

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ ІМ. В.П. КУХАРЯ

ЗУБЕНКО
Степан Олександрович

УДК 665.753.4:66.095.134

**ЛУЖНИЙ СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ
ВЛАСТИВОСТІ БУТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ НА ОСНОВІ
ТРИГЛЦЕРИДІВ ОЛІЙ**

02.00.13 – *Нафтохімія та вуглехімія*

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України

Науковий керівник доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Патриляк Любов Казимирівна,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря
НАН України,
завідувач відділу каталітичного синтезу

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Стрижак Петро Євгенович,
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН
України,
завідувач відділу каталізу одновуглецевих молекул

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,
Прудіус Світлана Володимирівна,
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
старший науковий співробітник відділу гетерогенного
кислотно-основного каталізу

Захист відбудеться «24» жовтня 2019 р. о 10-й годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.220.01 у Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України за адресою: 02094, м. Київ, вул. Мурманська, 1, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 50.

Автореферат розіслано «__» вересня 2019 р.

Вчений
секретар спеціалізованої вченої ради
Д 26.220.01
кандидат хімічних наук

Євдокименко В.О.

Актуальність теми. Естери жирних кислот мають широке практичне застосування. Метиллові та меншою мірою етилові використовують переважно в ролі палива для двигунів внутрішнього згорання – біодизеля, тоді як бутилові естери знайшли своє застосування як розчинники, емульгатори, пластифікатори, різноманітні технічні рідини, напівпродукти у виробництві мастильних матеріалів та ПАР тощо. У той же час їх також розглядають як перспективне біодизельне паливо.

Інтерес до бутилових естерів зростає з розвитком процесів одержання біобутанолу на основі рослинної сировини шляхом ферментації вуглеводів. На сьогодні бутилові естери одержують естерифікацією жирних кислот бутанолом на кислотних катализаторах при високих температурах. Жирні кислоти у свою чергу синтезують шляхом гідролізу тригліцеридів олій, тому процес синтезу бутилових естерів жирних кислот є двостадійним.

Привабливішим був би одностадійний синтез бутилових естерів переестерифікацією олій нормальним бутиловим спиртом. У ролі катализаторів можуть бути використані як кислоти, так і луки (NaOH та більш активний KOH, а також метилати лужних металів). Процес на лужних катализаторах перебігає швидше, ніж на кислотних, однак високі виходи вдається отримувати лише під час нагріву на метилатах, але в такому випадку продукти складаються із суміші метилових та бутилових естерів.

Тому розробка енергозощадливого одностадійного процесу одержання бутилових естерів жирних кислот (БЕЖК) шляхом лужної переестерифікації тригліцеридів бутанолом є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в рамках планової бюджетної тематики відділу каталітичного синтезу ІБОНХ НАН України: «Оптимізація складу та розробка технічної документації на сумішеве біодизельне паливо на основі продуктів етанольної переестерифікації олій різної природи» (№ держреєстрації 0113U003670); «Біоресурси – альтернативне джерело продуктів органічного синтезу» розділ «Розробка технології одержання високоякісного біодизельного палива переестерифікацією олійної сировини біобутанолом» (ЦПФД 2-17, № держреєстрації 0117U000097); «Одержання альтернативного екологічного палива для дизельних двигунів з повністю відновлювальної біологічної сировини – рослинної олії та біобутанолу» (грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих вчених проект № Ф70/113-2017, № держреєстрації 0117U006191); «Синтез суміші етилових та бутилових естерів жирних кислот алкогольною переестерифікацією рослинної олії» (грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих вчених проект № Ф75/161-2018, № держреєстрації 0118U005236).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є одностадійний синтез бутилових естерів жирних кислот шляхом переестерифікації тригліцеридів *n*-бутиловим спиртом на лужному катализаторі, що забезпечував би як високі виходи естерів, так і самочинне розділення продуктів, а також оцінка фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей одержаних естерів як потенційного біодизельного палива.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- дослідити вплив наявності домішок води та вільних жирних кислот на перебіг лужної переестерифікації олій бутанолом;
- запропонувати спосіб одержання лужного каталізатора з використанням бутилового спирту та гідроксиду калію, що забезпечуватиме перебіг переестерифікації з високими виходами (>90 %) і самочинним розділенням продуктів реакції за технологічно прийнятних умов;
- пояснити причини підвищеної стабільності суміші продуктів переестерифікації олій бутанолом;
- дослідити кінетику перебігу переестерифікації на різних каталізаторах;
- запропонувати механізм реалізації процесу переестерифікації олій бутиловим спиртом;
- розробити спосіб сумісного синтезу бутилових та етилових естерів жирних кислот. Побудувати математичну модель процесу;
- провести порівняльний аналіз фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик одержаних бутилових естерів із характеристиками метилових та етилових естерів жирних кислот;
- випробувати бутилові естери жирних кислот у ролі компонента сумішевого палива для дизельних двигунів та порівняти енергоекологічні показники роботи дизельного двигуна на сумішах бутилових та етилових естерів із нафтовим паливом.

Об'єкт дослідження – лужний синтез бутилових естерів жирних кислот переестерифікацією тригліцеридів.

Предмет дослідження – закономірності одержання та властивості бутилових естерів жирних кислот.

Методи дослідження: хімічний синтез, газова хроматографія, інфрачервона спектроскопія, калориметрія, кислотно-основне титрування, моторний метод визначення цетанового числа, стендові дослідження роботи дизельного двигуна.

Наукова новизна одержаних результатів.

Запропоновано спосіб одержання безводного каталізатора, яким є осушений бутилат калію, на основі гідроксиду калію та бутанолу без проведення небезпечної реакції металічного калію зі спиртом.

Уперше встановлено можливість проведення лужної переестерифікації тригліцеридів *n*-бутиловим спиртом за кімнатної температури з одержанням високих виходів ($\geq 90\%$) та самочинним розділенням продуктів на естеровий та гліцериновий шари з використанням у ролі безводного каталізатора бутилату калію.

Проведено порівняльні кінетичні дослідження процесу бутанолізу олій на гідроксиді, метилаті та бутилаті калію за 20 та 40 °С. Установлено високі початкові швидкості реалізації процесу на перших хвилинах реакції. У подальшому швидкість реакції суттєво падає, а вихід естерів устанавлюється на рівноважному рівні. У випадку використання гідроксиду калію рівноважний вихід є нижчим внаслідок відсутності відділення гліцерину в окрему фазу. Під час застосування ж бутилату калію гліцериновий шар, що складається виключно із суміші гліцерину з гліцератом калію, відділяється в окрему фазу вже з самого початку реакції, сприяючи зміщенню рівноваги в бік утворення продуктів.

Сформульовано теоретичний підхід до розуміння підвищеної стабільності продуктів бутанольної переестерифікації через розгляд утворюваних міцелярних структур у реакційній системі. Наявність стабілізаторів двох типів, якими є моно(ди)гліцериди та калієві мила жирних кислот, сприяє утворенню високостабільних зворотних мікроемульсій, які не руйнуються при тривалому зберіганні та при центрифугуванні, що свідчить про колоїдний ступінь їх дисперсності (розмір дисперсної фази від 1 до 100 нм). Присутність стабілізаторів лише одного типу, якими є моно(ди)гліцериди, викликає утворення схильних до агрегації та осідання макроемульсій (1-10 мкм) із солнобілізованим у них гліцерином та гліцератом калію.

Запропоновано схеми хімічних перетворень, що реалізуються під час бутанольної переестерифікації природних олій із використанням бутилату калію. Сформульовано нові уявлення про стадії виникнення алкоксид-йона при бутанолізі. Запропоновано шляхи утворення гліцерату калію.

За розробленою методикою здійснено лужну переестерифікацію ріпакової олії сумішшю етилового та бутилового спиртів із високими виходами естерів та самочинним розшаруванням продуктів синтезу. Проведено двохфакторний експеримент за композиційним планом Бокса-Уілсона. Побудовано адекватні математичні моделі впливу сумарного молярного співвідношення етанолу та бутанолу до олії та співвідношення бутанолу до етанолу у суміші спиртів на вихід алкілестерів, розшарування продуктів та склад продуктів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено одностадійний метод одержання бутилових естерів лужною переестерифікацією олій бутанолом. Установлено можливість реалізації процесу з високими виходами за низьких температур (до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), а також на твердих тригліцеридах. Показано, що нейтралізація вільних жирних кислот у кількості до 3 %, дозволяє одержувати продукти з такими ж виходами, що й на чистих тригліцеридах. Проведені стендові випробування сумішевих палив на основі бутилових естерів жирних кислот продемонстрували належні показники роботи дизельного двигуна – при незначному падінні енергетичних показників, спостережено покращення екологічних характеристик порівняно з мінеральним дизпаливом. Установлено, що бутилові естери характеризуються високими значеннями цетанового числа (62 од) та порівняно низькою температурою граничної фільтрованості палива ($-19\text{ }^{\circ}\text{C}$). На основі синтезованих бутилових естерів жирних кислот у рамках дисертаційної роботи Бодачівського Ю.С. одержано мультифункціональні добавки до мастильних матеріалів.

Одержано низку патентів України як на лужний синтез бутилових естерів жирних кислот, так і на одержання каталізатора. Розроблено технічні умови на бутилові естери жирних кислот – ТУ У 20.1-03563790-018:2017 «Естери бутилові» (Додаток 3 дисертації), а також технологічну карту виробництва бутилових естерів жирних кислот для одержання продуктів згідно з ТУ.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, розробка методики синтезу лужного каталізатора, основний обсяг експериментальних досліджень, обробку та первинний аналіз одержаних результатів виконано здобувачем особисто.

Хроматографічний аналіз одержаних зразків проведено спільно із с.н.с., к.х.н. С.В. Коноваловим. Синтез присадок для зменшення температури застигання та проведення досліджень активності протиокисної присадки здійснено спільно із м.н.с. К.О. Кирпачем. Визначення в'язкості одержаних зразків виконано н.с., к.х.н. А.В. Яковенко. Синтез етилових естерів жирних кислот проведено спільно із с.н.с., к.х.н. М.В. Охріменком. Інфрачервоні дослідження проведено с.н.с., к.х.н. В.А. Поважним та с.н.с., к.т.н. Д.О. Сидоровим. Калориметричні дослідження виконано к.х.н. Р.В. Ліхнівським та м.н.с. Д.А. Матвійчук. Стендові випробування сумішевих палив на дизельному двигуні проводили в Інституті проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України під керівництвом к.х.н. А.М. Левтерова. Обговорення результатів досліджень, узагальнення та формулювання висновків дисертаційної роботи проводилося спільно з науковим керівником д.х.н. Л.К. Патриляк та с.н.с., к.х.н. С.В. Коноваловим.

Апробація результатів дисертації. Основні результати було представлено та обговорено на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (Київ, 2014 р.); XXIX–XXXIV наукових конференціях з біоорганічної хімії та нафтохімії ІБОНХ НАН України (Київ, 2014–2019 рр.); VIII та IX науково-технічних конференціях «Поступ у нафто-газопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2016 та 2018 рр.); VI міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливо-мастильних матеріалів» (с. Волосянка, 2017 р.); III Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2019» (Дніпро, 2019 р.).

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 16 публікаціях, серед яких 7 статей у фахових наукових виданнях (2 – у періодичних виданнях, які включено до наукометричної бази Scopus), тези 5-ти доповідей на наукових конференціях. За матеріалами роботи одержано 2 патенти України на винахід та 2 патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків і списку використаних джерел із 193 найменувань. Роботу викладено на 229 с. Вона включає 32 таблиці, 64 рисунки та 4 додатки.

В огляді літератури окреслено сучасний стан досліджень у галузі одержання бутилових естерів жирних кислот. Розглянуто існуючі каталітичні способи одержання бутилових естерів на основі жирних кислот та тригліцеридів. Проаналізовано ефективність кислотних та лужних процесів, їх переваги та недоліки. Наведено існуючий механізм метанолізу тригліцеридів на лужних каталізаторах. Основною проблемою лужного бутанолізу є відсутність самочинного розділення продуктів реакції. Останнє ж в процесі гомогенно-каталітичної переестерифікації забезпечує не лише відділення побічного продукту – гліцерину, але й виведення до гліцеринового шару значної кількості лужного каталізатора, продуктів неповного перетворення та надлишкового спирту, що суттєво спрощує очистку одержуваних естерів.

Другий розділ присвячено методичним питанням. Наведено перелік використаних хімічних реагентів, описано методики проведення синтезів та методи фізико-хімічних досліджень.

У третьому розділі наведено результати попередніх досліджень, що полягали у встановленні технологічно прийнятних умов проведення переестерифікації олій бутанолом на гідроксиді калію.

На лляній олії з низьким вмістом вільних жирних кислот (ЖК) 0,7 % було встановлено умови перебігу процесу з виходами бутилових естерів близько 85 %.

Наступною дослідженою сировиною була ріпакова олія з вмістом ЖК 3,1 %. Установлено, що пониження температури процесу від 20 до 10 °С дозволяє підвищити вихід продуктів на 20–25 %.

Шляхом зміни молярного співвідношення спирт/олія (R_{AO}) у діапазоні 6,0–8,0 з кроком 0,5, було одержано залежність виходу бутилових естерів ріпакової олії від надлишку спирту (рис. 1а), яка свідчить про відсутність чіткого максимуму в діапазоні співвідношень 6,5–7,5, при яких отримано близькі виходи.

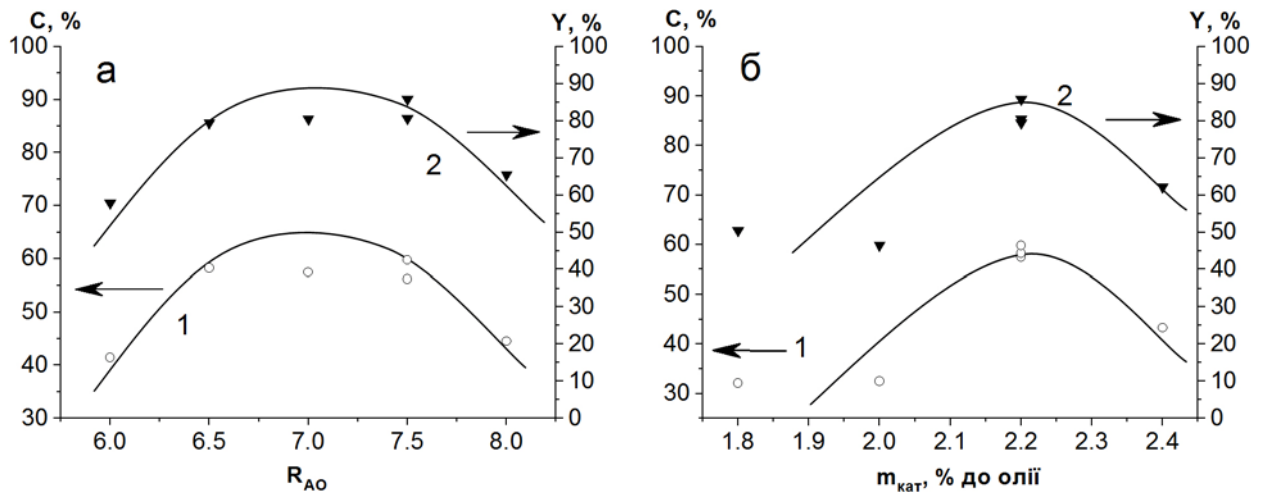


Рис. 1. Залежність концентрації (C , %) бутилових естерів у продуктах переестерифікації (1) та виходу (Y , %) естерів (2) від молярного співвідношення (R_{AO}) бутанол : олія (а) та від кількості ($m_{кат}$, % до олії) гідроксиду калію (б). $R_{AO}=6,0-8,0$.

Вплив концентрації каталізатора на виходи продукту наведено на рис. 1б. Найкращого результату (вихід 85 %) було досягнуто при вмісті 2,2 % КОН, що відповідає 1,6 % залишкового КОН (з урахуванням луку, що пішов на нейтралізацію вільних ЖК).

Установлено можливість нейтралізації вільних ЖК у кількості до 6 % мас. зі збереженням виходів естерів на рівні 75 %.

Встановлено, що основною причиною низьких виходів бутилових естерів та відсутності розділення продуктів під час лужної переестерифікації олій бутанолом є дуже висока чутливість процесу до наявності в системі води, яка привноситься з каталізатором та утворюється в результаті взаємодії гідроксиду з бутанолом та

вільними жирними кислотами. Варіюванням технологічними параметрами процесу не вдається нівелювати цей вплив і досягти самочинного розділення продуктів.

Розділ 4 присвячено одержанню нового безводного каталізатора – осушеного бутилату калію (КОВу) – на основі бутанолу та гідроксиду калію. Для його синтезу було використано властивість бутилового спирту утворювати азеотропну суміш із водою. Відгонку азеотропної суміші проводили на установці з насадкою Діна-Старка, у якій відділялася нижня, водна, фаза, а верхня, бутанольна, спрямовувалася назад у колбу з розчином луку.

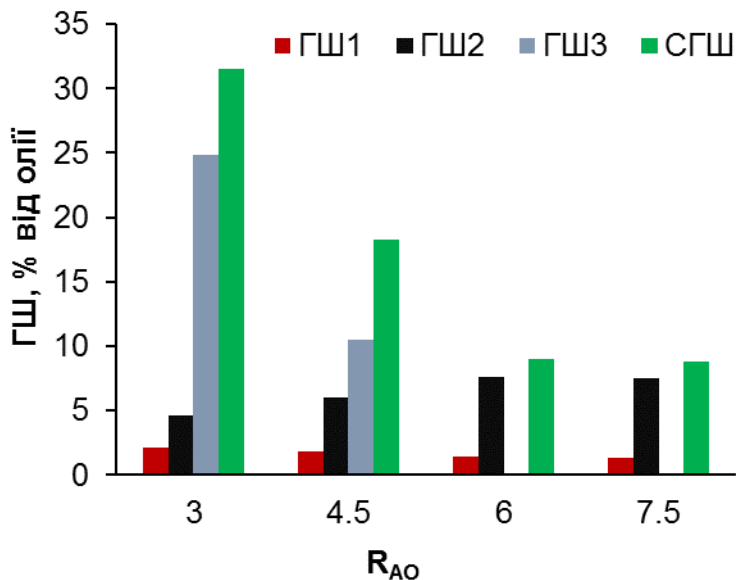


Рис. 2. Зміна виходу гліцеринового шару в залежності від співвідношення $R_{АО}$

рис. 2 показано залежність кількості утворюваного гліцеринового шару від співвідношення $R_{АО}$ (СГШ – сумарна кількість усіх ГШ). Оптимальним співвідношенням реагентів є 4,5, за якого відділяються найближчі до теоретично розрахованого (10–12 %) кількості гліцерину.

Дослідження впливу додавання води в кількості 0,1–0,5 % підтвердили дуже сильний її негативний вплив на виходи продуктів, що впали до 70 %. Причому її вміст у кількості вже 0,25 % викликає суттєве погіршення відділення гліцерину.

Вільні жирні кислоти до 3 % мас. можна нейтралізувати додатковою кількістю каталізатора без зміни виходів БЕЖК та з ефективним розділенням продуктів, тоді як вища концентрація вільних ЖК погіршують процес відділення гліцерину.

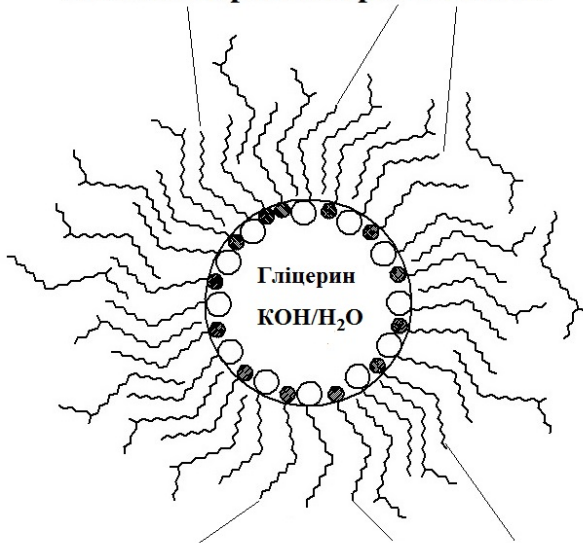
ІЧ-спектральні дослідження БЕЖК показали, що їх спектри поглинання містять усі характерні для естерів жирних кислот смуги: валентних коливань sp^3 -гібридизованих та sp^2 -гібридизованих атомів Карбону ($2780-3050\text{ см}^{-1}$ та 2980 см^{-1}), валентних коливань $C=O$ зв'язку карбонільної групи (1735 см^{-1}), асиметричних валентних коливань $O-C-C$ (1170 см^{-1}). Основна відмінність між спектрами очищених перегонкою БЕЖК та спектрами естерового шару (ЕШ) полягає в наявності в останніх широкої смуги поглинання валентних коливань $O-H$ зв'язків в області 3300 см^{-1} . Ця смуга відображає наявні залишковий бутанол та

Використання КОВу в ролі каталізатора дозволило збільшити виходи БЕЖК до 90 % на ріпаковій та соняшниковій оліях та досягти самочинного розділення естерового та гліцеринового шарів. При цьому розшарування відбувалося принципово інакше ніж у випадку метанолізу та етанолізу. Утворення в'язкого, густого первинного гліцеринового шару (ГШ1) спостерігалось вже з перших хвилин реакції (рис. 2), у процесі ж відстоювання відділявся додатково вторинний гліцериновий шар (ГШ2). У деяких дослідах спостерігалось відділення третього гліцеринового шару (ГШ3).

неконвертовані моно- чи дигліцериди. За рахунок розбавлення цими компонентами інтенсивність смуг поглинання $C=O$ та $O-C-C$ для ЕШ є дещо нижчою, ніж для перегнаних БЕЖК.

Таким чином, наявність води в системі в ході бутанольної переестерифікації олій на КОН є головною причиною низької ефективності останнього як каталізатора даного процесу. Наявність у сировині навіть незначної кількості води забезпечує перебіг лужного гідролізу гліцеридів та естерів з утворенням мила, у результаті чого втрачається каталізатор. У випадку застосування гідроксиду при цьому виникає додаткова вода, яка інтенсифікує омилення, тоді як застосування бутилату дозволяє нейтралізувати ЖК без утворення води.

Моногліцериди жирних кислот



Калієві мила жирних кислот

Рис. 3. Міцелярна структура, характерна для реакційної суміші «тригліцериди – бутанол», що виникає в присутності води та калієвих мил жирних кислот

За наявності в суміші продуктів переестерифікації значної кількості мил разом із неперетвореними моногліцеридами можливе утворення особливо стійких мікроемульсій, стабілізованих як калієвими милами, так і моногліцеридами, що унеможливує самочинне розшарування продуктів бутанольної переестерифікації на гідроксиді. Такі мікроемульсії не руйнуються впродовж року й навіть у результаті центрифугування, що свідчить про колоїдний ступінь їх дисперсності (розмір дисперсної фази від 1 до 100 нм). При цьому утворювані міцелярні структури є зворотними (рис. 3), їх полярні групи об'єднуються в гідрофільне ядро, а гідрофобні ланцюги повернуті в аполярне середовище. Такі міцели солюбілізують у собі гліцерин та воду (при її наявності), а також частково лужний каталізатор переестерифікації.

Проведення переестерифікації впродовж 10 хв за -20°C підтвердило можливість одержання високих виходів БЕЖК без подовження тривалості перемішування.

П'ятий розділ присвячено порівняльним дослідженням ефективності різних каталізаторів та механізму реакції бутанолізу. Для цього за однакових умов з використанням однієї олії високої якості (рафінованої соняшникової) було проведено переестерифікацію на неосушеному гідроксиді калію, осушеному розчині бутилату калію та метилаті калію як відомому комерційному каталізаторі переестерифікації олій метанолом.

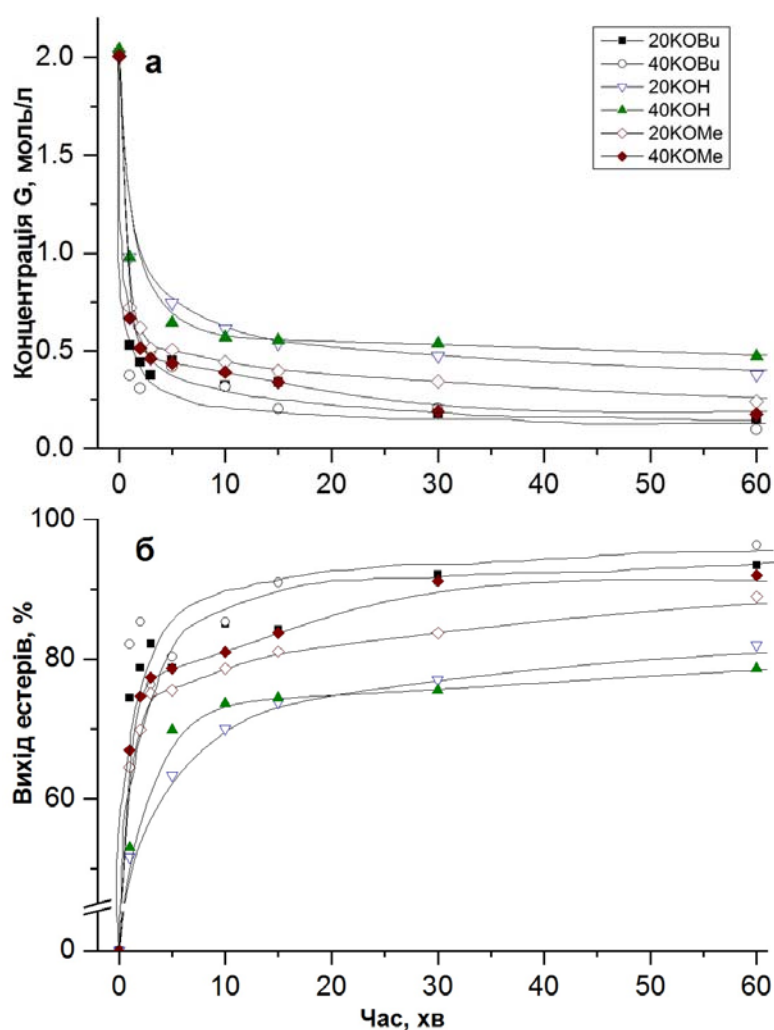


Рис. 4. Зміна концентрації гліцеридних фрагментів G в реакційній суміші (а) та виходів естерів (б) з часом реакції

з їх переестерифікацією бутиловим спиртом. Зазначені кількості МЕЖК не перевищують 50-60 % від теоретично можливих. Тобто весь метилат та вільний метанол, що був у його складі, не було витрачено на утворення естерів.

Для визначення уявного порядку реакції за гліцеридними фрагментами n та константи швидкості k було застосовано графічний метод, що полягав у побудові залежностей $\ln C_G = f(\tau)$, $1/C_G = f(\tau)$, $1/C_G^2 = f(\tau)$, які відповідають лінеаризованому виразу кінетичного рівняння першого, другого та третього порядків за G відповідно. Константу швидкості визначали через тангенс кута нахилу прямої, апроксимуючої відповідну залежність.

Для всіх дослідів найбільш близькими до лінійних виявилися залежності $1/C_G^2 = f(\tau)$, що вказує на третій порядок формального кінетичного рівняння за гліцеридними фрагментами. Для рівнянь першого та другого порядку по G, а також рівняння загального другого порядку (першого по кожному з реагентів) достовірність лінійної апроксимації виявилася незадовільною ($R^2 = 0,4-0,7$). Таким чином, кінетичні параметри реакції для кожного каталізатора було визначено за

На рис. 4 наведено кінетичні криві падіння концентрації умовних фрагментів G молекул гліцеридів, на які припадає один естеровий зв'язок (а) з часом реакції за 20 та 40 °C із застосуванням різних каталізаторів та виходи естерів (б). Тривалість досягнення рівноваги в усіх синтезах не перевищувала 30–60 хв, однак реакцію з періодичним відбором проб продовжували вести протягом 6 год. Найвищий рівноважний вихід на рівні 95–96 % одержано під час каталізу бутилатом калію, найнижчий – на KOH (79–85 %). Рівноважний вихід естерів на метилаті калію був доволі близьким до виходу на бутилаті (менший на 3–4 %). Однак у випадку метилату, окрім БЕЖК, утворювалися також метилові естери, при чому максимальна їх частка в суміші (6-7 %) була зафіксована на першій хвилині та поступово знижувалася до 4-5 % в ході синтезу. Це, ймовірно, пов'язано

кінетичним рівнянням третього порядку $k=1/\tau(1/C_0^2-1/C^2)$ (табл. 1), а розраховані швидкості реакції подано у табл. 2.

Таблиця 1

Кінетичні параметри переестерифікації соняшникової олії бутанолом на різних каталізаторах

Каталізатор	20 °С		40 °С		E _a , кДж/моль
	$k_1 \times 10^3$, л ² /(моль ² ·с)	R ²	$k_2 \times 10^3$, л ² /(моль ² ·с)	R ²	
КОВu	5,91	0,94	13,25	0,91	30,8
КОМе	2,10	0,97	4,67	0,91	30,5
КОН*	1,83	0,94	2,27	0,92	8,2

*кінетичні параметри розраховано для ділянки з 0-10 хв

Таблиця 2

Розраховані швидкості реакції

Каталізатор	20 °С		40 °С	
	Початкова швидкість, моль/(л·с)	Середня швидкість (1-10 хв), моль/(л·с)	Початкова швидкість, моль/(л·с)	Середня швидкість (1-10 хв), моль/(л·с)
КОВu	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$5,33 \cdot 10^{-4}$	$5,51 \cdot 10^{-2}$	$5,55 \cdot 10^{-4}$
КОМе	$8,91 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$8,30 \cdot 10^{-4}$
КОН	$8,33 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$

Як видно з наведених даних, константи швидкості та початкові швидкості переестерифікації на бутилаті є помітно вищими, ніж на метилаті. Реакція на обох алкоголятах характеризується дуже високими початковими швидкостями та їх різким падінням вже після 2 хв. Падіння швидкості реакції досягає двох порядків. Уявні енергії активації є дуже близькими для обох алкоксидів. Остання, однак, є деякою умовною усередненою по трьох стадіях реакційної схеми величиною.

Цілком відмінну картину в перебігу реакції було зафіксовано у випадку використання гідроксиду калію. У цьому разі задовільну достовірність апроксимації вдалося одержати лише для початкової ділянки кінетичних кривих (0-10 хв). Константа швидкості бутанолізу на КОН за 20 °С близька до константи на метилаті (табл. 1). Нижчий рівноважний вихід естерів за вищої температури після 6 год синтезу (79 % за 40°C та 85 % за 20°C) може також бути спричинений реакціями омилення. Загалом реакція бутанолізу, каталізована гідроксидом калію, характеризується більш плавними кінетичними кривими (рис. 4) і набагато слабше вираженим падінням швидкості реакції після 1 хвилини синтезу (табл. 2).

У процесі переестерифікації соняшникової олії на бутилаті калію вже після перших 2 хв реакції спостерігалось помутніння реакційної суміші, що свідчить про

початок відділення гліцерину в окрему фазу, після чого на дні реакційної колби починалося поступове накопичення в'язкого сильнолужного ГШ1. Після 6 годин синтезу його кількість складала 3,7 та 4,1 % від олії за 20 та 40 °С відповідно. У випадку використання метилату калію помутніння спостерігалось за обох температур реакції, але відділення ГШ1, дещо більш текучого, ніж у випадку бутилату, у кількості 2,2 % від олії мало місце лише за 20 °С. Переестерифікація з використанням гідроксиду не супроводжувалася ні помутнінням, ні розшаруванням суміші. Із продуктів синтезу на бутилаті (20 і 40 °С) та на метилаті (20 °С) у процесі добового відстоювання ще додатково відділилися незначні кількості ГШ2. Важливими у цьому зв'язку є результати титрування естерового шару на вміст калію (табл. 3) – у синтезах, що супроводжувалися відділенням ГШ, основна маса калію перейшла до його складу.

На рис. 5 показано зміну виходів БЕЖК у процесі синтезу й подальшого відстоювання та особливості відділення гліце-ринового шару.

Хроматографічний аналіз ГШ2 показав наявність лише слідових кількостей бутанолу та БЕЖК (<1%). Він, як і ГШ1, також був в'язким та важкотекучим, мав сильнолужну реакцію та густину на рівні 1,40 г/см³. Приблизне молярне співвідношення калію до гліцерину складало 1:6.

Таблиця 3

Залишковий калій у естеровому шарі

Синтез	К, %	К, % від завантаження
КОВu (20°C)	0,028	2,8
КОВu (40°C)	0,038	3,9
КОМе (20°C)	0,065	7,9
КОМе (40°C)	0,81	88,9
КОН (20°C)	0,85	92,7
КОН (40°C)	0,86	93,8

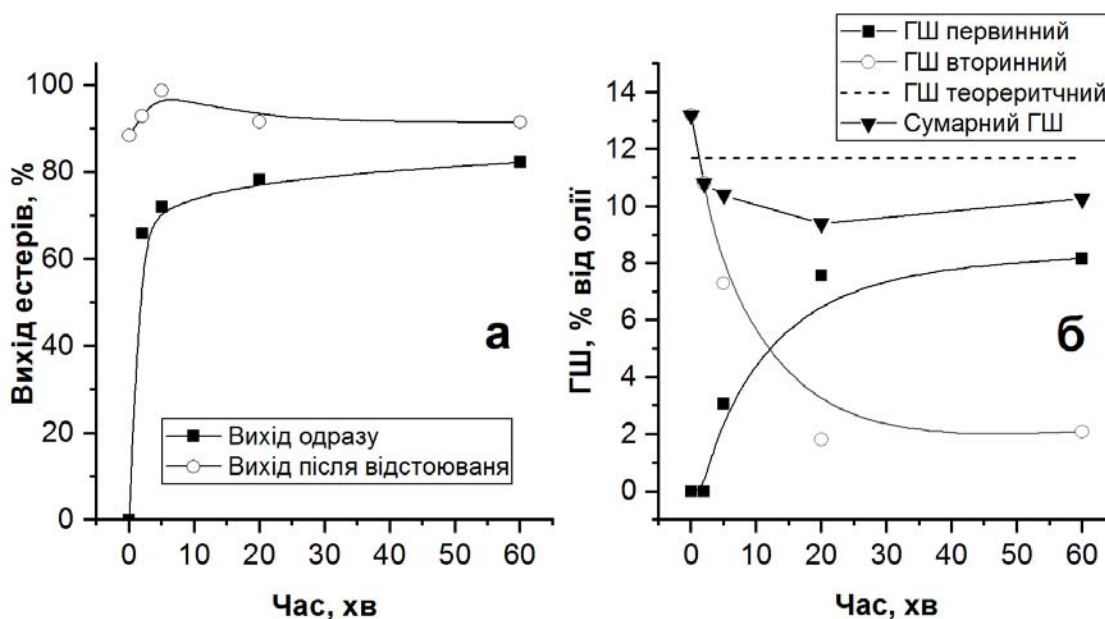


Рис. 5. Виходи бутилових естерів (а) та кількості утвореного ГШ (б) в процесі переестерифікації соняшникової олії ($R_{AO} = 4,5$), 15 °С

Проведені ІЧ-спектральні дослідження лужних каталізаторів продемонстрували, що принципово спектри КОН у бутанолі та безводного бутилату калію в бутанолі різної концентрації відрізняються мало. Найбільш суттєво змінюється інтенсивність поглинання валентних коливань О-Н-зв'язків в області близько 3300 см^{-1} . Коливання вільних окремих ОН-зв'язків мали би давати вузьку смугу в області $3670\text{-}3850\text{ см}^{-1}$. Для досліджуваних зразків характерна широка смуга, спричинена утворенням водневих зв'язків між молекулами спирту. Збільшення концентрації розчинів бутилату калію призводить до падіння інтенсивності поглинання аж до зникнення смуги, хоча зразок вміщував 30 % бутанолу. Найімовірніше таке сильне падіння інтенсивності в області 3300 см^{-1} у цьому разі викликано формуванням стійких міжмолекулярних утворень між бутанолом та бутилатом калію. Утворення таких структур буде заважати вільним коливанням вздовж лінії зв'язку О-Н. Також синхронно падає (аж до зникнення) й інтенсивність смуги поглинання при 651 см^{-1} , що відповідає за позаплощинні коливання ОН-груп.

У спектрах зразків бутилату калію додатково виникає смуга поглинання при 477 см^{-1} , яку пов'язують із коливаннями зв'язку О-К.

Таким чином, проведені ІЧ-дослідження свідчать на користь утворення асоціатів між бутанолом та бутилатом калію. Міцність зв'язку між ними може бути доволі значною, оскільки практично вироджуються коливання О-Н-груп.

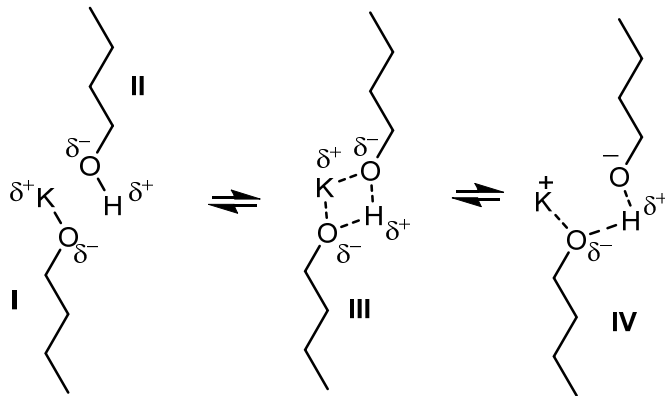
Встановлені особливості не можуть не відобразитися на механізмі перебігу бутанолізу. Механізм переестерифікації дослідники розглядають, як правило, на прикладі метанолізу як найбільш вивченого процесу, зображаючи його перебіг на гідроксиді таким чином, що на останній стадії відбувається відновлення каталізатора аж до луку. Більш коректно, з нашої точки зору, процес представлено в авторів роботи (Guo F., Fang Z. *Biodiesel Production with Solid Catalysts / Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies*, Technologies. Ed. by Dr. M. Stoytcheva // New York: InTechOpen, 2011), де пропонується стадія відриву протона тетраедричним інтермедіатом від чергової молекули метанолу з генеруванням нового алкоксид-йона. Протон при цьому йде на відновлення ОН-групи гліцериду, а алкоксид-йон – на нове коло перетворення – на атаку карбонільного атома Карбону гліцериду. Тобто в такому варіанті замикається коло перетворення й немає повернення аж до вихідного гідроксиду. Таким же чином може відбуватися процес і за використання готових товарних алкоголятів лужних металів під час метанолізу та етанолізу, оскільки вони в сильно полярних розчинниках дисоціюють на катіон металу та відповідний алкоксид-аніон.

Інша ситуація складається під час бутанолізу. Полярність ОН-зв'язку в бутанолі, що, порівняно з метанолом, має на три вуглецеві атоми довший вуглеводневий радикал, є нижчою. Це, відповідно, спричиняє суттєво нижчу полярність бутанолу порівняно з метиловим спиртом. Бутилат калію, будучи сильним електролітом у водному середовищі або в метанолі, у бутанолі, закономірно, матиме значно нижчий ступінь дисоціації. Тому варто очікувати набагато нижчих ступенів дисоціації бутилату, розчиненого в бутанолі, порівняно з метилатом у метиловому спирті. У такому разі навряд чи можна говорити про наявність у реакційній суміші вільних йонів BuO^- та перебігу процесу

переестерифікації за їх участі. А втім переестерифікація на бутилаті перебігає з дуже високою швидкістю. Яким чином реалізується перетворення в такому випадку?

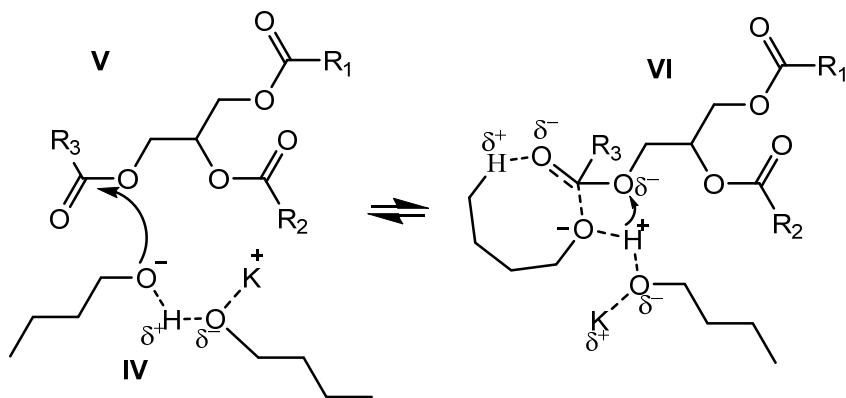
На нашу думку, за використання бутилату калію для бутанолізу тригліцеридів бутоксид-йон може утворюватися подібним чином як на твердих каталізаторах. У роботі (Boey P.-L., Maniam G.P., Hamid S.A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. P. 15-22), розглядаючи метаноліз на твердому каталізаторі CaO, автори постулюють утворення метоксид-аніону через поляризацію молекули спирту на оксиді кальцію. У нашому випадку активація може відбуватися так: атоми Оксигену та Калію в молекулі бутилату мають слабкі нуклеофільні та електрофільні властивості. Тому при взаємодії бутанолу (I) з бутилатом калію (II) відбувається поляризація зв'язків – δ^- на атомі Оксигену бутилату калію відтягує на себе протон молекули бутанолу, а δ^+ на Калії – орієнтує відповідним чином алкоксид-аніон (схема 1), що сприяє подальшому гетеролітичному розриву ОН-зв'язку спирту.

Схема 1



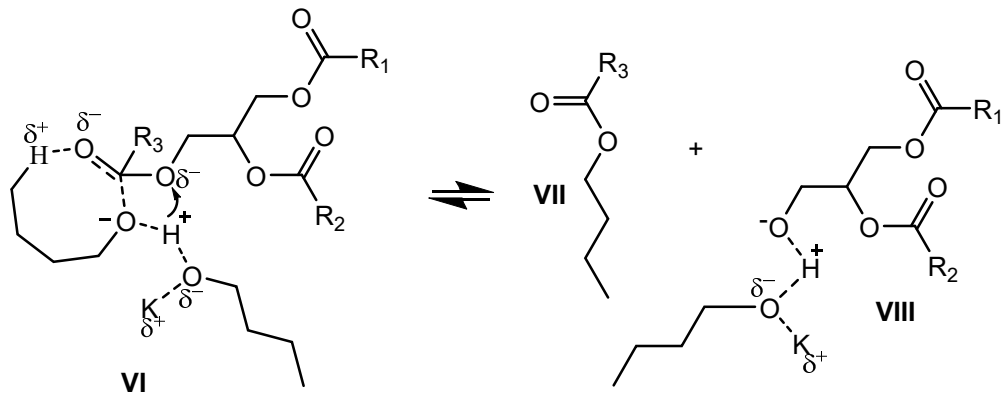
Активованій таким чином алкоксид-аніон атакує карбонільний атом Карбону тригліцериду (V) з утворенням перехідної структури – тетраедричного інтермедіату VI (Схема 2).

Схема 2

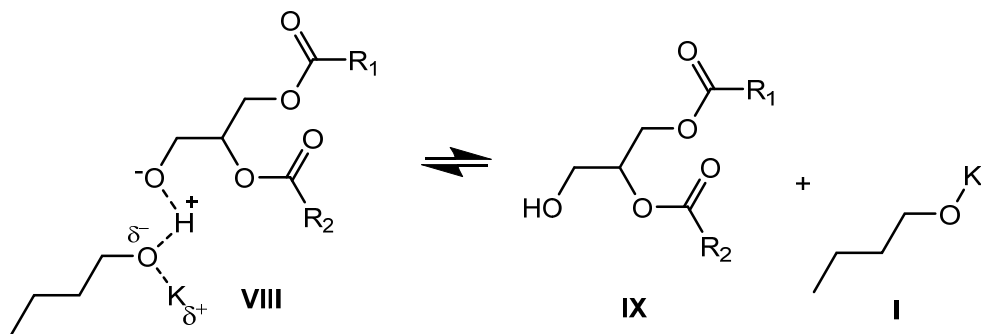


де R₁-, R₂-, R₃- – вуглеводневі ланцюги жирнокислотних залишків.

Тетраедричний інтермедіат VI розкладається на алкілестер (VII) і відповідний аніон дигліцериду (VIII), асоційований із бутилатом (схема 3).



Наступна стадія (схема 4) передбачає відновлення ОН-групи дигліцериду та бутилату калію. Відтак відбувається послідовне заміщення залишків $R_1\text{COO}^-$ та $R_2\text{COO}^-$.

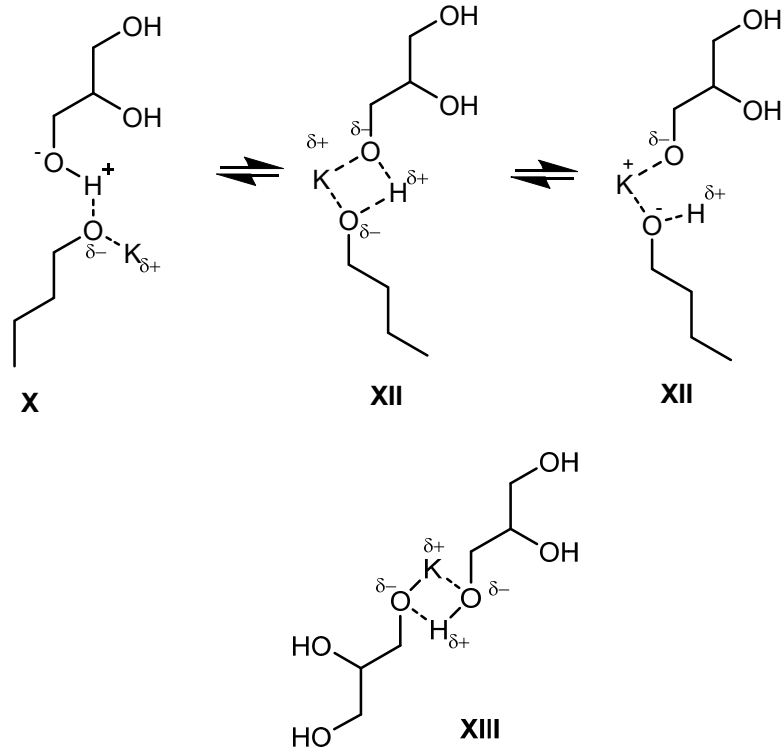


Відповідно до наведеної реакційної послідовності на останній стадії має утворюватися гліцерин і вивільнятися бутилат калію. Загальновідомим фактом є те, що двох- та трьохатомні спирти, завдяки зустрічній дії від'ємних індукційних ефектів ($-I_{\text{сф}}$) ОН-груп, характеризуються сильнішими кислотними властивостями, ніж одноатомні. Хоча величини констант кислотної дисоціації спиртів K_a справедливі лише для розведених водних розчинів, із їх допомогою можна проводити оціночне порівняння сили кислотності спиртів і в умовах переестерифікації. Відомо, що pK_a (25 °C) метилового спирту й гліцерину становить 15,5 і 14,4 відповідно. Бутанол проявляє слабші за метанол та гліцерин кислотні властивості ($pK_a=16,1$). Отже відносна різниця кислотності гліцерину й бутанолу становить майже два порядки. Тому високоймовірним є перехід калію до гліцерат-аніону на останній стадії переестерифікації з утворенням гліцерату калію з наступною активацією ним, подібно до першої стадії (схема 1), бутоксид-аніону XII (Схема 5). Останній, включаючись у процес переестерифікації, у підсумку вже веде до утворення асоційованого з гліцератом калію вільного гліцерину (XIII).

Імовірно, саме виникнення гліцерат-гліцеринових асоціатів XIII, які є схильними до подальшої агрегації, є початковою стадією відділення ГШ при лужному бутанолізі. У результаті агрегації частинок лужний каталізатор починає виводитися з контакту з молекулами реагентів, і реакція продовжує перебігати вже переважно на поверхні утворюваних міцелярних структур, що солубілізують в собі гліцерин та гліцерат. Мабуть, саме переходом від гомогенного каталізу за участі

бутилату до фактично гетерогенного каталізу на гліцераті можна пояснити різке падіння швидкості бутанолізу вже після першої хвилини процесу. За участі гліцерату на поверхні міцелярних структур, що поступово осідають, продовжується, імовірно, і реакція під час відстоювання продуктів лужного синтезу БЕЖК.

Схема 5



Можливим є також перерозподіл атому Калію до аніону моно- чи дигліцериду на третій стадії (схема 3). Останні в результаті спільної дії $-I_{\text{эф}}$ естерових груп та ОН-груп також мають володіти сильніше вираженими, ніж бутиловий спирт, кислотними властивостями. Це відкриває додаткові реакційні маршрути переестерифікації за участі бутилат-йона, активованого калієвими сполуками гліцеридів. З іншого боку, такі реакції будуть значною мірою обмежені стеричним фактором.

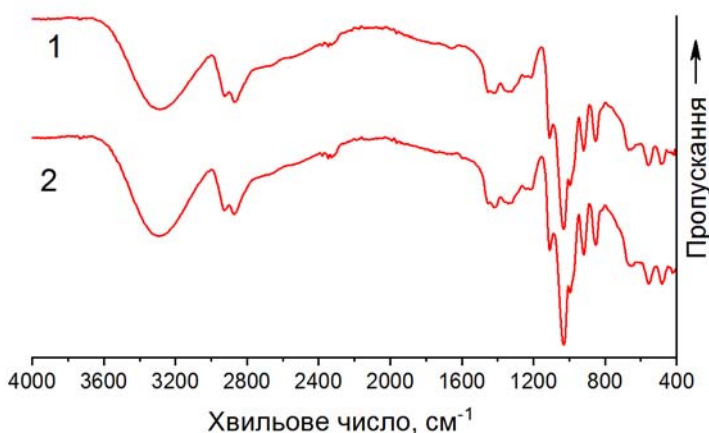


Рис. 6. ІЧ-спектри поглинання вторинного ГШ (1) та розчину гліцерату калію в гліцерині (2)

Підтвердженням запропонованого механізму може слугувати наведений ІЧ-спектр поглинання вторинного ГШ, одержаного в синтезах за $R_{\text{АО}} = 4,5$ (рис. 6, спектр 1). У спектрі ГШ повністю відсутня смуга поглинання, характерна для карбонільних груп (близько 1700 cm^{-1}), а сам спектр точно повторює за формою спектр розчину гліцерату калію в гліцерині співмірної концентрації (рис. 6, спектр 2). Оскільки для вторинного ГШ 1 атому калію відповідає 6

атомів гліцерину, то можна стверджувати, що на одну молекулу гліцерату припадає близько п'яти молекул гліцерину.

Шостий розділ присвячено синтезу суміші етилових та бутилових естерів за розробленою методикою на безводному бутилаті калію. Проведено двофакторний експеримент із переестерифікації ріпакової олії сумішшю спиртів за композиційним планом Бокса-Уілсона. Незалежними змінними виступали сумарне молярне співвідношення спиртів до олії (R_{AO}) та молярне співвідношення бутанолу до етанолу в суміші спиртів (R_{BE}). При цьому для всіх точок факторного простору було використано незмінні значення решти основних технологічних параметрів (температура – 20 °С, кількість лужного каталізатора – 1,05 % у перерахунку на вихідний реактив КОН, час синтезу – 10 хв). За результатами експерименту побудовано адекватні математичні моделі впливу незалежних змінних R_{AO} та R_{BE} на вихід алкілестерів, розшарування продуктів, залишковий вміст калію в естеровому шарі, а також на концентрацію естерів і залишкового спирту в естеровому шарі та молярне співвідношення бутилових естерів до етилових у продуктах.

На рис. 7 показано поверхні відгуку виходу алкілестерів (Y , %), кількості гліцеринового шару (ГШ, % від олії) та кількості залишкового калію у естеровому шарі (K , % від завантаження) від співвідношень R_{AO} та R_{BE} .

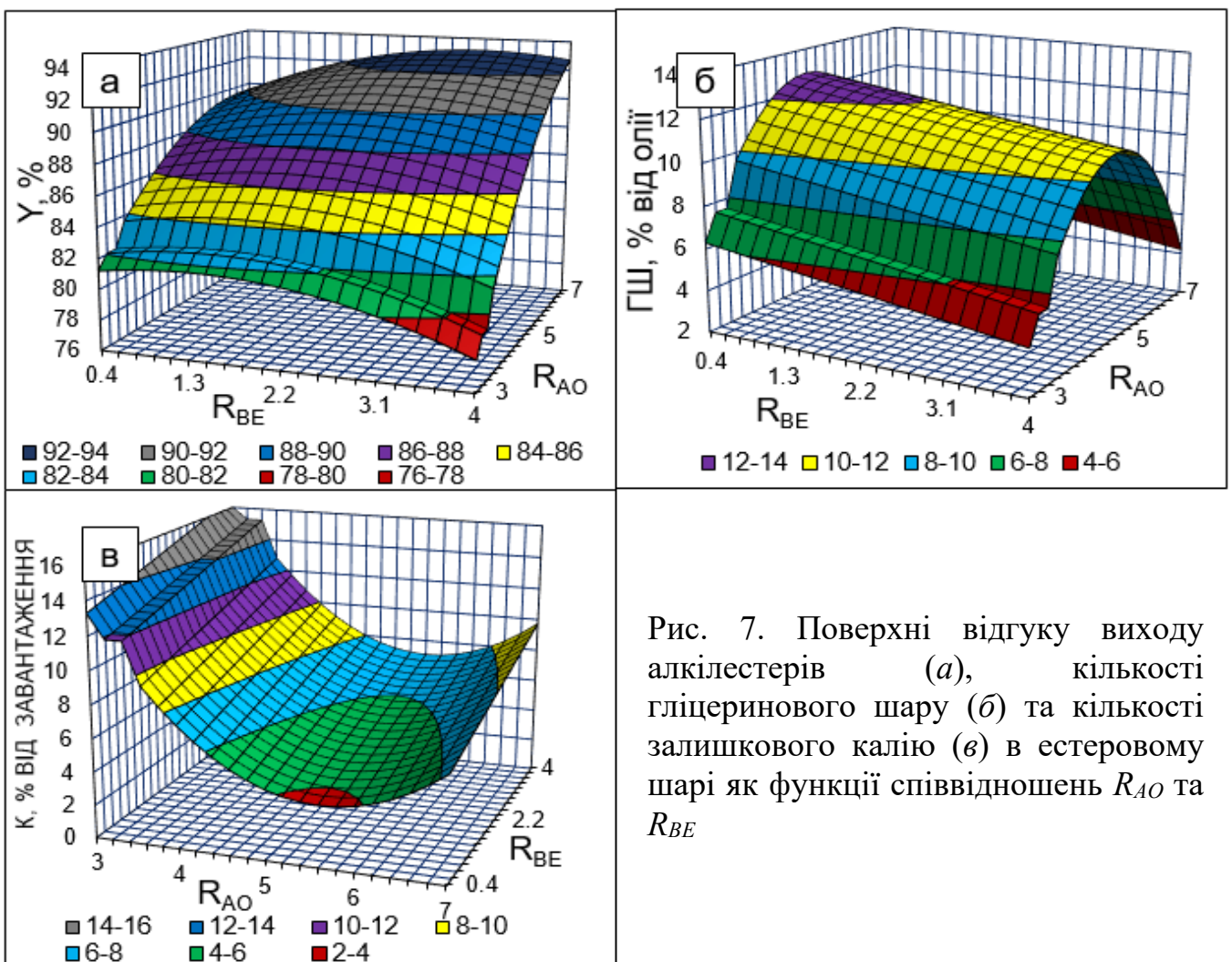


Рис. 7. Поверхні відгуку виходу алкілестерів (а), кількості гліцеринового шару (б) та кількості залишкового калію (в) в естеровому шарі як функції співвідношень R_{AO} та R_{BE}

Загалом, за побудованими моделями для низки функцій відгуку, найбільш перспективним є проведення переестерифікації олії сумішшю спиртів у діапазоні співвідношень R_{AO} від 5 до 6 та з переважанням у суміші спиртів бутанолу. За таких співвідношень поєднуються достатньо високі виходи естерів (на рівні 90 %) та найповніше відділення гліцеринового шару з максимальним виведенням до його складу лужного каталізатора.

У цьому розділі наведено порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей БЕЖК з МЕЖК та ЕЕЖК (метилові та етилові естери жирних кислот). Показано, що температура застигання з ростом вуглецевого ланцюга спиртової групи естеру знижується. Синтезовано дві присадки депресорного типу (триолеат та тристеарат триетаноламіну). Оцінено їх вплив на температури застигання МЕЖК, ЕЕЖК та БЕЖК. Встановлено, що присадки депресорного типу краще знижують температуру застигання МЕЖК та ЕЕЖК. У випадку БЕЖК дія диспергуючих присадок виявилася незначною через низький ступінь впорядкованості таких систем. Температури застигання БЕЖК і без присадок знаходяться на рівні $-20 \div -27$ °С.

Установлено ефективність застосування як додатка до БЕЖК протиокисної присадки 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу, яка суттєво підвищує стабільність продуктів із різним ступенем ненасиченості молекул. Найбільш інтенсивно вона блокує окиснення молекул із трьома ненасиченими зв'язками, що дає можливість застосовувати її у біопаливних сумішах зі вмістом естерів ліноленової кислоти в кількості до 45 %.

Подовження карбонового ланцюга спиртового фрагмента молекули при переході від метилових до бутилових ЕЖК сприяло також збільшенню в'язкості та зниженню густини і граничної температури фільтрованості палива. БЕЖК характеризуються високими значенням цетанового числа (вище 60 од.).

Визначення енергоекологічних характеристик роботи дизельного двигуна, що працює на сумішах етилових та бутилових естерів нерафінованої соняшникової олії, проводили шляхом порівняльних стендових випробувань автомобільного дизельного двигуна VW 1,9TDI ALH.

Дослідні партії естерів по 25 кг було змішано з мінеральною складовою – нафтовим дизельним паливом підвищеної якості (Євро) марки С виду І за ДСТУ 4840:2007 – з одержанням паливних композицій із об'ємними частками біопалива 0; 20; 50; 80 %. До енергетичних критеріїв, що характеризують ефективність роботи двигуна, належать показники крутного моменту $M_{кр}$, ефективної потужності N_e , ефективного коефіцієнта корисної дії (ККД) η_e та питомої ефективної витрати палива g_e . Як екологічні критерії визначали вміст у вихлопних газах CO_2 , CO , NO_x та недопалених вуглеводневих фрагментів CH . Результати стендових моторних випробувань представлено на рис. 8 (енергетичні характеристики) та рис. 9 (екологічні характеристики). Точки на графіках із нульовим вмістом біокомпонента відповідають чистому дизельному паливу.

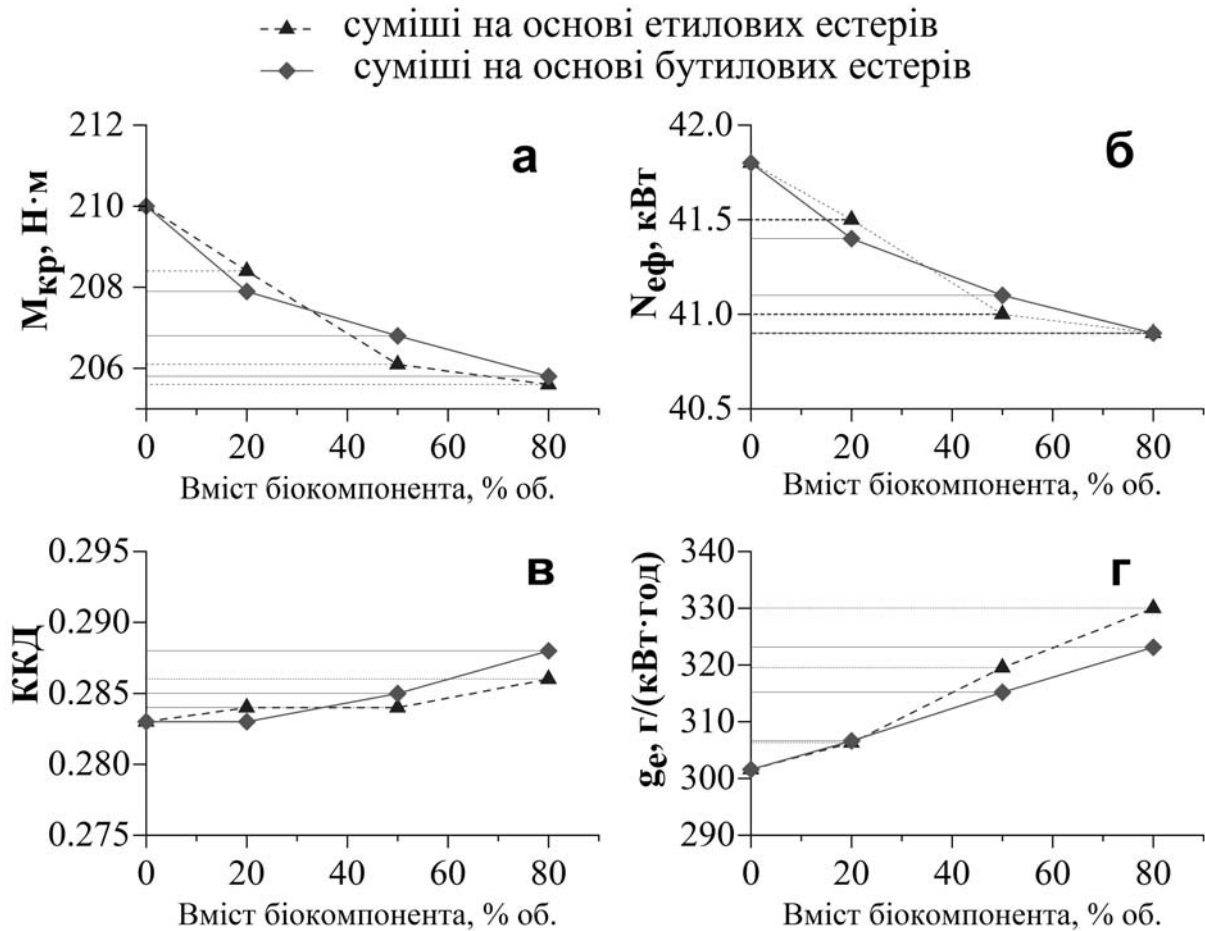


Рис. 8. Зміна енергетичних характеристик роботи дизельного двигуна (*а* – крутний момент; *б* – ефективна потужність; *в* – ефективний ККД; *г* – питома ефективна витрата палива) в залежності від вмісту біокомпонента в паливній композиції

За показниками крутного моменту та ефективної потужності двигуна суміші на основі етилових та бутилових естерів практично не відрізняються між собою. Із ростом концентрації біокомпонента до 80 % $M_{кр}$ та N_e знижуються дуже несуттєво – всього лише на 2 %. Падіння цих енергетичних параметрів пов'язано з нижчою теплотою згорання естерів жирних кислот порівняно з нафтовим дизпаливом (39,49 і 40,15 МДж/кг для зразків етилових та бутилових естерів за даними калориметрії проти 42,50 МДж/кг для дизпалива). Це зумовлено наявністю атомів Оксигену в молекулах естерів: у бутилових естерах його масовий вміст є дещо нижчим. Щодо ефективного ККД двигуна, то було спостережено несуттєве зростання цієї характеристики за роботи двигуна на сумішевих паливах із високим вмістом біокомпоненти (рис. 8). Однак це зростання не перевищувало 1,2 та 1,9 % відносних для сумішей із максимальним вмістом естерів. Таке зростання може бути спричинене дещо вищою швидкістю згорання суміші біопалива з повітрям в циліндрах двигуна при тих же значеннях кутів впорскування палива завдяки присутності Оксигену в молекулах естерів.

Більш відчутно, з ростом вмісту естерів, змінюється показник питомої ефективної витрати палива g_e . Для обох варіантів паливних композицій він зростає,

що вказує на нижчу енергетичну ємність обох біокомпонентів порівняно з дизпаливом. Для сумішей останнього з етиловими естерами його максимальне зростання становить 9,5 %, а у випадку бутилових естерів – 7,1 %. Однак, за розрахунку даного показника не на одиницю маси, а на одиницю об'єму зростання буде значно менш вираженим для етилових естерів та практично невідчутним для бутилових.

За екологічними показниками суміші на основі бутилових естерів дещо переважають суміші на основі етилових (рис. 9). У свою чергу, біопаливні

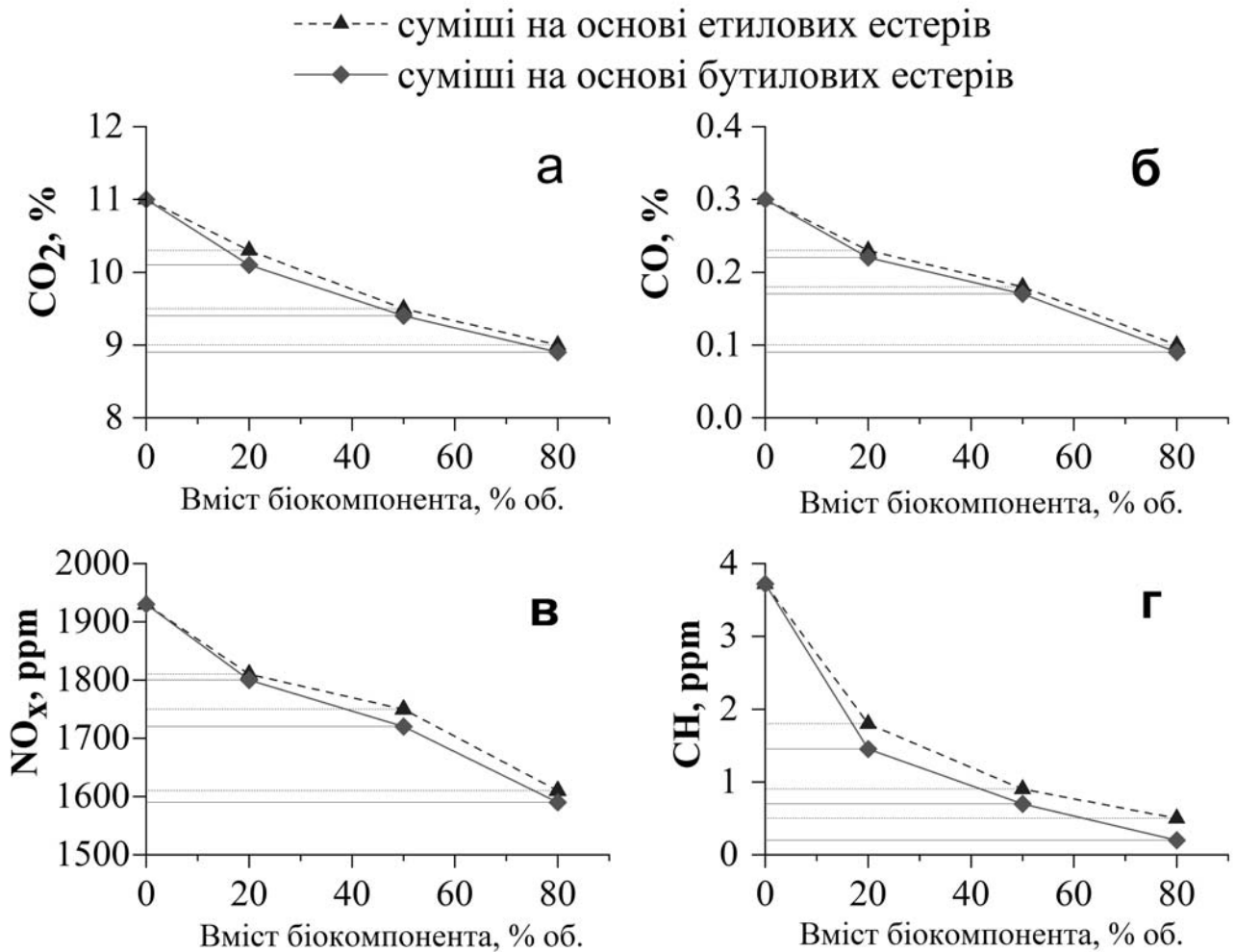


Рис. 9. Зміна екологічних характеристик роботи дизельного двигуна (вміст у вихлопних газах: а – CO₂; б – CO; в – NO_x; г – недопалених вуглеводневих фрагментів CH) в залежності від вмісту біокомпонента в паливній композиції

композиції значно перевершують нафтове дизельне паливо – шкідливі викиди закономірно спадають із ростом концентрації естерів у сумішах, що загалом повторює одержані раніше тенденції для моторних випробувань етилових естерів. За вмісту біокомпонента 80 % спостерігається відносне зниження викидів CO на 67–70 %, NO_x – на 16–17 %, CH – на 87–95 %, CO₂ – на 18–19 %. Важливим є факт нижчих викидів CO₂ для сумішей бутилових естерів з дизпаливом, порівняно з

сумішевими паливами на основі етилових естерів, за дещо кращих енергетичних показників перших.

Таким чином, проведені моторні випробування бутилових естерів як біокомпонента альтернативних палив для дизельних двигунів, є унікальними у світовій дослідній практиці та свідчать про можливість використання бутилових естерів як складової сумішевих біопалив.

На основі одержаних бутилових естерів жирних кислот Бодачівським Ю.С. синтезовано поліфункціональні добавки до мастильних матеріалів у рамках окремої дисертаційної роботи.

ВИСНОВКИ

Одержані в дисертаційній роботі експериментальні результати дали змогу вирішити актуальні науково-практичні завдання з розробки одностадійного енергозаощадливого способу лужної переестерифікації тригліцеридів олій. Запропонований каталізатор та метод синтезу може розглядатися як основа для створення відповідної технології.

1. У результаті встановлення суперчутливості процесу лужного бутанолізу до домішок води та з'ясування додаткових шляхів її привнесення у реакційне середовище запропоновано новий високоефективний безводний каталізатор, яким є бутилат калію.
2. Установлено технологічно прийнятні умови проведення переестерифікації тригліцеридів *n*-бутиловим спиртом (кімнатна температура, кількість каталізатора 1,4-2,0 % мас. від олії, молярне співвідношення спирту до олії 4÷6:1, тривалість перемішування – 5-15 хв) з одержанням високих виходів естерів ($\geq 90\%$) та самочинним розділенням продуктів.
3. Пояснено причини підвищеної стабільності продуктів бутанольної переестерифікації шляхом аналізу утворюваних міцелярних структур у реакційній системі «тригліцериди – бутанол» за використання обводненого та безводного каталізатора. Присутність стабілізаторів двох типів – сильних ПАР (калієвих мил жирних кислот) та моно(ди)гліцеридів сприяє утворенню високостабільних мікроемульсій зворотнього типу з розмірами дисперсної фази від 1 до 100 нм. Під час проведення безводних синтезів зворотні емульсії можуть стабілізуватися лише моногліцеридами. Останні схильні до самочинного розділення на два шари. Розмір таких міцелярних структур, оцінений на основі закону Стокса, складає приблизно 1-10 мкм.
4. Визначено, що процес лужної переестерифікації бутанолом адекватно описується рівнянням третього порядку. Константи швидкості та початкові швидкості реакції за 20 та 40 °С втричі вищі для КОВи, порівняно з КОМе. У випадку ж використання КОН вони ближчі до КОМе.
5. Знайдено, що при бутанолізі утворюється гліцериновий шар спрощеного складу, основними компонентами якого є гліцерин та гліцерат калію. Розглянуто шляхи утворення останнього. Запропоновано механізм активації молекули бутанолу та подальших перетворень за використання бутилату калію в ролі каталізатора.

6. Розроблений метод одностадійного лужного синтезу перевірено у переестерифікації олії сумішшю біоспиртів (етилового та бутилового), із застосуванням якої досягнуто високих виходів (понад 90 %) алкілестерів жирних кислот за самочинного розділення продуктів. Побудовано адекватні математичні моделі впливу молярного співвідношення спиртів до олії та співвідношення між спиртами на найважливіші показники процесу.
7. Показано, що застосування присадки ВНТ (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) у кількості 1000-2000 ppm дозволяє практично зупинити процес окиснювальної деградації бутилових естерів та значно подовжити термін їх зберігання. Дана присадка дозволяє мінімізувати процес окиснення навіть при 45 % вмісті ліноленової кислоти у вихідній олії.
8. Установлено, що за низкою експлуатаційних характеристик (в'язкість, густина, гранична температура фільтрованості, температура застигання -27 °С, цетанове число - 62) бутилові естери відповідають вимогам до біокомпоненти сумішевого дизельного палива. Проведені порівняльні моторні стендові випробування показали, що сумішеві палива на основі бутилових та етилових естерів є близькими за потужнісними характеристиками, несуттєво поступаючись мінеральному паливу (падіння потужності та крутного моменту на 2-3 % відн.) та переважаючи його за екологічними показниками (нижчі вмісти оксидів вуглецю та азоту, незгорілих фрагментів).

Список опублікованих праць за темою дисертації

1) Патриляк Л. К., Зубенко С. О., Коновалов С. В. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом на лужних катализаторах. *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 5. С. 125–130.

Здобувачем синтезовано бутанольний розчин бутилату калію, виконано серію експериментів із синтезу бутилових естерів та проведено хімічний аналіз зразків.

2) Зубенко С. О. Патриляк Л. К., Коновалов С. В. Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів. *Катализ и нефтехимия*. 2018. № 27. С. 1–18.

Здобувачем зібрано та систематизовано літературні дані з питання зміни фізико-хімічних властивостей естерів, одержаних на основі метилового спирту, у порівнянні з продуктами на основі етилового та бутилового спиртів, висвітлено основні переваги та недоліки використання продуктів переестерифікації на основі етилового та бутилового спиртів.

3) Peculiarities of potassium butylate preparation as a catalyst for the transesterification process / Zubenko S. O., Konovalov S. V., Patrylak L. K., Okhrimenko M. V. *Катализ и нефтехимия*. 2017. № 26. С. 36–39.

Здобувачем синтезовано безводний розчин бутилату калію на основі КОН та бутанолу азеотропною відгонкою води.

4) Переестерифікація соняшникової олії бутанолом / Зубенко С. О., Патриляк Л. К., Яковенко А. В., Коновалов С. В. *Катализ и нефтехимия*. 2016. № 25. С. 90–92.

Здобувачем приготовано розчин каталізатора, виконано серію експериментів із переестерифікації соняшникової олії бутиловим спиртом та запропоновано схему очищення продуктів.

5) Zubenko S. O., Patrylak L. K. Influence of free fatty acids and free water to process of alkaline synthesis of butyl esters of rapeseed oil. *Каталіз и нефтехимия*. 2015. № 24. С. 87–89.

Здобувачем синтезовано каталізатор, проведено переестерифікацію олії бутанолом, проаналізовано продукти, здійснено первинний аналіз результатів.

6) Зубенко С. О., Патриляк Л. К. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом *Каталіз и нефтехимия*. 2014. № 23. С. 46–48.

Здобувачем здійснено синтез бутилових естерів, проведено хімічний аналіз та обробку експериментальних даних.

7) Oleochemical synthesis of sulfanes, their structure and properties / Vodachivskiy I., Pop G., Zheleznyi L., Zubenko S., Okhrimenko M. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. V. 11. № 3. P. 365–371.

Здобувачем синтезовано та очищено зразки метилових, етилових, n-пропілових та n-бутилових естерів ріпакової олії.

8) Спосіб синтезу бутилових естерів жирних кислот / **Зубенко С. О.** та ін. : Патент України на винахід 116595 : МПК С 10 L 1/19, С 07 С 41/16. № а 2016 10473 ; заяв. 17.10.2016 ; опубл. 10.04.2018, Бюл. 7.

9) Присадка для пониження температури замерзання біодизельного палива / **Зубенко С. О.** та ін. : Патент України на винахід 112379 : МПК С 10 L 10/14, С 10 L 10/16, С 10 L 1/224. № а 2015 04049 ; заяв. 27.04.2015 ; опубл. 25.08.2016, Бюл. 16.

10) Спосіб підготовки сировини для одержання біодизельного палива / **Зубенко С. О.** та ін. : Патент України на корисну модель 111158 : МПК С 10 L 1/19, С 11 В 3/12. № u 2016 00400 ; заяв. 18.01.2016 ; опубл. 10.11.2016, Бюл. 21.

11) Спосіб підготовки каталізатора для одержання біодизельного палива / **Зубенко С. О.** та ін. : Патент України на корисну модель 108271 : МПК С 10 L 1/19, С 07 С 31/30. № u 2016 00405 ; заяв. 18.01.2016 ; опубл. 11.07.2016, Бюл. 13.

12) Вплив подовження вуглецевого ланцюга спиртової групи естерів на властивості біодизельного палива / **Зубенко С.** та ін. *Проблеми хіммотології. Теорія та практика використання традиційних і альтернативних паливо-мастильних матеріалів* : монографія / Бойченко С., Лейда К., Матейчик В., Топільницький П. ; за заг. ред. Проф. С. Бойченка. К.: Центр учбової літератури. 2017. С. 45–47.

13) Порівняльні моторні стендові випробування сумішевих палив на основі етилових та бутилових естерів жирних кислот / Коновалов С., Патриляк Л., **Зубенко С.** та ін. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: 2018 рік* : матеріали ІХ наук-техн. конф., 14–18 трав. 2018 р. Львів, 2018. С. 79–82.

14) Порівняння продуктів етанольної та бутанольної переестерифікації ріпакової олії як біокомпонентів дизельного палива за їх фізико-хімічними та хіммотологічними властивостями / **Зубенко С. О.** та ін. *Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: 2016 рік* : зб. тез доп. VIII наук.-техн. конф., 16–21 трав. 2016 р. Львів, 2016. С. 42.

15) Вплив високих температур на продукти переестерифікації льняної олії етанолом / **Зубенко С.**, Охріменко М., Кирпач К., Патриляк Л. *Актуальні проблеми хімії і хімічної технології: 2014 рік* : матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 20–21 лист, 2014 р. Київ: НУХТ, 2014. С. 240–241.

16) **Зубенко С. О.**, Патриляк Л. К., Коновалов С. В. Механізм утворення гліцерату калію як побічного продукту переестерифікації олій бутиловим спиртом. *Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2019: 2019 рік* : матеріали III Всеукр. наук. конф., 10 квіт., 2019 р. Дніпро, 2019. С. 98–101.

АНОТАЦІЯ

Зубенко С.О. Лужний синтез, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості бутилових естерів жирних кислот на основі тригліцеридів олій. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.13 «Нафтохімія та вуглехімія». – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, 2019.

Дисертаційну роботу присвячено розробці енергозощадливого одностадійного методу синтезу бутилових естерів жирних кислот шляхом переестерифікації тригліцеридів *n*-бутиловим спиртом на лужному катализаторі, що забезпечував би як високі виходи естерів, так і самочинне розділення продуктів, а також оцінці фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей одержаних естерів як потенційного біодизельного палива.

Для досягнення цієї мети використано високоефективний безводний катализатор, яким є бутилат калію, одержаний на основі гідроксиду калію шляхом азеотропної осушки з бутиловим спиртом. Знайдено технологічно прийнятні параметри проведення процесу, за яких досягаються виходи вищі 90 % та розділення продуктів. Такими умовами є кімнатна температура, кількість катализатора 1,4-2,0 %, молярне співвідношення спирту до олії 4÷6:1 та тривалість перемішування 5-15 хв.

Метами газової хроматографії, ІЧ-спектроскопії та кислотно-основного титрування встановлено склад продуктів. Фізико-хімічні властивості моноалкілестерів досліджено низкою стандартних методів, а експлуатаційні – за допомогою калориметрії, моторного методу визначення цетанового числа та стендових випробувань роботи автомобільного дизельного двигуна.

Пояснено підвищену стабільність реакційної системи під час лужного бутанолізу олій у присутності води наявністю стабілізаторів двох типів – ПАР (калієві мила) та моно(ди)гліцеридів, що сприяє утворенню високостабільних мікроемульсій зворотнього типу.

Встановлено, що при бутанолізі утворюється гліцериновий шар із двох компонентів – гліцерину та гліцерату калію. Розглянуто шляхи утворення останнього. Запропоновано механізм активації молекули бутанолу та подальших перетворень за використання бутилату калію в ролі катализатора.

Розроблений метод одностадійного синтезу перевірено у переестерифікації олій сумішшю етилового та бутилового спиртів. Досягнуто високих виходів суміші

алкілестерів жирних кислот та належного розділення продуктів. Побудовано адекватні математичні моделі впливу молярного співвідношення реагентів та співвідношення між спиртами на найважливіші показники процесу (вихід естерів, ступінь розшарування та склад продуктів).

Установлено, що за низкою фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик (в'язкість, густина, температури фільтрованості та застигання, цетанове число) бутилові естери відповідають вимогам до біокомпоненти сумішевого дизпалива. Проведені моторні стендові випробування показали, що сумішеві палива на основі бутилових та етилових естерів є близькими за потужнісними характеристиками, практично не поступаються за ними нафтовому паливу та переважають його за екологічними показниками.

Ключові слова: тригліцериди природних олій, переестерифікація лужна, бутанол, калію бутилат, механізм бутанолізу, моноалкілестери.

SUMMARY

Zubenko S.O. Alkaline synthesis, physicochemical and operational properties of butyl esters of fatty acids on the basis of oil's triglycerides. – Qualification scientific work on the manuscript.

Dissertation to receive a scientific degree of Candidate of Sciences (Doctor of Philosophy) in specialty 02.00.13 «Petrochemistry and coal chemistry». V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of an energy-efficient one-stage method of fatty acid butyl esters synthesis by transesterification of triglycerides by n-butyl alcohol over the alkaline catalyst, providing both high yield of esters and spontaneous dividing of products, as well as to estimation of physicochemical and operating properties of obtained esters as potential biodiesel fuel.

To achieve this aim, a high-efficient anhydrous catalyst, being potassium butoxide, obtained on the basis of potassium hydroxide by azeotropic dehydration with butyl alcohol, was used. Technologically acceptable conditions for carrying out the process, which allows obtaining higher than 90 % yield of esters and separation of products, was found. These conditions are the ambient temperature, the catalyst amount 1.4-2.0 wt%, the molar ratio of alcohol to oil 4÷6:1 and the stirring duration 5-15 min.

The composition of products was determined using the methods of gas chromatography, IR-spectroscopy and acid-base titration. Physicochemical properties of monoalkylesters were investigated by a number of standard methods, and operational ones were studied using calorimetry, the motor method for determination of cetane number and the bench tests of automobile diesel engine work.

The excessive stability of reaction system during alkaline butanolysis of oils at the presence of water is explained by the effect of two types of stabilizers, being surfactants (potassium soaps) and mono(di)glycerides, which contributes to the formation of high-stable reverse microemulsions.

It was established, that during butanolysis the glycerol layer, containing two components, which are glycerol and potassium glyceroxide, is formed. The ways of

formation of the latter were considered. The mechanism of butanol molecule activation and further transformations, when potassium butoxide is used as catalyst, was proposed.

The developed method of one-stage synthesis was tested in oil transesterification by a mixture of ethyl and butyl alcohols. High yields of a mixture of fatty acid alkylesters and the proper separation of products were achieved. Adequate mathematical models of the influence of the molar ratio of reagents and the ratio between alcohols on most important process parameters (esters yield, separation degree and composition of products) were built.

It has been established that butyl esters meet the requirements for biocomponents of diesel fuel by a number of physicochemical and operating characteristics (viscosity, density, cloud point, cold filter plugging point, cetane number). The motor bench tests showed that the mixture fuels based on butyl and ethyl esters are similar by their power characteristics, being almost not inferior to petroleum diesel fuel, while exceeding it by environmental performance.

Keywords: natural oil triglycerides, alkaline transesterification, butanol, potassium butoxide, mechanism of butanolysis, monoalkylesters.