



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **155102** (13) **U**
(51) МПК (2024.01)
C10L 1/19 (2006.01)
C07C 67/00
C07C 67/48 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2023 02538	(72) Винахідник(и): Зубенко Степан Олександрович (UA), Коновалов Сергій Вікторович (UA), Патриляк Любов Казимирівна (UA), Яковенко Анжела Вікторівна (UA), Євдокименко Віталій Олександрович (UA), Каменських Дмитро Сергійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 26.05.2023	(73) Володілець (володільці): ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ ІМ. В.П. КУХАРЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, вул. Академіка Кухаря, 1, м. Київ-94, 02094 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 18.01.2024	(74) Представник: Шибин Олена Володимирівна
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 17.01.2024, Бюл.№ 3	

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Спосіб синтезу етилових естерів жирних кислот включає переестерифікацію ацилгліцеролів етиловим спиртом із застосуванням розчину лужного каталізатора. Як ацилгліцероли використовують три- та/або ди-, та/або моноацилгліцероли жирних кислот тваринного та/або рослинного, та/або штучного походження, також ацилгліцероли, що піддають персестерифікації, можуть містити вільні жирні кислоти у кількості, еквівалентній величині кислотного числа до 8 мг КОН/г. Як лужний каталізатор використовують етоксид калію чи етоксид калію з домішкою частково гідролізованого етоксиду калію до 50 % від загального вмісту лужного каталізатора у формі етанольного розчину. Переестерифікацію ведуть з кількістю каталізатора 0,026-0,074 моль/моль ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів за співвідношення етилового спирту з вмістом води у спирті до 0,5 % мас. і ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів 1,0-2,0 моль/моль та температури від 5 до 30 °C та з часом проведення реакції переестерифікації у межах 30-120 хв.

UA 155102 U

Корисна модель належить до галузі нафтохімії, а саме стосується гомогенно-каталітичного синтезу етилових естерів жирних кислот шляхом переестерифікації ацилгліцеролів з метою використання одержаних продуктів як компонентів альтернативного палива для дизельних двигунів та інших технічних потреб.

Гомогенно-каталітична переестерифікація природних ацилгліцеролів спиртами з каталізатором, що знаходиться у складі рідкої фази, є широко розповсюдженим промисловим підходом до синтезу естерів жирних кислот, зокрема й етилових естерів. Альтернатива у вигляді процесів на твердих каталізаторах має переваги, притаманні будь-якому гетерогенно-каталітичному процесу порівняно з його гомогенно-каталітичним аналогом. Це, зокрема, принципова можливість одержання чистіших продуктів, не забруднених каталізатором, продуктами його дезактивації чи інших побічних реакцій, та потенціал твердих каталізаторів до багаторазового використання. Однак, їм також притаманна і низка недоліків, які значною мірою нівелюють зазначені переваги. Це, передусім, низька швидкість гетерогенно-каталітичного перетворення, що приводить до необхідності підвищення температури та подовження тривалості реакції, збільшення надлишку спиртового реагента з усіма негативними наслідками для економічних показників процесу. Крім того, можливість багаторазового повторного використання твердих каталізаторів на практиці дуже часто виявляється обмеженою і виникає необхідність їх регулярної регенерації, чи й повної заміни каталізатора. Гомогенно-каталітичний синтез етилових естерів жирних кислот проводять на лужних та кислотних каталізаторах. Процеси за їх участі та одержувані продукти характеризуються низкою переваг та недоліків. Основною перевагою процесів на кислотних каталізаторах є можливість переробки ацилгліцеролів зі значним вмістом вільних жирних кислот. Це пов'язано з тим, що в умовах кислотного каталізу, окрім переестерифікації, реалізується також і реакції естерифікації жирних кислот. Однак переестерифікація ацилгліцеролів етиловим спиртом на таких каталізаторах не дає високого виходу цільових продуктів, а основна реакція зазвичай супроводжується низкою побічних процесів: утворенням етерів етилового спирту та гліцерину, продуктів взаємодії побічного продукту гліцерину з естерами жирних кислот [1] та іншими компонентами реакційної суміші, гідролізом вихідних ацилгліцеролів до вільних жирних кислот. Все це в підсумку ускладнює очищення етилових естерів жирних кислот та збільшує витрати сировини. Кислотні синтези зазвичай проводять за температури вище 80 °C (в основному за умов кипіння спирту у суміші) та тривалості процесу не менше 3 год. У зв'язку з використанням як каталізаторів сильних неорганічних чи органічних кислот виникає також проблема з можливою корозією технологічного обладнання. Одержувані шляхом кислотного каталізу естери жирних кислот як правило мають темне забарвлення.

Синтез етилових естерів жирних кислот на лужних каталізаторах можливий за нижчих температур, меншого надлишку спирту та дозволяє одержувати цільові продукти світлого кольору. Найскладнішою з виробничої точки зору стадією є відділення побічного продукту - гліцерину. Це пояснюється тим, що реакція переестерифікації ацилгліцеролів є рівноважною, тому відгонка надлишку спирту з продуктів переестерифікації з метою його подальшого повернення в технологічний цикл супроводжується зворотною реакцією утворення додаткових моно- та діацилгліцеролів, видалення яких є вкрай складним технічним завданням. Нейтралізація лужного каталізатора мінеральною кислотою приводить до надходження води у систему та ускладнює рециклізацію спиртового реагента, адже осушування етилового спирту є досить складною та затратною задачею. Крім того, утворені побічні продукти - мила жирних кислот - при кислотній обробці переходять у вільні жирні кислоти, очищення естерів від яких призводить до втрати продуктів та збільшує витрату сировини. В більшості патентів, присвячених проведенню процесу переестерифікації ацилгліцеролів етиловим спиртом як на кислотних, так і на лужних каталізаторах, не показано процес очищення продуктів переестерифікації та не вказано вихід цільових продуктів відносно сировини. Також не наводяться склад та характеристики одержаних очищених продуктів. Таким чином, наведені способи не дають змоги повною мірою порівняти ефективність запропонованих підходів через брак представлених експериментальних даних. Переважна більшість патентів охоплює певний спектр спиртів та каталізаторів, але приклади наводяться лише для метилового спирту.

Так, відомий спосіб [2] синтезу естерів жирних кислот спиртів C1-C5, у тому числі етилових, переестерифікацією триацилгліцеролів із застосуванням гідроксидів або алкоксидів натрію чи калію як каталізаторів. Процес проводять за температури, вищої на 10-30 °C за температуру кипіння відповідного спирту, та тиску 5,8-10,3 бар.

Відомий спосіб [3] синтезу естерів жирних кислот спиртів C1-C5, у тому числі етилових, переестерифікацією рослинних олій та тваринних жирів із гідроксидами або алкоксидами калію

чи натрію як каталізаторами. Процес проводять у мікрореакторі за звичайних та суперкритичних умов. Температура проведення процесу складає 25-350 °С.

Відомий спосіб [4] синтезу естерів жирних кислот спиртів C1-C4, у тому числі етилових, переестерифікацією рослинних олій та тваринних жирів із застосуванням у як каталізатора метоксидів калію чи натрію за температури 50-80 °С.

Відомий спосіб [5] синтезу естерів жирних кислот спиртів C1-C4, у тому числі етилових, переестерифікацією тригліцеридів, одержуваних з мікрородоростей, із застосуванням як каталізатора гідроксиду калію або натрію за температури 50-70 °С.

Відомий спосіб [6] синтезу естерів жирних кислот спиртів C1-C4, у тому числі етилових, переестерифікацією олії *Balanites aegyptiaca* із застосуванням гідроксидів або метоксидів калію чи натрію як каталізаторів за температури 25-100 °С.

Відомий спосіб [7] синтезу естерів жирних кислот спиртів C1-C8, у тому числі етилових, переестерифікацією моно-, ди- та триацилгліцеролів із застосуванням як каталізатора гідроксидів, метоксидів та етоксидів калію та натрію, за температури 0-200 °С, із застосуванням активаторів - солеподібної сполуки, титанатів чи несолеподібної органічної сполуки з густиною, меншою за 0,9 г/см³.

Відомий спосіб [8] синтезу естерів жирних кислот спиртів C1-C5, у тому числі етилових, переестерифікацією рослинних олій та тваринних жирів із застосуванням як каталізаторів гідроксидів або алкоксидів калію чи натрію, відповідних застосовуваному спирту, за температури вищої на 20-30 °С за температуру кипіння спирту.

Відомий спосіб [9] синтезу естерів жирних кислот спиртів C1-C4, у тому числі етилових, переестерифікацією моно-, ди- та триацилгліцеролів рослинних олій та тваринних жирів. Як каталізатор використовують гідроксиди або алкоксиди калію чи натрію, відповідні застосовуваному спирту, у кількості 0,1-0,35 % мас. від загальної маси реакційної суміші. Молярне співвідношення спирту і ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів складає 1,1-1,5, а температура переестерифікації - 54-93 °С.

Відомий спосіб [10] синтезу етилових естерів жирних кислот, переестерифікацією олій та жирів, в якому як основну частину лужного каталізатора (50-100 % від загального завантаження) використовують розчин гідроксиду натрію або калію у гліцерині, з якого було видалено воду, одержуючи розчин гліцерату калію чи натрію в гліцерині.

Відомий спосіб [11], за яким синтез етилових естерів проводять переестерифікацією триацилгліцеролів осушеним етиловим спиртом (залишковий вміст води 0,05-0,3 %) за молярних співвідношень етанол/олія в діапазоні 1,3-2 та температур 20-100 °С протягом 40-160 хв у присутності лужного каталізатора (гідроксиду калію чи натрію), розчиненого в етиловому спирті (залишковий вміст води 0,05-0,3 %). В результаті одержують продукти (естеровий шар), що характеризуються величиною кінематичної в'язкості 4,4-4,6 мм²/с (40 °С). В наведеному прикладі застосовують 1,25-1,3 % КОН від маси олії.

Відомий спосіб [12], за яким етаноліз рослинної олії здійснюється з молярним співвідношенням триацилгліцеролів до спирту 1/(4-6) в присутності 0,08-0,32 моль лужного каталізатора (в прикладах застосовують лише КОН) та температури 15-70 °С протягом 15-40 хв. В'язкість продуктів реакції (естеровий шар) сягала 4,6-4,9 мм²/с (40 °С), вихід продукту зазначено на рівні 91-99 %.

Відомий спосіб [13] синтезу естерів жирних кислот переестерифікацією ацилгліцеролів, що містять вільні жирні кислоти, спиртами C1-C8, в тому числі етиловим, за наступною схемою. Спочатку проводять переестерифікацію на лужному каталізаторі (гідроксид натрію) з одержанням естерів за умов рефлюксу спирту з молярним співвідношенням спирт/ацильні залишки жирних кислот не менше 2, лужний каталізатор вносять у кількості, більшій за необхідну для нейтралізації вільних жирних кислот. Одержаний продукт обробляють мінеральною кислотою для нейтралізації лужного каталізатора та мил, після чого проводять естерифікацію утворених жирних кислот з сірчаною чи фосфорною кислотою. У прикладах синтез етилових естерів жирних кислот проводили за молярного співвідношення спирту до ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів 5-10, застосовуючи як каталізатор етилат натрію у вигляді етанольного розчину (одержаний реакцією металічного натрію зі спиртом) та гідроксид натрію. Реакційну суміш кип'ятили протягом 1-2 год., після чого нейтралізували сірчаною кислотою і проводили естерифікацію впродовж 4 год. за температури кипіння спирту. Кислотність вихідної сировини становила 1,7-5,3 мг КОН/г, вихід продуктів складав 84-96 %.

Відомий спосіб [14] синтезу етилових естерів жирних кислот переестерифікацією олії безводним етиловим спиртом із застосуванням гідроксиду натрію як каталізатора (1,2-1,5 % мас. від олії як каталізатора) за температури 15-25 °С, молярного співвідношення спирт/олія

(5,1-5,9)/1. Продукт реакції обробляли водним розчином оцтової кислоти (7,5-15 % мас. на вихідну олію) для полегшення відділення гліцеринової фази. Верхню фазу промивали водою декілька разів. У наведених прикладах було одержано продукти з виходами 88-89 % мас. на вихідну олію та кінематичною в'язкістю 5,10-5,85 мм²/с за 40 °С.

Відомий спосіб [15] синтезу етилових естерів жирних кислот переестерифікацією суміші олій осушеним етиловим спиртом (99,9 %), із застосуванням кавітатора та КОН як каталізатора. Співвідношення спирту до олії складало 13-16 моль/моль олії, реакцію вели за температури 40-49 °С. Вилучення етилового спирту з продуктів реакції проводять під вакуумом за температури не вище 49 °С. При цьому осушений спирт і етанольно-водний азеотроп розділяють на двох різних випарниках, процес відбувається впродовж 20 хв. Одержаний продукт піддають п'ятистадійній очистці. Вона включає двокаскадну короткотривалу сепарацію для відділення естерової фракції від гліцеринової, центрифугування у центрифугі неперервної дії для видалення залишків суспендованої та емульованої гліцеринової фази, пропускання азоту впродовж ночі для видалення залишків спирту та одночасного гравітаційного відділення мікрочастинок гліцерину та освітлення в освітлюючій центрифугі. Таким чином з 1 дм³ олії одержують 1 дм³ етилових естерів.

Відомий спосіб [16] синтезу етилових естерів жирних кислот шляхом переестерифікації олії на лужному каталізаторі із застосуванням обводненого етилового спирту (концентрація основної речовини 92-99 % мас.) у кількості 30-100 % мас. спирту до олії (близько 6,4-19,4 моль спирту на 1 моль триацилгліцеролів). Для одержання двох незмішуваних фаз у суміш одержаних продуктів додатково додавали гліцеринову фазу та випаровували надлишковий спирт. Далі відбувалось розділення естерової та гліцеринової фаз, після чого гліцеринову фазу нейтралізували кислотою. Суміш естерів з жирними кислотами відділяли від нейтралізованої гліцеринової фази з подальшою осушкою останньої. На наступній стадії проводили гліцероліз суміші жирних кислот з естерами на лужному каталізаторі з одержанням ацилгліцеролів та естерів, яку в подальшому спрямовували на стадію переестерифікації. Кількість каталізатора (гідроксиду натрію) складала 1-2 % мас. по відношенню до гліцеридів. Гліцероліз проводять за температури 170-220 °С. Як каталізатор також міг використовуватися алкоксид натрію.

Відомий спосіб [17] синтезу метилових чи етилових естерів жирних кислот з одержанням гліцерину з олій чи жирів на лужному каталізаторі. Спосіб включає змішування олії чи жиру із сумішшю спирту з каталізатором для одержання першої порції естерів, розділення продуктів на естерову та гліцеринову фази і відділення естерової фази зі спрямуванням у наступний реактор. Надалі естеровий шар змішують з каталізатором другої стадії та одержують другі порції суміші з їх наступним розділенням на другу естерову фазу та другу гліцеринову фазу. Другу естерову фазу змішують з позбавленим мила гліцерином впродовж 1-20 хв для одержання дисперсії, яку в подальшому розділяють. Верхню фазу обробляють підкисленою водою в кількості 1-5 % за температури 25-60 °С впродовж 10-45 хв та промивають водою з наступним її видаленням. У прикладі як каталізатор виступає метоксид натрію, але сам каталізатор в формулі не зазначено.

Відомий спосіб [18] синтезу етилових естерів жирних кислот переестерифікацією ацилгліцеролів із застосуванням розчину каталізатора та розділенням продуктів реакції без відгонки спирту. Кислотне число сировини не має перевищувати 2 мг КОН/г. Естеровий шар додатково переестерифікують з одержанням продуктів зі вмістом естерів 97 %. На наступному етапі нейтралізують каталізатор та відганяють спирт. Одержані естери відмивають водою та сушать під вакуумом. Застосовують етиловий спирт зі вмістом води 0,3-0,5 %, його молярне співвідношення до олії (сумарно на двох стадіях переестерифікації) у 1,3-2 рази перевищує стехіометричне. Як каталізатор використовували розчин сильної основи в спирті чи також алкоксиду лужного металу чи сполуки металу алкоксидного, алкільного та/чи оксидного типу. Конкретно у формулі винаходу уточнено застосування метоксиду натрію в метанолі. Температура реакції складає 20-100 °С, час реакції - 40-160 хв. Гліцерин осаджують за температури 40-60 °С. На першій стадії переестерифікації етиловий спирт вносять у кількості 0,3-1 від стехіометричної. Решта необхідної кількості етанолу вноситься на другій стадії переестерифікації, яка здійснюється впродовж 20-45 хв.

Відомий спосіб [19] синтезу етилових естерів жирних кислот переестерифікацією ацилгліцеролів значною мірою подібний на спосіб [18], однак з рядом відмінностей. Згідно способу синтез етилових естерів проводять із застосуванням розчину каталізатора та розділенням продуктів реакції без відгонки спирту. Кислотне число сировини не має перевищувати 2 мг КОН/г. Естеровий шар додатково переестерифікують з одержанням естерів з вмістом 97 %. Наступним етапом відганяють спирт в умовах, що виключають зворотну реакцію переестерифікації, при цьому одержаний етанол є практично безводним. Одержаний

продукт відмивають водою та сушать під вакуумом. Застосовують етиловий спирт зі вмістом води 0,3-0,5 %, його молярне співвідношення до олії у 1,3-2 перевищує стехіометричне для реакції переестерифікації. Як каталізатор використовували розчин сильної основи в спирті чи також алкоксиду лужного металу чи сполуки металу алкоксидного, алкільного та/чи оксидного типу. В формулі винаходу конкретно зазначено застосування метилату натрію в метанолі. Температура реакції складає 20-100 °С, час реакції - 40-160 хв. Гліцерин осаджують за температури 40-60 °С. На першій стадії синтезу застосовують етиловий спирт у кількості 0,3-1,0 від стехіометричної. Друга стадія синтезу триває 20-45 хв. Етанол випаровують у плівковому випарнику з температурою до 120 °С та часу перебування менше 1 хв. Наприкінці проводять нейтралізацію мінеральною кислотою та промивку водою.

Найближчим аналогом є спосіб [20] синтезу естерів жирних кислот переестерифікацією ацилгліцеролів спиртами C1-C5 в присутності лужного каталізатора за температури реакції 5-40 °С. Лужний каталізатор беруть у кількості 0,025-0,045 моль на 100 г ацилгліцеролів (приблизно 0,0742-0,1335 моль/моль ацилгліцеролу жирної кислоти) плюс необхідна кількість для нейтралізації вільних жирних кислот. Спирт беруть у кількості від 1,1 до 1,8 моль на моль ацилгліцеролу. Після проведення переестерифікації додають 0,1-5,0 % мас. (по відношенню до естерів) розведеної органічної чи неорганічної кислоти чи розведеного розчину кислоти солі, перемішують та відділяють верхню фазу (естери жирних кислот). Процес проводять в одну чи кілька стадій, вносячи на першій з них 60-90 % від необхідної кількості спирту та каталізатора. На наступній стадії (стадіях) вносять решту 40-10 % спирту та каталізатора. Сировина може містити до 20 % вільних жирних кислот. Як каталізатор можуть виступати оксиди, гідроксиди, гідриди, карбонати, ацетати чи алкоксиди лужних чи лужноземельних металів. Приклад 5 в даному способі демонструє синтез етилових естерів жирних кислот із застосуванням етилату калію в етанолі в кількості 2,5 г етилату (0,089 моль/моль ацилгліцеролу жирної кислоти) в 18,4 г етанолу (1,19 моль/моль ацилгліцеролу жирної кислоти) на 100 г олії примули вечірньої з кислотним числом 0,07 мг КОН/г. Реагенти перемішували 30 хв за температури 0-5 °С. Через дві години відділялась гліцеринова фаза, яку зливали. Після цього верхню фазу перемішували з 1 см³ води впродовж 5 хв та відділяли від нижньої фази.

Недоліками аналогів є відсутність прикладів проведення синтезів саме етилових естерів та, якщо такі синтези було проведено, відсутність даних, за яким можна оцінити якість одержаних продуктів, а саме даних про вміст в них саме етилових естерів та домішок (жирних кислот, моно-, ди- та триацилгліцеридів жирних кислот, гліцерину, спирту, залишкового лугу тощо). Також, як правило, не показано практичний вихід продукту для можливості оцінки ефективності запропонованих способів. У більшості способів для нейтралізації залишкового лугу застосовують кислоти, що призводить до збільшення кількості відходів та забруднення спирту водою при його рециклізації. Застосування гідроксидів та алкоголятів натрію як каталізаторів призводить до утворення погано розчинних у естерах натрієвих миль жирних кислот, які суттєво ускладнюють розділення продуктів та роблять практично неможливим їх належне очищення без нейтралізації кислотою. Остання, в свою чергу, призводить до утворення вільних жирних кислот, що збільшує кислотне число одержуваних продуктів. Застосування гідроксиду калію як каталізатора, має наслідком внесення додаткової вологи у реакційну систему. Вода, навіть в малих кількостях, має суттєвий негативний вплив на ефективність лужного каталізу переестерифікації. Через високу гігроскопічність гідроксиду калію, в широковживаних товарних продуктах в сорбованому вигляді може міститися 10-17 % вологи, видалення якої є вкрай складною технічною задачею. Вода інтенсифікує побічну реакцію омилення, що веде до гомогенізації продуктів переестерифікації у складі однієї фази чи до неповного розділення. Все це в підсумку ускладнює очищення етилових естерів, збільшує кількість відходів та зменшує вихід цільового продукту.

Задача корисної моделі - одержання системи, в якій продукти переестерифікації ацилгліцеролів етиловим спиртом на лужному каталізаторі утворюються за практично повної конверсії сировини та самочинно розділяються без внесення додаткових компонентів, а основна частина каталізатора виводиться зі складу збагаченої цільовим продуктом естерової фази.

Використовують як лужний каталізатор зручний у застосуванні етанольний розчин етилату калію, а також описаних нижче умов проведення процесу, що дозволяє одержати продукти з високими виходами та забезпечує самочинне розділення продуктів на гліцеринову та естерову фази з виведенням основної частини каталізатора у гліцеринову фазу.

За ацилгліцероли як вихідної сировини для одержання етилових естерів можуть бути триацилгліцероли чи діацилгліцероли, чи моноацилгліцероли жирних кислот, або їх суміш у будь-якому співвідношенні. Природа та походження ацилгліцеролів не відіграє суттєвої ролі для проведення реакції переестерифікації. Тому вони можуть бути тваринного, рослинного чи

синтетичного походження або сумішшю ацилгліцеролів різного походження у будь-яких співвідношеннях.

Поставлена задача вирішується тим, спосіб синтезу етилових естерів жирних кислот, що включає переестерифікацію ацилгліцеролів етиловим спиртом із застосуванням розчину лужного каталізатора, згідно з корисною моделлю, як ацилгліцероли використовують три- та/чи ди-, та/чи моноацилгліцероли жирних кислот тваринного та/чи рослинного та/чи штучного походження, також ацилгліцероли, що піддають персеестерифікації, які містять вільні жирні кислоти у кількості, еквівалентній величині кислотного числа до 8 мг КОН/г, а як лужний каталізатор використовують етоксид калію чи етоксид калію з домішкою частково гідролізованого етоксиду калію до 50 % від загального вмісту лужного каталізатора у формі етанольного розчину, а переестерифікацію ведуть з кількістю каталізатора 0,026-0,074 моль/моль ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів за співвідношення етилового спирту з вмістом води у спирті до 0,5 % мас. до ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів 1,0-2,0 моль/моль та температури від +5 °C до +30 °C та з часом проведення реакції переестерифікації межах 30-120 хв.

Етиловий спирт виступає одночасно реагентом та розчинником лужного каталізатора. За останній може використовуватись етилат калію чи частково гідролізований етилат калію, що містить в своєму складі гідроксид калію, у вигляді розчину в етиловому спирті. Застосування алкоксидів калію спиртів, відмінних від етилового, призводить до забруднення продуктів реакції естерами відповідних спиртів, тому їх використання небажане. Кількість лужного каталізатора, що вноситься в реакційну суміш у складі етанольного розчину каталізатора, не повинна бути нижчою за 0,026 моль на кожен 1 моль ацильних залишків жирних кислот ацилгліцеролів. Переестерифікація з нижчою кількістю лужного каталізатора проходить з малими виходами, а застосування каталізатора у кількості вищій за 0,08 моль/моль призводить до надмірних витрат реагентів та додаткового омилення сировини та одержуваних естерів.

Молярне співвідношення етилового спирту до ацильних залишків жирних кислот в складі ацилгліцеролів має бути не нижчим за 1 моль/моль. Дане співвідношення є стехіометричним для реакції переестерифікації, а отже, мінімально можливим для повного перебігу реакції. Разом з тим, зазначене молярне співвідношення не повинне перевищувати 2,0 моль/моль, оскільки надмірна кількість спирту, суттєво не покращуючи ефективність процесу, призводить до його переходу до складу гліцеринового шару, що ускладнює його рециклізацію, та має наслідком надмірну витрату реагентів. Вміст води в етиловому спирті не повинен перевищувати 0,5 % мас., оскільки вода провокує перехід етилату калію у гідроксид, зменшуючи при цьому активність каталізатора, та сприяє процесу омилення естерів, ускладнюючи їх розділення та очищення.

Температура переестерифікації має знаходитись в діапазоні від 5 до 30 °C, що уможливорює зручну реалізацію процесу без спеціального нагріву чи охолодження реагентів за широкого діапазону температури навколишнього середовища. Температура, нижча за 5 °C призводить до збільшення в'язкості основного компоненту реакційної суміші олії чи жиру, що ускладнить перемішування реагентів. Підвищення температури понад 30 °C призведе до додаткового омилення ацилгліцеролів, можливого випаровування спирту, окиснення сировини та збільшить надходження естерів у гліцеринову фазу, призводячи до зниження виходу цільового продукту у складі естерової фази. Перемішування реакційної суміші впродовж 30-120 хв є достатнім для одержання етилових естерів жирних кислот з високими виходами.

Кислотне число вихідних ацилгліцеролів має бути не вищим за 8 мг КОН/г, оскільки надмірна кількість мил, утворених внаслідок нейтралізації вільних жирних кислот, призведе до гомогенізації одержаної суміші, ускладнить розділення одержаних продуктів реакції та знизить вихід кінцевого цільового продукту. Лужний каталізатор витрачається на нейтралізацію вільних жирних кислот, що необхідно враховувати при розрахунку його завантаження, передбачаючи додаткову необхідну кількість. Лужну переестерифікацію ацилгліцеролів етиловим спиртом проводять із застосуванням етанольного розчину лужного каталізатора, яким виступає етоксид калію чи частково гідролізований етоксид калію (до 50 % від загального вмісту лужного каталізатора в каталітичному розчині), лужний каталізатор застосовують у кількості 0,026-0,074 моль/моль ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів, які можуть містити вільні жирні кислоти у кількості, еквівалентній величині кислотного числа до 8 мг КОН/г, з незначним надлишком спирту (1,0-2,0 моль/моль ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів) та вмістом води у спирті до 0,5 % мас. без спеціального нагріву чи охолодження в діапазоні температури навколишнього середовища від 5 до 30 °C впродовж 30-120 хв.

Приклади застосування способу.

Приклад 1.

У конічну колбу, об'ємом 500 см³ вносять 100 г нерафінованої соняшникової олії з кислотним числом 1,2 мг КОН/г. Туди ж додають 22,62 г абсолютованого етилового спирту з вмістом залишкової вологи менше 0,1 % мас. Далі вносять розчин каталізатора (етанольний розчин етоксиду калію концентрацією 26,06 % мас. в перерахунку на етоксид, виготовлений за способом [21]) у кількості 6,97 г. Таким чином, молярне співвідношення спирту до ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів олії складає 1,83 моль/моль (враховуючи кількість вільного та зв'язаного в складі каталізатора етанолу), кількість лужного каталізатора - 0,058 моль/моль ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів олії плюс необхідний надлишок на нейтралізацію вільних жирних кислот. Одержану суміш перемішують на магнітній мішалці впродовж 1 год. за кімнатної температури (18 °C). Одержану суміш переносять у ділильну воронку. Одразу спостерігається відділення гліцеринової фази. Гліцерин, осаджений на колбі безпосередньо в ході реакції, містить 6,1 % лужного каталізатора у еквіваленті КОН, що складає 15,2 % від завантаженої кількості. Продукти реакції відстоюють впродовж доби за кімнатної температури та розділяють утворені естеровий та гліцериновий шари.

Одержують естеровий (116 г / 100 г олії) та гліцериновий шар. Естеровий шар не містить залишкового лужного каталізатора та містить 1,66 % мас. калієвих мил, що еквівалентно 28 % від поданої кількості каталізатора. Вміст етилових естерів складає 83,8 % мас. (вихід естерів 97,2 г/100 г олії), вміст гліцерину - 1,56 % мас., моноацилгліцеролів - 1,22 % мас., діацилгліцеролів - 0,15 % мас., триацилгліцероли не детектуються.

Приклад 2.

У конічній колбі на 2 дм³ проводять синтез естерів за умов та молярних співвідношень, аналогічних прикладу 1 (температура 18 °C). Завантаження олії (тієї ж, що й в прикладі 1) складає 1300 г. Перемішування здійснюють верхньопривідною лопатевою мішалкою. Після відстоювання впродовж доби та розділення фаз одержують естеровий шар у кількості 117,6 г / 100 г олії. Вміст мил складає 1,49 % мас. (відповідає 25 % від поданої кількості каталізатора), залишковий лужний каталізатор відсутній. Естеровий шар відмивають гарячою водою та сушать безводним сульфатом натрію та фільтрують через паперовий фільтр. Одержують 98 г відмитих естерів на 100 г завантаженої олії. Осушені естери мають вміст естерів 96,7 % мас., гліцерину 0,001 % мас., моногліцеридів 0,87 % мас. та дигліцеридів 0,17 % мас., кислотне число 0,24 мг КОН/г, вміст мил складає 0,029 % мас. (відповідає 0,4 % від поданої кількості каталізатора), залишковий лужний каталізатор відсутній. Осушені естери піддають вакуумній перегонці під струменем азоту. Вихід естерів після дистиляції складає 96,1 % мас. від завантажених. Підсумковий вихід дистильованих естерів складає 90,8 г на 100 г завантаженої олії. Продукти перегонки містять 96,5 % мас. етилових естерів, 0,01 % мас. гліцерину, 0,19 % мас. моноацилгліцеролів, 0,05 % мас. діацилгліцеролів, триацилгліцероли не детектуються. Кислотне число дистиляту складає 0,28 мг КОН/г.

Приклад 3.

У конічній колбі на 2 дм³ проводять синтез естерів за умов та молярних співвідношень, аналогічних прикладу 1 (температура 17 °C). Завантаження олії (тієї ж, що й в попередніх прикладах) складає 1300 г. Перемішування проводять верхньопривідною лопатевою мішалкою. Після відстоювання впродовж доби та розділення фаз одержують естеровий шар у кількості 116,9 г / 100 г олії. З естерового шару під вакуумом в струмені азоту відганяють залишковий спирт (9,3 % мас.). Одержаний залишок естерів починає одразу розділятися на два шари. Його переносять у ділильну воронку та відстоюють, формується два окремих шари: верхній жовтого кольору та нижній коричневого кольору. Маса цільового верхнього шару після відгонки етанолу складає 82 % від маси естерового шару після переестерифікації та, відповідно, 95,9 % від маси взятої на синтез олії. Верхній шар містить 95,8 % мас. етилових естерів, 0,079 % мас. гліцерину, 0,83 % мас. моноацилгліцеролів, 0,26 % мас. діацилгліцеролів, триацилгліцероли не детектуються. Вміст мил складає 0,07 % мас. (відповідає 0,96 % від поданої кількості каталізатора), залишковий лужний каталізатор відсутній.

Приклад 4.

Синтез етилових естерів проводять за умов та молярних співвідношень, наведених у прикладі 1 (температура 18 °C) на 100 г олії. За останню використовують ріпакову олію з кислотним числом 6,56 мг КОН/г. Після відстоювання та розділення фаз одержують естеровий шар у кількості 105 г на 100 г олії. Естеровий шар містить 2,56 % мас. калієвих мил, що відповідає 27 % від взятої на синтез кількості каталізатора. Лужний каталізатор у складі естерового шару не детектується. Вміст гліцерину складає 1,88 % мас., моноацилгліцеролів - 1,65 % мас., діацилгліцеролів - 0,45 % мас., триацилгліцероли не детектуються.

Приклад 5.

Синтез етилових естерів проводять за умов та молярних співвідношень, наведених у прикладі 1 (температура 17 °C) на 100 г олії. За останню використовують високоолеїнову нерафіновану соняшникову олію з кислотним числом 2,3 мг КОН/г. Після відстоювання та розділення фаз одержують естеровий шар у кількості 115 г на 100 г олії. Естеровий шар містить 2,17 % мас. калієвих мил, що еквівалентно 32 % від поданої кількості каталізатора. Вміст етилових естерів становить 82,4 % мас. (вихід естерів - 94,8 г/100 г олії), гліцерину - 1,78 % мас., моноацилгліцеролів - 1,02 % мас., діацилгліцеролів - 0,12 % мас., триацилгліцероли не детектуються.

Приклад 6.

Синтез етилових естерів проводять за умов зазначених у прикладі 1 (температура 16 °C) та молярного співвідношення спирту і ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів олії 1,77 моль/моль. Як олію (завантаження - 100 г) використовують нерафіновану соняшникову олію (відмінну від олії у прикладах 1-3) з кислотним числом 1,6 мг КОН/г. Після відстоювання та розділення фаз одержують естеровий шар у кількості 112,8 г на 100 г олії. Естеровий шар містить 1,66 % мас. калієвих мил, що відповідає 26,5 % від поданої кількості каталізатора, лужний каталізатор не детектується. Вміст етилових естерів складає 84 % мас. (вихід естерів 94,8 г/100 г олії), гліцерину - 1,60 % мас., моноацилгліцеролів - 1,04 % мас., діацилгліцеролів - 0,13 % мас., триацилгліцероли не детектуються.

Приклад 7.

Синтез етилових естерів проводять за умов та молярних співвідношень, наведених у прикладі 1 (температура 16 °C) на 100 г олії. Як олію застосовують нерафіновану соєву олію з кислотним числом 0,3 мг КОН/г. Після відстоювання та розділення фаз одержують естеровий шар у кількості 116 г на 100 г олії. Естеровий шар містить 1,20 % мас. калієвих мил, що еквівалентно 22 % від поданої кількості каталізатора, лужний каталізатор не детектується. Вміст етилових естерів складає 83,2 % мас. (вихід естерів 96,5 г/100 г олії), гліцерину - 1,4 % мас., моноацилгліцеролів - 1,15 % мас., діацилгліцеролів - 0,24 % мас., триацилгліцероли не детектуються.

Приклад 8.

Синтез етилових естерів проводять за умов та молярних співвідношень, зазначених у прикладі 1 (кількість каталізатора - 0,027 моль/моль ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів олії плюс необхідний надлишок на нейтралізацію вільних жирних кислот, температура 17 °C). Як олію застосовують нерафіновані соняшникові олії з кислотним числом 1,2 мг КОН/г (аналогічну до прикладів 1-3). Після відстоювання та розділення продуктів одержують естеровий шар у кількості 114,5 г на 100 г олії. Естеровий шар містить 1,05 % мас. калієвих мил, що еквівалентно 34 % від поданої кількості каталізатора, лужний каталізатор не детектується. Вміст етилових естерів складає 80,8 % мас. (вихід естерів 92,5 г/100 г олії), гліцерину - 1,46 % мас. моноацилгліцеролів - 3,28 % мас., діацилгліцеролів - 1,91 % мас., триацилгліцеролів до 0,5 мас.

Таким чином, встановлено, що синтез етилових естерів шляхом лужної переестерифікації ацилгліцеролів етиловим спиртом за кімнатної температури і незначних надлишків спиртового реагенту проходить з високими виходами впродовж відносно короткого часу проведення реакції. Крім того, спостерігається самочинне відділення гліцеинової фази з продуктів переестерифікації. До складу останньої, окрім переважної більшості побічного продукту переестерифікації - гліцерину, виводиться до 75 % від взятого на синтез лужного каталізатора та/чи мил, утворених внаслідок його дезактивації в ході синтезу. Це дає змогу відносно просто провести подальше очищення з одержанням продуктів з високим вмістом цільового компонента етилових естерів жирних кислот.

Джерела інформації:

1. Спосіб переестерифікації триацилгліцеридів олій етиловим спиртом: пат. 68189 Україна: МПК C07C 67/02, C07C 69/00. № u 2009 01640; заявл. 25.02.2009; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.

2. Process and system for producing biodiesel or fatty acid esters from multiple triglyceride feedstocks: пат. 20060224006 США: МПК C11B 13/00, C07C 51/43. № 11/178008; заявл. 08.07.2005; опубл. 05.10.2006.

3. Microreactor process for making biodiesel: пат. 20090165366 США: МПК C10L 1/19. № 12/227804; заявл. 30.05.2007; опубл. 02.07.2009.

4. Fatty acid alkyl ester production from oleaginous seeds: пат. 20090099380 США: МПК C11C 3/00. № 12/287779; заявл. 14.10.2008; опубл. 16.04.2009.

5. Method of extracting triglycerides or fatty acid methylesters from lipids of microalgae belonging to heterokontophyta or haptophyta and method of producing biodiesel using the extracts: пат. 20130118061 США: МПК C11B 1/10. № 13/734353; заявл. 04.01.2013; опубл. 16.05.2013.

6. Production of biodiesel from balanites aegyptiaca: пат. 20080271364 США: МПК C10L 1/18. № 11/915479; заявл. 25.05.2006; опубл. 06.11.2008.
7. Catalyst systems for biodiesel production: пат. 20120066965 США: МПК C10L 1/19, C07C 67/02. № 13/234293; заявл. 16.09.2011; опубл. 22.03.2012.
- 5 8. Method of biodiesel production: пат. 20090038209 США: МПК C10L 1/18, B01J 19/00. № 12/084148; заявл. 27.10.2006; опубл. 12.02.2009.
9. Method for producing biodiesel material: пат. 20100175312 США: МПК C10L 1/185. № 12/656014; заявл. 13.01.2010; опубл. 15.07.2010.
- 10 10. Verfahren zum erzeugen von fettsäure-methylester oder fettsäure-äthylester und glycerin durch umesterung von öl oder fett: пат. 0706988 Європейське патентне відомство: МПК C07C 67/08, C07C 69/24, C07C 69/52. № 95115847.6; заявл. 09.10.1995; опубл. 17.04.1996, Бюл. 1996/16.
11. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів: пат. 88409 Україна: МПК C10L 1/02, C07C 67/02, C07C 67/03, C11C 3/00, C07C 69/003. № а 2008 05503; заявл. 29.04.2008; опубл. 12.10.2009, Бюл. № 19.
12. Спосіб модифікації олій з одержанням продукту, придатного для використання як базової оливи та/або поліфункціональної присадки для композицій мастильних матеріалів: пат. 106566 Україна: МПК C10M 177/00, C10M 111/00, C07C 67/00. № а 2013 11438; заявл. 27.09.2013; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17.
- 20 13. Improvements relating to the production of alkyl esters of fatty acids: пат. 647174 Великобританія: МПК C11C 3/04. № 19813/48; заявл. 23.07.1948; опубл. 6.12.1950.
14. Спосіб одержання етилових естерів жирних кислот: пат. 77363 Україна: МПК C07C 67/02, C07C 69/00. № а 2005 09935; заявл. 21.10.2005; опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11.
- 25 15. A process for producing a mixture of ethyl esters of vegetable fatty acids with a high content of cis isomers: пат. 2974604 Європейське патентне відомство: МПК A23D 9/02, C11C 3/00, C11C 3/10. № 15461538.9; заявл. 11.06.2015; опубл. 11.10.2017, Бюл. 2017/41.
16. Process for the production of ethyl esters: пат. 006013817 США: МПК C07C 51/00. № 08/852737; заявл. 07.05.1997; опубл. 11.01.2000.
- 30 17. Method for producing fatty acid methyl esters or fatty acid ethyl esters: пат. 20100311997 США: МПК C07C 67/02. № 12/743957; заявл. 05.09.2008; опубл. 09.12.2010.
18. Improved method for making ethyl esters from natural fats: пат. 2007034067 Всесвітня організація інтелектуальної власності: МПК C07C 67/03, C11C 3/00. № PCT/FR2006/002141; заявл. 19.09.2006; опубл. 29.03.2007.
- 35 19. Improved method for making ethyl esters from natural fats: пат. 2007034068 Всесвітня організація інтелектуальної власності: МПК C07C 67/03, C11C 3/00. № PCT/FR2006/002142; заявл. 19.09.2006; опубл. 29.03.2007.
20. Process for the production of fatty acid esters of lower alcohols: пат. 005399731 США: МПК C11C 3/10. № 834255; заявл. 28.06.1991; опубл. 21.03.1995.
- 40 21. Спосіб підготовки каталізатора для одержання естерів жирних кислот: пат. 123473 Україна: МПК C07C 31/30, C07C 29/82, B01J 31/02, C10L 1/19. № а 2019 07780; заявл. 09.07.2019; опубл. 07.04.2021, Бюл. № 14.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 45 Спосіб синтезу етилових естерів жирних кислот, що включає переестерифікацію ацилгліцеролів етиловим спиртом із застосуванням розчину лужного каталізатора, який **відрізняється** тим, що як ацилгліцероли використовують три- та/або ди-, та/або моноацилгліцероли жирних кислот тваринного та/або рослинного, та/або штучного походження, також ацилгліцероли, що піддають переестерифікації, які містять вільні жирні кислоти у кількості, еквівалентній величині
- 50 кислотного числа до 8 мг КОН/г, а як лужний каталізатор використовують етоксид калію чи етоксид калію з домішкою частково гідролізованого етоксиду калію до 50 % від загального вмісту лужного каталізатора у формі етанольного розчину, а переестерифікацію ведуть з кількістю каталізатора 0,026-0,074 моль/моль ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів за співвідношення етилового спирту з вмістом води у спирті до 0,5 % мас. і
- 55 ацильних залишків жирних кислот у складі ацилгліцеролів 1,0-2,0 моль/моль та температури від 5 до 30 °C та з часом проведення реакції переестерифікації у межах 30-120 хв.