

УДК 66.095.132:661.74+66.097.3+544.47

doi:10.20998/2413-4295.2020.04.17

**КІНЕТИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ БУТИЛОЛЕАТУ
В ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ****С. Р. МЕЛЬНИК^{1*}, Р. О. СТАРЧЕВСЬКИЙ¹, Ю. Р. МЕЛЬНИК¹, О. Е. ОРЖЕХОВСЬКА¹,
Г. Я. МАГОРІВСЬКА²**¹ кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА² кафедра хімічної технології силікатів, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА*e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua

АНОТАЦІЯ Досліджено кінетичні закономірності взаємодії олеїнової кислоти і бутан-1-олу в присутності оксидів цинку, нікелю (II), заліза (II) і міді (II) у стаціонарних умовах. Встановлено, що за температури 383 К найвищу каталітичну активність виявляє оксид цинку, а швидкість реакції естерифікації в присутності інших оксидів металів є нижчою та приблизно однаковою. Показано, що за вмісту 0,25 мас. % гетерогенного каталізатора в реакційній суміші та 7,6–8,0-разового мольного надлишку спирту кінетичне рівняння для досягнення заданої конверсії олеїнової кислотою. Для квазігомогенної кінетичної моделі реакції за умови її каталізу оксидами цинку та нікелю (II) за різної температури визначені ефективні константи швидкості, за якими розраховано енергію активації та передекспоненційний множник. Показано, що квазігомогенна модель реакції між олеїною кислотою та бутан-1-олом задовільно описує процес естерифікації в нестационарних умовах. Розраховані за кінетичними показниками процесу і визначені експериментально значення конверсії олеїнової кислоти в процесі її естерифікації в присутності оксиду цинку та оксиду нікелю (II) за умови відгонки води становили 80,0 і 75,9 та 53,7 і 47,5 % за 360 хв реакції, відповідно. Одержані дані дозволяють розраховувати тривалість реакції одержання бутилолеату, необхідну для досягнення заданої конверсії олеїнової кислоти за відповідних температурних умов. Виявлено, що оксиди цинку та міді (II) під час реакції взаємодіють з олеїною кислотою з утворенням відповідних солей. За допомогою кондуктометрії встановлено, що електрична провідність реакційної суміші збільшується порівняно з модельною сумішшю реагентів у 6,1 та 1,6 рази за умови каталізу реакції оксидом міді (II) та оксидом цинку, відповідно. Зроблене припущення, що в присутності цих оксидів одночасно відбувається гетерогенно- і гомогенно-каталітична естерифікація олеїнової кислоти бутан-1-олом. Вказано, що одним із лімітуючих чинників застосування оксидів металів як каталізаторів трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами є вміст вільних жирних кислот в олії.

Ключові слова: бутилолеат; олеїнова кислота; бутан-1-ол; естерифікація; каталізатор; оксиди металів; кінетика

**KINETIC AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF BUTYLOLEATE OBTAINING IN THE
PRESENCE OF METAL OXIDES****S. MELNYK¹, R. STARCHEVSKYI¹, Y. MELNYK¹, O. ORZHEKHOVSKA¹, H. MAHORIVSKA²**¹ Department of Organic products technology, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE² Department of Chemical technology of silicates, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

ABSTRACT The kinetic regularity of reaction between oleic acid and butan-1-ol in the presence of zinc, nickel (II), iron (II), and copper (II) oxides were investigated under stationary conditions. It was found that at 383 K zinc oxide is the most active catalyst among other oxides. The rate of esterification reaction in the presence of other metal oxides is lower and approximately the same. It was shown that the kinetic equation of esterification reaction has the first order for oleic acid (at a content of 0.25 % mass of the heterogeneous catalyst in the reaction mixture and 7.6–8.0 times molar excess of alcohol). The effective rate constants for a quasi-homogeneous kinetic model of esterification reaction catalyzed by zinc and nickel (II) oxides at different temperatures are determined. The constants are used to calculate the activation energy and pre-exponential factor. It was shown that the quasi-homogeneous model of the reaction between oleic acid and butan-1-ol satisfactorily describes the esterification process under non-stationary conditions. The conversion values of oleic acid calculated according to the kinetic parameters and its values determined experimentally under non-stationary conditions for 360 min of the reaction were 80.0 and 75.9 % for zinc oxide catalysis and 53.7 and 47.5% in the presence nickel (II) oxide, respectively. The obtained data allow calculating the duration of the esterification process required to achieve a given oleic acid conversion under appropriate temperature conditions. It was found that zinc and copper (II) oxides interact with oleic acid during the reaction and form the corresponding salts. Using conductometry, it was found that the electrical conductivity of the reaction mixture increases by 6.1 and 1.6 times compared to the model mixture of reagents without catalysts, provided that the reaction is catalyzed with copper (II) oxide and zinc oxide, respectively. It is assumed that in presence of these oxides heterogeneous and homogeneous catalytic esterification of oleic acid by butan-1-ol occurs simultaneously. It is indicated that one of the limiting factors for the use of metal oxides as catalysts for the transesterification of triglycerides by lower aliphatic alcohols is the content of free fatty acids in the oil.

Keywords: butyl oleate; oleic acid; butan-1-ol; esterification; catalyst; metal oxides; kinetic

Вступ

Реакції між вищими ненасиченими жирними кислотами або тригліцеридами рослинних олій і

бутан-1-олом використовують для одержання біодизелю (в перспективі – компонента біокеросину), пластифікаторів, емульгаторів, вищих жирних спиртів, гідрофобізуючих добавок до цементних

сумішей, присадок до дизпалива, основи моторних олив, антистатичних мастил і компонентів напівсинтетичних олив, складових косметичних і фармацевтичних препаратів, компонентів композицій лаків, ґрунтовок, емалей тощо [1].

Естери вищих жирних кислот одержують у присутності гомогенних, гетерогенних і біологічних каталізаторів [2–5]. Значна частина публікацій з дослідження нових та відомих каталізаторів присвячена вивченню їх фізико-хімічних властивостей, їх взаємозв'язку з каталітичною активністю, визначенню технологічних показників естерифікації і трансестерифікації, побудові кінетичних моделей реакції та оптимізації за нею технологічного процесу.

Зокрема, естерифікацію пальмітинової кислоти ізопропанолом досліджено в стаціонарних умовах із використанням гомогенних (*n*-толуенсульфонова кислота) і гетерогенних (етаноат цинку, нанесений із застосуванням золь-гель-техніки на силікагель) за температури 373–443 К, молярного надлишку спирту кратного 1–5, завантаження каталізатора – 1–5 г кат·дм⁻³ і початкового вмісту води 0–15 об. %. Для опису кінетики гомогенно-каталітичної реакції автори використали рівняння швидкості простої рівноважної реакції (перший порядок за кожним із реагентів), а для гетерогенно-каталітичної – модель Ленгмюра Хіншелвуда Хаугена Ватсона. Показано, що результати розрахунку за кожною з моделей адекватно описують процес естерифікації [6].

Високі конверсії (~90%) та селективність (90–97%) утворення алкілових (C₆–C₉) естерів левулінової кислоти отримані з використанням каталізатора – сульфату заліза (III) [7]. Вказано, що в реакційному середовищі каталізатор знаходиться в розчинній формі, проте легко регенерується адсорбцією на діоксиди кремнію.

Використання SnCl₂ як каталізатора естерифікації насичених і ненасичених ВЖК етанолом має суттєві переваги порівняно з мінеральними кислотами через його меншу корозійну активність та відсутність стадії нейтралізації реакційної суміші. Авторами встановлений перший порядок як за концентрацією каталізатора, так і олеїнової кислоти. Енергія активації реакції, каталізованої SnCl₂ має близьке значення до енергії активації реакції в присутності H₂SO₄ [8].

Практичний інтерес для реалізації реакції естерифікації вищих жирних кислот становить використання оксидів металів – гетерогенних каталізаторів, які також виявляють високу активність у процесах трансестерифікації олій нижчими аліфатичними спиртами [9].

Взаємодію лауринової, стеаринової та олеїнової кислоти з етанолом з використанням монтморилоніту K10 як каталізатора досліджено в роботі [10]. Визначено вплив довжини ланцюга і ненасиченості кислоти, температури, мольного співвідношення реагентів і вмісту каталізатора на

кінетику реакції. Кінетичні дані, отримані для всіх кислот, використовували для регулювання кінетичних параметрів процесу. Встановлено, що завдяки високій активності в реакції естерифікації вільних жирних кислот, монтморилоніт K10 є каталізатором, придатним для отримання біодизелю із сировини з високим вмістом вільних жирних кислот.

Для каталізу естерифікації дистилляту жирної кислоти пальмової олії використано мезопористий наноконкомпозит CuO-ZnO, одержаний гідротермальним методом у присутності поліетиленгліколю як диспергатора та D-глюкози як матриці і додатково функціоналізований бензенсульфоною кислотою [11]. Авторами показано, що максимальна активність каталізатора досягається за атомного співвідношення Cu/Zn = 1,0 і зменшується зі зменшенням вмісту Cu в системі.

У статті [12] наведені результати дослідження кінетики естерифікації жирних кислот (олеїнової кислоти етанолом) у присутності гетерогенного модифікованого цирконієвого каталізатора в реакторі з перемішуванням періодичної дії. Експериментальні дані інтерпретували за допомогою квазігомогенної кінетичної моделі другого порядку і отримали хорошу узгодженість між експериментальними даними та моделлю.

Квазігомогенна кінетична модель також ефективно описує естерифікацію олеїнової кислоти етанолом у присутності сульфованої катіонообмінної смоли [13].

Мета роботи

Метою роботи було дослідження кінетичних закономірностей естерифікації олеїнової кислоти в присутності оксидів цинку, нікелю (II), міді (II), заліза (II) у стаціонарних умовах та перевірка адекватності кінетичної моделі в технологічному процесі одержання бутилолеату.

Виклад основного матеріалу

У дослідженнях використовували олеїнову кислоту (ОлК) марки «ч», бутан-1-ол (БС) марки «ч.д.а» (спирт додатково дистилювали), дрібнодисперсні оксиди цинку, нікелю (II), заліза (II) і міді (II) – усі марки «х.ч.», пропан-2-ол марки «х.ч.».

Кінетичні закономірності реакції між олеїновою кислотою та бутан-1-олом досліджено в стаціонарних умовах за температури 373–388 К, 7,6–8,0-разового мольного надлишку спирту та вмісту каталізатора 0,25 мас. % від маси суміші реагентів. Реакційна установка складалася з реактора циліндричної форми, оснащеного кожухом для подачі теплоносія з термостата, термопарою, шліфом для під'єднання зворотного холодильника і пристроєм для відбору проб. Точність регулювання температури реакції становила ± 0,1 К. Каталізатор додавали до суміші реагентів після досягнення температури

реакції, яка була нижчою за температуру кипіння бутан-1-олу. Середовище перемішували магнітною мішалкою зі швидкістю приблизно 500 об/хв. Через певні проміжки часу з реактора відбирали пробу реакційної суміші для визначення в ній концентрації олеїнової кислоти

Реакційна установка для дослідження реакції в нестационарній системі складалася з термостійкої круглодонної колби, насадки Діна-Страка (АОКВ-10), холодильника і термометрів, якими контролювали температуру теплоносія та реакційного середовища. Через 360 хв після досягнення початкової температури реакції 373 К процес зупиняли, зважували вміст колби і пастки та визначали кислотне число реакційної суміші.

Контроль за перебігом реакції здійснювали титруванням відібраних проб реакційної суміші 0,1 молярним розчином гідроксиду натрію в присутності 0,1 %-го спиртового розчину фенолфталеїну після розчинення проби в 5 см³ пропан-2-олу.

За результатами досліджень та аналізів розраховували такі показники:

- поточну концентрацію олеїнової кислоти;
- енергію активації та передекспоненційний множник;
- кислотне число продуктів реакції;
- конверсію олеїнової кислоти.

Концентрацію олеїнової кислоти в реакційній суміші розраховували за формулою:

$$C(\text{ОлК}) = \frac{C(\text{NaOH})(V_p - V_k)\rho_{pc}}{m}, \quad (1)$$

де $C(\text{NaOH})$ – молярна концентрація розчину NaOH, моль/дм³; V_p і V_k – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування проби реакційної суміші та контрольної проби, см³; ρ_{pc} – середня густина реакційної суміші, г/см³; m – маса наважки проби, г.

Ефективні константи швидкості реакції естерифікації розраховували лінеаризацією кінетичних кривих витрати олеїнової кислоти на початковій стадії реакції за високого надлишку спирту в координатах $\ln C = f(\tau)$. Визначене значення ефективної константи швидкості реакції є добутком істинної константи, концентрації спирту та каталізатора.

Значення ефективної енергії активації та передекспоненційного множника розраховували із залежності $\ln k = f(T^{-1})$.

Кислотне число продуктів реакції розраховували за формулою:

$$KЧ = \frac{C(\text{NaOH})(V_p - V_k)M(\text{KOH})}{m}, \quad (2)$$

де $M(\text{KOH})$ – молярна маса гідроксиду калію, г/моль.

Конверсію олеїнової кислоти (y %) розраховували за формулою:

$$K(\text{ОлК}) = \frac{KЧ_0 \cdot m_0 - KЧ \cdot m}{KЧ_0 \cdot m_0} 100, \quad (3)$$

де $KЧ_0$ і $KЧ$ – початкове і кінцеве значення кислотного числа реакційної суміші, мг KOH/г; m_0 і m – маса суміші ОлК і бутан-1-олу та продуктів реакції в реакторі після її завершення, відповідно, г.

Також кондуктометром ELWRO N5721M визначали електропровідність реакційних розчинів.

Як видно з рис. 1, досліджені оксиди металів виявляють різну каталітичну активність за температури 383 К. Найактивнішим з них виявився оксид цинку, а всі інші забезпечують приблизно однакову швидкість перетворення олеїнової кислоти та бутан-1-олу.

Відтак, для двох каталізаторів (ZnO і NiO) досліджено вплив температури на перебіг реакції в стаціонарних умовах та розраховані її кінетичні характеристики. У дослідженні було використано великий надлишок спирту, тому прийнято нульовий порядок реакції за спиртом. Оскільки олеїнова кислота є слабкою кислотою і за умов реакції її дисоціація відбувається мінімально, то за нею прийнято перший порядок реакції.

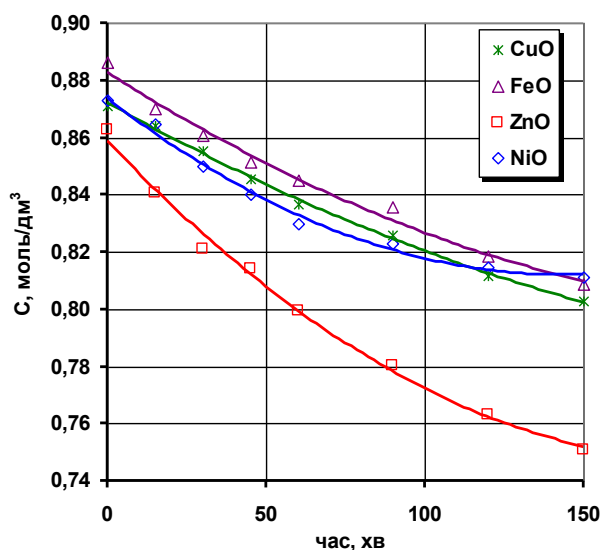


Рис. 1 – Кінетичні криві витрати ОлК у реакції з бутан-1-олом у присутності каталізаторів – оксидів металів. Температура – 383 К, БС : ОлК – 7,6:1 (мол.), вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Перший порядок за кислотою підтверджує лінеаризацією кінетичних кривих її витрати, наведених на рис. 2, у координатах $\ln(\text{ОлК}) - \tau$ (рис. 3).

За кутом нахилу цих кривих розраховані ефективні константи швидкості реакції естерифікації (які включають концентрацію активних центрів гетерогенного каталізатора).

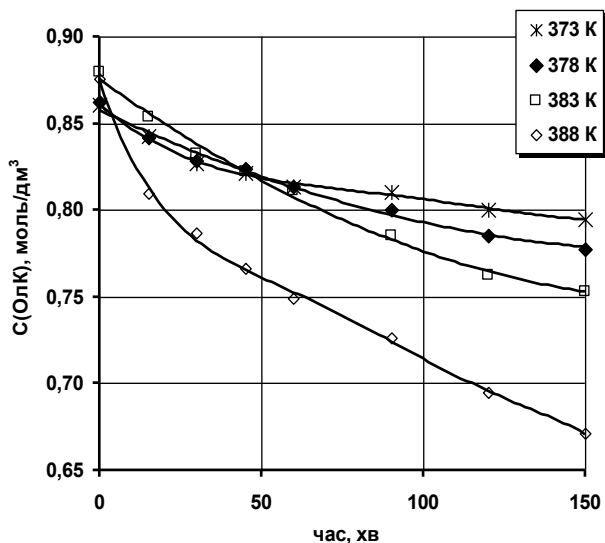


Рис. 2 – Кінетичні криві витрати олеїнової кислоти за умови каталізу її естерифікації бутан-1-олом у присутності оксиду цинку для різної температури реакції. Вміст ZnO – 0,25 мас. %, БС : ОлК – 7,6:1 (мол.)

За залежністю $\ln(k) = f(T^{-1})$, наведеною на рис. 4, розраховані значення ефективного енергії активації реакції між олеїновою кислотою та бутан-1-олом: для каталізу NiO – 97,6 кДж/моль, і для каталізу ZnO – 136,4 кДж/моль, а також передекспонційні множники $k_0 = 4,1 \cdot 10^7$ та $1,4 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, відповідно.

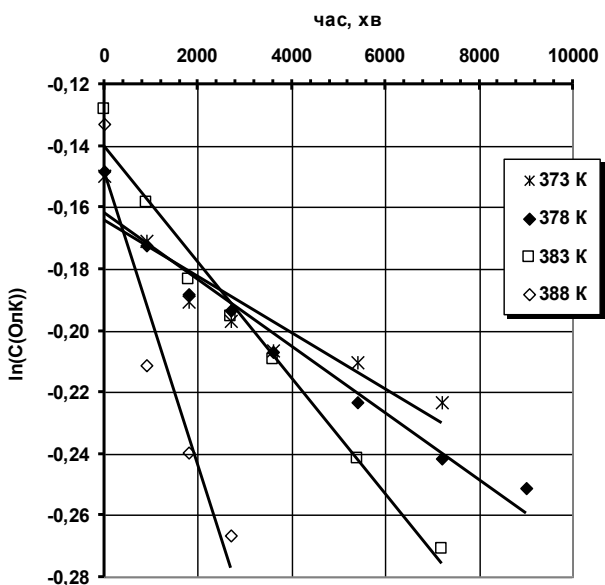


Рис. 3 – Навілогарифмічні анаморфози кінетичних кривих витрати олеїнової кислоти за умови каталізу її естерифікації бутан-1-олом у присутності оксиду цинку для різної температури реакції. Вміст ZnO – 0,25 мас. %, БС : ОлК – 7,6:1 (мол.)

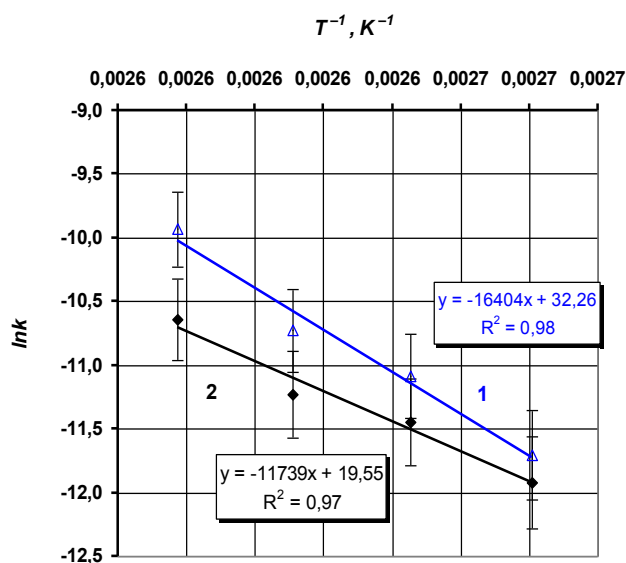


Рис. 4 – Ареніусівська залежність для реакції між олеїновою кислотою та бутан-1-олом у присутності каталізаторів ZnO (1) і NiO (2) (планки похибок – 3%)

Закономірності естерифікації олеїнової кислоти у присутності оксиду цинку та оксиду нікелю (II) у відкритій системі досліджено за початкового мольного співвідношення олеїнова кислота : бутан-1-ол – 1 : 3,6 та вмісту каталізатора 0,25 мас. % від маси рідких компонентів реакційної суміші. Температура реакції, за рахунок відгонки частини спирту в насадку Діна-Старка та зі зменшенням його концентрації в реакційній суміші внаслідок участі в реакції, збільшувалася з 373 до 404–407 К. Загалом середня температура реакції становила 399–401 К.

За час реакції 360 хв у присутності оксиду цинку досягнуто конверсії олеїнової кислоти 75,9 %, а у присутності оксиду нікелю (II) – 47,5 %.

Обговорення результатів

Під час кінетичних досліджень помічено, що оксиди цинку і міді (II) реагують з олеїновою кислотою. Це проявляється в перетворенні дрібнодисперсного ZnO на аморфну масу значно більшого об'єму та в зміні кольору реакційного розчину на смарагдовий у присутності CuO. Видимих змін зовнішнього вигляду реакційної суміші та каталізаторів – оксидів нікелю (II) і заліза (II) не виявлено (рис. 5).

Аналогічні явища спостерігалися під час естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів цинку і нікелю (II) у відкритій системі. Зокрема, після завершення реакції за температури 413 К у присутності оксиду цинку реакційна суміш є гомогенною і лише після охолодження до 303–313 К з неї викристалізується

олеат цинку. Оксид нікелю (II) під час реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом помітних змін не зазнає.

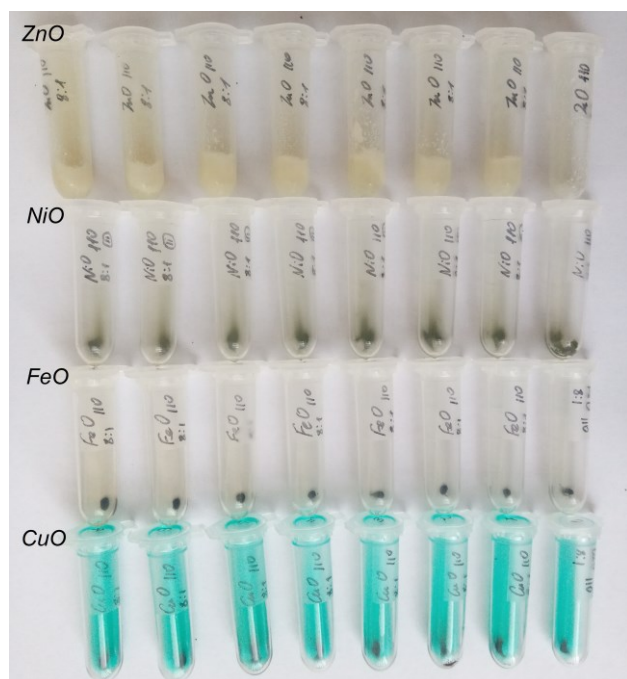


Рис. 5 – Зразки проб, відібрані з реакційної суміші для визначення концентрації олеїнової кислоти під час кінетичних досліджень її естерифікації бутан-1-олом у присутності оксидів металів

Очевидно, що використання ZnO як каталізатора веде до його незворотного перетворення на олеат цинку. Водночас, втрата каталітичної активності не спостерігається. Відповідно, можна стверджувати, що естерифікація олеїнової кислоти в присутності оксидів цинку та міді (II) є одночасно гетерогенно- і гомогенно-каталітичною реакцією.

За допомогою кондуктометрії встановлено, що електрична провідність реакційної суміші збільшується порівняно з модельною сумішшю реагентів (0,036 мСм/м) у 6,1 (до 0,22 мСм/м) і в 1,6 рази (до 0,058 мСм/м) за умови каталізу реакції оксидом міді (II) та оксидом цинку, відповідно. Це підтверджує зроблене вище припущення про взаємодію цих оксидів з олеїновою кислотою. Необхідно зауважити також, що по завершенні реакції нестационарних умов і відділення каталізаторів (ZnO і NiO) електрична провідність продуктів реакції становила всього 0,01 мСм/м, що пояснюється відсутністю води у продуктах реакції, на відміну від реакційної суміші, одержаної в кінетичних дослідженнях.

Незважаючи на вказаний вище аспект одночасної присутності в реакційній суміші оксиду і солі цинку, визначені кінетичні характеристики реакції можна ефективно використати для моделювання технологічного процесу естерифікації

олеїнової кислоти бутан-1-олом у нестационарних умовах.

Зокрема, для бімолекулярної реакції естерифікації у присутності каталізатора оксиду металу для квазігомогенної моделі рівняння швидкості має вигляд:

$$r = kC(\text{ОлК})C(\text{БС}), \quad (4)$$

де k – ефективна константа швидкості реакції, яка включає в себе кількість (масову частку 0,25 мас. %) каталізатора, $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $C(\text{ОлК})$ і $C(\text{БС})$ – поточна мольна концентрація олеїнової кислоти та бутан-1-олу, відповідно, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Інтегрування цього рівняння дає вираз:

$$k\tau = \frac{1}{C(\text{ОлК})_0 - C(\text{БС})_0} \ln \frac{C(\text{БС})_0}{C(\text{ОлК})_0} \frac{C(\text{ОлК})_0 - C(\text{ОлК})}{C(\text{БС})_0 - C(\text{ОлК})}, \quad (5)$$

де $C(\text{ОлК})_0$ і $C(\text{БС})_0$ – початкова мольна концентрація олеїнової кислоти та бутан-1-олу, відповідно, $\text{моль}/\text{дм}^3$; τ – час, за який реагує олеїнова кислота концентрацією $C(\text{ОлК})$, с.

За значенням середньої температури реакції 399 К для каталізу оксидом цинку і 401 К для каталізу оксидом нікелю (II) розраховані константи швидкості реакції, які становили $2,4 \cdot 10^{-5}$ і $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Також враховано зміну вмісту каталізатора і те, що початкові концентрації реагентів встановлюються після відгонки частини бутан-1-олу в насадку Діна-Старка (за час ~ 20 хв) і становлять 4,17 і 1,96 $\text{моль}/\text{дм}^3$ для бутан-1-олу і олеїнової кислоти, відповідно. За розрахованими константами і цими значеннями початкових концентрацій реагентів розрахована концентрація прореагованої олеїнової кислоти на час 360 хв. Ця концентрація становила для каталізу оксидом цинку – 1,576 $\text{моль}/\text{дм}^3$, а для каталізу оксидом нікелю (II) – 1,074 $\text{моль}/\text{дм}^3$. За цими значеннями концентрацій розраховані теоретичні значення конверсії олеїнової кислоти, які становлять 80,0 і 53,7 % для каталізу оксидом цинку та нікелю (II), відповідно.

Одержані розрахункові значення лише на 4,1 і 6,2 % перевищують реальні значення конверсії олеїнової кислоти, досягнутої в присутності ZnO і NiO, що свідчить про коректність розрахунків енергії активації та передекспоненційного множника за кінетичними кривими витрати олеїнової кислоти, вказує на адекватність кінетичної моделі та її придатність для опису технологічного процесу одержання бутилолеату естерифікацією олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів.

Якщо зважати, що оксиди металів виявляють достатньо високу активність у реакції трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами [14–15], то очевидно, що високий вміст вільних жирних кислот (ВЖК) в олії впливатиме на стан каталізатора і його відділення від

продуктів реакції. Очевидно, що цей чинник певною мірою обмежує використання ряду оксидів металів як каталізаторів вказаної реакції або ставить вимогу до мінімального вмісту ВЖК в олії.

Висновки

Встановлено, що з-поміж оксидів цинку, нікелю (II), заліза (II) та міді (II), ZnO виявляє найвищу активність як каталізатор реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом.

Встановлено, що кінетичне рівняння реакції естерифікації має перший порядок за олеїновою кислотою. За квазігомогенною кінетичною моделлю розраховані константи швидкості, а за їх логарифмічною залежністю від температури – значення ефективної енергії активації реакції між олеїновою кислотою та бутан-1-олом: для каталізу NiO – 97,6 кДж/моль, і для каталізу ZnO – 136,4 кДж/моль, а також передекспоненційні множники $k_0 = 4,1 \cdot 10^7$ та $1,4 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ (для вмісту 0,25 % каталізатора від маси реагентів), відповідно.

Визначені кінетичні характеристики процесу використані для розрахунку теоретичного значення конверсії олеїнової кислоти під час реакції в нестационарних умовах, яке добре корелює з визначеним експериментально значенням. Ці ж дані можна використати для орієнтовного розрахунку конверсії вільних жирних кислот, присутніх в олії під час трансестерифікації її тригліцеридів бутан-1-олом у присутності вказаних каталізаторів.

Одержані результати вказують на те, що використання оксидів металів, насамперед цинку та міді (II) як каталізаторів процесу трансестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами можливе за умови дуже низького вмісту вищих жирних кислот у рослинній сировині.

Список літератури

1. Зубенко С. О., Патриляк Л. К. Способи одержання бутілових естерів жирних кислот: сьогодення та перспективи. *Каталіз та нафтохімія*. 2020. № 29. С. 11–22. doi: 10.15407/kataliz2020.29.011.
2. Lilja J., Murzin D., Salmi T., Aumo J., Arvela P.M., Sundell M. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*. 2002. № 182. P. 555–563. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00495-2.
3. Caetano C. S., Guerreiro L., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E. Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. *Appl. Catalysis A: General*. 2009. № 359. P. 41–46. doi: 10.1016/j.apcata.2009.02.028.
4. Satyarthi J. K., Srinivas D., Ratnasamy P. Influence of Surface Hydrophobicity on the Esterification of Fatty Acids over Solid Catalysts. *Energy Fuels*. 2010. № 24. P. 2154–2161. doi:10.1021/ef1001452.
5. Laudani C. G., Habulin M., Knez Ž., Della Porta G., Reverchon E. Lipase-catalyzed synthesis of long-chain fatty acid esters in a bench-scale packed bed bioreactor. *14th*

European Meeting on Supercritical Fluids (18-21 May 2014, Marseille France) URL: <https://www.yumpu.com/en/www.isasf.net> (дата звернення 03.11.2020).

6. Aafaqi R., Mohamed A. R., Bhatia S. J. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts. *Chem. Technol. Biotechnol.* 2004. № 79. 1127–1134. doi: 10.1002/jctb.1102.
7. Martins F. P., Rodrigues F. A., da Silva M. J. Fe₂(SO₄)₃-Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives. *Energies*. 2018. № 11. P. 1263–1274. doi:10.3390/en11051263.
8. Cardoso A. L., Neves S. C. G., da Silva M. J. Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production. *Energy&Fuels*. 2009. № 23. P. 1718–1722. doi: 10.1021/ef800639h.
9. Мельник Ю. Р., Старчевський Р. О., Мельник С. Р. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності оксидів металів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2019. № 5 (1330). С. 132–138. doi:10.20998/2413-4295.2019.05.17.
10. Kanda L. R. S., Corazza M. L., Zatta L., Wypych F. Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. *Fuel*. 2017. № 193. P. 265–274. doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.055.
11. Soltani S., Rashid U., Nehdi I. A., Al-Resayes S. I. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using a Sulfonated Mesoporous CuO- ZnO Mixed Metal Oxide Catalyst. *Chem. Eng. & Technol.* 2017. № 40 (10). P. 1931–193. doi: 10.1002/ceat.201700138.
12. Zubir M. I., Chin S. Y. Kinetics of Modified Zirconia-catalyzed Heterogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production. *J. Appl. Sc.* 2010. № 10 (21). P. 2584–2589. doi: 10.3923/jas.2010.2584.2589.
13. Jiang Y., Lu J., Sun K., Ma L., Ding J. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. *Energy Convers. Manag.* 2013. № 76. P. 980–985. doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.011.
14. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2019. № 4. P. 95–100. doi: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100.
15. Melnyk Y., Starchevskiy R., Melnyk S. Technological Aspects of Vegetable Oils Transesterification with Ethanol in the Presence of Metal Oxides. *Kemija u Industriji*. 2020. № 69 (7–8). P. 365–370. doi: 10.15255/KUI.2019.059.

References (transliterated)

1. Zubenko S. O., Patrylak L. K. Sposoby oderzhannia butylovykh esteriv zhyrnykh kyslot: sohodennia ta perspektyvy [Methods of obtaining butyl esters of fatty acids: present and prospects]. *Kataliz i naftokhimiya [Catalysis and petrochemistry]*, 2020, Vol. 29, pp. 11–22, doi: 10.15407/kataliz2020.29.011.
2. Lilja J., Murzin D., Salmi T., Aumo J., Arvela P.M., Sundell M. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft

- equation. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 2002, Vol. 182, pp. 555–563, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00495-2.
- Caetano C. S., Guerreiro L., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E. Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. *Appl. Catalysis A: General*, 2009, Vol. 359, pp. 41–46, doi: 10.1016/j.apcata.2009.02.028
 - Satyarthi J. K., Srinivas D., Ratnasamy P. Influence of Surface Hydrophobicity on the Esterification of Fatty Acids over Solid Catalysts. *Energy Fuels*, 2010, Vol. 24, pp. 2154–2161, doi:10.1021/ef1001452.
 - Laudani C. G., Habulin M., Knez Ž., Della Porta G., Reverchon E. Lipase-catalyzed synthesis of long-chain fatty acid esters in a bench-scale packed bed bioreactor. *14th European Meeting on Supercritical Fluids (18-21 May 2014, Marseille France)*. Available at: <https://www.yumpu.com/en/www.isasf.net> (accessed 03.11.2020)
 - Aafaqi R., Mohamed A. R., Bhatia S. J. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 2004, Vol. 79, pp. 1127–1134, doi: 10.1002/jctb.1102.
 - Martins F. P., Rodrigues F. A., da Silva M. J. Fe₂(SO₄)₃-Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives. *Energies*, 2018, Vol. 11, pp. 1263–1274, doi:10.3390/en11051263.
 - Cardoso A. L., Neves S. C. G., da Silva M. J. Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, 2009, Vol. 23, pp. 1718–1722. doi: 10.1021/ef800639h.
 - Melnyk Yu. R., Starchevskiy R. O., Melnyk S. R. Transesterifikatsiia tryhlitserydiv etanolom u prysutnosti oksydiv metaliv [Transesterification of triglycerides with ethanol in the presence of metal oxides]. *Bulletin of the National technical university "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. Kharkiv: NTU "KhPI", 2019, Vol. 5, no. 1330, pp. 132–138, doi:10.20998/2413-4295.2019.05.17.
 - Kanda L. R. S., Corazza M. L., Zatta L., Wypych F. Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. *Fuel*, 2017, Vol. 193, pp. 265–274, doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.055.
 - Soltani S., Rashid U., Nehdi I. A., Al-Resayes S. I. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using a Sulfonated Mesoporous CuO- ZnO Mixed Metal Oxide Catalyst, *Chem. Eng. & Technol.*, 2017, Vol. 40, no. 10, pp. 1931–193, doi: 10.1002/ceat.201700138.
 - Zubir M. I., Chin S. Y. Kinetics of Modified Zirconia-catalyzed Heterogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production. *J. Appl. Sc.*, 2010, Vol. 10, no. 21, pp. 2584–2589, doi: 10.3923/jas.2010.2584.2589.
 - Jiang Y., Lu J., Sun K., Ma L., Ding J. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. *Energy Convers. Manag.*, 2013, Vol. 76, pp. 980–985, doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.011.
 - Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii [Issues of Chemistry and Chemical Technology]*, 2019, Vol. 4, pp. 95–100, doi: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100.
 - Melnyk Y., Starchevskiy R., Melnyk S. Technological Aspects of Vegetable Oils Transesterification with Ethanol in the Presence of Metal Oxides. *Kemija u Industriji*, 2020, Vol. 69, no. 7–8, pp. 365–370, doi: 10.15255/KUI.2019.059.

Відомості про авторів (About authors)

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

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

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

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.

Оржеховська Ольга Едуардівна – Національний університет «Львівська політехніка», студентка кафедри технології органічних продуктів; ORCID: 0000-0001-9921-1972; e-mail: Olha.Orzhekhovska.mxt.2019@lpnu.ua.

Olha Orzhekhovska – Lviv Polytechnic National University, Student at the Department of Organic Products Technology; ORCID: 0000-0001-9921-1972; e-mail: Olha.Orzhekhovska.mxt.2019@lpnu.ua.

Магорівська Галина Ярославівна – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології силікатів; ORCID: 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; ORCID: 0000-0002-3609-7970; e-mail: halyna.y.mahorivska@lpnu.ua.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Мельник С. Р., Старчевський Р. О., Мельник Ю. Р., Оржеховська О. Є., Магорівська Г. Я. Кінетичні та технологічні аспекти одержання бутілолеату в присутності оксидів металів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 4 (6). С. 114–121. doi:10.20998/2413-4295.2020.04.17.

Please cite this article as:

Melnyk S., Starchevskyy R., Melnyk Y., Orzhekhovska O., Mahorivska H. Kinetic and technological aspects of butyloleate production in the presence of metal oxides. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 4 (6), pp. 114-121, doi:10.20998/2413-4295.2020.04.17.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Мельник С. Р., Старчевский Р. О., Мельник Ю. Р., Оржеховская О. С., Магоривская Г. Я. Кинетические и технологические аспекты получения бутилолеата в присутствии оксидов металлов. *Вестник Национального технического университета «ХПИ».* Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 4 (6). С. 114-121. doi:10.20998/2413-4295.2020.04.17.

АННОТАЦИЯ Исследовано кинетические закономерности реакции между олеиновой кислотой и бутан-1-олом в присутствии оксидов цинка, никеля (II), железа (II) и меди (II) в стационарных условиях. Установлено, что при температуре 383 К самую высокую каталитическую активность проявляет оксид цинка, а скорость реакции этерификации в присутствии других оксидов металлов ниже и примерно одинакова. Показано, что при содержании 0,25 масс. % гетерогенного катализатора в реакционной смеси и 7,6–8,0-кратного мольного избытка спирта кинетическое уравнение реакции этерификации имеет первый порядок по олеиновой кислоте. Для квазигомогенной кинетической модели реакции при условии ее катализа оксидами цинка и никеля (II) определены эффективные константы скорости, по которым рассчитана энергия активации и предэкспонентный множитель. Показано, что квазигомогенная модель реакции между олеиновой кислотой и бутан-1-олом удовлетворительно описывает процесс этерификации в нестационарных условиях. Рассчитанные по кинетическим показателям процесса и определенные экспериментально значения конверсии олеиновой кислоты в процессе ее этерификации в присутствии оксида цинка и оксида никеля (II) при условии отгонки воды составляли 80,0 и 75,9 и 53,7 и 47,5% за 360 мин реакции, соответственно. Полученные данные позволяют рассчитывать продолжительность реакции получения бутилолеата, необходимую для достижения заданной конверсии олеиновой кислоты при соответствующих температурных условиях. Установлено, что оксиды цинка и меди (II) во время реакции взаимодействуют с олеиновой кислотой с образованием соответствующих солей. С помощью кондуктометрии установлено, что электрическая проводимость реакционной смеси увеличивается по сравнению с модельной смесью реагентов в 6,1 и 1,6 раза при условии катализа реакции оксидом меди (II) и оксидом цинка, соответственно. Сделано предположение, что в присутствии этих оксидов одновременно происходит гетерогенно- и гомогенно-каталитическая этерификация олеиновой кислоты бутан-1-олом. Указано, что одним из лимитирующих факторов применения оксидов металлов в качестве катализаторов переэтерификации триглицеридов низшими алифатическими спиртами является содержание свободных жирных кислот в растительном масле.

Ключевые слова: бутилолеат; олеиновая кислота; бутан-1-ол; этерификация; катализатор; оксиды металлов; кинетика

Надійшла (received) 22.11.2020