

УДК 66.094.942

**КАТАЛІЗ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ ТРИОЛЕАТУ ГЛІЦЕРИНУ  
БУТАН-1-ОЛОМ СОЛЯМИ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ****Мельник Ю.Р., Палюх З.Ю., Кузык М.В., Пожарська О.В., Мельник С.Р.****CATALYSIS OF GLYCEROL TRIOLEATE TRANSESTERIFICATION  
WITH BUTAN-1-OL BY THE SALTS OF DIVALENT METALS****Melnyk Yu.R., Palyukh Z. Yu., Kuzyk M.V., Pozharska O.V., Melnyk S.R.**

*Досліджено каталіз трансестерифікації (алкоголізу) триолеату гліцерину бутан-1-олом солями двовалентних металів. Встановлено, що у присутності більшості досліджених солей трансестерифікація відбувається із помітним періодом індукції. Показано, що в умовах досліджень швидкість реакції трансестерифікації після завершення періоду індукції мало залежить від природи іону металу. Висловлено припущення, що існування періоду індукції пов'язане із поганою розчинністю більшості досліджених солей у реакційній суміші, а подальша інтенсифікація процесу викликана зміною складу каталізатора. Встановлено, що застосування солей двовалентних металів як каталізаторів процесу трансестерифікації є достатньо ефективним. Проте недоліками використання солей є період індукції, який збільшує загальну тривалість процесу, та проблема виділення каталізатора із реакційної суміші.*

**Ключові слова:** трансестерифікація, алкоголіз, триолеат гліцерину, бутан-1-ол, соняшникова олія, солі двовалентних металів.

**1. Вступ.** Естери знаходять застосування як розчинники, компоненти різноманітних есенцій, харчових добавок, парфумерних композицій, мастильних матеріалів, присадок до мастильних матеріалів та палив, реагенти для обробки текстилю і паперу [1]. Продукти трансестерифікації триолеатів гліцерину використовують, насамперед, як біодизель (метиліві естери) [2], а також як косметичні та фармацевтичні добавки, а естери спиртів C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> найчастіше як пластифікатори.

**2. Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Як каталізатори трансестерифікації застосовують три групи речовин [2]: лужні (гідроксиди, карбонати та алкогольати лужних металів [3-5]) і кислотні каталізатори (як кислоти Льюїса, так і кислоти Бренстеда [6-8]) та ензими [2]. Істотною проблемою застосування гомогенних лужних та кислотних каталізаторів є необхідність нейтралізації каталізатора і багаторазового промивання продуктів трансестерифі-

кації з метою повного вилучення каталізатора із реакційної суміші. Це призводить до утворення значної кількості відходів [9], які в подальшому потребують утилізації.

У зв'язку з вказаними недоліками здійснюють пошук гетерогенних каталізаторів, які дозволять досягнути високої швидкості реакції та усунути стадію промивання реакційної суміші та нейтралізації каталізатора [10].

В ряді робіт відзначено поєднання високої активності солей – каталізаторів трансестерифікації – та їх практичної нерозчинності у середовищі субстрату [1].

Нашою метою було визначити закономірності трансестерифікації триолеату гліцерину (ТГ) бутан-1-олом у присутності солей двовалентних металів.

**3. Матеріали і результати дослідження.** Встановлено, що у присутності більшості досліджених каталізаторів – органічних і неорганічних солей – процес трансестерифікації відбувається з помітним періодом індукції. Як видно з рис. 1, період індукції у присутності ацетатів металів досягає 60–80 хв.

Зокрема, за тривалістю періоду індукції досліджені ацетати металів утворюють ряд:



Лише після досягнення конверсії триолеату гліцерину понад 5% спостерігається різке збільшення швидкості реакції трансестерифікації, яка у присутності всіх досліджених ацетатів є майже однаковою (табл. 1).

При застосуванні як каталізатора ацетату кобальту (II) в ході реакції відбувається зміна забарвлення реакційної суміші. Враховуючи, що солі кобальту є каталізаторами процесів рідиннофазного окиснення, можна припустити, що при достатньо високій температурі реакції трансестерифікації (383К) і за наявності кисню можлива реакція окиснення по  $\alpha$ -атому карбону відносно подвійного зв'язку у фрагменті олеїнової кислоти, який є найбільш реакційно-

здатним. Отже, можна зробити висновок про нецільність застосування як каталізатора ацетату кобальту. Водночас, слід зазначити, що при використанні як каталізатора іонів кобальту, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8 подібне явище не спостерігалось [11–12].

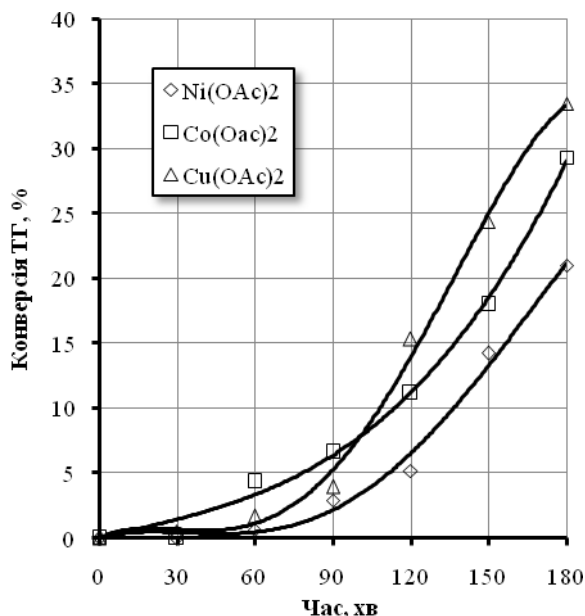


Рис. 1. Залежність конверсії триолеату гліцерину від часу в присутності ацетатів двовалентних металів. Температура – 383К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, концентрація каталізатора – 0,017 моль/дм<sup>3</sup>

Таблиця 1

**Вплив природи іону двовалентного металу на трансестерифікацію триолеату гліцерину в присутності ацетатів. Температура – 383К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, концентрація каталізатора – 0,017 моль/дм<sup>3</sup>**

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Швидкість реакції, г*10 <sup>6</sup> , моль/(дм <sup>3</sup> ·с)
	90 хв	180 хв	
Ni(OAc) <sub>2</sub>	2,9	21,0	5,7
Co(OAc) <sub>2</sub>	6,6	29,4	6,5
Cu(OAc) <sub>2</sub>	4,0	33,5	6,5

Аналогічні результати отримано при дослідженні трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом у присутності сульфатів двовалентних металів (рис. 2).

У присутності сульфатів мангану (II), цинку та купруму (II) також спостерігається період індукції реакції трансестерифікації, який є навіть тривалішим, ніж у випадку застосування ацетатів. Винятком є сульфат нікелю та взятий для порівняння хлорид мангану (II). В останніх двох випадках візуально спостерігається повне розчинення каталізатора у реакційній суміші, що, можливо, і є причиною відсутності періоду індукції.

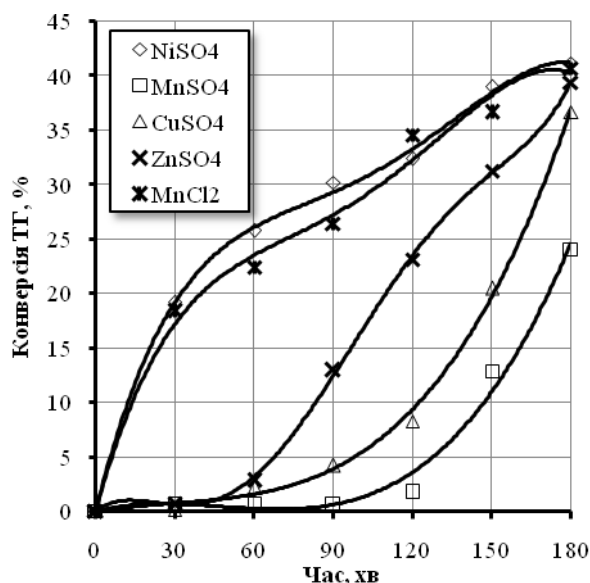


Рис. 2. Залежність конверсії триолеату гліцерину від часу в присутності сульфатів двовалентних металів. Температура – 383К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, концентрація каталізатора – 0,017 моль/дм<sup>3</sup>

Для сульфатів швидкість реакції трансестерифікації також мало залежить від природи іону металу та є одного порядку із швидкістю трансестерифікації у присутності ацетатів (табл. 1–2).

Таблиця 2

**Вплив природи іону двовалентного металу на трансестерифікацію триолеату гліцерину у присутності сульфатів. Температура 383К, мольне співвідношення триолеат гліцерину : бутан-1-ол – 1 : 10, концентрація каталізатора – 0,017 моль/дм<sup>3</sup>**

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Швидкість реакції, г*10 <sup>6</sup> , моль/(дм <sup>3</sup> ·с)
	90 хв	180 хв	
NiSO <sub>4</sub>	30,2	41,2	13,8*
CuSO <sub>4</sub>	4,2	36,7	10,2
ZnSO <sub>4</sub>	12,9	39,4	5,9
MnSO <sub>4</sub>	0,7	24,0	8,0
MnCl <sub>2</sub>	26,4	40,6	13,2*

\* швидкість реакції розрахована для початкового періоду часу.

При збільшенні тривалості трансестерифікації у присутності солей металів досягається практично повна конверсія триолеату гліцерину (рис. 3). Зокрема, збільшення тривалості реакції з 180 до до 540 хв дозволяє досягнути конверсії триолеату гліцерину понад 98%.

Характерним є те, що при використанні в реакції трансестерифікації солей двовалентних металів, вони є частково або повністю розчинними у реакційній суміші, тому діючі концентрації каталізаторів відрізнятимуться від розрахункових.

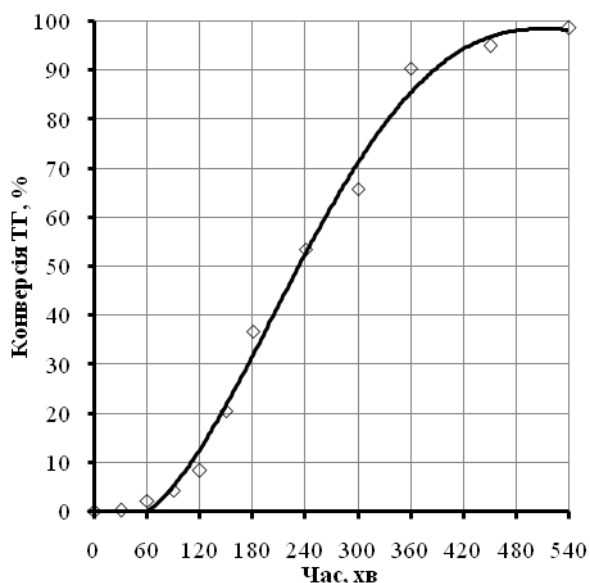


Рис. 3. Залежність конверсії триолеату гліцерину від часу в присутності сульфату купруму (II). Температура – 383К, мольне співвідношення ТГ : бутан-1-ол – 1 : 10, концентрація каталізатора – 0,017 моль/дм<sup>3</sup>

Отримані результати можуть свідчити про зміну складу каталізатора в ході реакції. Ймовірно на час досягнення певної конверсії триолеату гліцерину (орієнтовно понад 5%) відбувається утворення комплексів між сіллю металу та неповністю заміщеним гліцерином, що збільшує розчинність каталізатора у реакційній системі.

Враховуючи отримані результати, можна вважати доцільним використання солей двовалентних металів як каталізаторів реакції трансестерифікації тригліцеридів. Проте, на відміну від застосування іонів металів іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8, у даному випадку виникає проблема вилучення каталізатора із реакційної суміші у зв'язку із його частковою чи повною розчинністю у реакційній суміші.

**4. Експериментальна частина.** У дослідженнях використовували соняшникову олію (ДСТУ 4492:2005) та бутан-1-ол (ГОСТ 5208-81).

Як каталізатори застосовували солі двовалентних металів: ацетати нікелю (ТУ 6-09-02-516-91), кобальту (II) (ГОСТ 5861-79), купруму (II) (ГОСТ 5852-79), сульфати нікелю (ГОСТ 4465-74), мангану (II) (ГОСТ 435-77), купруму (II) (ГОСТ 19347-99), цинку (ГОСТ 4174-77), хлорид мангану (II) (ГОСТ 612-75).

Реакцію трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом вивчали при температурі 383К, мольному співвідношенні ТГ : бутан-1-ол – 10 : 1 та концентрації каталізатора 0,017 моль/дм<sup>3</sup>. Вказані умови були встановлені як оптимальні при дослідженні процесу трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом у присутності йонів металів, іммобілізованих на катіоніті КУ-2-8.

Дослідження здійснювали у термостійкій круглодонній колбі із зворотним холодильником,

механічною мішалкою з гідрозатором і термометром, яким визначали температуру реакційного середовища. За початок реакції приймали момент досягнення реакційною сумішшю температури 373К. Через визначені проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для хроматографічного визначення концентрації бутан-1-олу.

За визначеною кількістю прореагованого бутан-1-олу розраховували конверсію триолеату гліцерину.

Аналіз вмісту бутан-1-олу в продуктах трансестерифікації триолеату гліцерину здійснювали на газорідному хроматографі "Цвет-100" з детектором по теплопровідності. Для аналізу реакційної суміші використовували колонку довжиною 2 м і діаметром 3 мм, заповнену нерухомою фазою 5% Silicone SE30 на Chromaton N-AW. Газ-носії – гелій, витрата якого становила – 3 дм<sup>3</sup>/год; сила струму на детекторі – 140 мА; об'єм аналізованої проби – 2 мкл. Температура випарника становила 498К, температура детектора – 483К. Температура колонки становила 373К.

**5. Висновки.** Одержані результати вказують на достатню ефективність застосування як каталізаторів солей двовалентних металів у процесі трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом. Незначним недоліком застосування досліджених каталізаторів є наявність періоду індукції, що збільшує загальну тривалість реакції, та проблеми із вилученням каталізатора із реакційної суміші після завершення реакції.

#### Література

1. Свирский К. С. Этерификация, переэтерификация и полимеризация карбоновых кислот и их эфиров в присутствии хлорида палладия (II) : автореф. дисс. ... канд. хим. наук : спец. 02.00.03 «Органическая химия» / Свирский К. С. – Уфа, 2011. – 23 с.
2. Сухенко Ю. Г. Каталитичні системи для виробництва рідкого біопалива з рослинних і тваринних жирів / Ю. Г. Сухенко, М. М. Муштрук, М. Б. Остапишен // Научные труды SWorld. – Иваново: Научный мир, 2015. – №2. – С. 9–13.
3. Zhou W. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable Oils / W. Zhou, S.K. Konar, D.G. Boocock // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2003. – № 4. – P. 367–371.
4. Zihmane K. Transesterification of rapessed and flax oils / K. Zihmane, S. Rabkevica // Latvijas Himijas Journals. – 2002. – № 1. – P. 123.
5. Пат. 1215275A1 ЄП, МПК<sup>7</sup> C 11 C 3/10, C 07 C 67/03. Method for preparing fatty acid esters from seeds or fruits / F. Goto, T. Sasaki; заявник і правовласник – Sumitomo Chemical Company Limited – №EP20010129314; заявл. 14.12.2001; опубл. 19.06.2002.
6. Stavarache C. Ultrasonic versus silent méthylation of vegetable oils / C. Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda // Ultrason. Sonochem. – 2006. – № 5. – P. 401–407.
7. Пат. 6768015 США, МПК<sup>7</sup> C 11 C 1/00. Method of making alkyl esters using pressure / Luxem F.J., Troy

- W.M.; заявник і правовласник – Stepan Co, №10/639382; заявл. 12.08.2003; опубл. 27.07.2004.
- Pat. 10257215 B4, Німеччина, МПК 7 C 11 C3/10. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel / R. Dr. Bönsch, W. Kastl, P. Mitschke, H. Saft; заявник і правовласник – Lurgi AG; №2002157215; заявл. 07.12.2002; опубл. 08.07.2004.
  - Тютюнников Б. Н. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
  - Pat. 6960672 США, МПК<sup>7</sup> C 11 C 3/00. Processes for producing alkyl ester of fatty acid / M. Nakayama, K. Tsuto, T. Hirano, T. Sakai, A. Kawashima, H. Kitagawa; заявник і правовласник – Revo International Inc, №10/473252; заявл. 28.03.2002, опубл. 01.11.2005.
  - Мельник Ю. Р. Переробка рослинних олій шляхом їх алкохолізу ізопропіловим спиртом / [Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник, З. Ю. Палюх та ін.] // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2015. – №25.3. – С. 135–139.
  - Мельник Ю. Р. Алкохоліз 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 В. Даля. – 2015. – №3. – С. 78–82.

### References

- Svirskiy K. S. Eterifikatsiya, pereeterifikatsiya i polimerizatsiya karbonovyih kislot i ih efirov v prisutstvii khlorida palladiya (II) : avtoref. diss. .... kand. khim. nauk : spets. 02.00.03 «Organicheskaya khimiya» / Svirskiy K. S. – Ufa, 2011. – 23 s.
- Suhenko Yu. G. Katalitychni systemy dlya vyrobnyctva ridkogo biopalyva z roslynnyh i tvarynnyh zhyriv / Yu. G. Suhenko, M. M. Mushtruk, M. V. Ostapysheh // Nauchnye trudy SWorld. – Ivanovo: Nauchnyy mir, 2015. – #2. – S. 9–13.
- Zhou W. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable Oils / W. Zhou, S.K. Konar, D.G. Boocock // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2003. – № 4. – P. 367–371.
- Zihmane K. Transesterification of rapessed and flax oils / K. Zihmane, S. Rabkeva // Latvijas Himijas Journals. – 2002. – № 1. – С. 123.
- Pat. 1215275A1 EP, int. C 11 C 3/10, C 07 C 67/03. Method for preparing fatty acid esters from seeds or fruits / F. Goto, T. Sasaki; applicant and holder – Sumitomo Chemical Company Limited – №EP20010129314; filing date 14.12.2001; publication date 19.06.2002.
- Stavarache C. Ultrasonic versus silent méthylation of vegetable oils / C. Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda // Ultrason. Sonochem. – 2006. – № 5. – С. 401–407.
- Pat. 6768015 USA, int. C 11 C 1/00. Method of making alkyl esters using pressure / Luxem F.J., Troy W.M.; applicant and holder – Stepan Co, №10/639382; filing date 12.08.2003; publication date 27.07.2004.
- Pat. 10257215 Deutschland, int. C 11 C3/10. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel / R.Dr. Bönsch, W. Kastl, P. Mitschke, H. Saft; Antragsteller und Inhaber – Lurgi AG; №2002157215; Anmeldetag 07.12.2002; Erscheinungsdatum 08.07.2004.
- Tyutyunnikov B.N. Khimiya zhirovo / B. N. Tyutyunnikov, Z. I. Buhshstab, F. F. Gladkiy. – М. : Kolos, 1992. – 448 с.
- Pat. 6960672 USA, int. C 11 C 3/00. Processes for producing alkyl ester of fatty acid / M. Nakayama, K. Tsuto, T. Hirano, T. Sakai, A. Kawashima, H. Kitagawa; applicant and holder – Revo International Inc,

- №10/473252; filing date 28.03.2002, publication date 01.11.2005.
- Melnyk Yu.R. Pererobka roslynnykh oliy shlyakhom yikh alkoхолізу ізопропіловим спиртом / [Yu.R. Melnyk, S.R. Melnyk, Z.Yu. Palyukh ta in.] // Naukovy visnyk Natsionalnoho lisotekhnichnoho universytetu Ukrainy. – 2015. – №25.3. – С. 135–139.
  - Melnyk Yu.R. Alkoхолізу tryhlitserydiv etanolom u prysutnosti kationitu KU-2-8, modyfikovanoho ionamy metaliv / Yu.R. Melnyk, Z.Yu. Palyukh, S.R. Melnyk // Visnyk Skhidnoukrayins'koho natsionalnoho universytetu imeni V. Dalya. – 2015. – №3. – С. 78–82.

**Мельник Ю. Р., Палюх З. Ю., Кузык М. В., Пожарская О. В., Мельник С. Р. Катализ переэтерификации триолеата глицерина бутан-1-олом солями двухвалентных металлов.**

*Исследован катализ переэтерификации (алкохолізу) триолеата глицерина бутан-1-олом солями двухвалентных металлов. Установлено, что в присутствии большинства исследованных солей переэтерификация происходит с периодом индукции. Показано, что в условиях исследования скорость реакции переэтерификации после завершения периода индукции мало зависит от природы иона металла. Высказано предположение, что существование периода индукции связано с плохой растворимостью большинства исследованных солей в реакционной смеси, а дальнейшая интенсификация процесса вызвана изменением состава катализатора. Установлено, что применение солей двухвалентных металлов в качестве катализаторов процесса переэтерификации является достаточно эффективным. Однако недостатками использования солей являются существование периода индукции, который увеличивает продолжительность реакции, и проблема выделения катализатора с реакционной смеси.*

**Ключевые слова:** переэтерификация, алкохолізу, триолеат глицерина, бутан-1-ол, подсолнечное масло, соли двухвалентных металлов.

**Melnyk Yu. R., Palyukh Z. Yu., Kuzyk M. V., Pozharska O. V., Melnyk S. R. Catalysis of glycerol trioleate transesterification with butan-1-ol by the salts of divalent metals.**

*The catalysis of glycerol trioleate transesterification (alcoholysis) with butane-1-ol by the salts of divalent metals has been studied. It is found that in the presence of majority of investigated salts by transesterification process occurs a noticeable induction period. It is found that after the induction period takes place a weak dependence on transesterification reaction rate from the nature of the metal ion. We suggest that the availability of the induction period is associated with the poor solubility of most investigated salts in the reaction mixture, and the further intensification of the process is caused by changes in the composition of the catalyst. It is established that the use of divalent metal salts as transesterification catalysts is quite effective. However, the disadvantages of salts use are the induction period that increases the overall length of the process and the problem of catalyst recovering from the reaction mixture.*

**Keywords:** transesterification, glycerol trioleate, butan-1-ol, sunflower oil, salts of divalent metals.

---

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

**Палюх Зоряна Юрїївна** – аспірант кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). [mega.palyuh@mail.ru](mailto:mega.palyuh@mail.ru)

**Кузик Марія Василівна** – студент-магістр кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). [maria.kuzyk@ukr.net](mailto:maria.kuzyk@ukr.net)

**Пожарська Ольга Василівна** – студент-магістр кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). [koodek@ukr.net](mailto:koodek@ukr.net)

**Мельник Степан Романович** – д.т.н., доцент, професор кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). [st\\_melnyk@yahoo.com](mailto:st_melnyk@yahoo.com)

*Рецензент:* д.т.н., професор **Суворін О.В.**

Стаття подана 22.10.2016