

Даний винахід стосується способу одержання ефірів жирних кислот із жиру і/або олії біологічного походження шляхом переетерифікації.

Реакції переетерифікації у принципі відомі, вони являють собою важливий з економічного погляду клас здійснюваних у промисловому масштабі органічних реакцій. При переетерифікації за рахунок заміни в молекулі складного ефіру кислотних груп або заміни спиртових груп цей ефір переводять в інший складний ефір. Якщо при переетерифікації замінюють спиртові групи, то мова йде про так званий алкохоліз (інша прийнята назва алканоліз). При алкохолізі для одержання високого виходу потрібного ефіру спирт додають у надлишковій кількості. Останнім часом у зв'язку зі збільшенням виробництва дизельного пального із природної сировини істотно зросла актуальність проблеми одержання алкілових ефірів, насамперед метилових ефірів, шляхом алкохолізу рослинних олій (наприклад, рапсової олії).

Переетерифікація являє собою рівноважну реакцію, ініційовану, як правило, уже самим змішуванням реагентів. Однак реакція протікає настільки повільно, що з міркувань економічності для її здійснення потрібен каталізатор. Такими каталізаторами служать зазвичай сильні кислоти або сильні основи.

Жири та олії біологічного походження складаються переважно з гліцеридів (моно-, ди- і тригліцеридів). При переетерифікації таких жирів і олій компонент гліцерин можна замінювати низькомолекулярними одноатомними спиртами. На практиці з цією метою часто використовують метод Бредшоу (Bradshaw) (який описано у патентах US 2271619 і US 2360844). Реакцію проводять у відкритій посудині, яка може бути зробленою зі звичайної вуглецевої сталі. Жир або олія повинні бути в сухому (безводному) стані, чистими і, насамперед, нейтральними, інакше кажучи, вміст вільних жирних кислот у них має бути настільки малим, щоб можна було знехтувати ним (кислотне число не вище за 1,5). Вихідний продукт нагрівають приблизно до 80°C, після чого надмірно, у кількості порядку від 1,2- до 1,6-кратної стехіометричної кількості, додають комерційно доступний безводний метанол (99,7мас.%) з вмістом 0,1-0,5мас.% гідроксиду натрію або гідроксиду калію в розчиненому вигляді. Додавши спирт, суміш перемішують протягом декількох хвилин і залишають для витримання. Зразу ж гліцерин починає осаджуватися. Оскільки він практично не містить води і його вага значно перевищує вагу інших рідин, його осадження відбувається легко, і при цьому він утворює в посудині придонний шар. Реакція між олією і метанолом з утворенням складного метилового ефіру зазвичай через одну годину завершується на 98%. Донний (нижній) шар містить не менш як 90% первісної кількості гліцерину, що міститься в жирі. До складу верхнього шару входять складні метилові ефіри, спирт і луг, які не прореагували, залишковий гліцерин і найменшальніша кількість мила. Усі ці домішки видаляють з ефірів багаторазовим промиванням невеликими кількостями теплої води. Переваги такої технології є очевидними: по-перше, вона дозволяє одержувати метилові або етилові ефіри безпосередньо з жиру без проведення відповідної проміжної операції, по-друге, температура реакції низька і, по-третє, вона не потребує апаратури зі спеціального корозійностійкого матеріалу.

Далі за методом Бредшоу отримані метилові ефіри використовують, здійснюючи процес у безперервному режимі, для одержання безводного мила. З цією метою ефіри омиляють при низькій температурі гідроксидом натрію та гідроксидом калію, і леткий метанол, що вивільняється при цьому, знову повертають у технологічний цикл.

Feuge i Gros досліджували реакцію переетерифікації арахісової олії з використанням етанолу [див. Joura. Am. Chem. Soc. 26, стор. 97-102 (1949)]. Вони встановили, що оптимальною для такої реакції є температура порядку 50°C, оскільки при цій температурі вдавалося одержувати гліцерин з більш високим виходом, ніж при 30 або 70°C.

Toyama та ін. [Y. Toyama, T. Tsuchiya i T. Ishikawa, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan, 36, стор. 230-232 B (1933)] встановили, що рівноваги між метанолом або етанолом і жирами можна досягти у присутності гідроксиду натрію при кімнатній температурі протягом двох годин. Для доведення реакції до повного хімічного перетворення жиру на моноефір слід видалити вивільнений гліцерин.

У статті Райта та ін. [див. H.J. Wright, J.B. Segur, H.V. Clark, S.K. Coburn, E.E. Langdon i R.N. DuPuis, Oil & Soap, 21, стор. 145-148 (1944)] докладно розглядаються оптимальні умови проведення алкохолізу жирів за допомогою метанолу й етанолу. Крім того, автори описують експерименти зі здійснення алкохолізу з використанням інших одноатомних спиртів. У названій публікації зазначено, що при проведенні вищеописаного, каталізованого лугом алкохолізу повноцінного ефекту можна досягти лише в тих випадках, коли жир практично не містить вільних жирних кислот, а реакційна суміш не містить води. При недотриманні принаймні однієї з цих умов відбувається омилення, що спричиняє зниження лужності й утворення гелеподібної структури, яка перешкоджає відділенню й осадженню гліцерину або сповільнює цей процес.

Труднощі виникають при етанолізі в тих випадках, коли вміст вільних жирних кислот у жирі становить більше ніж 0,5мас.%. Якщо вводити в реакцію 30 частин етанолу, 100 частин олії насіння бавовнику та 0,5мас.% гідроксиду натрію, то вихід гліцерину через присутність у реакційній суміші 0,3мас.% води істотно знижується. Однак негативний вплив вологи можна частково компенсувати за рахунок додаткового додавання луку і/або спирту. Якщо вміст каталізатора подвоїти або кількість спирту збільшити до 40 частин, то вміст води в реакційній суміші може становити 0,6мас.%.

Райт та інші автори встановили далі, що швидкість реакції в цілому обмежена в принципі проміжком часу, який потрібен для гравітаційного відділення гліцерину. Безперервне відділення методом центрифугування при 65°C з перебуванням матеріалу в апараті протягом приблизно 5 хвилин давало відносно високий результат, порядку 85% від теорії. Твердження Бредшоу та Мойлі (Meuly) про те, що при поетапному додаванні спирту і видаленні утворюваного гліцерину потрібна менша кількість спирту, підтверджувалося результатами метанолізу, однак такий підхід неприйнятний для етанолізу, оскільки він спричиняє гелеутворення (желатинування).

Ряд проблем виникає, насамперед, у тих випадках, коли при переетерифікації тригліцеридів за допомогою метанолу й етанолу використовують як каталізатори натрієві й калієві сполуки. Так, зокрема, розділення обох фаз після завершення реакції переетерифікації в емульсії, яка утворилася в ході реакції, відбувається настільки повільно, що цей процес є невинновано затягнутим у часі й вимагає до того ж великих реакційних об'ємів. Крім того, в моноефірній фазі й після розділення фаз усе ще присутні дуже тонко суспендовані в ній крапельки гліцерину, для видалення яких потрібне промивання водою. Що стосується каталізатора, розподіленого між обома фазами, то, завершивши реакцію, його слід видаляти

принаймні з моноефірної фази. Залежно від подальшого використання гліцерину, розчинений каталізатор потрібно, крім того, видаляти також із гліцеринової фази. На додаток до вищезгаданих, ще одна проблема полягає в тому, що в деяких випадках реакція починається не безпосередньо після приготування суміші.

Для вирішення зазначених проблем пропонувався цілий ряд відповідних способів. Так, наприклад, у патенті US 2383614 описано спосіб здійснюваного в безперервному режимі алкоголізу жиру, у якому часткову етерифікацію жиру або олії проводять у разі потреби поетапно, а гліцерин виділяють також у кілька стадій. Згідно з патентом US 2383580, завершивши реакцію, спочатку інгібують, нейтралізуючи реакційну суміш, використовуваний каталізатор, після чого перегонкою видаляють надлишковий спирт. Решту реакційної суміші переганяють в умовах вакууму. При цьому відбувається розділення конденсату з утворенням двох шарів: гліцеринового шару і шару алкілового ефіру жирної кислоти.

Згідно із запропонованим у патенті US 4164506 способом, що здійснюється за двостадійним механізмом, спочатку вільні жирні кислоти вводять у взаємодію з коротколанцюжковими спиртами у присутності кислотних каталізаторів з утворенням у результаті відповідних складних ефірів. Після цього проводять переетерифікацію гліцеридів у присутності лугу, виділяючи наприкінці гліцерин.

У викладеній заявці DE 3421217 A1 описано спосіб одержання ефірів жирних кислот із використанням коротколанцюжкових первинних і вторинних спиртів з 1-5 атомами вуглецю методом переетерифікації гліцеридів. При цьому через рідкі гліцериди при температурах в інтервалі від 230 до 270°C пропускають потік газоподібного спирту. За допомогою цього потоку з реакційної зони відбирають продуктову суміш із гліцерину й алкілового ефіру жирної кислоти, яку потім розділяють. Луг, що виступає каталізатором, розчинено в рідких гліcerидах, які містяться в реакційній посудині.

Згідно з описаним у заявці DE 19803053 Cl способом тригліцериди в присутності відповідних каталізаторів, таких, наприклад, як цинкові мила, піддають, оптимально в прямоточних колонках при температурах в інтервалі від 200 до 240°C і при тискові аж до 90бар, взаємодії зі спиртом, використовуваним у багаторазовому молярному надлишку. Відділивши надлишковий спирт, одержують суміші алкілових ефірів і гліцерину, які потім розділяють у сепараторі на легшу органічну фазу і гліцеринову фазу. Безпосередньо після розділення фаз проводять даліше перероблення й очищення продуктів. Ефірну фазу, щоб вилучити розчинені у продукті залишки гліцерину, промивають водою. В результаті такого промивання вдається вилучити також приблизно 40% розчинених в ефірі як каталізатор цинкових мил у вигляді гідроксиду цинку.

Далі проводилися дослідження, що ставили собі за мету з'ясувати можливість заміни натрієвих і калієвих сполук на основні сполуки амонію як каталізатор або реагенту. Шухардт та інші [див. Journ. Braz. Chem. Soc. 9, стор. 199-210 (1998)] щодо придатності як каталізатора для алкоголізу жирів і олій досліджували активність багатьох неіонних основ, наприклад, амінів, таких, як триетиламін, піперидин, 1,2,2,6,6-пентаметилпіридин, піридин, 2,6-ди-трет.-бутилпіридин, 4-диметиламінопіридин (ДАМП), гуанідини, такі, як 1,5,7-триазабіцикло[4.4.0]дец-5-ен (ТБД), 1,1,3,3-тетраметилгуанідин (ТМГ), 1,1,2,3,3-пентабутилгуанідин (ПБГ), 1,3-дифенілгуанідин, 1,2,3-трифенілгуанідин та інші аміно- й нітрогуанідини, триаміно(іміно)фосфорани, такі,

як трет.-бутиліміно-2-діетиламіно-1,3-пергідро-1,2,3-діазафосфоран (БДЕФ), трис(диметиламіно)метиліміно-фосфоран (Me₃F). Останні часто використовують в органічному синтезі. У серії дослідів проводили порівняння каталітичної активності деяких гуанідинів, наприклад, амінів DBU (1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен) і DBN, і фосфоранів БДЕФ і Me₃F з іншими основами. Гуанідини, як було встановлено, є більш активними каталізаторами. Ця активність зумовлена їхньою відносною основністю. Активність ТБД при концентрації 3мол.% виявилася приблизно такою ж, як активність карбонату калію при аналогічній концентрації 3мол.%.

Перевага, забезпечувана гуанідинами при переетерифікації жирів та олій біологічного походження, полягає в можливості їх гетерогенізації на органічних полімерах і здійснення тим самим гетерогенного каталізу. Шухардт та інші досліджували целюлозу, полістирол/дивінілбензол і поліуретани на їхню придатність як носіїв для гуанідинів. Гетерогенізація гуанідинів на органічних полімерах і їх використання при переетерифікації рослинних олій описано в патенті Бразилії 8202429 (1984, винахідники U, Schuchardt і O.C Lopes). Гуанідини, зв'язані з гелеподібними полі(стирол/дивінілбензолом), відповідно целюлозою, виявляли в порівнянні з каталітичною реакцією в гомогенній фазі трохи знижену активність. Однак вони дозволяли досягти такого ж високого ступеня перетворення при збільшенні тривалості реакції. Незважаючи на меншу активність у порівнянні з їхніми гомогенними аналогами, усі гуанідини з умістом полімеру могли повторно використовуватися в декількох послідовних циклах. Однак при цьому спостерігалася зниження активності, і вже після приблизно 9 циклів вона знизилася до дуже низького рівня. Таке падіння активності при повторному застосуванні було зумовлене, головним чином, повільним виділенням закріпленої основи з полімерів.

До рівня техніки належить далі каталітичне прискорення реакції переетерифікації метилових ефірів фталевої кислоти за допомогою гліколів за рахунок використання ацетату цинку та інших кислотних каталізаторів. Алкоголіз жирів і олій, здійснюваний за допомогою цинкових мил як каталізаторів при високих температурах (більше ніж 210°C), описано у згаданій вище заявці DE 19803053 Cl. Оскільки мила важких металів, такі, наприклад, як ацетат цинку, здатні розчинятися в реакційній суміші зі спирту, олії, жирної кислоти, алканолового ефіру й гліцерину, гетерогенний каталіз неможливий. Крім того, при нижчих температурах, наприклад, при 85°C, не було виявлено скільки-небудь помітної взаємодії з цинковими милами, що виступають каталізатором.

З вищенаведеного випливає, що проблема одержання монефірів жирних кислот із жиру і/або олій біологічного походження дотепер не знайшла задовільного розв'язку. Жири й олії біологічного походження поряд із гліцерином завжди містять також вільні жирні кислоти, з якими використовувані зазвичай у таких випадках каталізатори (насамперед, оксиди лужних металів або алкогольати лужних металів) не сумісні зовсім або важко сумісні. Тому вільні жирні кислоти, що містяться у вихідному продукті, до початку переетерифікації, насамперед при використанні лужних каталізаторів, слід практично повністю вилучати, допускаючи їх залишкову концентрацію в 0,1мас.% і менше. Якщо ж вихідний продукт містить вільні жирні кислоти у великій кількості, то для хімічної нейтралізації їх потрібні значні матеріально-технічні витрати, і

продукт потім нейтралізують зазвичай шляхом так званої парової екстракції при 240-260°C. Така висока температура потребує у свою чергу відповідних енерговитрат.

Виходячи з вищенаведеного, в основу даного винаходу було покладено завдання розробити спосіб із застосуванням гетерогенного каталізу, призначеного для переетерифікації жиру і/або олії біологічного походження, у якому використовуваний каталізатор зберігає стабільність, а утворювані продукти не забруднені домішками каталітичного матеріалу. Насамперед, передбачалося, що за допомогою нового способу буде забезпечена можливість перетворювання також вільних жирних кислот, які містяться у вихідному матеріалі, на складні ефіри, щоб уникнути в такий спосіб потреби нейтралізації, як це має місце на сьогодні. Крім того, передбачалося, що новий спосіб має бути простим у здійсненні і забезпечувати високий вихід.

Це завдання вирішується за даним винаходом завдяки новому способу, який включає зазначені в п.1 формули винаходу операції. Як спирт у способі в оптимальному варіанті використовують одноатомний спирт.

Згідно з цим несподівано було встановлено, що, наприклад, цинкова сіль аргініну не розчиняється в метанолі, так само як і в сумішах із гліцеридів, гліцерину, метилових ефірів і метанолу, використовуваних зазвичай при метанолізі. Після 4-годинної екстракції метанолом в екстракторі Сокслета не було виявлено ніякого зниження маси. Тим самим підтверджується придатність цієї сполуки для використання як каталізатора переетерифікації, де застосовують гетерогенний каталіз. При метанолізі з використанням аргінату цинку як каталізатора, який проводили при 85°C і додаванні 6мол. еквівалентів метанолу до нейтралізованої пальмової олії, через 180хв. одержували метилові ефіри з виходом 45%. За тих самих умов, але з використанням гліцинату цинку як каталізатора, через 180 хвилин контактування вихід метилових ефірів становив лише 0,5%. Більш висока активність аргінату цинку при низьких температурах зумовлена, очевидно, більшою основністю аргініну в порівнянні з гліцином. При 135°C ця різниця в каталітичній активності між аргінатом цинку та гліцином цинку менша, ніж при 20°C. Аргінат цинку відрізняється тим, що він не розчиняється ні в метанолі, ні в жирах і оліях. Тим самим він може бути основою для алкохолізу із застосуванням гетерогенного каталізу. Аналогічні властивості має також аргінат кадмію.

З аргінату цинку можна пресувати відносно стійкі таблетки і в такому вигляді можна поміщати їх як насадку в трубчастий реактор. Працюючи за іншою технологією, порошкоподібний, дрібнокристалічний аргінат металу суспендують у суміші олії та спирту. Після проходження каскаду посудин з мішалками каталізатор відфільтровують або відокремлюють за допомогою центрифуги і повертають у технологічний цикл. Потім суміш, яка утворилася в ході реакції і містить надлишковий метанол, гліцерин і, необов'язково, воду (при великих концентраціях вільних жирних кислот у вихідному матеріалі) декантують, відокремлюючи в такий спосіб від метилефірної фази. З утворених ефірів відганяють неомилювані та непрореаговані залишки, і ефіри піддають очищенню.

Як було далі встановлено, солі амінокислот, що утворюються з важкими металами і не розчиняються в реакційних сумішах із гліцеридів, спиртів, алкілових ефірів жирних кислот і гліцерину, каталізують алкохоліз гліцеридів і в присутності вільних жирних кислот. Оптимальними металами є цинк, лантан, кадмій, залізо тощо. При цьому підготовлені для переетерифікації жири й олії можуть містити підвищені кількості вільних жирних кислот. Навіть якщо вміст останніх становить близько 10мас.%, швидкість реакції переетерифікації з каталізаторами за даним винаходом при температурах понад 100°C залишається досить високою, що узгоджується з її економічною доцільністю. Оптимальними алканолами для способу за даним винаходом є первинні і вторинні алканоли з 1-6 С-атомами.

У присутності підвищених кількостей вільних жирних кислот швидкість реакції в порівнянні з такою у випадках нейтральних олій без умісту жирів трохи знижується. Однак за рахунок підвищення вмісту алканолів і/або температури і/або концентрації каталізаторів можна компенсувати спад активності каталізатора і досягти достатньої для практичних цілей швидкості реакції.

Подальші дослідження показали, що придатними у функції каталізаторів при переетерифікації гліцеридів за допомогою алканолів є також утворювані з важкими металами солі бетаїну, карнітину і таурину, які містять четвертинний азот. При температурах понад 100°C вони проявляють високу каталітичну активність. Особливо слід виділити лантанову сіль таурину, яка відрізняється стійкістю до термічних навантажень і нерозчинністю в розглянутих реакційних середовищах.

Каталізатори за даним винаходом не утворюють з вільними жирними кислотами мила, які утруднюють відділення гліцерину через дію емульгатора. Після 93-годинного контактування при 135°C не спостерігалось ніякого зниження каталітичної активності аргінату цинку. Кількість побічних продуктів, таких, як токоферолі, токотриенолі і каротини, при відносно високій температурі 135°C не зменшувалася навіть за тривалості реакції понад 4 години.

За певних умов при етерифікації тригліцеридів у періодичному процесі у випадку підвищеного вмісту жирних кислот доцільно додавати алканол за декілька разів (східчасто). Спочатку додають приблизно 1/3 від усієї передбаченої кількості алканолу і витримують далі протягом певного проміжку часу до повного перетворення алканолу. Потім додають наступну порцію і знову витримують протягом короткого проміжку часу. У такому режимі працюють доти, доки весь алканол не буде введено в реакцію.

При здійсненні запропонованої у винаході переетерифікації тригліцеридів з умістом вільних жирних кислот в підвищених кількостях, вода, що утворюється разом із гліцерином, у суміші з гліцерином осаджується у вигляді окремої важкої фази. Цю суміш із гліцерину і води декантують. Оскільки при застосуванні твердого каталізатора виключається можливість утворення мил, така утворена спільно гліцерином і водою суміш ніяким чином не підвищує тенденції до утворення емульсії. Розділення реакційної суміші на дві рідкі фази проводять швидко і повністю при температурі понад 100°C. У результаті утворюються дві співіснуючі прозорі рідкі фази. При більш низьких температурах рекомендується використовувати центрифугу.

При традиційному алкохолізі, для прискорення якого застосовують основні каталізатори, такі, як метилат натрію, гідроксид натрію, метилат калію, гідроксид калію та ін., передбачається потреба по змозі повністю вилучати вільні жирні кислоти з вихідного матеріалу. Оскільки жири й олії з насіння олійних

культур лише в рідкісних випадках містять вільні жирні кислоти в кількості більш ніж 20мас.%, при алканолізі, здійснюваному способом за даним винаходом, відпадає потреба нейтралізувати вихідний продукт. Виключення з процесу цієї проміжної стадії означає істотну економію матеріально-технічних витрат, інвестицій і трудовитрат.

Якщо, як пропонується у даному винаході, застосовувати солі, не розчинні в реакційній суміші, то при цьому можна використовувати переваги гетерогенної технології. У цьому випадку обидві рідкі фази, що утворюються при алканолізі, не містять каталізатора, що значно спрощує їх подальше перероблення. Оскільки каталізatori за даним винаходом мають термостійкість при температурах аж до порядку 200°C, алканоліз можна проводити в діапазоні температур аж до 180°C без небезпеки виникнення побічних реакцій. Насамкінець слід відзначити і такий фактор, як висока швидкість реакції при температурах понад 120°C, що дозволяє вести процес у безперервному режимі.

Нижче як приклади наведено деякі амінокислоти, які можна застосовувати у способі за даним винаходом. До них належать аргінін, аспарагін, карнітин, креатин, бетаїн, диметилгліцин, гліцин, лізин, орнітин, таурин та ін. Не розчинні в алканолах солі цих амінокислот, утворені з важкими металами, можна використовувати як каталізatori для гетерогенної переестерифікації жирів і олій за допомогою алканолів.

Нижче запропонований у даному винаході спосіб більш докладно пояснюється на прикладах його здійснення, які ніяким чином не обмежують обсягу винаходу.

Приклад 1

100г пальмової олії з умістом 2,0мас.% вільної пальмітинової кислоти, 0,7мас.% вільної олеїнової кислоти, 1,5мас.% вільної лінолевої і леолеїнової кислоти і 0,2мас.% стеаринової кислоти, змішували з 30мл метанолу, у якому було суспендовано 0,8г тонкоподрібненого порошку аргінату цинку. Суміш поміщали в закриту металеву посудину і нагрівали до 135°C. При цьому встановлювався тиск порядку 5бар, зумовлений присутністю метанолу. Через 70хв. суміш охолоджували і олійну фазу аналізували на вміст у ній метилових ефірів. Аналіз показав, що 70мас.% тригліцеридів пальмової олії перетворилися на метилові ефіри. Аргінат цинку не зазнав при цьому ніяких змін. Тим самим підтверджувався факт: здійснено гетерогенний каталіз.

Приклад 2

100г пальмової олії з умістом вільних жирних кислот аналогічно до прикладу 1 змішували з 35мл метанолу, після чого в цій суміші суспендували 6г порошкоподібної кальцієвої солі 2-аміно-5-гуанідиновалеріанової кислоти. Потім суміш нагрівали в автоклаві до 80°C в умовах тиску навколишнього середовища. Через 250хв. з олійної фази відбирали пробу й аналізували її. Дані аналізу свідчили про те, що 57мас.% використовуваних тригліцеридів перетворилися на метилові ефіри. Вихід гліцерину становив 90мас.%. Аргінат кальцію в ході реакції зберігся в основному в первісному стані у вигляді твердої речовини і лише незначна його частина розчинилася.

Приклад 3

100г нейтралізованої соняшникової олії змішували з 30мл метанолу, після чого в цій суміші суспендували 8г порошкоподібної цинкової солі 2-аміно-5-гуанідиновалеріанової кислоти (аргінат цинку). Потім суміш при 80°C і тиску навколишнього середовища вводили в реакцію. Через 200хв. 30мас.% олії перетворилися на метилові ефіри. Аргінат цинку зберігся при цьому у своєму первісному твердому вигляді.

Приклад 4

100г пальмової олії з умістом вільних жирних кислот у кількості 4,4мас.% змішували з 30мл метанолу і 6г порошкоподібної цинкової солі амінооцтової кислоти (гліцином). Суміш нагрівали до 85°C. Через 120хв. утворилося 0,1мас.% метилового ефіру. Після цього суміш поміщали в закриту посудину і нагрівали до 135°C. Над реакційною сумішшю, відповідно до тиску парів метанолу, встановлювався тиск на рівні 6бар. Через 70хв. уже 65мас.% використаної пальмової олії перетворилися на метилові ефіри. У цих умовах реакції приблизно 50% гліцинату цинку розчинилися, але після охолодження реакційної суміші більша частина знову випадала в осад. Таким чином, з урахуванням названих умов реакції можна зробити висновок, що гомогенний і гетерогенний каталіз протікали паралельно. Утворюваний гліцерин разом з розчищеною реакційною водою випадав у вигляді важкої фази.

Приклад 5

60г нейтралізованої соняшникової олії змішували з 20мл метанолу і 3г порошкоподібного аргінату цинку, після чого в автоклаві при 135°C починали реакцію. При цьому встановлювався тиск на рівні 6бар. Через 180хв. 73мас.% соняшникової олії перетворювалося на метилові ефіри. Аргінат цинку під час і після реакції зберігався в первісному стані у вигляді твердої речовини.

Приклад 6

100г пальмової олії з умістом вільних жирних кислот у кількості 4,4мас.% змішували з 30мл метанолу і 4г порошкоподібного аргінату лантану, після чого нагрівали до 135°C. Через 120хв. 73мас.% пальмової олії перетворювалося на метилові ефіри. У ході реакції розчинилася лише мала частина аргінату лантану.

Приклад 7

100г отриманого з парової фази конденсату з умістом вільних жирних кислот у кількості 90мас.% змішували з 30мл метанолу і 6г порошкоподібного аргінату цинку, після чого нагрівали до 80°C. Через 120хв. 4мас.% названого конденсату перетворювалося на метилові ефіри. Аргінат цинку не зазнав при цьому ніяких змін.

Приклад 8

60г пальмової олії з умістом вільних жирних кислот у кількості 4,4мас.% змішували з 30мл метанолу та 0,8г порошкоподібного аргінату цинку, після чого нагрівали до 135°C. При цьому застосовували аргінат цинку, який попередньо вже використовували протягом 18год. Через 120хв. реакції 67мас.% олії перетворювалося на метилові ефіри. При додаванні свіжого аргінату цинку через 120хв. за тих самих умов реакції на метилові ефіри перетворювалося 64мас.% пальмової олії.

Приклад 9

60г пальмової олії з умістом вільних жирних кислот у кількості 4,4мас.% змішували з 20г метанолу і 4г гліцину цинку, після чого нагрівали до 80°C. Через 120хв. утворилося 0,1мас.% метилових ефірів.

Приклад 10

100г отриманого з парової фази конденсату з умістом 81,5мас.% вільних жирних кислот і 18,5мас.% тригліцеридів, змішували з 25г аргінату цинку та 17мл метанолу. Потім суспензію нагрівали до 135°C, при цьому в реакційній посудині встановлювався тиск на рівні 5бар. Через 120хв. олійна фаза містила 55мас.% метилових ефірів. Аргінат цинку не зазнав у ході реакції ніяких змін.

Приклад 11

100г пальмової олії з умістом 4,4мас.% вільних жирних кислот, змішували з 25г порошку аргінату цинку та 20мл етанолу, після чого суспензію, що утворилася, нагрівали до 135°C. Тиск у реакційній посудині становив приблизно 5бар. Через 120хв. у олійній фазі містилося 36мас.% етилових ефірів. Аргінат цинку не зазнав при цьому ніяких змін і зберігся в первісному вигляді.

Приклад 12

100г пальмової олії з умістом вільних жирних кислот у кількості 4,4мас.% змішували з 97г порошкоподібного аргінату цинку та 32мл метанолу. Потім суспензію нагрівали до 80°C. Через 120хв. олійна фаза містила 20мас.% метилових ефірів.

Приклад 13

100г пальмової олії з умістом вільних жирних кислот у кількості 4,4мас.% змішували з 12г порошкоподібного креатинату цинку та 18мл метанолу. Потім суспензію нагрівали до 80°C. Через 120хв. 13мас.% олії перетворювалося на метилові ефіри. Розчинність креатинату цинку в метанолі хоч і становила менше ніж 0,1%, однак для безперервного гетерогенного процесу вона, можливо, надто висока.

Приклад 14

100г продукту, який отримали під час хімічної нейтралізації соняшникової олії і який складається на 80,5мас.% з вільних жирних кислот, змішували з 25мл метанолу і 17г порошкоподібного аргінату цинку. Потім суспензію нагрівали в автоклаві до 145°C, при цьому тиск в автоклаві становив 8,5бара. Через 30хв. реакції реакційна суміш містила 43мас.% метилових ефірів.

Приклад 15

100г пальмової олії з умістом вільних жирних кислот у кількості 4,4мас.% змішували з 14г порошкоподібного аспарагінату цинку та 20мл метанолу. Потім суспензію нагрівали в автоклаві до 135°C. Через 90хв. реакційна суміш містила 13мас.% метилових ефірів.

Приклад 16

150г нейтралізованої пальмової олії змішували з 20г порошкоподібного аргінату нікелю та 100мл метанолу. Потім суспензію при тисковій навколишнього середовища нагрівали до 80°C. Через 30 в. реакції олія повністю (99,8мас.%) перетворювалося на метилові ефіри. Більшу частину аргінату нікелю в результаті реакції з утворюваним гліцерином було витрачено.

Приклад 17

100г соняшникової олії з умістом вільних жирних кислот у кількості 0,8мас.% змішували з 6 еквівалентами метанолу, після чого суміш при 125°C прокачували через насадку з дрібнозернистого аргінату цинку. Тиск в автоклаві становив при цьому приблизно 5бар. Після 21-хвилинного контактування реакційна суміш містила 80% метилових ефірів. Уміст вільних жирних кислот знизився при цьому незначно; до 0,7мас.%.
Приклад 18

100г нейтралізованої соняшникової олії змішували з 6 еквівалентами метанолу і суміш при 125°C прокачували через насадку з дрібнозернистого аргінату цинку. Тиск в автоклаві становив при цьому приблизно 5бар. Після 20-хвилинного контактування реакційна суміш містила 86% метилових ефірів.

Приклад 19

100г нейтралізованої рапсової олії змішували з 6 еквівалентами метанолу і суміш при 125°C прокачували через насадку з дрібнозернистого аргінату цинку. Тиск в автоклаві становив при цьому приблизно 5бар. Після 20-хвилинного контактування реакційна суміш містила 58% метилових ефірів.

Приклад 20

100г соняшникової олії змішували з 6 еквівалентами метанолу (83мл) і суміш прокачували при 125°C через насадку з крупнозернистого каталізатора. Цей каталізатор одержували попередньо осадженням цинкової солі карнітину (3-гідрокси-4-триметиламоніобутирату). Тиск в автоклаві становив приблизно 4бари. Після 17-хвилинного контактування олійна фаза містила, за винятком метанолу, 55% метилових ефірів. Карнітинат цинку не зазнав при цьому ніяких змін.

Приклад 21

50г нейтралізованої пальмової олії змішували з 40мл метанолу. У цій суміші суспендували 3г порошкоподібного аргінату кадмію, після чого суспензію нагрівали зі зворотним холодильником до 85°C, витримуючи її при легкому кипінні. Через 120хв. 19% пальмової олії перетворювалося на метилові ефіри. Кадмієва сіль аргініну залишалася стабільною і в ході реакції не зазнала ніяких змін.

Приклад 22

100г нейтралізованої пальмової олії змішували з 80мл метанолу і суміш прокачували при 125°C через нерухомий (стаціонарний) шар зернистої цинкової солі карнітину. Після 30-хвилинного контактування реакційна суміш містила 40% метилових ефірів. Цинкова сіль карнітину не зазнала при цьому ніяких змін.

Приклад 23

100г суміші з умістом 85% метилових ефірів і 15% гліцеридів змішували з 46мл 2-пропанолу, після чого цю суміш прокачували при 150°C через насадку з дрібнозернистого аргінату цинку. Після 15-хвилинного контактування реакційна суміш містила, за винятком алканолів, 5% ізопропілового ефіру.

Приклад 24

76г нейтралізованої пальмової олії змішували з 62мл 2-пропанолу. Потім цю суміш прокачували при 150°C через насадку з дрібнозернистого аргінату цинку. Після 20-хвилинного контактування реакційна суміш містила, за винятком алканолу, 15% ізопропілового ефіру.

Приклад 25

100г нейтралізованої пальмової олії змішували з 81мл метанолу. Потім цю суміш прокачували через насадку з дрібнозернистої цинкової солі таурину (2-аміноетансульфо кислоти). Після 20-хвилинного перебування в апараті реакційна суміш містила, за винятком метанолу, 25% метилових ефірів.

Приклад 26

74,5г нейтралізованої пальмової олії змішували з 64мл метанолу (молярне співвідношення 1:6). Потім цю суміш прокачували при 125°C через насадку з дрібнозернистим, отриманим осадженням за допомогою бетаїну цинку (триметиламоніоацетат). Після 18-хвилинного перебування в апараті 56% пальмової олії перетворювалося на метилові ефіри.

Приклад 27

97г нейтралізованої пальмової олії змішували з 20мл метанолу (молярне співвідношення 1:1,5). Потім цю суміш при 85°C піддавали при постійному перемішуванні взаємодії з 4г дрібнозернистого аргінату заліза. Через 120хв. 17% пальмової олії перетворювалося на метилові ефіри. Ніяких змін каталізатора не спостерігалось.

Приклад 28

98г нейтралізованої пальмової олії змішували з 75мл метанолу (молярне співвідношення 1:5,6). Потім цю суміш прокачували при 125°C через насадку з дрібнозернистого тауриду лантану. Після 120-хвилинного контактування 10% пальмової олії перетворювалося на метилові ефіри. Таурид лантану не зазнав при цьому ніяких змін.