

УДК 66.095.132

**ЕСТЕРИФІКАЦІЯ ЖИРНИХ КИСЛОТ СОАПСТОКУ  
ЕСТЕРО-АЛЬДЕГІДНОЮ ФРАКЦІЄЮ****Мельник Ю.Р., Онуфрак К.О., Андрушко В.О., Мельник С.Р.****ESTERIFICATION OF SOAPSTOCK FATTY ACIDS  
BY THE ESTER-ALDEHYDE FRACTION****Melnyk Yu., Onufrak K., Andrushko V., Melnyk S.**

*Досліджено закономірності естерифікації жирних кислот соапстоку естеро-альдегідною фракцією виробництва етилового спирту в присутності *n*-толуенсульфокислоти. Встановлено, що проведення реакції в стаціонарних умовах не дозволяє досягнути конверсії вільних жирних кислот понад 45 % навіть при мольному співвідношенні вільних жирних кислот і етанолу 1 : 15,8. Здійснення процесу в нестаціонарних умовах із застосуванням для відведення води бензену дозволяє підвищити конверсію вільних жирних кислот до 80,1 % за 360 хв реакції при одночасному зниженні мольного співвідношення реагентів до 1 : 2,3. Екстрагування вільних жирних кислот із соапстоку естеро-альдегідною фракцією з подальшою естерифікацією одержаної витяжки в присутності бензену дозволяє знизити мольне співвідношення вільних жирних кислот та етанолу до 1 : 1,4, зменшити тривалість реакції до 120 хв і досягнути конверсії вільних жирних кислот 76,4 %.*

**Ключові слова:** естерифікація, вільні жирні кислоти, соапсток, естеро-альдегідна фракція, етанол.

**Вступ.** Естери ненасичених жирних кислот, які отримують трансестерифікацією тригліцеридів (ТГ) та естерифікацією вільних жирних кислот (ВЖК) знаходять широке застосування як біодизель, розчинники, харчові добавки, присадки до палив та мастил тощо [1, 2].

**Постановка проблеми.** Сировиною для процесу трансестерифікації є олії та тваринні жири, а для естерифікації – ВЖК [4, 3]. Оскільки у виробництві олій утворюється значна кількість відходів, які містять ВЖК – соапсток або кислоти, отримані після його нейтралізації [5], – доцільно дослідити умови отримання естерів із такої сировини. З метою зниження вартості отриманих естерів як джерело спиртів також доцільно застосовувати спиртовмісні побічні продукти ряду виробництв, зокрема естеро-альдегідну фракцію

(ЕАФ) одержання етилового спирту – джерело етанолу (ЕС).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Як каталізатори естерифікації найчастіше використовують кислоти Бренстеда або кислоти Льюїса. Естерифікацію ВЖК досліджують як індивідуальний процес, так і як першу стадію процесу трансестерифікації неочищених або відпрацьованих олій, які містять ВЖК. В останньому випадку процес найчастіше здійснюють у дві стадії: перша – естерифікація ВЖК у присутності кислотного каталізатора, друга – власне трансестерифікація в присутності лужних каталізаторів [6]. Зокрема, застосування як каталізатора естерифікації ВЖК пальмової олії сульфатної кислоти дозволяє при мольному співвідношенні ВЖК : ЕС – 1 : (4,5-10,5) за 60 хв досягнути конверсії кислот достатньої, щоб отримана реакційна суміш могла б бути піддана трансестерифікації із застосуванням лужних каталізаторів [7]. При естерифікації ВЖК, які входять до складу відпрацьованої рослинної олії, в присутності  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  за умови 120-кратного мольного надлишку ЕС за 12 год конверсія кислот становить понад 90 % [8].

Естерифікація дистиляту ВЖК пальмової олії 2-пропанолом у присутності сульфатної кислоти при 333 К та мольному співвідношенні ВЖК : спирт – 1 : 5 дозволяє за 6 год досягнути конверсії кислот 80 % [9]. Для естерифікації метанолом ВЖК, отриманих із соапстоку, застосовують твердий кислотний каталізатор – катіоніт Amberlyst-15, який при мольному співвідношенні ВЖК : спирт – 1 : (3–9) і температурі 353 К забезпечує конверсію кислот понад 90 % [10].

Залежно від умов процесу естерифікації ненасичених жирних кислот соапстоку 2-метилпропан-1-олом і 3-метилбутан-1-олом та їх сумішшю (сивушною олією) в присутності *n*-толуен-

сульфо кислоти (*n*ТСК) або катіоніту КУ-2-8 досягається конверсія ненасичених жирних кислот 83,2–95,1 % [11]. При застосуванні цього самого каталізатора для естерифікації 2-етилгексанолом побічних продуктів виробництва адипінової кислоти – нижчих дикарбонових кислот практично повний ступінь перетворення кислотних груп відбувається за 40–60 хв реакції [12].

Таким чином, умови реакції естерифікації вільних жирних кислот, наявних в оліях, відходах їхнього виробництва, аліфатичних карбонових кислот, які містяться в інших побічних продуктах, дуже різняться. Тому для ефективної переробки такої сировини потрібен індивідуальний підхід для визначення оптимальних умов процесу.

**Мета статті.** Метою досліджень було визначити оптимальні умови естерифікації жирних кислот соапстоку (ЖКС) естеро-альдегідною фракцією виробництва етилового спирту.

**Результати дослідження.** Естерифікацію ЖКС етанолом здійснювали в стаціонарних умовах при температурі 349 К у присутності каталізатора – *n*-толуенсульфо кислоти (*n*ТСК) концентрацією  $(1,3–1,5) \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Встановлено, що незважаючи на різну динаміку зміни кислотного числа (КЧ) при різних співвідношеннях реагентів, конверсія кислот за 5 год реакції є практично однаковою. Так, при мольному співвідношенні ВЖК : ЕС – 1 : 11,0 за 300 хв конверсія кислот становить 44,2 %. Підвищення мольного співвідношення реагентів до 1 : 15,8 дозволяє за той самий час досягнути практично ідентичної конверсії ВЖК – 44,5 %.

Оскільки реакція естерифікації є рівноважною, то утворена вода буде зміщати рівновагу в бік утворення реагентів. Необхідно також враховувати, що певна кількість води також надходить із реагентом – ЕАФ.

Для підвищення конверсії ВЖК у процесі естерифікації ЖКС з відведенням води з реакційної суміші тривалість реакції визначали за її накопиченням у пастці Діна-Старка – його припинення практично вказувало на завершення реакції.

Як видно з табл. 1, при мольному співвідношенні ВЖК : ЕС – 1 : 4,4, вмісті бензену в реакційній суміші 13,7 мас. % та концентрації каталізатора *n*ТСК  $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> конверсія кислотних груп у нестационарних умовах за 300 хв становить лише 44,2 %, що є ідентичним до показників реакції, яку здійснювали у стаціонарних умовах. Також очевидно, що підвищення вмісту бензену в реакційній суміші та зниження мольного співвідношення ВЖК : ЕС з 1 : 4,4 до 1 : 2,3 дозволяє істотно підвищити конверсію ВЖК, а подальше зниження мольного співвідношення реагентів до 1 : 1,5 призводить до зменшення тривалості реакції, але, одночасно, і до зниження конверсії ВЖК до 65,0 %.

Таблиця 1

**Показники процесу естерифікації ЖКС естеро-альдегідною фракцією в нестационарних умовах. Концентрація *n*ТСК –  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>**

Мольне співвідношення ВЖК : ЕС	Вміст C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , мас. %, %	Тривалість реакції, хв	Конверсія ВЖК, %
1 : 4,4	13,7	300	44,2
1 : 2,3	19,5	360	80,1
1 : 1,5	26,4	240	65,0

Оскільки ЖКС, які застосовували в дослідженні, містять значну кількість домішок як кислотного, так і не кислотного характеру можна припустити, що саме ці сторонні речовини переважно є інертними в реакції естерифікації та виконують функцію розбавника, що призводить до зниження діючих концентрацій реагентів та каталізатора.

Для усунення вказаних домішок здійснено екстрагування ВЖК із жирних кислот соапстоку за допомогою ЕАФ при трьох масових співвідношеннях ЖКС : ЕАФ – 0,3 : 1, 1,1 : 1 та 3,5 : 1. Очевидно, що зі збільшенням співвідношення ЖКС : ЕАФ закономірно зростають маса одержаного осаду (нерозчинних компонентів ЖКС) та вміст ВЖК у витяжці, про що свідчить збільшення її КЧ (рис. 1).

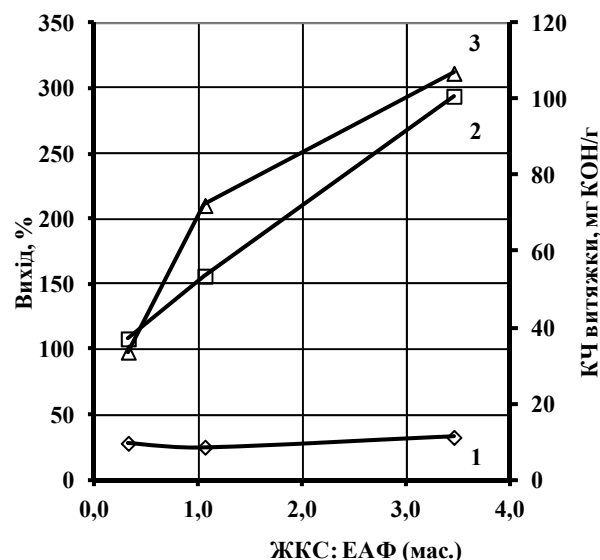


Рис. 1. Залежність виходу осаду на ЖКС (1), виходу витяжки на ЕАФ (2) та КЧ витяжки (3) від масового співвідношення ЖКС : ЕАФ

Як видно, з рис. 1, зі збільшенням надлишку ЖКС вихід осаду в перерахунку на взятую на екстрагування кількість ЖКС практично не змінюється і знаходиться в межах 28,2–32,7 %. Якщо ж перерахувати вихід одержаної витяжки на кількість ЕАФ, взятої на екстрагування, то видно, що він лінійно збільшується з 108,1 до 293,9 %,

тобто практично у 3 рази, при збільшенні масового співвідношення ЖКС : ЕАФ з 0,33 : 1 до 3,5 : 1.

Зі збільшенням масового співвідношення ЖКС : ЕАФ у витяжці зростає кількість ВЖК та різко знижується вміст ЕС, хоча він залишається в мольному надлишку відносно ВЖК (рис. 2).

Одночасно у витяжці закономірно знижується кількість води, яка надходить разом з ЕАФ, що повинно позитивно вплинути на перебіг реакції естерифікації.

Розрахована за КЧ відносна молекулярна маса кислот у витяжці становить 274–299 (рис. 3), що відповідає молекулярним масам таких кислот як лінолева чи олеїнова (280,4 та 282,4).

Розраховане значення відносної молекулярної маси кислот в осаді є значною мірою умовним, оскільки саме в осаді залишаються зазначені вище інертні речовини, які за рахунок його розбавлення, призводять до такого високого значення молекулярної мас. Зниження молекулярної маси при збільшенні частки ЖКС, внесеної на екстрагування, зумовлене збільшенням кількості ВЖК, які залишилися в осаді.

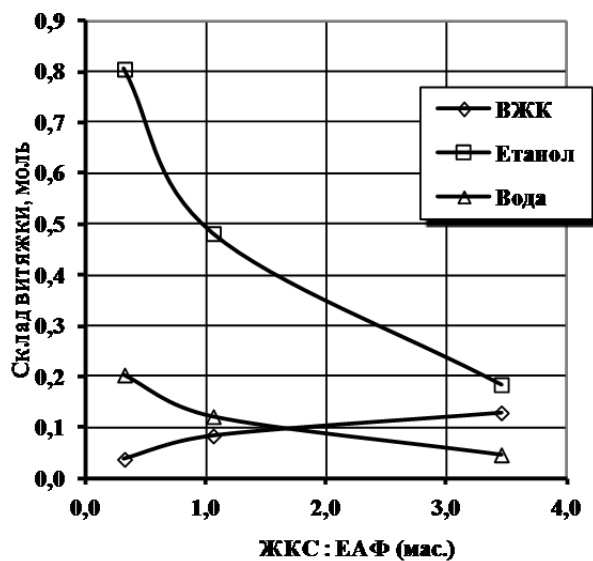


Рис. 2. Залежність мольного складу витяжки з ЖКС від масового співвідношення ЖКС : ЕАФ

Отримана витяжка є фактично сумішшю ВЖК та ЕС і, відповідно, сумішшю реагентів для естерифікації. Мольне співвідношення цих реагентів розраховували за складом витяжки (рис. 2).

Встановлено, що під час естерифікації компонентів цієї витяжки при мольному співвідношенні ВЖК : ЕС – 1 : 21,2 у присутності катализатора (*n*ТСК) у кількості  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> конверсія кислот за 180 хв становить 40,0 %. Зниження мольного співвідношення ВЖК : ЕС до 1 : 6,7 дозволяє за 150 хв досягнути конверсії кислот 47,0 %, а за 270 хв – 60,4 % (рис. 4).

Подальше зниження у витяжці мольного співвідношення ВЖК : ЕС до 1 : 1,4 та підвищення

вмісту бензену в реакційній суміші з 8,3 мас. % до 13,0 мас. % дозволяє за 120 хв реакції досягнути конверсії ВЖК 76,4 %, а за 180 хв – 78,3 % (рис. 4). Збільшення тривалості реакції ще на 60 хв не дозволяє підвищити конверсію ВЖК, яка за 240 хв конверсія кислот становить 78,4 %.

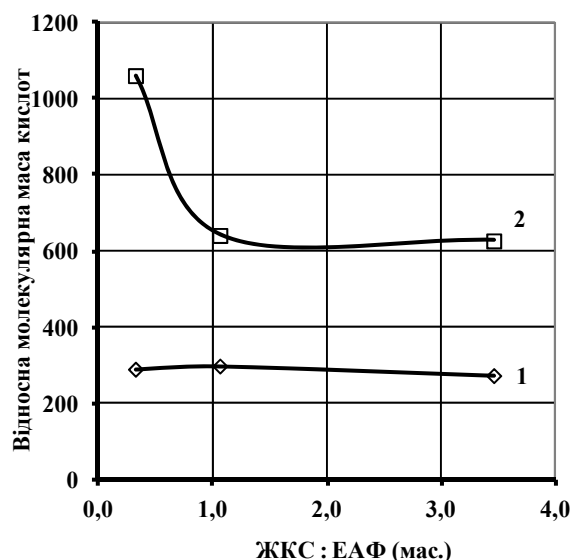


Рис. 3. Залежність відносної молекулярної маси кислот, що містяться у витяжці (1) та осаді (2), від масового співвідношення ЖКС : ЕАФ

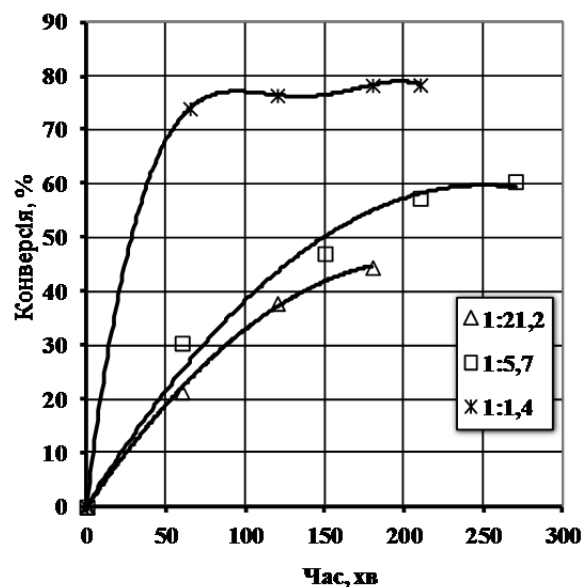


Рис. 4. Залежність конверсії ВЖК від часу при різному мольному співвідношенні ВЖК : ЕАФ. Концентрація *n*ТСК –  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>

Отже, естерифікація витяжки ВЖК є більш ефективною, ніж естерифікація безпосередньо ЖКС. При естерифікації витяжки ВЖК за 120 хв при мольному співвідношенні ВЖК : ЕС – 1 : 1,4 досягнута практично така сама конверсія кислот, як

і при естерифікації ЖКС при мольному співвідношенні реагентів 1 : 2,3 за 360 хв. Крім того, за рахунок екстрагування відділяється шлам, який при естерифікації ЖКС залишається у продуктах реакції, погіршуючи їх показники.

**Експериментальна частина.** Для дослідження використовували ЖКС світлих олій (ДСТУ 4860:2007) як джерело вільних жирних кислот та естеро-альдегідну фракцію виробництва ЕС (ДСТУ 7402:2013) як джерело етанолу.

Як каталізатор реакції естерифікації застосовували *n*-толуенсульфокислоту (у вигляді моногідрату).

Екстрагування ВЖК здійснювали ЕАФ при масових співвідношеннях ВЖК : ЕАФ – 1 : 0,3, 1,1 : 1 та 3,5 : 1 при кімнатній температурі. Отриману витяжку відокремлювали від нерозчинного залишку фільтруванням крізь вісім шарів марлі.

Естерифікацію здійснювали в тригорлій колбі, обладнаній термометром та пасткою Діна-Старка із зворотним холодильником. Реакційну суміш перемішували за допомогою магнітної мішалки. У колбу вносили ЖКС та ЕАФ або витяжку ВЖК, а тоді – каталізатор. Для розшарування водної та органічної фази в пастці Діна-Старка до реакційної суміші додавали бензен, який утворює потрійний азеотроп бензен–вода–етанол. Реакцію в нестационарних умовах здійснювали за кипіння реакційної суміші.

Періодично з реакційної суміші відбирали проби, в яких визначали кислотне число.

**Висновки.** Одержані результати показують, що перспективним методом одержання естерів ВЖК та ЕС із ЖКС є попереднє екстрагування ВЖК естеро-альдегідною фракцією при масовому співвідношенні ЖКС : ЕАФ – 3,5 : 1. Естерифікація отриманої витяжки в присутності каталізатора – *n*ТСК ( $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) та бензену (13,0 мас. %) дозволяє за 120 хв досягнути конверсії ВЖК 76,4 %.

#### Література

- Schuchardt U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review / U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 1998. – №1(9). – P. 199–201.
- Srinivas D. Challenges and opportunities in biofuels production / D. Srinivas, J. Satyarthi // Indian Journal of Chemistry. – 2012. – №51. – P. 174–185.
- Singh S. P. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review / S. P. Singh, D. Singh // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – №14. – P. 200–216.
- Preparation of Supported Nanosized Sulfated Zirconia by Strontia and Assessment of Its Activities in the Esterification of Oleic Acid / H. Nayebzadeh, N. Saghatoleslami, A. Maskooki, B. R. Vahid // Chem. Biochem. Eng. Q. – 2014. – №28(3). – P. 259–265.
- O'Brien, R. D. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications / R. D. O'Brien. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 680 с.
- Canakci, M. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids / M. Canakci, J. Gerpen // Transactions of the American Society of Agricultural Engineers. – 2001. – №44(6). – P. 1429–1436.
- Suppalakpanya K. Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth / K. Suppalakpanya, S. Ratanawilai, C. Tongurai // Applied Energy. – 2010. – №87. – P. 2356–2359.
- Cardoso A. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl<sub>2</sub>: A Kinetic Investigation / A. Cardoso, S. Neves, M. Silva // Energies. – 2008. – №1. – P. 79–92.
- Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst / [J. Park, D. Kim, Z. Wang та ін.] // Korean J. Chem. Eng. – 2008. – №25(6). – P. 1350–1354.
- Deshmane V. G. Ultrasound assisted synthesis of isopropyl esters from palm fatty acid distillate / V. G. Deshmane, P. R. Gogate, A. B. Pandit // Ultrasonics Sonochemistry. – 2009. – №16. – P. 345–350.
- Мельник Ю. П. Естерифікація ненасичених жирних кислот спиртами сивушної олії / Ю. П. Мельник, В. В. Безділь, С. Р. Мельник. // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – №45 (1321). – С. 179–185.
- Research into esterification of mixture of lower dicarboxylic acids by 2-ethylhexan-1-ol in the presence of *p*-toluenesulfonic acid / S. Melnyk, Yu. Melnyk, I. Nykulyshyn, L. Shevchuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – №6/6(90). – 2017. – P. 10–16.

#### References

- Schuchardt U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review / U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 1998. – №1(9). – P. 199–201.
- Srinivas D. Challenges and opportunities in biofuels production / D. Srinivas, J. Satyarthi // Indian Journal of Chemistry. – 2012. – №51. – P. 174–185.
- Singh S. P. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review / S. P. Singh, D. Singh // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – №14. – P. 200–216.
- Preparation of Supported Nanosized Sulfated Zirconia by Strontia and Assessment of Its Activities in the Esterification of Oleic Acid / H.Nayebzadeh, N. Saghatoleslami, A. Maskooki, B. R. Vahid // Chem. Biochem. Eng. Q. – 2014. – №28(3). – P. 259–265.
- O'Brien R. D. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications / R. D. O'Brien. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 680 p.
- Canakci M. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids / M. Canakci, J. Gerpen // Transactions of the American Society of Agricultural Engineers. – 2001. – №44(6). – P. 1429–1436.
- Suppalakpanya K. Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth / K. Suppalakpanya, S. Ratanawilai, C. Tongurai // Applied Energy. – 2010. – №87. – P. 2356–2359.
- Cardoso A. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl<sub>2</sub>: A Kinetic Investigation /

- A. Cardoso, S. Neves, M. Silva // *Energies*. – 2008. – №1. – P. 79–92.
9. Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst / J. Park, D. Kim, Z. Wang, J. Lee, S. Park and J. Lee // *Korean J. Chem. Eng.* – 2008. – №25(6). – P. 1350–1354.
10. Deshmane V. G. Ultrasound assisted synthesis of isopropyl esters from palm fatty acid distillate / V. G. Deshmane, P. R. Gogate, A. B. Pandit // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2009. – №16. – P. 345–350.
11. Melnyk Yu., Bezdil V., Melnyk S. Esterification of unsaturated fatty acids with fusel oil alcohols. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, No 45 (1321), P. 179–185.
12. Research into esterification of mixture of lower dicarboxylic acids by 2-ethylhexan-1-ol in the presence of *p*-toluenesulfonic acid / S. Melnyk, Yu. Melnyk, I. Nykulyshyn, L. Shevchuk // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – №6/6(90). – 2017. – P. 10–16.

**Мельник Ю. Р., Онуфрак К.О., Андрушко В.О., Мельник С. Р. Этерификация жирных кислот соапстока эфираальдегидной фракцией.**

*Исследованы закономерности этерификации жирных кислот соапстока эфираальдегидной фракцией производства этилового спирта в присутствии *p*-толуолсульфокислоты. Установлено, что проведение реакции в стационарных условиях не позволяет достичь конверсии свободных жирных кислот более 45 % даже при мольном соотношении свободных жирных кислот и спирта 1 : 15,8. Осуществление процесса в нестационарных условиях с применением для отвода воды бензола позволяет повысить конверсию свободных жирных кислот до 80,1 % за 300 мин реакции при одновременном снижении мольного соотношения реагентов до 1 : 2,3. Экстрагирование свободных жирных кислот из соапстока эфираальдегидной фракцией с последующей этерификацией полученной вытяжки в присутствии бензола позволяет снизить мольное соотношение свободных жирных кислот и этанола до 1 : 1,4, уменьшить время реакции до 120 мин и достичь конверсии свободных жирных кислот 76,4 %.*

**Ключевые слова:** этерификация, свободные жирные кислоты, соапсток, эфираальдегидная фракция, этанол.

**Melnyk Yu., Onufrak K., Andrushko V., Melnyk S. Esterification of soapstock fatty acids by the ester-aldehyde fraction.**

*The esterification of the soapstock fatty acids by the ester-aldehyde fraction of ethyl alcohol production in the presence of *p*-toluenesulfonic acid was studied. It was established that carrying out the reaction in stationary conditions does not allow achieving a free fatty acids conversion of more than 45 % even with a molar ratio of free fatty acids and alcohol of 1 : 15.8. The implementation of the esterification process under unsteady conditions with the use of benzene in purpose of water removal made it possible to increase the free fatty acids conversion to 80.1 % in 300 minutes while reducing the molar ratio of reagents to 1 : 2.3. The esterification of the free fatty acid extract obtained by mixing the soapstock fatty acids and the ester-aldehyde fraction made it possible to further reduce the molar ratio of the reactants (to 1 : 1.4) and significantly reduce the reaction time. In the presence of benzene and *p*-toluenesulfonic acid as catalyst for 120 minutes it is possible to achieve a free fatty acids conversion of 76.4 %.*

**Keywords:** esterification, free fatty acids, soapstock, ester-aldehyde fraction, ethanol.

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

**Онуфрак Катерина Орестівна** – студент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [katya12onufrak@gmail.com](mailto:katya12onufrak@gmail.com)

**Андрушко Вікторія Орестівна** – студент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [vikaandr2@gmail.com](mailto:vikaandr2@gmail.com)

**Мельник Степан Романович** – д.т.н., професор, професор кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), [stepan.r.melnyk@lpnu.ua](mailto:stepan.r.melnyk@lpnu.ua)

*Рецензент:* д.т.н., проф., **Глікін М.А.**

Стаття подана 10.12.2018.