



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119586** (13) **U**

(51) МПК (2017.01)

B01J 23/00

B01J 31/08 (2006.01)

C07C 67/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

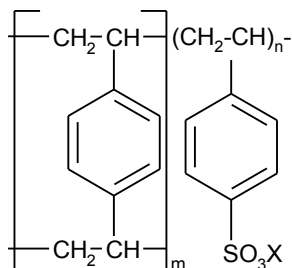
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2017 04279	(72) Винахідник(и): Мельник Юрій Романович (UA), Палюх Зоряна Юріївна (UA), Мельник Степан Романович (UA), Реутський Віктор Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки: 28.04.2017	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.09.2017	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.09.2017, Бюл.№ 18	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів-13, 79013 (UA)

(54) КАТАЛІЗАТОР ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ

(57) Реферат:

Каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола загальної формули



X - іммобілізований катіон металу з ряду, що включає Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} або Cu^{2+} .

UA 119586 U

Корисна модель застосовується для трансестерифікації тригліцеридів вищих жирних кислот (рослинних олій) нижчими аліфатичними спиртами з метою одержання їх естерів. Одержані естери використовують як сировину для фармацевтичної промисловості, у косметичних виробках, як компонент дизельного пального, для одержання паливо-мастильних матеріалів, як проміжні продукти органічного синтезу тощо. Корисна модель стосується каталізу та органічної хімії, зокрема каталізатора - іонообмінної смоли, який додатково містить іммобілізовані катіони металу.

Відомі промислові каталізатори трансестерифікації тригліцеридів - гідроксиди і алкоголяти лужних і лужноземельних металів, які проте виявляють високу чутливість до якості сировини [Sadeq M. S. Development of technology obtaining fatty acid of butyl esters / M. S. Sadeq, I. N. Demidov // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2012. - № 3/6(57). - С. 21-24] і наявності у ній води [Пат. 35913 Україна, МПК C10 L1/00 C07 C69/00. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів / Л.К. Патриляк, В.П. Кухар, К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, І.А. Манза, Ю.Г. Волошина, А.В. Яковенко, В.В. Іваненко, В.І. Храновська, В.В. Петрович; власник Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ПАН України. - № u200805501; заявл. 29.04.08; опубл. 10.10.08, Бюл. № 19. - 4 с]. Ці каталізатори також утворюють мило під час їх нейтралізації та сприяють утворенню емульсії на стадії відділення продуктів реакції [Сухенко, Ю.Г. Технологічні особливості виробництва біодизельного пального з рослинних олій / Ю.Г. Сухенко, В.Ю. Сухенко, Л.В. Марцинкевич, О.О. Твердохліб // Харчова промисловість. - 2008. - № 6. - С. 36].

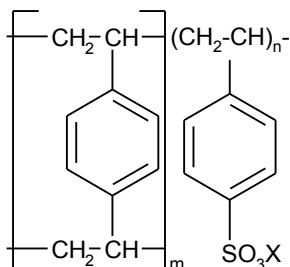
Відомий каталізатор трансестерифікації рафінованих і нерафінованих рослинних олій спиртами C₁-C₅ - гідроксид або алкоголят лужного чи лужноземельного металу (0,025-0,095 моль каталізатора на 100 г глицериду жирної кислоти), у присутності якого процес здійснюють при температурі 5-40 °С і атмосферному тиску, надалі до реакційної маси при перемішуванні додають воду або розбавлену неорганічну кислоту в кількості 0,1-5,0 % у розрахунку на масу естеру жирної кислоти і відстоюють без утворення емульсії важку фазу і легку фазу - естер жирної кислоти. Вказують на дуже низький вміст глицериду у естері, що свідчить про високу активність каталізатора і високий ступінь перетворення глицериду. Проте, каталізатор внаслідок обробки продуктів реакції втрачається з важкою фазою, яка до того ж потребує утилізації. Для одержання естерів етилового і вищих спиртів пропонують використовувати дуже гігроскопічний етилат калію або одержувати каталізатор трансестерифікації розчиненням металічного калію в неопентиловому спирті, що ускладнює як застосування, так і приготування каталізатора [Пат. 2058298 C1 Российская Федерация, МПК C07 C67/03, C07 C69/24, C07 C69/52, C11 C3/04. Способ получения сложных эфиров жирных кислот / Т. Виммер; заявник і патентовласник Vogel und Noot Industrieanlagenbau Gesellschaft m.b.H). - № 5011430/04; заявл. 28.06.91; опубл. 20.04.96].

Відомі каталізатори трансестерифікації - мінеральні кислоти і органічні сульфокислоти, які проте забезпечують нижчу швидкість і, відповідно, вищу тривалість процесу та вимагають більшого надлишку спирту, ніж при каталізі гідроксидами і алкоголятами лужних і лужноземельних металів. Зокрема, відомий каталізатор трансестерифікації соняшникової олії ізопропанолом - сульфатна кислота, застосування якого у кількості 2 % за умови 25 разового мольного надлишку спирту і температури 80 °С забезпечує вихід естерів 96-98 % лише за 14-16 год. реакції. За умови 5 разового мольного надлишку спирту вихід продуктів трансестерифікації становить лише 60 %. Також вказаний каталізатор необхідно нейтралізувати після завершення реакції, що зумовлює його повну втрату [Получение биодизеля кислотноокатализируемой переэтерификацией подсолнечного масла изопропиловым спиртом / [А.У. Ишбаева, Л.А. Талипова, Р.Н. Шахмаев и др.] // Башкирский химический журнал. - 2009. - Том. 16. - № 2. - С. 36-38.].

Відомі каталізатори трансестерифікації олій і/або жирів біологічного походження метиловим, етиловим, пропіловим, бутиловим спиртами або їх ізомерами, але переважно метиловим або етиловим спиртами, - титанат кальцію, аргінат цинку та пірофосфат кремнію, незважаючи на достатньо високий ступінь переестерифікації олій 87,3-82,4 % та час перебування речовин у реакційній зоні 5 хв., вимагають високої температури реакції - 180 °С, знаходження спирту у вигляді пари, необхідність підтримання високого тиску. Вказується, що спостерігається зменшення активності цих каталізаторів при збільшенні довжини вуглецевого ланцюга спирту [Пат. 101360 C2 Україна, МПК C11 C3/10. Спосіб переестерифікації спиртами олій і/або жирів біологічного походження / В.В. Стрелко, В.О. Денисович, О.С. Федоришин, Д.О. Широков, Т.І. Миронюк; власник Інститут сорбції та проблем ендекології НАН України. - № a201011513; заявл. 28.09.10; опубл. 10.03.11, Бюл. № 5; видача патенту 25.03.13, Бюл. № 6. - 5 с].

Відомий каталізатор - іонообмінна смола в OH^- -формі (марка PA308, PA306, PA306s, HPA25 (Mitsubishi Chemical)), яка в реакції алкохолізу триолеату гліцерину етанолом при температурі 60-100 °C забезпечує високу конверсію жиру і демонструє високу активність, яка, проте, помітно зменшується протягом експерименту через присутність олеїнової кислоти, що утворюється внаслідок іонообмінної реакції гідроксид-іона із залишком олеїнової кислоти у гліцеридах [Biodiesel production using anionic ion exchanged resin as heterogeneous catalyst / [M. Shibasaki-Kitagawa, H. Honda, H. Kuribayashi та ін.] // Bioresour. Technol. - 2007. - № 98. - С. 416-421.].

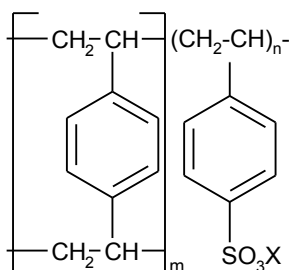
Найбільш близьким до корисної моделі, що заявляється, є каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола Amberlyst 15, загальної формули



де X - іммобілізований іон H^+ , який забезпечує ступінь перетворення триолеату до метилових естерів жирних кислот 97 % за 2 год. реакції. Проте, ці показники досягаються за умови високої температури (200 °C) і значного надлишку спирту, що відповідає мольному співвідношенню олія: спирт - 1:24, а при вмісті води у реакційній суміші понад 1 % конверсія триолеату зменшується [Paterson G. Ion-exchange resins as heterogeneous catalysts in biodiesel production from triolein and canola oil: Thesis Subm. for the Degree of Master of Science in the Department of Chemical and Biological Engineering University of Saskatchewan / Paterson Greg-Saskatoon, 2012. - 109 с].

В основу корисної моделі поставлено задачу створення каталізатора трансестерифікації - іонообмінної смоли, в якому введення іммобілізованого катіону металу X забезпечить простоту приготування каталізатора, мінімальну його чутливість до наявності води у спирті та чистоти реагентів, достатню швидкість реакції тригліцеридів вищих жирних кислот (рослинних олій) і нижчих аліфатичних спиртів при помірній температурі, яка не перевищує температуру кипіння спирту, досягнення високої конверсії тригліцеридів, відділення каталізатора від продуктів реакції фільтруванням і його повторне використання у реакції трансестерифікації.

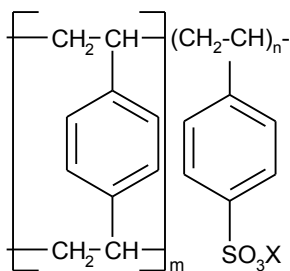
Поставлена задача вирішується тим, що каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола загальної формули



згідно з корисною моделлю, X - іммобілізований катіон металу з ряду, що включає Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} або Cu^{2+} .

Іммобілізація катіонів металів здійснюється з розчинів їх солей, що характеризує простоту приготування каталізатора. Іммобілізовані катіони металів міцно утримуються сульфогрупами катіоніту, що робить каталізатор нечутливим до чистоти олії та наявності води у реагентах чи реакційні суміші. Електрофільні властивості катіонів металів, іммобілізованих іонообмінною смолою, забезпечують високу активність каталізатора і, як наслідок, високі швидкість реакції та конверсію тригліцеридів при їх взаємодії з нижчими аліфатичними спиртами і можливість вести реакцію при помірній температурі, яка не перевищує температуру кипіння спирту, та невисокому надлишку спирту. Нерозчинність каталізатора у реакційній суміші дозволяє забезпечити його відділення від продуктів реакції фільтруванням і повторне використання у реакції трансестерифікації.

Каталізатор трансестерифікації готують витримуванням іонообмінної смоли загальної формули



де $X=H^+$ у розчині солі металу з ряду, що містить катіони Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} або Cu^{2+} не менше однієї години. Концентрація солі у розчині повинна бути такою, щоб мольне співвідношення катіон металу солі: H^+ становило не менше, ніж 1:1.

Реакцію трансестерифікації триолеату гліцерину спиртами C_2-C_4 у присутності вказаного каталізатора здійснюють при температурі 78-110 °С, яка не перевищує температуру кипіння спирту, мольному співвідношенні спирт: тригліцерид - (3,7-10):1 та вмісті каталізатора 0,5-8,0 мас. % протягом 1,5-4 год. у реакційній установці, яка складається з термостійкої круглодонної колби і зворотного холодильника. Реакцію здійснюють при механічному перемішуванні реакційної суміші з частотою не менше, ніж 80 об/хв. Конверсію тригліцериду розраховують за кількістю прореагованого спирту, вміст якого у реакційній суміші визначають хроматографічно.

Суть корисної моделі підтверджується наведеними нижче прикладами.

Послідовність приготування каталізатора наведена у прикладах (1-6).

Приклад 1. Каталізатор трансестерифікації одержують витримуванням 20 г іонообмінної смоли КУ-2-8 в Н-формі у 200 см³ розчину з 38,7 г пентагідрату сульфату купруму (II) у дистильованій воді протягом 2-х годин. Вказана кількість солі та іонообмінної смоли забезпечує мольне співвідношення катіонів $Cu^{2+}:H^+$ - 3,4:1. Надалі гетерогенний каталізатор відфільтровують, промивають дистильованою водою і висушують на повітрі.

Приклад 2-6. Аналогічно одержують каталізатори трансестерифікації витримуванням аналогічної кількості іонообмінної смоли КУ-2-8 в Н-формі у 200 см³ розчину гексагідрату кобальту (II), гептагідрату нікелю, дигідрату хлориду стануму (II), гептагідрату сульфату цинку і октадекагідрату сульфату алюмінію з масою солей 35,7 г, 20,32 г, 33,9 г, 26,4 г, 31,0 г, відповідно. Вказана кількість солі та іонообмінної смоли забезпечує мольне співвідношення їх катіонів $Co^{2+}:H^+$ - 3,6:1, $Ni^{2+}:H^+$ - 1,6:1, $Sn^{2+}:H^+$ - 3,3:1, $Zn^{2+}:H^+$ - 2,0:1, $Al^{3+}:H^+$ - 1,0:1, відповідно. Одержані гетерогенні каталізатори відфільтровують, промивають дистильованою водою і висушують на повітрі.

Ефективність каталізатора трансестерифікації підтверджують наведені нижче приклади 7-34 (табл. 1).

Приклад 7. Реакцію трансестерифікації триолеату гліцерину (ТГ) етанолом здійснюють в описаній вище установці при температурі 80 °С, мольному співвідношенні етанол: ТГ - 4:1, каталізатор іонообмінна смола КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Sn^{2+} , вміст каталізатора 2 мас. %. У колбу подають компоненти реакційної суміші у визначеному співвідношенні. До 60 см³ (55,665 г) рафінованої соняшникової олії (ДСТУ 4492:2005) додають зневоднений спирт етиловий ректифікований (ДСТУ 4221:2003) у розрахованій кількості 15,5 см³ (12,200 г) та каталізатор КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Sn (1,357 г). Реакцію здійснюють впродовж 2,5 год. при інтенсивності перемішуванні реакційної суміші 80 об/хв. Визначена у продуктах реакції конверсія ТГ становить 86,6 %.

Приклад 8-11. Реакцію трансестерифікації рафінованої соняшникової олії здійснюють аналогічно як у прикладі 1, але як каталізатор використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} вміст каталізатора 2 мас. %. Конверсія ТГ становить: КУ-2-8/ Zn^{2+} - 69,3 %, КУ-2-8/ Ni^{2+} - 58,9 %, КУ-2-8/ Co^{2+} - 58,0 %, КУ-2-8/ Cu^{2+} - 46,0 %.

Приклад 12-15. Реакцію трансестерифікації рафінованої соняшникової олії естеро-альдегідною фракцією (ЕАФ) з вмістом води ~9 мас. % здійснюють аналогічно як у прикладі 1 при мольному співвідношенні ЕАФ: ТГ - 3,7:1. Умови реакції відрізняються лише тим, що як каталізатор використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , вміст каталізатора 2 мас. %. Конверсія ТГ становить: КУ-2-8/ Zn^{2+} - 96,1 %, КУ-2-8/ Ni^{2+} - 94,2 %, КУ-2-8/ Co^{2+} - 84,9 %, КУ-2-8/ Cu^{2+} - 86,0 %.

Приклад 16-20. Реакцію трансестерифікації ТГ пропан-1-олом здійснюють при мольному співвідношенні пропан-1-ол:ТГ - 4:1, як каталізатор реакції використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} вміст каталізатора 2 мас. %. До 125 см³ соняшникової олії додають спирт та каталізатор. Реакцію здійснюють впродовж 4 год.

при температурі 80 °С та інтенсивності перемішування суміші 80 об/хв. Конверсія ТГ становить: КУ-2-8/Al³⁺ - 94,7 %, КУ-2-8/Zn²⁺ - 97,2 %, КУ-2-8/Sn²⁺ - 97,6 %, КУ-2-8/Co²⁺ - 99,9 %, КУ-2-8/Ni²⁺ - 99,7 %.

5 Приклад 21-25. Реакцію трансестерифікації ТГ пропан-2-олом здійснюють аналогічно прикладу 1, при мольному співвідношенні пропан-2-ол:ТГ - 4:1, як каталізатор реакції використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, вміст каталізатора 2 мас. %. Конверсія ТГ становить: КУ-2-8/Zn²⁺ - 70,0 %, КУ-2-8/Ni²⁺ - 57,9 %, КУ-2-8/Co²⁺ - 57,0 %, КУ-2-8/Al³⁺ - 52,0 %, КУ-2-8/Sn²⁺ - 75,0.

10 Приклад 26. Реакцію трансестерифікації ТГ бутан-1-олом здійснюють при мольному співвідношенні бутан-1-ол:ТГ - 10:1, як каталізатор реакції використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Ni²⁺, вміст каталізатора 2 мас. %. До 125 см³ (110,652 г) соняшникової олії додають бутан-1-ол у розрахованій кількості 120 см³ (97,200 г) та каталізатор КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ (4,157 г). Реакцію здійснюють впродовж 4 год. при температурі 80 °С та інтенсивності перемішування реакційної суміші 80 об/хв. Конверсія ТГ становить 79,1 %.

15 Приклад 27-30. Реакцію трансестерифікації нерафінованої ріпакової олії пропан-2-олом здійснюють при мольному співвідношенні пропан-2-ол:ТГ - 4:1, як каталізатор реакції використовують іонообмінну смолу КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Al³⁺, Sn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ вміст каталізатора 2 мас. %. До 40 см³ ріпакової олії додають спирт та каталізатор у розрахованих кількостях. Реакцію здійснюють впродовж 4 год. при температурі 80 °С та інтенсивності перемішування суміші 80 об/хв. Конверсія ріпакової олії становить: КУ-2-8/Al³⁺ - 92,8 %, КУ-2-8/Sn²⁺ - 100 %, КУ-2-8/Co²⁺ - 57,0 %, КУ-2-8/Ni²⁺ - 100 %.

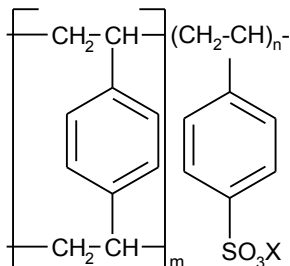
Таблиця

Трансестерифікація тригліцеридів олії спиртами C₂-C₄

№ прикладу	Мольне співвідношення спирт: ТГ	Каталізатор	Час реакції, хв.	Конверсія ТГ, %
Етанол: соняшникова олія, температура - 80 °С				
7	4:1	КУ-2-8/Sn ²⁺	150	86,6
8	4:1	КУ-2-8/Zn ²⁺	150	69,3
9	4:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	58,9
10	4:1	КУ-2-8/Co ²⁺	240	58,0
11	4:1	КУ-2-8/Cu ²⁺	210	46,0
ЕАФ: соняшникова олія, температура - 80 °С				
12	3,7:1	КУ-2-8/Zn ²⁺	120	96,1
13	3,7:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	120	94,2
14	3,7:1	КУ-2-8/Co ²⁺	120	84,9
15	3,7:1	КУ-2-8/Cu ²⁺	90	86,0
Пропан-1-ол: соняшникова олія, температура - 80 °С				
16	4:1	КУ-2-8/Al ³⁺	240	94,7
17	4:1	КУ-2-8/Zn ²⁺	240	97,2
18	4:1	КУ-2-8/Sn ²⁺	240	97,6
19	4:1	КУ-2-8/Co ²⁺	240	99,9
20	4:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	99,7
Пропан-2-ол: соняшникова олія, температура - 80 °С				
21	4:1	КУ-2-8/Al ³⁺	240	52,0
22	4:1	КУ-2-8/Zn ²⁺	240	70,0
23	4:1	КУ-2-8/Sn ²⁺	240	75,0
24	4:1	КУ-2-8/Co ²⁺	240	57,0
25	4:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	57,9
Бутан-1-ол: соняшникова олія, температура - 110 °С				
26	10:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	71,8
Пропан-2-ол: ріпакова олія, температура - 80 °С				
27	4:1	КУ-2-8/Al ³⁺	240	92,8
28	4:1	КУ-2-8/Sn ²⁺	240	100
29	4:1	КУ-2-8/Co ²⁺	240	57,0
30	4:1	КУ-2-8/Ni ²⁺	240	100

Приклад 31-34. Реакцію трансестерифікації триолеату гліцерину етанолом здійснюють із виділеним із попереднього дослідження каталізатором, аналогічно прикладу 1, у присутності каталізатора іонообмінної смоли КУ-2-8 з іммобілізованими катіонами Sn^{2+} . У чотирьох експериментах конверсія ТГ становить 88,6 %, 90,3 %, 89,4 % та 88,9 %, відповідно.

Як видно з прикладів 1-6, каталізатор трансестерифікації - іонообмінну смолу загальної формули



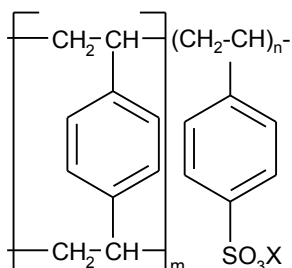
одержують іммобілізацією катіонів металів Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} або Cu^{2+} з розчинів їх солей.

Аналіз даних, наведених у табл. 1, показує, що використання вищевказаного каталізатора трансестерифікації дозволяє досягти високих значень конверсії тригліцеридів при температурі реакції 80-110 °С, яка не перевищує температуру кипіння відповідного нижчого аліфатичного спирту, за умови невисокого мольного надлишку спирту (від 3,7:1 до 10:1). Наявність води до 9 мас. % у спирті та використання етанолу у вигляді технічного продукту (естеро-альдегідної фракції) не впливає на активність каталізатора і забезпечує конверсію тригліцеридів 96,1 %.

З прикладів 31-34 очевидно, що каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола з іммобілізованими катіонами металу Sn^{2+} , після відділення фільтруванням від продуктів реакції, при його повторному використанні забезпечує високу конверсію тригліцеридів.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Каталізатор трансестерифікації - іонообмінна смола загальної формули



який **відрізняється** тим, що X - іммобілізований катіон металу з ряду, що включає Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} або Cu^{2+} .

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601