концентрацію ЕС у реакційній суміші встановлювали за допомогою газорідного хроматографа "Цвет-100" з детектором по теплопровідності. Умови хроматографічного аналізу були такі: колонка завдовжки 1 м та діаметром 3 мм, заповнена нерухомою фазою 5% Silicone SE30 на Chromaton N-AW; газ-носії – гелій з об'ємною витратою 3 дм³/год; сила струму на детекторі становила 120 мА; об'єм аналізованої проби – 2 мкл. Температура при здійсненні хроматографічного аналізу становила: випарника – 483 К, детектора – 443 К, колонки – 353 К.

За визначеною хроматографічно концентрацією ЕС розраховували кількість прореагованих ЕС і ТГ, а відтак – конверсію ТГ (власне у перерахунку на тригліцерид).

Встановлено, що досягнута в початковий період реакції (30 хв) конверсія ТГ істотно залежить від виду каталізатора (рис. 1).

Незважаючи на схожий характер кривих залежності конверсії ТГ від часу в присутності досліджених оксидів металів, їхня активність істотно відрізняється.

Зокрема встановлено, що найвищу активність виявляють оксиди цинку та нікелю, а найнижчу – оксиди кобальту. Конверсія ТГ у присутності оксиду цинку за 30 хв реакції досягає 76,7 %, тоді як найменш активні каталізатори (Co₂O₃ і Co₃O₄) за той самий час забезпечують майже в два рази нижчу конверсію ТГ у реакції їх трансестерифікації ЕС – 39,5 і 43,9 %, відповідно (рис. 1).

Порівняння одержаних результатів з наведеними в [9] даними дослідження трансестерифікації ТГ етанолом у присутності катіонів КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів, показує, що за умови каталізу оксидами металів досягнута на 30 хв реакції конверсія ТГ є істотно вищою, хоча якісні співвідношення активності вказаних каталізаторів зберігаються.

Винятком є катіоніт з іммобілізованими іонами кобальту (II) (рис. 1), який виявляє активність, співмірну з каталізаторами, які містять іммобілізовані катіони нікелю (II) та міді (II). При застосуванні як каталізаторів катіонітів КУ-2-8 із іммобілізованими

іонами металів найвища конверсія, як і при використанні оксидів металів, досягається у присутності катіоніту з іонами цинку – вона становить 56,0 %, але є на 20,7 % меншою, ніж при застосуванні ZnO [9].

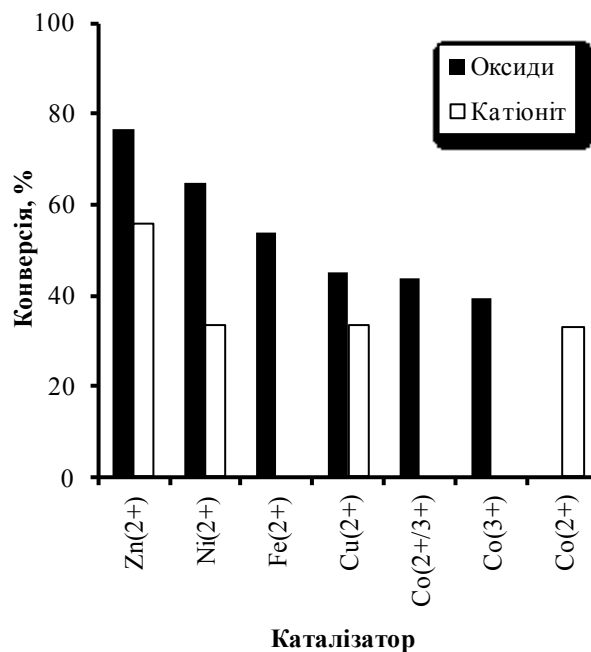


Рис. 1 – Залежність конверсії ТГ соняшникової олії від виду каталізатора. Тривалість реакції – 30 хв, вміст оксидів металу – 0,25 мас. %, температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : ЕС – 1 : 3,8. Умови реакції при застосуванні катіонітів наведено в [9]

Слід зазначити також, що за перші 30 хв реакції в присутності оксидів металів реагує найбільша частка ТГ – від 39,5 до 76,7 %. За наступні 120 хв конверсія ТГ за умови каталізу різними оксидами зростає лише на 18,6–30,6 %.

Аналогічне явище характерне також для каталізу реакції трансестерифікації ТГ етанолом катіонітом КУ 2-8 із іммобілізованими іонами металів. У присутності цих каталізаторів за перші 30 хв конверсія ТГ досягає 32,9–56,0 %, а за наступні 120 хв вона зростає лише на 11,7–21,3 % [9].

Разом з тим, подальший перебіг реакції трансестерифікації показує, що різниця в активності оксидів металів, яка спостерігається на 30 хв реакції, до 150 хв певною мірою нівелюється (рис. 2).

Встановлено, що максимальна конверсія ТГ у присутності оксиду нікелю є близькою, до тої яка досягається при застосуванні як каталізатора оксиду цинку – 94,2 і 95,3 %, відповідно, хоча на 30 хв конверсія ТГ у присутності оксиду цинку є на 12 % вищою.

Знову ж таки, найнижчу активність на 150 хв реакції виявляють оксиди кобальту, в присутності яких конверсія ТГ не перевищує 65–69 %.

Послідовність зміни активності каталізаторів трансестерифікації ТГ етанолом – оксидів металів та іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8 іонів металів, за умови високої конверсії реагентів є практично однаковою (рис. 2). Водночас у всіх випадках у присутності оксидів металів досягнута конверсія тригліцеридів є вищою, ніж під час каталізу іммобілізованими на катіоніті КУ-2-8 іонами металів [9].

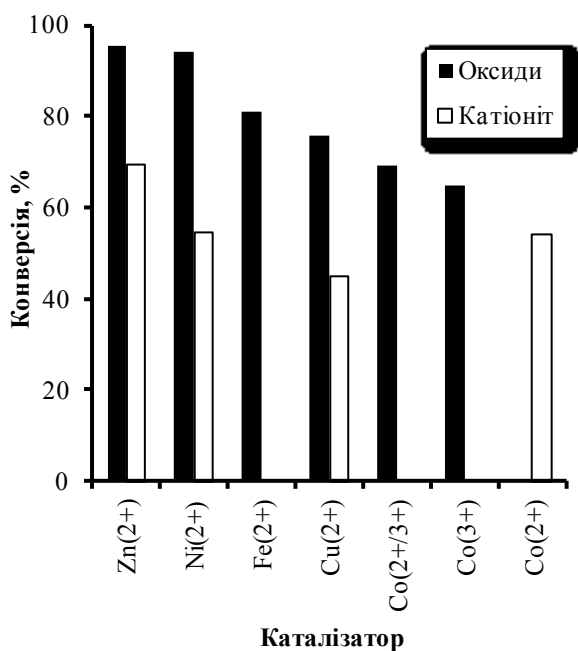


Рис. 2 – Залежність конверсії ТГ соняшникової олії від виду каталізатора. Тривалість реакції – 150 хв, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, температура реакції – 348 К, мольне співвідношення ТГ : ЕС – 1 : 3,8. Умови реакції при застосуванні катіонітів наведено в [9]

Збільшення мольного співвідношення ТГ : ЕС з 1 : 3,8 до 1 : 4,1 у присутності найактивнішого каталізатора оксиду цинку впливає як на початкову швидкість реакції, яка зі збільшенням надлишку спирту зростає з $3,7 \cdot 10^{-4}$ до $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), так і на конверсію ТГ. Зокрема при мольному співвідношенні ТГ : ЕС – 1 : 4,1 після 30 хв реакції конверсія ТГ є вищою на 4,5 %, а після 150 хв – на 2,5 % (рис. 3).

Відповідно, трансестерифікація ТГ етанолом у присутності оксиду цинку при мольному співвідношенні ТГ : ЕС – 1 : 4,1 дозволяє вже за 90 хв досягнути конверсії ТГ 94,5 %, а за 180 хв спостерігається практично повне перетворення ТГ – їхня конверсія досягає 98,9 %.

Обговорення результатів

Отримані результати вказують на залежність показників реакції трансестерифікації ТГ соняшникової олії етанолом від виду оксиду металу.

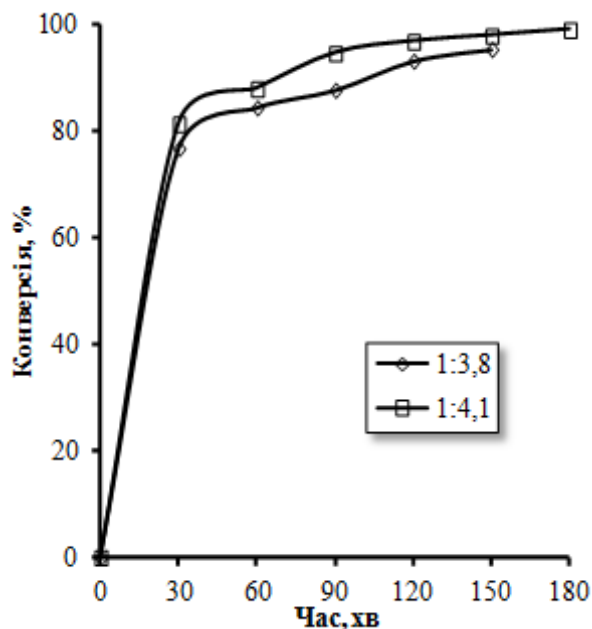
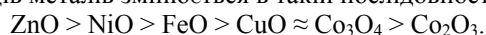


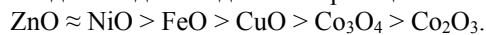
Рис. 3 – Залежність конверсії ТГ соняшникової олії від часу при різному мольному співвідношенні реагентів. Вміст каталізатора (оксид цинку) – 0,25 мас. %, температура реакції – 348 К

Зокрема у початковий період реакції активність оксидів металів змінюється в такій послідовності:



Як видно з рис. 1, зменшення активності каталізатора, оцінене за результатами досягнутої конверсії, від оксиду цинку до оксиду купрумів відбувається практично лінійно. У присутності оксидів купрумів і кобальту досягнута конверсія ТГ суттєво не відрізняється.

Варто зазначити, що на 150 хв ряд активності оксидів металів встановлений за конверсією ТГ є близьким до наведеного для 30 хв реакції:



Для швидкості реакції, розрахованої на 30 хв, спостерігається залежність від виду каталізатора, аналогічна до встановленої для конверсії ТГ (табл. 1).

Слід зазначити, що ряд активності досліджених каталізаторів – оксидів металів, є якісно близьким до відповідних послідовностей, встановлених для реакції трансестерифікації ТГ соняшникової олії ЕС у присутності катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів [9]. Водночас кількісні характеристики процесу суттєво відрізняються, зокрема каталітична активність оксидів металів є вищою.

Таблиця 1 – Залежність швидкості реакції трансестерифікації ТГ етанолом від виду каталізатора. Вміст каталізатора – 0,25 мас. %, температура реакції – 348 К

Каталізатор	Конверсія ТГ на 30 хв, %	Швидкість реакції трансестерифікації ТГ, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)
Мольне співвідношення ТГ : ЕС – 1 : 3,8		
ZnO	76,7	3,7
NiO	64,7	3,2
FeO	53,7	2,6
CuO	45,0	2,2
Co ₃ O ₄	43,9	2,1
Co ₂ O ₃	39,5	1,9
Мольне співвідношення ТГ : ЕС – 1 : 4,1		
ZnO	81,2	3,9

Порівняння каталітичної активності досліджених оксидів металів із відповідними солями, дані про застосування яких наведені в дослідженні [14], вказує на меншу кореляцію між активністю оксиду і солі в процесі трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії етанолом. Це можна пояснити різною активною концентрацією солей внаслідок їхнього часткового розчинення в реакційному середовищі.

Висновки

Проведенні дослідження показують, що вид оксиду металу впливає як на початкову швидкість процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом, так і на конверсію ТГ на глибших стадіях процесу.

Показана можливість використання як каталізаторів реакції трансестерифікації ТГ етанолом оксидів цинку, нікелю, заліза, міді, кобальту.

Встановлено, що оптимальними каталізаторами трансестерифікації є оксиди цинку та нікелю.

Показано, що при 378 К та мольному співвідношенні ТГ : ЕС – 1 : 3,8 конверсія ТГ у присутності вказаних каталізаторів за 150 хв досягає близько 95 %, а збільшення мольного співвідношення реагентів до 1 : 4,1 дозволяє підвищити конверсію ТГ за той самий час до 97,8 %.

Список літератури

1. **Van Gerpen, J.** Biodiesel processing and production / **J. Van Gerpen** // *Fuel Processing Technology*. – 2005. – №86. – P. 1097-1107. – doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
2. **Leung, D. Y.** A review on biodiesel production using catalyzed transesterification / **D. Y. Leung, X. Wu, H. M. Leung** // *Applied Energy*. – 2010. – №87. – P. 1083-1095. – doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006.
3. **Schuchardt, U.** Transesterification of Vegetable Oils: a Review / **U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas**. // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 1998. – №3(9). – P. 199-201. – doi:10.1590/S0103-50531998000300002.
4. **Ortega, M.** Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst / **M. Ortega, A. Hurtado, S. Duarte** // *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. – 2011. – №57. – P. 7-13.
5. **Buasri, A.** Utilization of Scallop Waste Shell for Biodiesel Production from Palm Oil – Optimization Using Taguchi Method / **A. Buasri, P. Worawanitchaphong, S. Trongyong, V. Loryuenyong** // *APCBEE Procedia*. – 2014. – №8. – P. 216-221. – doi: 10.1016/j.apcbee.2014.03.030.
6. **Yang, R.** One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation / **R. Yang, M. Su, M. Li et al** // *Bioresource Technology*. – 2010. – №101. – P. 5903-5909. – doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.095.
7. **Annam, R. A.** Comparison of Homogeneous Base Catalysts and Heterogeneous Base Catalysts for Biodiesel Transesterification of Waste Cooking Oil / **R. A. Annam, K. J. Aravindh** // *International Journal of ChemTech Research*. – 2015. – №2(8). – P. 651-654.
8. **Liu, Y.** Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts / **Y. Liu, E. Lotero, J. Goodwin Jr., X. Mo** // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – №331. – P. 138-148. – doi: 10.1016/j.apcata.2007.07.038.
9. **Yang, L.** Promotional Effect of Transition Metal Doping on the Properties of KF/CaO Catalyst for Biodiesel Synthesis / **L. Yang, P. Lv, Z. Wang et al.** // *International Journal of Green Energy*. – 2017. – №14(9). – P. 784-791. – doi: 10.1080/15435075.2017.1330752.
10. **Мельник, Ю. Р.** 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.
11. **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 et al.** // *Catalysis Today*. – 2005. – №106. – P. 192–190. – doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.181.
12. **Varala, R.** Sulfated tin oxide (STO) – Structural properties and application in catalysis: A review / **R. Varala, V. Narayana, R. S. Kulakarn et al.** // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – №9(4). – P. 550-573. – doi: 10.1016/j.arabjc.2016.02.015.
13. **Мельник, Ю. Р.** Гетерогенно-каталітична трансестерифікація триолеату гліцерину в полі ультразвукових хвиль / **Ю. Р. Мельник, Р. О. Старчевський** // *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2016. – №42 (1214). – С. 188-192. – doi: 10.20998/2413-4295.2016.42.30.
14. **Палюх, З. Ю.** Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів / **З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник** // *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2017. – №23(1245). – С. 158-163. – doi:10.20998/2413-4295.2017.23.25.

References (transliterated)

1. Van Gerpen, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**, 1097-1107, doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
2. Leung, D. Y., Wu, X., Leung, H. M. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 2010, **87**, 1083-1095, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.10.006
3. Schuchardt, U. Sercheli, R., Vargas, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1998, **9**(3), 199–201, doi: 10.1590/S0103-50531998000300002.
4. Ortega, M. Hurtado, A., Duarte, S. Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 2011. **57**, 7–13.
5. Buasri, A., Worawanitchaphong, P., Trongyong, S., Loryuenyong, V. Utilization of Scallop Waste Shell for Biodiesel Production from Palm Oil – Optimization Using Taguchi Method. *APCBEE Procedia*, 2014, **8**, 216-221, doi: 10.1016/j.apcbee.2014.03.030.
6. Yang, R., Su, M., Li, M., Zhang, J., Hao, X., Zhang, H. One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 5903–5909, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.095.
7. Annam, R. A., Aravindh, K. J. Comparison of Homogeneous Base Catalysts and Heterogeneous Base Catalysts for Biodiesel Transesterification of Waste Cooking Oil. *International Journal of ChemTech Research*, 2015, **2**(8), 651–654.
8. Liu, Y., Lotero, E., Goodwin Jr., J., Mo, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **331**, 138-148, doi: 10.1016/j.apcata.2007.07.038.
9. Yang, L., Lv, P., Wang, Z., Yuan, Z., Luo, W., Li, H., Yu, L., Sun, H. Promotional Effect of Transition Metal Doping on the Properties of KF/CaO Catalyst for Biodiesel Synthesis. *International Journal of Green Energy*, 2017, **14**(9), 784–791, doi: 10.1080/15435075.2017.1330752.
10. Melnyk, Yu. R., Paliukh, Z. Yu., Melnyk, S. R. Alkoholiz tryhlytserydiv etanolom u prysutnosti kationitu KU-2-8, modyfikovanoho ionamy metaliv. *Visnyk Shkhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia [Bulletin of the Volodymyr Dahl East-Ukrainian National University]*, 2015, **3**(220), 78-82.
11. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, 2005, **106**, 192-190, doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.181.
12. Varala, R., Narayana, V., Kulakarni, S. R., Khan, M., Alwarthan, A., Adil, S. F. Sulfated tin oxide (STO) – Structural properties and application in catalysis: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, **9**(4), 550-573, doi: 10.1016/j.arabjc.2016.02.015.
13. Melnyk, Yu., Starchevskiy, R. Heterogeneous catalytic transesterification of glycerol trioleate in the field of ultrasonic waves. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, 2016, **42** (1214), 188-192, doi: 10.20998/2413-4295.2016.42.30.
14. Palyukh, Z., Melnyk, Yu., Melnyk, S. Transesterification of triglycerides by ethanol in the presence of divalent metal salts. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, 2017, **23** (1245), 158-163, doi: 10.20998/2413-4295.2017.23.25.

Сведения об авторах (About authors)

Мельник Юрій Романович – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри технології органічних продуктів; ORCID: 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; ORCID: 0000-0003-0109-5526; e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua.

Старчевський Роман Олександрович – аспірант, Національний університет «Львівська політехніка», студент кафедри технології органічних продуктів; ORCID: 0000-0002-7458-4585; e-mail: star_roma@ukr.net.

Roman Starchevskiy – Postgraduate, National University Lviv Polytechnic, Student at the Department of Technology of Organic Materials; ORCID: 0000-0002-7458-4585; e-mail: star_roma@ukr.net.

Мельник Степан Романович – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри технології органічних продуктів; ORCID: 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; ORCID: 0000-0002-0629-9723, e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Мельник, Ю. Р. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у оксидів металів / **Ю. Р. Мельник, Р. О. Старчевський, С. Р. Мельник** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2019. – № 5 (1330). – С. 132-138. – doi:10.20998/2413-4295.2019.05.17.

Please cite this article as:

Melnyk, Yu., Starchevskiy, R., Melnyk, S. Transesterification of triglycerides by ethanol in the presence of metal oxides. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2019, **5** (1330), 132-138, doi:10.20998/2413-4295.2019.05.17.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Мельник, Ю. Р. Переэтерификация триглицеридов этанолом в присутствии оксидов металлов / **Ю. Р. Мельник, Р. О. Старчевский, С. Р. Мельник** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2019. – № 5 (1330). – С. 132-138. – doi:10.20998/2413-4295.2019.05.17.

АННОТАЦИЯ Целью исследований было определение закономерностей процесса переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла этанолом в присутствии катализаторов – оксидов цинка (ZnO), никеля (NiO), железа (FeO), меди (CuO) и кобальта (Co₃O₄ и Co₂O₃). Исследования проводили при температуре 338 К и мольном соотношении триглицериды: этанол – 1: (3,8–4,1). Установлено, что вид оксида металла влияет как на начальную скорость реакции, так и на достигнутую конверсию триглицеридов. Показано, что наибольшая часть триглицеридов реагирует в течение первых 30 мин процесса с достижением конверсии от 39,5% (в присутствии Co₂O₃) до 76,7 % (ZnO). В последующие 120 мин наименьший прирост конверсии триглицеридов составляет 18,6% в присутствии ZnO, а наибольший – 30,6 % при катализе CuO. По результатам исследований предложен ряд активности оксидов металлов в реакции переэтерификации триглицеридов этанолом. Установлено, что наивысшую активность в реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла этанолом проявляют оксиды цинка и никеля. В их присутствии 150 мин реакции достигается конверсия триглицеридов 95,3 и 94,2%, соответственно. В то же время низкую активность проявляют оксиды кобальта. Показано, что установленные закономерности изменения активности оксидов металлов коррелируют с результатами, полученными в ходе исследования переэтерификации триглицеридов этанолом в присутствии катионитов КУ-2-8 с иммобилизованными ионами металлов за исключением катионита с иммобилизованными ионами кобальта (II), который в отличие от оксидов кобальта демонстрирует достаточно высокую каталитическую активность. Для самого активного катализатора (оксида цинка) исследовано влияние соотношения реагентов на конверсию сырья. Установлено, что увеличение мольного соотношения триглицериды : этанол с 1 : 3,8 до 1 : 4,1 влияет как на начальную скорость реакции, так и на максимальную конверсию триглицеридов. Показано, что даже незначительное увеличение мольного соотношения триглицериды : этанол позволяет повысить конверсию триглицеридов на 2,5 %. Выполненные исследования показывают возможность использования оксидов цинка и никеля в реакции переэтерификации триглицеридов этанолом.

Ключевые слова: переэтерификация; подсолнечное масло; триглицериды; этанол; оксиды никеля, цинка, железа, меди, кобальта

Поступила (received) 14.02.2019