

Способи одержання бутилових естерів жирних кислот: сьогодення та перспективи

С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс: 044 292-01-39. E-mail: S.O.Zubenko@ukr.net

На сьогодні бутилові естери жирних кислот мають широке практичне застосування у промисловості. Їх розглядають також як перспективне біодизельне паливо та як компонент реактивного палива. Тому метою даної роботи була систематизація інформації про існуючі промислові та лабораторні способи одержання бутилових естерів жирних кислот у залежності від типу використовуваної сировини та каталізатора. Сьогодні основною сировиною для промислового виробництва бутилових естерів є жирні кислоти та бутанол, тоді як лабораторні методи залучають також тригліцериди олій/жирів. Порівняння перебігу переестерифікації тригліцеридів в присутності лужних та кислотних каталізаторів показало, що перевагою лужних каталізаторів є, по-перше, можливість проведення процесу при температурах близьких до кімнатних з наближенням до теоретичних виходів естерів, тоді як кислотні каталізатори вимагають використання високих температур, по-друге, швидкість лужної переестерифікації в кілька разів вища, що зменшує тривалість процесу до кількох хвилин. Перевагою застосування активніших алкоголятів лужних металів є одержання високих виходів за кімнатних температур. Перспективним є використання бутилату замість метилату калію, що дозволяє одержати чисті бутилові естери без домішок метилових та сприяє розділенню продуктів. Проведення кислотної естерифікації на першій стадії перетворення тригліцеридів доцільне лише у випадку концентрації вільних жирних кислот більше 3 %. Тригліцериди з вмістом вільних жирних кислот до 3 % можна ефективно переестерифікувати бутанолом в присутності бутилату калію.

Ключові слова: естери жирних кислот бутилові, естерифікація жирних кислот, переестерифікація тригліцеридів жирних кислот, технологічні параметри процесу.

Вступ

Естери жирних кислот мають широке практичне застосування. Метиллові та меншою мірою етилові використовують переважно як палива для двигунів внутрішнього згорання – біодизеля, тоді як бутилові естери жирних кислот (БЕЖК) поки що лише розглядають як перспективне біодизельне паливо та як компонент реактивного палива, так званого біокеросину, але вже зараз їх використовують у багатьох галузях промисловості.

Бутилолеат як низькотоксична речовина широко застосовується у косметології, в фармацевтиці, в легкій промисловості. Сульфурований бутилолеат є речовиною дозволеною для використання навіть у харчовій промисловості. Нейтралізований аміаком сульфурований бутилолеат широко відомий як емульгатор. БЕЖК також слугують вихідними речовинами для синтезу вищих жирних спиртів.

У техніці БЕЖК застосовують як компонент технічних рідин для автотранспорту. Бутилолеат є пластифікатором, його використовують для змащування гум та покращення їх морозостійкості, а також для прискорення вулканізації гумових сумішей. БЕЖК знайшли своє застосування й як гідрофобізуюча добавка до цементних будівельних сумішей. Бутиловими естерами замі-

нюють дегідратовану касторову та кокосову олії при приготуванні композицій лаків, ґрунтовок та емалей.

Крім того, БЕЖК використовують у техніці ще й як протизносну присадку до дизельного палива нафтового походження, як основу для моторних олів, антистатичних мастил та компонента напівсинтетичних олів, а також як складову міюче-диспергуючої присадки для моторних олів, як інгібітор корозії тощо.

Зважаючи на доволі широкий спектр областей застосування БЕЖК, який постійно розширюється, інтенсивно розвиваються і методи їх синтезу.

Тому метою даної роботи була систематизація інформації про існуючі промислові та лабораторні способи одержання БЕЖК в залежності від типу використовуваної сировини та каталізатора.

Основні технологічні параметри процесу

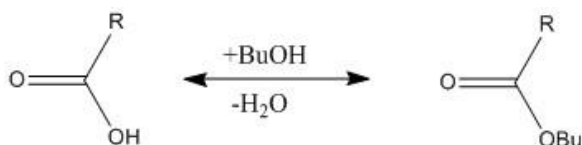
Серед найбільш важливих технологічних параметрів процесу одержання БЕЖК слід виділити молярне співвідношення спирту до жирної кислоти ($\nu_{\text{сп}}/\nu_{\text{жк}}$, моль/моль) чи до тригліцеридів олії ($\nu_{\text{сп}}/\nu_{\text{о}}$, моль/моль), кількість/концентрацію каталізатора ($C_{\text{кат}}$, %), температуру реакційного середовища (t° , °C) та тривалість процесу (τ , год). У випадку переестерифікації гліцеридів з жирними кислотами (ЖК) молярне співвідношення розраховують на кількість ЖК, які можна одержати в

результаті гідролізу сировини і користуються значеннями $\nu_{\text{Сп}}/\nu_{\text{ЖК}}$. Таким чином, співвідношення гліцеридів є наступними: тригліцериди (ТГ) – $\nu_{\text{ТГ}}/\nu_{\text{ЖК}}$ 1/3 або $\nu_{\text{ТГ}}/\nu_{\text{О}}$ 1/1, дигліцериди (ДГ) – $\nu_{\text{ДГ}}/\nu_{\text{ЖК}}$ 1/2 та моногліцериди (МГ) – $\nu_{\text{МГ}}/\nu_{\text{ЖК}}$ 1/1, за стехіометричного співвідношення реагентів $\nu_{\text{Сп}}/\nu_{\text{ЖК}}$ 1/1 та відповідно $\nu_{\text{Сп}}/\nu_{\text{О}}$ 3/1. Ще одним фактором, що впливає на перебіг синтезу БЕЖК, є наявність в реакційній системі води та вільних жирних кислот (ВЖК), вміст останніх, як правило, умовно перераховують на олеїнову кислоту.

Для оцінки ефективності процесу розглядають конверсію сировини, розраховану за витратою сировини, а також вихід продуктів, визначений за вмістом естерів (Y, %).

Одержання БЕЖК естерифікацією жирних кислот

В основі промислового способу синтезу БЕЖК лежить реакція естерифікації - взаємодії жирних карбонових кислот та бутанолу в присутності сильних мінеральних кислот, що відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення з утворенням естерів та води:



Сировинні ЖК, у свою чергу, одержують гідролізом олій та жирів. Тобто, процес синтезу БЕЖК є двостадійним.

Близько 90 % використовуваних ЖК – це кислоти олійного чи жирного походження і лише 10 % припадає на синтетичні ЖК, одержані з нафтової сировини [1]. Бутиловий спирт застосовують як нафтового походження, отриманий оксисинтезом із пропілену, так і біобутанол - продукт ферментації цукровмісної сировини рослинного походження за участі анаеробних бактерій родини *Clostridia*.

Найпоширенішим у промисловості є каталітичний спосіб одержання БЕЖК із використанням концентрованої H_2SO_4 [2-4] або матеріалів, функціоналізованих сульфогрупами [3, 5]. Концентровану H_2SO_4 беруть у кількості 1-5 % мас., співвідношення реагентів відносно невисокі $\nu_{\text{Сп}}/\nu_{\text{ЖК}}$ (1,5-4)/1 [2, 4]. Всього за кілька хвилин реакції за 70-110 °С одержують високі виходи, які зі збільшенням температури досягають 95 %.

Швидкість реакції при використанні сульфовмісних каталізаторів помітно нижча, ніж на H_2SO_4 . Так, при використанні *para*-толуолсульфо кислоти за 60-140 °С вдалось одержати Y 90-99 % лише за 1,5-4 год [6].

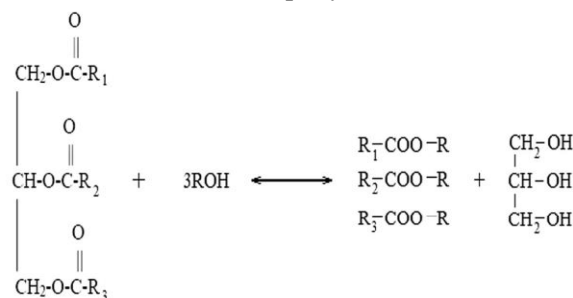
Перевагою сульфовмісних каталізаторів є можливість їх використання у твердофазному стані в проточних реакторах після нанесення на носій. Так, при застосуванні як каталізатора синтезу БЕЖК полісульфофенілкетону іммобілізованого на алюмосилікаті [3] та проведенні процесу естерифікації у проточній колоні насадкового типу за 170-220 °С вдалось одержати Y 96-98 %.

Зрозуміло, що використання рідких кислот як каталізаторів має ряд недоліків, пов'язаних з корозією апаратури, а також складністю розділення реакційних продуктів та каталізатора. Тому робляться спроби заміни кислотних каталізаторів лужними милами жирних кислот, ензимами та твердофазними каталізаторами, однак швидкість цих процесів дуже низька.

Відомий також промисловий процес некаталітичного одержання БЕЖК, який реалізують у двох послідовних реакторах-естерифікаторах каскадного типу за вищих температур 180-210 °С та надлишкового тиску 6-8 атм [3]. За $\nu_{\text{Сп}}/\nu_{\text{ЖК}}$ 3/1 впродовж 24 годин Y становить 98 %. Одержуваний продукт не відзначається високою чистотою, оскільки окрім естерів вміщує 2,5-3,5 % олеїнової кислоти, близько 10 % бутилового спирту та 2 % води.

Переестерифікація тригліцеридів

При взаємодії тригліцеридів жирних кислот рослинного чи тваринного походження та спиртів у результаті переестерифікації (алкоголізу) відбувається реакція обміну алкоксидними групами між ТГ та спиртом за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення $S_{\text{N}}2$ з утворенням естерів жирних карбонових кислот та вільного гліцерину:



Найчастіше для проведення переестерифікації використовують метанол, оскільки він має найвищу реакційну здатність та низьку вартість. Дана реакція каталізується як кислотами, так і основами і реалізується через три однотипні послідовно-паралельні рівноважні стадії.

На відміну від метанольної переестерифікації, коли перетворення відбувається при змішуванні двох взаємно нерозчинних фаз олії та метанолу, а тому вимагає інтенсивного перемішування, у випадку бутанолізу олія добре розчинна в спирті й дифузія не є лімітуючою стадією процесу. Відомо, зокрема, що метаноліз соєвої олії у присутності метоксидного каталізатора перебігає майже у 15 разів повільніше, ніж бутаноліз [6]. Висловлено припущення, що у двофазній системі метаноліз відбувається лише у фазі метанолу, низька концентрація олії в якій має своїм наслідком низьку швидкість реакції. Моно- та дигліцериди як проміжні продукти знаходяться переважно в метанолі й зазнають подальших перетворень до естерів.

Кислотна переестерифікація тригліцеридів

Проведення переестерифікації ТГ жирних кислот спиртами можливе в присутності ряду рідких кислотних каталізаторів, наприклад, сульфатної, хлоридної, сульфітної та фосфатної кислот. Однак, як і у випадку естерифікації ЖК, при переестерифікації бутанолом більшість дослідників [3, 7-11] використовують сульфатну кислоту як каталізатор, хоча в роботі [8] наголошується, що її застосування викликає потемніння продуктів, спричинене полімеризацією. Крім того, перевагу віддають концентрованої H_2SO_4 , оскільки наявність домішок води суттєво зменшує швидкість реакції, а 5 % її вміст навіть інгібує утворення естерів [12].

Процес за участі H_2SO_4 ($C_{кат}$ 0,8-7 % мас. по відношенню до ТГ) проводять, як правило, за близьких до 100 °С температур при різних $\nu_{сп}/\nu_0$ 3-30/1 впродовж 1-48 год з одержанням Y від 60 до 98 % [7-10] (табл. 1). Однак, були спроби використання сульфатної кислоти у малих кількостях (0,1-0,5 % до олії) [10], при яких одержано 80 % виходи. При кислотній переестерифікації за однакової тривалості процесу вихід естерів зростає зі збільшенням $C_{кат}$ та температури.

Швидкість встановлення рівноваги при використанні сульфатної кислоти низька, а тому близькі до теоретичних виходи вдається одержати лише за тривалості переестерифікації більше 1 год (рис. 1) [3, 8, 10, 11].

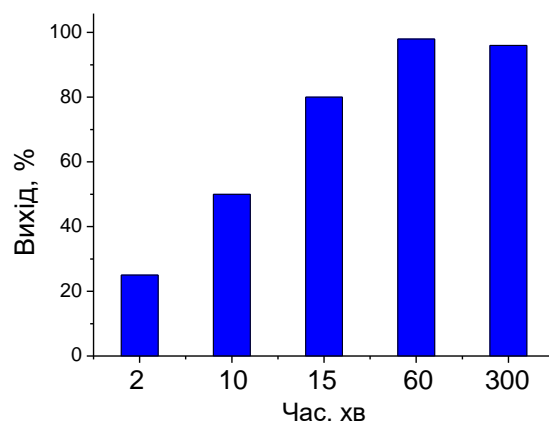


Рис. 1. Залежність виходу естерів від тривалості синтезу. Умови переестерифікації: $\nu_{сп}/\nu_0$ 6/1, $C_{кат}$ 1 %

Таким чином, основною перевагою використання кислотних каталізаторів є можливість проведення процесу переестерифікації ТГ за наявності в сировині ВЖК з паралельним перебігом естерифікації. Оскільки кислотна переестерифікація ТГ бутанолом в присутності сульфатної кислоти характеризується низькою швидкістю реакції, то для забезпечення кількісних виходів вимагається температура більша за 100 °С та тривалість від 1 до 5 год. Крім того, для кислотного синтезу наявність води в реакційній системі є критичним параметром.

Таблиця 1. Показники кислотної переестерифікації ТГ олій бутанолом

Сировина	$\nu_{сп}/\nu_0$	$C_{кат}$, %	τ , год (хв)	t , °С	Y , %	Посилання
Ріпакова олія	3/1	0,8	4	100	93	[10]
		1		110	96	
		1,5		117	99	
Соева олія	3/1	5	2 (10-15)	120	59	[11]
		5		100	76-80	
Олія мадука	4,5/1	6-7	5	117	85	[7]
	6/1	6-7	5	117	92	[7]
Суміш олій	6/1	3	1	125	98	[8]
	6/1	3	48	110	98	[8]
Соева олія	6/1	5	(8)	110	90	[3]
	6/1	1	0,5-1 (10)	120	96-98 50	[3]
	6/1	1 5	(2)	120	25 93	[11]
Ріпакова олія	6/1	1,5	5	117	96	[10]
Олія мадука	7,5/1	6-7	5	117	95	[7]
	7,5/1	3	5	117	83	[7]
		4	5	117	89	
	7,5/1	5	5	117	90	[7]
Ріпакова олія	9/1	6-7	5	117	95	[7]
	9/1	1	3	117	96	[10]
	9/1	1,5	3	117	98	[10]
Соева олія	9/1	0,5	3	117	80	[10]
	12/1	5	(12)	110	95	[3]
	30/1	5	(12)	80	54	[3]
Ріпакова олія	3,6/1	0,1	40	105	80	[10]
	9/1	0,5	20	117	80	[10]

Переестерифікація тригліцеридів у присутності лужних каталізаторів

Оскільки лужний каталізатор може витрачатися на нейтралізацію ВЖК, наявних у сировині, то до вихідної сировини лужної переестерифікації висувають обмеження щодо їх вмісту. Так, в роботах [8, 13] зазначено, що вміст ВЖК для проведення лужного синтезу не має перевищувати 0,5 % (еквівалентно 1 мг КОН/г олії).

Підвищення температури сприяє перебігу побічної реакції омилення та підвищенню розчинності бутилових естерів у гліцерині, що спричиняє їх втрату та зменшує Y [14, 15]. Нájек та ін. [16], зокрема, встановлено, що при проведенні процесу в присутності КОН за 114 °С вже за 5 хв весь каталізатор було витрачено на омилення. Sangaletti-Gerhard та ін. [17] знайдено, що при синтезі етилових естерів із застосуванням 0,6 % NaOH при збільшенні температури від 30 до 45 °С кількість мил зростає прямо пропорційно до збільшення $v_{\text{сп}}/v_0$ від 7,5/1 до 12/1 у 6-14 разів. Швидкість омилення також збільшується з подовженням вуглеводного ланцюга спирту.

Тому Sanli та Canakci [8], а також Nimcevic D. та ін. [10], посилаючись на низьку реакційну здатність *n*-бутанолу порівняно з метанолом та необхідність підігріву для інтенсифікації процесу в присутності лужного каталізатора, рекомендують використання кислотних каталізаторів.

Як і у випадку кислотної переестерифікації наявність води в реакційній системі є проблемною і в присутності лужних каталізаторів. Остання надходить із сировиною та утворюється в процесі синтезу. Вона відіграє вкрай негативну роль, оскільки також сприяє омиленню ТГ [16, 18]. Тому вміст води в олійній сировині обмежують 0,05 %. Однак, контролюючи вологу лише в олійній сировині, до уваги береться не вся вода у системі, адже вона наявна і в технічному бутиловому спирті [16], і у КОН [16, 17], який є дуже гігроскопічним. Так Kwiesin та ін. [18] було виявлено 16 % води у гідроксиді калію високої чистоти.

Переестерифікація тригліцеридів із застосуванням гідроксидів

Найпоширенішим лужним каталізатором у виробництві естерів ЖК, передусім метилових, шляхом переестерифікації тригліцеридів спиртами є КОН [9, 16, 19-27], що пов'язано з його доступністю та достатньо високою ефективністю.

При порівнянні ефективності переестерифікації з використанням метилового, етилового та бутилового спиртів було встановлено, що зі збільшення довжини аліфатичної частини спирту вихід зменшується від 90 до 80 % [23-25]. Зменшення Y з подовженням аліфатичної частини молекули спирту пов'язують передусім з тим, що лімітуючою стадією процесу є утворення алкоксиду, а кислотність спирту у випадку довшого карбонового ланцюга понижується [25], що призводить до зменшення кількості алкоксиду в реакційній зоні.

При бутанолізі в присутності КОН за малої його кількості ($C_{\text{кат}}$ 0,4-0,8 %) вдається досягти невеликих виходів 50-80 % навіть за високих співвідношень реагентів [9, 23] (табл. 2). Тоді як більші кількості каталізатора (1,4-1,7 %) сприяють збільшенню виходів естерів до 80-90 %.

Продукти реакції утворюють стійку зворотну емульсію, стабілізовану калієвими милами жирних кислот. В результаті одержані БЕЖК не відділяються від гліцерину до нейтралізації КОН сильною кислотою, додавання води та відгонки надлишкового бутанолу.

Застосування NaOH як каталізатора для синтезу БЕЖК зустрічається значно менше [27-31].

Як і у випадку гідроксиду калію збільшення $C_{\text{кат}}$ від 0,5 до 1,5 % підвищує Y та прискорює процес (табл. 2). Так, виходи близько 90 % одержано при використанні $C_{\text{кат}}$ 1 та 1,5 % через 40 та 20 хв відповідно [27]. Збільшення температури погіршує виходи естерів.

Вищі швидкості при переестерифікації олій бутанолом порівняно з метанолом та етанолом у присутності гідроксиду натрію було знайдено при дослідженні кінетики процесу в залежності від природи олій та умов реакції [31].

Таблиця 2. Показники лужної переестерифікації олій бутанолом

Каталізатор	$v_{\text{сп}}/v_0$	$C_{\text{кат}}, \%$	τ , год (хв)	t , °С	Y , %	Посилання
KOH	3,6/1	0,4	24	50	48	[9]
	6/1	0,8	0,5	50	80	[23]
	6/1	1,4-1,7		30-80	89	[16]
	15/1	1,7	2	30	90	
	25/1	1,4	(1) 0,5	20	88 98	[26]
NaOH	1/1	0,5	2	50	20	[27]
	6/1	0,5	1	20	80	[27]
	6/1	1-1,5	(20-40)		90	
	6/1	<0,5	1	105	52	[29]
	23/1	0,5			60 80	

Було встановлено, що метаноліз, етаноліз та бутаноліз тригліцеридів різного складу і походження характеризуються ізокінетичним ефектом, тому мають подібний механізм реакції з помітним вкладом орієнтаційного (ентропійного, сольватного) факторів в енергію активації.

Таким чином, переестерифікація лугами відрізняється від кислотної більшими швидкостями реакції, що дозволяє проводити процес при нижчих (20-50 °С) температурах впродовж коротшого часу (20-40 хв).

Переестерифікація тригліцеридів із застосуванням алкоголятів

При використанні гідроксидів калію та натрію як каталізаторів відбувається утворення води при формуванні алкоголяту. Тому для проведення реакції переестерифікації за участю не метанолу, а інших спиртів застосування метоксидів вважається більш ефективним [26]. Це пояснюють, насамперед тим, що метиловий спирт ($pK_a=15,5$) сильніша порівняно з водою ($pK_a=15,7$) кислота [26], тоді як етиловий спирт ($pK_a=15,9$) та інші первинні спирти, слабші за воду кислоти. Тому метанол утворює метоксид незалежно від наявності в системі води, а для решти спиртів реакція утворення алкоксидів є рівноважним процесом. У роботі [25] зменшення сили кислотності спиртів пов'язують з тим, що довший алкільний ланцюжок інгібує сольватацію іонів алкоксиду та інгібує, відповідно, їх дисоціацію. Цим пояснюють меншу чутливість до води лужного процесу метанолізу. В результаті максимальна концентрація води в процесі, що перебігає в присутності лужного каталізатора, для етилового спирту не має перевищувати 0,1 %, тоді як для синтезу метилових естерів наявність води у кількості 5-10 % дозволяє успішно проводити процес із високими виходами [12].

Для уникнення привнесення води у систему використовують готові метилати калію [14, 15] чи натрію [6] або одержують їх безпосередньо у реакційній суміші шляхом розчинення металічного натрію у спирт [32, 33]. В роботах [34-37] безводний бутилат калію одержували на основі гідроксиду калію та бутанолу шляхом вилучення води з розчину відгонкою бутаноль-

но-водного азеотропу без використання небезпечної взаємодії металічного калію зі спиртом.

Однак, недоліком використання метилатів калію та натрію як каталізаторів бутанолізу є те, що в результаті реакції утворюється суміш метилових та бутилових естерів. В таблиці 3 наведено дані щодо ефективності використання алкоголятів у переестерифікації ТГ.

Оптимальними умовами бутанолізу в присутності метилату калію є 75-80 °С, за співвідношення реагентів 6/1 та концентрації каталізатора 1,1-1,2 % [14, 15]. При використанні нижчих концентрацій метилату (0,5 %) вдається досягти виходів 96-99 % лише при збільшенні температури процесу. Бутилат калію є активнішим за метилат каталізатором, швидкість реакції на ньому вдвічі вища, тому це дозволяє зменшити температуру реакції до кімнатної та тривалість процесу до 10 хв [37]. За однакових умов реалізації процесу переестерифікації тригліцеридів у присутності гідроксиду, метилату та бутилату калію Y складає 79-85, 91-92 та 95-96 % відповідно [37]. У тому ж порядку збільшуються і швидкості реакції. Тобто бутилат калію є найефективнішим серед відомих на сьогодні лужних каталізаторів. Важливо також, що в присутності бутилату калію найкраще відбувається відділення БЕЖК від гліцерину без нейтралізації каталізатора кислотою та відгонки надлишкового спирту.

Переестерифікація тригліцеридів із застосуванням твердофазних каталізаторів

Робіт, присвячених гетерогенно-каталітичному одержанню БЕЖК відносно мало. Urasake та ін. [38] при застосуванні оксиду кальцію ($C_{кат}$ 1-4 %) як каталізатора переестерифікації триолеїну бутиловим спиртом за 120 °С вдалось досягти кількісних виходів естерів. При цьому в продуктах реакції було зафіксовано гліцерат кальцію $Ca(C_3H_7O_2)_2$.

Мельником та ін. [39] показано можливість використання оксалатів, ацетатів та сульфатів двовалентних металів для переестерифікації тригліцеридів олій *n*-бутиловим спиртом. Сульфати металів показали вищу активність у перетворенні ТГ порівняно з ацетатами (рис. 2). Однак, тільки на сульфаті міді впродовж 9 год вдалось досягти Y 98 %.

Таблиця 3. Показники переестерифікації олій бутанолом на алкоголятах

Каталізатор	$\nu_{сп}/\nu_{О}$	$C_{кат}, \%$	$\tau, хв$	$t, ^\circ C$	$Y, \%$	Посилання
Метилат калію	6/1	1-1,1	60	80	91-97	[14]
	6/1	0,5-1,0	30	60	78-87	[15]
		1,2	10	75	92	
		0,5	30	100	99	
Метилат натрію	6/1	0,5	180	105	96	[31]
	6/1	0,6-1	16	60	99	[33]
Бутилат калію	4,5/1	1,8	10	18	96	[35]
	4/1			99		
	4-4,5/1	1,6	10	18	92-95	[36]
	6/1	1,6	10	20, 40	95-96	[37]

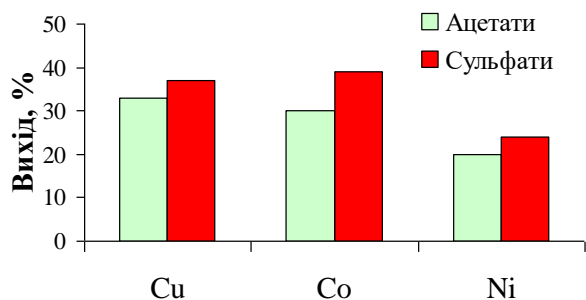


Рис. 2. Виходи бутілових естерів на твердофазних каталізаторах. Умови переестерифікації: $v_{\text{сп}}/v_{\text{О}}$ 10/1, $C_{\text{кат}}$ 17 ммоль/дм³, t° 110 °С, τ 3 год

Мельником та ін. [40] використано іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8 нікель, мідь, олово та кобальт як каталізатори переестерифікації олії бутанолом. Лише за високого надлишку спирту (10/1) та при значній тривалості процесу (6 год) в присутності перелічених каталізаторів $C_{\text{кат}}$ 1-5 % одержано виходи до 80 %. Застосування як каталізатора катіоніта у водневій формі [41] дозволило зменшити $v_{\text{сп}}/v_{\text{О}}$ до 4/1 і за 80 °С впродовж 4 год одержати виходи на рівні 60-70 % при застосуванні $C_{\text{кат}}$ 0,5-3 % по відношенню до реакційної суміші.

Встановлено також можливість застосування оксидів d-елементів для переестерифікації ТГ олій n-бутіловим спиртом [41, 42]. Як каталізатори було використано дрібнодисперсні порошки оксидів FeO, NiO, ZnO, CuO, Co₂O₃, Co₃O₄. В даному випадку збільшення співвідношення реагентів від 10/1 до 20/1 дозволило досягнути кількісних виходів естерів у присутності FeO, NiO та ZnO

Переестерифікація тригліцеридів в присутності ензимів

Застосування ензимів для одержання метилових естерів ЖК відоме доволі давно, тоді як синтез БЕЖК за участю ензимів ще малодосліджений. У результаті порівняльного аналізу було встановлено, що активні в синтезі метилових естерів ензими є слабо активними в синтезі бутілових. Так, високоактивний у синтезі з метанолом ензим Novozym 435 при переході на бутіловий спирт не каталізує переестерифікацію олій [44, 45], а малоактивні в метанольному синтезі ліпази Lipozyme RM-1M [48] та Lipozyme TL-1M [46] проявляють у бутанолізі у 1,6-2,0 та 4,7-10 разів вищу активність [47].

При використанні 10-30 % мас. каталізатора (ліпази PS30, Lipozyme TL-1M та Novozym 435) за 30-50 °С та помірних надлишків спирту ($v_{\text{сп}}/v_{\text{О}}$ 7-10/1) вдається отримати Y від 40 до 80 % [43-45, 47]. Найвищий вихід за технологічно прийнятних умов одержано в присутності Lipase AK ($C_{\text{кат}}$ 0,3 %) за 50 °С впродовж 10 год та $v_{\text{сп}}/v_{\text{О}}$ 3/1 [48], хоча кількісного виходу досягнуто і при більш високому співвідношенні компонентів ($v_{\text{сп}}/v_{\text{О}}$ 31/1) [49]. Незначні кількості води при переестерифікації ТГ в присутності ензимів сприяють збіль-

шенню Y [46, 49] внаслідок зростання кислотності ензимів [48].

Переестерифікація тригліцеридів із значним вмістом ВЖК

Наявність ВЖК в олійній сировині зумовлюється як тривалим зберіганням олій, так і умовами виготовлення та зберігання насіння, а також застосуванням як сировини відходів олійного виробництва (оброблених кислотою соапстоків, відпрацьованої кулінарної олії). При значному вмісті ВЖК у сировині більшість досліджень проводять на кислотних каталізаторах, на яких може паралельно перебігати як естерифікація, так і переестерифікація [3, 50-52]. При цьому вдається досягти доволі високих виходів естерів.

Так на суміші олії та олеїнової кислоти (15-80 %) з використанням концентрованої сульфатної кислоти ($C_{\text{кат}}$ 5 %) за $v_{\text{сп}}/v_{\text{ЖК}}$ 2/1 та 110 °С через 16 хв одержано Y 90 % [3]. Високих виходів (95 %) досягнуто і при перетворенні сировини із 76 % вмістом ЖК на кислотній формі катіонообмінної смоли НКС-9 за 117 °С, однак, через 3 год і за високих надлишків спирту $v_{\text{сп}}/v_{\text{ЖК}}$ 29/1 [50]. Тоді як 50 % надлишок спирту на Al₂(HPO₄)₃ за 125-138 °С дозволяє переестерифікувати ТГ з 45-90 % вмістом ЖК із досягненням Y 85-90 % [51].

Як і у випадку одержання метилових естерів на основі сировини з високим вмістом ЖК, для прискорення синтезу БЕЖК та одержання якісного продукту в патентній літературі пропонується спочатку на першій стадії процесу застосовувати кислотний каталізатор для перетворення ЖК, а на другій стадії після нейтралізації кислоти для переестерифікації ТГ залучати лужний каталізатор [53-55].

Використання додаткової кількості КОН для нейтралізації ВЖК, присутніх у олії в кількості від 3 до 6 %, дозволяє використовувати їх як сировину для переестерифікації, збільшуючи Y від 55 % до 75-80 %, тоді як у присутності бутілату калію можна одержувати виходи до 85-90 % навіть на оліях із вмістом ВЖК до 13 % при проведенні нейтралізації останніх [56-58]. Однак в обох випадках утворюються стабілізовані калієвими милами стійкі емульсії, що ускладнює процес розділення продуктів реакції.

Перетворення олій з відносно низьким вмістом ВЖК (0,7 %) можна ефективно проводити і в присутності КОН за кімнатних температур та незначних надлишків спирту $v_{\text{сп}}/v_{\text{О}}$ 5-10/1 з одержанням виходів до 90 % [59], які, однак, зменшуються при підвищенні температури.

Синтез бутілових естерів жирних кислот переестерифікацією естерів

БЕЖК також можна одержати переестерифікацією метилових естерів ЖК бутанолом із використанням кислотних каталізаторів, хоча одержувані при цьому Y відносно невисокі. Так, Parpu та ін. [60] в присутності іонообмінної смоли Amberlyst 15 (5,6 %) та еквівалентної кількості сульфатної кислоти (1,2 %) проведено

переестерифікацію метилстеарату бутиловим спиртом за високого молярного співвідношення спирт/естер 20/1 та 90 °C впродовж 15 хв. Вихід в присутності сульфатної кислоти склав 50 %, тоді як в присутності Amberlyst 15 лише 2 %. Підвищення температури до 100 °C та тривалості процесу до 24 год збільшило вихід в присутності кислоти до 80 %. Встановлено також, що швидкість кислотної переестерифікації тригліцеридів у 30 разів більша, ніж швидкість переестерифікації метилстеарату. Гіршими порівняно з результатами в присутності кислоти є також показники, одержані в присутності Amberlyst 70. Якщо в першому випадку вихід за 110 °C склав 82-87 %, то в другому - всього 49 % [61].

Висновки

Таким чином, на сьогодні БЕЖК мають широке практичне застосування, яке може розширитися в разі їх використання як компонента біопалив. Основною сировиною для виробництва БЕЖК у промисловості слугують бутанол та ЖК, а в лабораторній практиці - ТГ олій та жирів.

Надлишки бутанолу у реакційній суміші сприяють одержанню вищих виходів естерів, однак наявність бутилового спирту у продуктах реакції погіршує їх розділення, спричиняє необхідність його видалення, що особливо відчутно при значних надлишках спирту, тому проведення процесу за низьких співвідношень реагентів є більш технологічно прийнятним.

Порівняння переестерифікації ТГ в присутності лужних та кислотних каталізаторів виявило, що високі виходи естерів за лужної переестерифікації можна досягти навіть за кімнатної температури, натомість кислотна більш ефективна у випадку високих температур. Швидкість процесу переестерифікації в присутності лужних каталізаторів в кілька разів вища за швидкість реакції в присутності кислотних каталізаторів, що дозволяє зменшити тривалість синтезу до хвилини.

Переестерифікація ТГ бутиловим спиртом як у випадку лужного, так і кислотного каталізатора ускладнюється наявністю води в системі, що призводить до зниження виходів цільових продуктів та селективності процесу, а також погіршення процесу розділення продуктів через утворення стабільних емульсій. Використання безводних каталізаторів на основі алкоголятів лужних металів, найактивнішим серед яких є бутилат калію, сприяє одержанню 95-98 % виходів продуктів за незначних надлишків спирту.

Проведення процесу естерифікації можливе лише в присутності кислотних каталізаторів, що важливо при перетворенні тригліцеридів із значним містом ВЖК, для переробки яких кислотна естерифікація має передувати подальшій переестерифікації в присутності лужних. Перспективним способом одержання БЕЖК на основі тригліцеридів з домішками ВЖК до 3 % є застосування бутилату калію як каталізатора переестерифікації.

Переестерифікація метилових естерів бутанолом з метою одержання БЕЖК видається не доцільною, а

використання твердофазних каталізаторів та ензимів поки що далеке від промислової реалізації.

Література

1. *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 2* / под ред. Поконова Ю. В. Санкт-Петербург: "Мир и Семья", 2002. 1142 с.
2. Wahlen B. D., Barney B. M., Seefeldt L. C. Synthesis of biodiesel from mixed feedstocks and longer chain alcohols using an acid-catalyzed method. *Energy Fuels*. 2008. 22. 6. 4223–4228. DOI: 10.1021/ef800279t
3. А. с. 1070135 СССР. С07С67/08, С07С69/02. Лунин А. Ф., Железная Л. Л., Маганов Р. С., Мкртычан В. Р., Мещеряков С. В., Румянцев В. Ю., Кудряшов А. И., Бивика В. И., Макаров С. В. Непрерывный способ получения эфиров высших жирных кислот. СССР. 30.01.84, Бюл. № 4.
4. Patent 4443549 Deutschland. C10L1/18, C10L1/02. Sunderbrink Th. (DE). Kraftstoff für hochverdichtende selbstzündende Motoren. Deutschland. 13.06.96.
5. Патент 2074852 РФ. С07С67/08, С07С69/24. Канинский П.С. Способ получения бутиловых эфиров жирных кислот. РФ. 10.03.97.
6. Zhou W., Boocock D. G. B. Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006. 83. 12. 1041–1045. DOI: 10.1007/s11746-006-5160-5
7. Saravanan N., Puhan S., Nagarajan G., Vedaraman N. An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts *Biomass Bioenergy*. 2010. 34. 7. 999–1005. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.02.008
8. Sanli H., Canakci M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy Fuels*. 2008. 22. 4. 2713–2719. DOI:10.1021/ef700720w
9. Патент 2009143512 РФ. С10L1/18, С07С67/02, С07С69/00. Хайрудинов И. Р., Жирнов Б. С., Сидрачёва И. И., Теляшева Э. Г. (RU). Способ получения экологически чистого дизельного топлива. РФ. 27.05.11, Бюл. № 15.
10. Nimcevic D., Puntigam R., Wörgetter M., Gapes J. R. Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000. 77. 3. 275–280. DOI:10.1007/s11746-000-0045-1
11. Leadbeater N. E., Barnard T. M., Stencel L. M. Batch and continuous-flow preparation of biodiesel derived from butanol and facilitated by microwave heating. *Energy Fuels*. 2008. 22. 3. 2005–2008. DOI:10.1021/ef700748t
12. Brunchwig C., Moussavou W., Blin J. Use of bioethanol for biodiesel production. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012. 38. 2. 283–301. DOI:10.1016/j.pecs.2011.11.001
13. Kwiecien J., Hájek M., Skopal F. The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification. *Bioresour. Technol.* 2009. 100. 23. 5555–5559. DOI:10.1016/j.biortech.2009.06.002

14. Bouaid A., El boulifi N., Hahati K., Martinez M., Aracil J. Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow properties. *Chem. Eng. J.* 2014. 238. 234–241. DOI:10.1016/j.cej.2013.10.022
15. Sánchez M., Bergamin F., Peña E., Martínez M., Aracil J. A comparative study of the production of esters from Jatropha oil using different short-chain alcohols: Optimization and characterization. *Fuel.* 2015. 143. 183–188. DOI:10.1016/j.fuel.2014.11.064
16. Hájek M., Skopal F., Vávra A., Kocík J. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. *J. Clean Prod.* 2017. 155. Part 1. 28–33. DOI:10.1016/j.jclepro.2016.07.007
17. Sangaletti-Gerhard N., de Souza Vieira Th. M. F., Groppo S. Sch., Rodrigues J. R., Regitano-d'Arce M. A. B. Alkaline-catalyzed ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella. *Fuel.* 2014. 116. 415–420. DOI:10.1016/j.fuel.2013.08.033
18. Kwiecien J., Hájek M., Skopal F. Combined effect of water and KOH on rapeseed oil methanolysis. *Bioresour. Technol.* 2010. 101. 9. 3121–3125. DOI:10.1016/j.biortech.2009.12.051
19. Issariyakul T., Dalai A. K., Desai P. Evaluating esters Derived from Mustard Oil (*Sinapis alba*) as Potential Diesel Additives. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2011. 88. 3.391–402. DOI:10.1007/s11746-010-1679-6
20. Smith P. C., Ngothai Y., Nguyen Q. D., O'Neill B. K. The addition of alkoxy side-chains to biodiesel and the impact on flow properties. *Fuel.* 2010. 89. 11. 3517–3522. DOI:10.1016/j.fuel.2010.06.014
21. Smith P. C., Ngothai Y., Nguyen Q. D., O'Neill B. K. Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties. *Fuel.* 2009. 88. 4. 605–612. DOI:10.1016/j.fuel.2008.10.026
22. Smith P. C., O'Neill B. K., Ngothai Y., Nguyen Q. D. Butoxylation of butyl biodiesel: Reaction conditions and cloud point impact. *Energy Fuels.* 2009. 23. 7. 3798–3803. DOI:10.1021/ef9001633
23. Sanli H., Canakci M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy Fuels.* 2008. 22. 4. 2713–2719. DOI:10.1021/ef700720w
24. Hossain A. B. M. S., Al-saif A. M. Biodiesel fuel production from soybean oil waste as agricultural bio-resource. *Australian Journal of Crop Science.* 2010. 4 (7). 538–542.
25. Colucci J. A., Borrero E. E., Alape F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005. 82. 7. 525–530. DOI:10.1007/s11746-005-1104-3
26. Zhou W., Konar S. K., Boocock D. G. B. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003. 80. 4. 367–371. DOI:10.1007/s11746-003-0705-1
27. Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrason. Sonochem.* 2005. 12. 367–372. DOI:10.1016/j.ultsonch.2004.04.001
28. Asakuma Y., Maeda K., Kuramochi H., Fukui K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel.* 2009. 88. 5. 786–791. DOI:10.5541/ijot.301
29. Jha M. K., Gupta A. K., Kumar V. Kinetics of transesterification on jatropha curcas oil to biodiesel fuel. *The world congress on engineering and computer science 2007: proceedings of congress, 24–26 oct. 2007.* San Francisco, 2007. 99–102.
30. Hossain A. B. M. S., Boyce A. N., Salleh A., Chandran S. Impacts of alcohol type, ratio and stirring on biodiesel production from waste canola oil. *African Journal of Agricultural Research.* 2010. 5. 14. 1851–1859.
31. Коцєруба В.А., Левченко О.О., Чіхічін Д.Г., Камалов Г.Л. Кінетика переестерифікації тригліцеридів соняшникової і ріпакової олій та курячого жиру спиртами у присутності їдкою натру. *Каталіз і нафтохімія.* 2012. 21.152-162.
32. Lang X., Daldi A. K., Bakhshi N. N., Reaney M. J., Hertz P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresour. Technol.* 2001. 80. 1. 53–62. DOI:10.1016/S0960-8524(01)00051-7
33. Gauglitz E. J., Jr., Lehman L. W. The preparation of alkyl esters from highly unsaturated triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1963. 40. 5. 197–198. DOI:10.1007/BF02632581
34. Зубенко С. О., Патриляк Л. К., Яковенко А. В., Коновалов С. В. Переестерифікація соняшникової олії бутанолом. *Каталіз і нафтохімія.* 2016. 25. 90–92.
35. Патент на корисну модель №ua 108271. С10L1/19, С07С31/30. Зубенко С.О., Охрімєнко М.В., Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г., Яковенко А.В., Коновалов С.В., Сушко Н.М. Спосіб підготовки каталізатора для одержання біодизельного палива. Україна. 11.07.2016. Бюл. № 13.
36. Zubenko S. O., Konovalov S. V., Patrylak L. K., Yakovenko A. V. Transesterification of triglycerides by 1-butanol using alkaline catalyst. *Каталіз і нафтохімія.* 2017. 26. 95.
37. Patrylak L.K., Zubenko S.O., Konovalov S.V., Povazhnyi V.A. Alkaline transesterification of sunflower oil triglycerides by butanol-1 over potassium hydroxide and alkoxides catalysts. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019. 5. 93-103. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-93-103
38. Urasake K., Takagi Sh., Mukoyama T., Christopher J., Urasaki K., Kato Sh., Yamasaki A., Kojima T., Satokawa Sh. Effect of kind of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. *Appl. Catal., A.* 2012. 411–412. 44–50. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.10.019
39. Мельник Ю. Р., Палюх З. Ю., Кузик М. В., Пожарська О. В., Мельник С. Р. Каталіз трансестерифікації триолеату гліцерину бутан-1-олом солями двовале-

нтних металів. *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля*. 2016. 5. 33-37.

40. Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂-C₄ in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. 1. 6 (91). 10-16. DOI:10.15587/1729-4061.2018.122938

41. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. 4. 95-100. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100

42. Мельник Ю. Р., Старчевський Р. О. Гетерогенно-каталітична трансестерифікація триолеату гліцерину в полі ультразвукових хвиль. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2016. 42. 188-192.

43. Rodrigues R. C., Volpato G., Wada K., Ayub M. A. Z. Enzymatic synthesis of biodiesel from transesterification reactions of vegetable oils and short chain alcohols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2008. 85. 10. 925-930. DOI: 10.1007/s11746-008-1284-0

44. Köse Ö., Tüter M., Aksoy H. A. Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. *Bioresour. Technol.* 2002. 83. 2. 125-129. DOI: 10.1016/s0960-8524(01)00203-6

45. Kozanceva I., Makarevičienė V., Kazancev K. Application of biotechnological method to biodiesel fuel production using n-butanol. *Environmental Research, Engineering and Management*. 2011. 56 (2). 35-42.

46. Deng L., Xu X., Haraldsson G. G., Tan T., Wang F. Enzymatic production of alkyl esters through alcoholysis: A critical evaluation of lipases and alcohols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005. 82. 5. 341-347. DOI:10.1007/s11746-005-1076-3

47. Abigor R. D., Uadia P. O., Foglia T. A., Haas M. J., Jones K. C., Okpefa E., Obibuzor J. U., Bafor M. E. Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils. *Biochem. Soc. Trans.* 2000. 28. 6. 979-981. DOI: 10.1042/bst0280979

48. Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *J. Mol. Catal., B Enzym.* 2001. 16. 1. 53-58. DOI: 10.1016/S1381-1177(01)00045-5

49. Sendzikiene E., Makareviciene V., Gumbyte M. Reactive extraction and fermental transesterification of rapeseed oil with butanol in diesel fuel media. *Fuel Process. Technol.* 2015. 138. 758-764. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.07.020.

50. Zhang H., Ding J., Qiu Y., Zhao Z. Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane. *Bioresour. Technol.* 2012. 112. 28-33. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.02.104

51. Демидов И. Н., Садик М., Гранкина К. В. Использование жирных кислот соапстока для получения бутиловых эфиров жирных кислот. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2013. 4 (978). 130-134.

52. Moser B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant.* 2009. 45. 229-266. DOI:10.1007/s11627-009-9204-z

53. Patent 2009/0099380 US. C11C3/00. Alken J. E. (US). Fatty acid alkyl ester production from oleaginous seeds. USA. 16.04.09.

54. Patent 2004/0102640 US. C07C51/43. Brunner K., Frische R., Ricker R. (DE). Method for the production of fatty acid esters. USA. 27.05.04.

55. Patent 2006/0224006 US. C11B13/00, C07C51/43. Clements L. D. (US). Process and system for producing biodiesel or fatty acid esters from multiple triglyceride feedstocks. USA. Publ. 5.10.2006.

56. Зубенко С. О., Патриляк Л. К. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом. *Каталіз и нефтехимия*. 2014. 23. 46-48.

57. Патриляк Л. К., Зубенко С. О., Коновалов С. В. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом на лужних каталізаторах. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. 5. 125-130. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-93-103

58. Zubenko S. O., Patrylak L. K. Influence of free fatty acids and free water to process of alkaline synthesis of butyl esters of rapeseed oil. *Каталіз и нефтехимия*. 2015. 24. 87-89.

59. Zubenko S. O. Perspectives of biobutanol using in biodiesel synthesis. *Каталіз и нефтехимия*. 2014. 23. 99.

60. Pappu V. K. S., Yanez A. J., Peereboom L., Muller E., Lira C. T., Miller D. J. A kinetic model of the Amberlyst-15 catalyzed transesterification of methyl stearate with n-butanol. *Bioresour. Technol.* 2011. 102. 5. 4270-4272. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.006

61. Patent 2015/0333618 US. H02M1/32, H02M7/533. Cheng P.-T., Chen H.-Ch. (TW). Low voltage ride-through apparatus capable of flux compensation and peak current management. USA. 19.11.2015.

References

1. *Novyi spravochnik himika i tehnologa. Syryo i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh vieschestv. Ch. 2.* pod red. Pokonova Yu.V. Sankt-Pietierburg: "Mir i Semiya", 2002. 1142. [New chemyst and technologyst handbook. Crud materials and products of organic and inorganic materials industry. Part 2. at ed. Pokonova Yu.V. Sankt-Petersburg: "Mir I Semiya", 2002. 1142.] (Rus.)

2. Wahlen B. D., Barney B. M., Seefeldt L. C. Synthesis of biodiesel from mixed feedstocks and longer chain alcohols using an acid-catalyzed method. *Energy Fuels*. 2008. 22. 6. 4223-4228. (Eng.) DOI: 10.1021/ef800279t

3. A. s. 1070135 SSSR. C07C67/08, C07C69/02. Lunin A. F., Zhielieznyaya L. L., Maganov R. S., Mkrtychan V. R., Mieschieriakov S. V., Rumiantsev V. Yu., Kudriashov A. I., Bivika V. I., Makarov S. V. Nieprieryvnyy sposob polucheniya efirov vysykh zhyrnyh kislot. SSSR. 30.01.84, Bul. №4. [Autor's certificate. 1070135 USSR. C07C67/08, C07C69/02. Lunin A. F., Zhielieznyaya L. L., Maganov R. S., Mkrtychan V. R., Mieschieriakov S. V., Rumiantsev V. Yu., Kudriashov A. I., Bivika V. I., Makarov S. V. Continious method of fatty acids esters obtaining. USSR. 30.01.84, Bul. №4.] (Rus.)
4. Patent 4443549 Deutschland. C10L1/18, C10L1/02. Sunderbrink Th. (DE). Kraftstoff für hochverdichtende selbstzündende Motoren. Deutschland. 13.06.96. (Ger.)
5. Patent 2074852 RF. C07C67/08, C07C69/24. Kaninskiy P. S. Sposob polucheniya butilovyh efirov zhyrnyh kislot. RF. 10.03.97. [Patent 2074852 RF. C07C67/08, C07C69/24.
6. Kaninskiy P. S. Fatty acids butyl esters obtaining method. RF. 10.03.97.] (Rus.) Zhou W., Boocock D. G. B. Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006. 83. 12. 1041-1045. (Eng.) DOI: 10.1007/s11746-006-5160-5
7. Saravanan N., Puhani S., Nagarajan G., Vedaraman N. An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts *Biomass Bioenergy*. 2010. 34. 7. 999-1005. (Eng.) DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.02.008
8. Sanli H., Canakci M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy Fuels*. 2008. 22. 4. 2713-2719. (Eng.) DOI:10.1021/ef700720w
9. Patent 2009143512 RF. C10L1/18, C07C67/02, C07C69/00. Hayrudinov I. R., Zhyrnov B. S., Sidrachiova I. I., Teliashieva E. G. (RU). Sposob polucheniya ekologicheskii chistogo dizel'nogo topliva. RF. 27.05.11, Bul. № 15. [Patent 2009143512 RF. C10L1/18, C07C67/02, C07C69/00. Hayrudinov I. R., Zhyrnov B. S., Sidrachiova I. I., Teliashieva E. G. (RU). The method of obtaining ecological clean diesel fuel. RF. 27.05.11, Bul. № 15.] (Rus.)
10. Nimcevic D., Puntigam R., Wörgetter M., Gapes J. R. Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000. 77. 3. 275-280. (Eng.) DOI:10.1007/s11746-000-0045-1
11. Leadbeater N. E., Barnard T. M., Stencel L. M. Batch and continuous-flow preparation of biodiesel derived from butanol and facilitated by microwave heating. *Energy Fuels*. 2008. 22. 3. 2005-2008. (Eng.) DOI:10.1021/ef700748t
12. Brunchwig C., Moussavou W., Blin J. Use of bioethanol for biodiesel production. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012. 38. 2. 283-301. (Eng.) DOI:10.1016/j.peccs.2011.11.001
13. Kwiecien J., Hájek M., Skopal F. The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification. *Bioresour. Technol.* 2009. 100. 23. 5555-5559. (Eng.) DOI:10.1016/j.biortech.2009.06.002
14. Bouaid A., El boulifi N., Hahati K., Martinez M., Aracil J. Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow properties. *Chem. Eng. J.* 2014. 238. 234-241. (Eng.) DOI:10.1016/j.cej.2013.10.022
15. Sánchez M., Bergamin F., Peña E., Martínez M., Aracil J. A comparative study of the production of esters from *Jatropha* oil using different short-chain alcohols: Optimization and characterization. *Fuel*. 2015. 143. 183-188. (Eng.) DOI:10.1016/j.fuel.2014.11.064
16. Hájek M., Skopal F., Vávra A., Kocík J. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. *J. Clean Prod.* 2017. 155. Part 1. 28-33. (Eng.) DOI:10.1016/j.jclepro.2016.07.007
17. Sangaletti-Gerhard N., de Souza Vieira Th. M. F., Groppo S. Sch., Rodrigues J. R., Regitano-d'Arce M. A. B. Alkaline-catalyzed ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella. *Fuel*. 2014. 116. 415-420. (Eng.) DOI:10.1016/j.fuel.2013.08.033
18. Kwiecien J., Hájek M., Skopal F. Combined effect of water and KOH on rapeseed oil methanolysis. *Bioresour. Technol.* 2010. 101. 9. 3121-3125. (Eng.) DOI:10.1016/j.biortech.2009.12.051
19. Issariyakul T., Dalai A. K., Desai P. Evaluating esters Derived from Mustard Oil (*Sinapis alba*) as Potential Diesel Additives. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2011. 88. 3. 391-402. (Eng.) DOI:10.1007/s11746-010-1679-6
20. Smith P. C., Ngothai Y., Nguyen Q. D., O'Neill B. K. The addition of alkoxy side-chains to biodiesel and the impact on flow properties. *Fuel*. 2010. 89. 11. 3517-3522. (Eng.) DOI:10.1016/j.fuel.2010.06.014
21. Smith P. C., Ngothai Y., Nguyen Q. D., O'Neill B. K. Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties. *Fuel*. 2009. 88. 4. 605-612. (Eng.) DOI:10.1016/j.fuel.2008.10.026
22. Smith P. C., O'Neill B. K., Ngothai Y., Nguyen Q. D. Butoxylation of butyl biodiesel: Reaction conditions and cloud point impact. *Energy Fuels*. 2009. 23. 7. 3798-3803. (Eng.) DOI:10.1021/ef9001633
23. Sanli H., Canakci M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy Fuels*. 2008. 22. 4. 2713-2719. (Eng.) DOI:10.1021/ef700720w
24. Hossain A. B. M. S., Al-saif A. M. Biodiesel fuel production from soybean oil waste as agricultural bio-resource. *Australian Journal of Crop Science*. 2010. 4 (7). 538-542. (Eng.)
25. Colucci J. A., Borrero E. E., Alape F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005. 82. 7. 525-530. (Eng.) DOI:10.1007/s11746-005-1104-3
26. Zhou W., Konar S. K., Boocock D. G. B. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003. 80. 4. 367-371. (Eng.) DOI:10.1007/s11746-003-0705-1

27. Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrason. Sonochem.* 2005. 12. 367-372. (Eng.) DOI:10.1016/j.ultsonch.2004.04.001
28. Asakuma Y., Maeda K., Kuramochi H., Fukui K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel.* 2009. 88. 5. 786-791. (Eng.) DOI:10.5541/ijot.301
29. Jha M. K. Gupta A. K., Kumar V. Kinetics of transesterification on jatropha curcas oil to biodiesel fuel. *The world congress on engeneering and computer science 2007: proceedings of congress, 24-26 Oct. 2007. San Francisco, 2007.* 99-102. (Eng.)
30. Hossain A. B. M. S., Boyce A. N., Salleh A., Chandran S. Impacts of alcohol type, ratio and stirring on biodiesel production from waste canola oil. *African Journal of Agricultural Research.* 2010. 5. 14. 1851-1859. (Eng.)
31. Kotseruba V.A., Levchenko O.O., Chihichin D.G., Kamalov G.L. Kinetyka pereesteryfikatsii tryglitserydiv sonyashnykovoi i ripakovoi oliy ta kuryachigo zhyru spyr-tamy u prysutnosti yidkogo natru. *Kataliz i Neftekhimia.* 2012. 21.152-162. [Kotseruba V.A., Levchenko O.O., Chihichin D.G., Kamalov G.L. Kinetic of transesterification of sunflower and pased oils as well as chicken fats by alcohols over sodium hiroxide. *Katalysis and Petrochem-istry.* 2012. 21.152-162.] (Ukr.)
32. Lang X., Daldi A. K., Bakhshi N. N., Reaney M. J., Hertz P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresour. Technol.* 2001. 80. 1. 53-62. (Eng.) DOI:10.1016/s0960-8524(01)00051-7
33. Gauglitz E. J., Jr., Lehman L. W. The preparation of alkyl esters from highly unsaturated triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1963. 40. 5. 197-198. (Eng.) DOI:10.1007/BF02632581
34. Zubenko S. O., Patrylak L. K., Yakovenko A. V., Konovalov S. V. Pereesterifikatsyya sonyashnykovoyi oilyi butanolom. *Kataliz i neftekhimia.* 2016. 25. 90-92. [Zubenko S. O., Patrylak L. K., Yakovenko A. V., Konovalov S. V. The transesterification of sunflower oil with butanol. *Kataliz i neftekhimia.* 2016. 25. 90-92.] (Ukr.)
35. Patent №ua 108271. C10L1/19, C07C31/30. Zubenko S. O., Okhrimenko M. V. Patrylak L. K., Voloshyna Yu. G., Yakovenko A. V., Konovalov S. V., Sushko H. M. Sposib pidgotovky katalizatora dlia oderzhannia biodyzel'nogo palyva. Ukraine. 11.07.2016. Bul. № 13. [Patent №ua 108271. C10L1/19, C07C31/30. Zubenko S. O., Okhrimenko M. V. Patrylak L. K., Voloshyna Yu. G., Yakovenko A. V., Konovalov S. V., Sushko H. M. Method of preparing catalyst for biodiesel production. Ukraine. 11.07.2016. Bul. № 13.] (Ukr.)
36. Zubenko S. O., Konovalov S. V., Patrylak L. K., Yakovenko A. V. Transesterification of triglycerides by 1-butanol using alkaline catalyst. *Kataliz i neftekhimia.* 2017. 26. 95. (Eng.)
37. Patrylak L.K., Zubenko S.O., Konovalov S.V., Povazhnyi V.A. Alkaline transesterification of sunflower oil triglycerides by butanol-1 over potassium hydroxide and alkoxides catalysts. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019. 5. 93-103. (Eng.) DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-93-103
38. Urasaki K., Takagi Sh., Mukoyama T., Jayaraj Ch., Urasaki K., Kato Sh., Yamasaki A., Kojima T., Satokawa Sh. Effect of kind of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. *Appl. Catal., A.* 2012. 411-412. 44-50. (Eng.) DOI: 10.1016/j.apcata.2011.10.019
39. Mel'nik Yu. R., Palyukh Z. Yu., Kuzyk M. V., Pozhars'ka O.V., Mel'nik S. R. Kataliz transesterifikatsiyi tryoleinu glitserynu butan-1-olom soliamy dvovalentnykh metaliv. *Visnyk Skhidnoukrayins'kogo natsional'nogo uni-versytetu imeni V. Dalia.* 2016. 5. 33-37. [Mel'nik Yu. R., Palyukh Z. Yu., Kuzyk M. V., Pozhars'ka O.V., Mel'nik S. R. Catalysis of glycerol trioleate transesterification by butan-ol-1 with divalent metals salts. *Bulletin of V.Dahl East Ukrainian National University.* 2016. 5. 33-37.] (Ukr.)
40. Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂-C₄ in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018. 1. 6 (91). 10-16. (Eng.) DOI:10.15587/1729-4061.2018.122938
41. Melnyk Yu., Starchevskiy R., Melnyk S. Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019. 4. 95-100. (Eng.) DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100
42. Mel'nik Yu. R., Starchevs'kyy R. O. Geterogenno-katalytychna transesterifikatsiya tryoleatu glitserynu v poli ul'trazvukovykh khvyli'. *Visnyk Natsional'nogo tekhnich-nogo universitetu "Kharkivs'kyy politekhnichnyy instytut". Seriya: Novi rishennia v suchasnyh tekhnologiyah.* 2016. 42. 188-192. [Mel'nik Yu. R., Starchevs'kyy R. O. Heteroge-neous-catalytic transesterification of glycerol trioleate in the field of ultrasonic waves. *Bulletin of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Series: New Solution in Modern Technologies.* 2016. 42. 188-192.] (Ukr.)
43. Rodrigues R. C., Volpato G., Wada K., Ayub M. A. Z. Enzymatic synthesis of biodiesel from transesterification reactions of vegetable oils and short chain alcohols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2008. 85. 10. 925-930. (Eng.) DOI: 10.1007/s11746-008-1284-0
44. Köse Ö., Tüter M., Aksoy H. A. Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. *Bioresour. Technol.* 2002. 83. 2. 125-129. (Eng.) DOI: 10.1016/s0960-8524(01)00203-6
45. Kozanceva I., Makarevičienė V., Kazancev K. Application of biotechnological method to biodiesel fuel production using n-butanol. *Environmental Research, Engineering and Management.* 2011. 56 (2). 35-42. (Eng.)

46. Deng L., Xu X., Haraldsson G. G., Tan T., Wang F. Enzymatic production of alkyl esters through alcoholysis: A critical evaluation of lipases and alcohols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005. 82. 5. 341-347. (Eng.) DOI:10.1007/s11746-005-1076-3
47. Abigor R. D., Uadia P. O., Foglia T. A., Haas M. J., Jones K. C., Okpefa E., Obibuzor J. U., Bafor M. E. Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils. *Biochem. Soc. Trans.* 2000. 28. 6. 979-981. (Eng.) DOI: 10.1042/bst0280979
48. Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *J. Mol. Catal., B Enzym.* 2001. 16. 1. 53-58. (Eng.) DOI: 10.1016/S1381-1177(01)00045-5
49. Sendzikiene E., Makareviciene V., Gumbyte M. Reactive extraction and fermental transesterification of rapeseed oil with butanol in diesel fuel media. *Fuel Process. Technol.* 2015. 138. 758-764. (Eng.) DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.07.020.
50. Zhang H., Ding J., Qiu Y., Zhao Z. Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane. *Bioresour. Technol.* 2012. 112. 28-33. (Eng.) DOI: 10.1016/j.biortech.2012.02.104.
51. Demidov I. N., Sadik M., Grankina K. V. Ispol'zovanie zhyrnyh kislot soapstoka dlia poluchieniia butilovyh efirov zhyrnyh kislot. *Visnyk Natsionalnogo Tekhnichnogo Universytetu "Harkivskiy Politekhichnyi Instytut". Seriya: Novi rishennia v suchasnyh tekhnologiyah.* 2013. 4 (978). 130-134. [Demidov I. N., Sadik M., Grankina K. V. Using of soap stock fatty acids to produce fatty acids butyl esters. *Bulletin of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute". Series: New Solution in Modern Technologies.* 2013. 4 (978). 130-134.] (Rus.)
52. Moser B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant.* 2009. 45. 229-266. (Eng.) DOI:10.1007/s11627-009-9204-z
53. Patent 2009/0099380 US. C11C3/00. Alken J. E. (US). Fatty acid alkyl ester production from oleaginous seeds. USA. 16.04.09. (Eng.)
54. Patent 2004/0102640 US. C07C51/43. Brunner K., Frische R., Ricker R. (DE). Method for the production of fatty acid esters. USA. 27.05.04. (Eng.)
55. Patent 2006/0224006 US. C11B13/00, C07C51/43. Clements L. D. (US). Process and system for producing biodiesel or fatty acid esters from multiple triglyceride feedstocks. USA. Publ. 5.10.2006. (Eng.)
56. Zubenko S. O., Patrylak L. K. Pereesterifikatsiya ripakovoyi oilyi butanolom. *Kataliz i neftekhimia.* 2014. 23. 46-48. [Zubenko S. O., Patrylak L. K. Transesterification of rapeseed oil by butanol. *Kataliz i neftekhimia.* 2014. 23. 46-48.] (Ukr.)
57. Patrylak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V. Pereesterifikatsiya ripakovoyi oilyi butanolom na luzhnyh katalizatorah. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2018. 5. 125-130. [Patrylak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V. Transesterification of rapeseed oil by butanol over alkaline catalysts. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2018. 5. 125-130.] (Ukr.) DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-93-103
58. Zubenko S. O., Patrylak L. K. Influence of free fatty acids and free water to process of alkaline synthesis of butyl esters of rapeseed oil. *Kataliz i neftekhimia.* 2015. 24. 87-89. (Eng.)
59. Zubenko S. O. Perspectives of biobutanol using in biodiesel synthesis. *Kataliz i neftekhimia.* 2014. 23. 99. (Eng.)
60. Pappu V. K. S., Yanez A. J., Peereboom L., Muller E., Lira C. T., Miller D. J. A kinetic model of the Amberlyst-15 catalyzed transesterification of methyl stearate with n-butanol. *Bioresour. Technol.* 2011. 102. 5. 4270-4272. (Eng.) DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.006
61. Patent 2015/0333618 US. H02M1/32, H02M7/533. Cheng P.-T., Chen H.-Ch. (TW). Low voltage ride-through apparatus capable of flux compensation and peak current managment. USA. 19.11.2015. (Eng.)

Надійшла до редакції 31.12.2019 р.

Methods of fatty acid butyl esters synthesis: present and prospects

S.O. Zubenko, L.K. Patrylak

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine*

1, Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine, tel. (044) 292-01-39. E-mail: S.O.Zubenko@ukr.net

Nowadays butyl esters of fatty acids already have wide practical use in a number of industries. They are considered as promising biodiesel as well as a component of jet fuel. Therefore, the aim of this work was to systematize the available information on existing industrial and laboratory methods for synthesis of butyl esters of fatty acids, depending on the type of feedstock and catalyst used. Now the main raw materials for the industrial production of butyl ethers are fatty acids and butanol, while laboratory methods also involve triglycerides of oils or fats. Comparison of the transesterification of triglycerides on alkaline and acidic catalysts showed that the advantages of alkaline catalysts are, firstly, the possibility of carrying out the process at temperatures close to room temperature with obtaining high yields of esters, whereas acidic catalysts require high temperatures, and secondly, the rate of alkaline transesterification is significantly higher, which reduces the duration of the process to several minutes. The advantage of using more active alkali metal alcoholates is to obtain high yields at ambient temperatures. The use of butylate rather than potassium methylate looks promising, which makes possible to obtain pure butyl ethers without methyl impurities and promotes the separation of products. Carrying out acid esterification on the first stage of triglyceride conversion is advisable only in the case of a high content of free fatty acids. Triglycerides with a free fatty acid content of up to 3% can be effectively transesterified with butanol on potassium butylate.

Keywords: fatty acid butyl esters, fatty acids esterification, fatty acids triglycerides transesterification, process technological parameters.