

УДК 662.758

<https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.074>

## Кислотна переестерифікація олій етанолом на твердофазних каталізаторах вуглецевої природи

Олександр С. Федоришин

*Інститут сорбції та проблем ендоекології, Національна академія наук України, вул. Генерала. Наумова, 13. Київ-164, 03164, Україна; f777f@ukr.net*

Проаналізовано основні переваги та недоліки твердофазних каталізаторів для реакцій переестерифікації олій спиртами. Проведено випробування синтезованих нами сульфонованих та фосфатованих твердих каталізаторів у реакції переестерифікації ріпакової олії 96% етанолом з метою одержання біодизелю. Було порівняно хімічну стійкість сульфонованих синтетичних (S-СКС) та синтезованих із природної сировини (S-КАУ) каталізаторів. Визначено причини низької хімічної стійкості сульфонованих вуглецевих матеріалів. Синтетичні каталізатори S-СКС виявилися найменш стійкими. Реакцію етанолізу здійснювали в автоклавах під тиском при температурі 150-160°C з тривалістю процесу 5-7 год при співвідношеннях каталізатор : олія = 1г : 15мл, олія : етанол = 3:4 за об'ємом. Максимальна конверсія за даних умов випробування у першому циклі для сульфонованих каталізаторів складала 100%, а для фосфатованих - 94%. Регенерацію фосфатованих зразків проводили шляхом відмивання каталізатору від залишків олії та продуктів реакції у киплячому розчині 0.1 М лугу з подальшою багаторазовою промивкою дистильованою водою до слаболужного рН. Було розроблено вуглецьвмісний каталізатор на керамічному носії, який можна регенерувати шляхом випалювання вуглецьвмісного матеріалу та нанесенням нового. Даний каталізатор показав найвищу хімічну стійкість, витримавши 7 циклів, при цьому конверсія знизилась на 14% (з 89 до 75%). Для ефективного використання каталізатора запропоновано схему проточно-циркуляційної установки переестерифікації олій і жирів спиртами.

**Ключові слова:** кислотна переестерифікація, вуглецьвмісні каталізатори, етанолізі, біодизель

### Вступ

Незважаючи на зростання попиту на електроенергію, виробництво біопалива, зокрема біодизелю, продовжує зростати. Найбільшими виробниками біопалива є США, Бразилія, Німеччина та Франція, де виробляється до 80% всього біопалива. Це може бути пов'язано із введенням норм до моторних палив, згідно з якими збільшується обов'язковий вміст біопалива у бензині та дизельному паливі. Традиційним методом одержання біодизелю є переестерифікація з застосуванням лужного гомогенного каталізатора [1-4]. Недоліками цього методу є: побічне утворення мила або малоцінних жирних кислот, солевмісні відходи, що вимагають переробки, використання токсичного метанолу, необхідність попередньої нейтралізації надлишкових жирних кислот та енергозатрат на очистку гліцерину. Альтернативним методом вирішення цих проблем є використання твердих каталізаторів.

Метою роботи було визначення перспективності використання вуглецевих каталізаторів у реакції етанолізу ріпакової олії для одержання біодизелю.

Серед твердих каталізаторів, які використовують для реакції переестерифікації, найпоширенішими є неорганічні суперкислоти, основні та амфотерні оксиди і солі, кислотні іонообмінні смоли та кислотні вуглецеві матеріали. Деякі переваги та недоліки цих матеріалів наведено в табл.1

Досить перспективними, на наш погляд, є кислотні каталізатори на основі вуглецьвмісних матеріалів. У науковій літературі при розгляді вуглецевих каталізаторів основну увагу приділяють сульфонованим матеріалам [5-15] завдяки їх високій активності, однак, при цьому мало обговорюється питання їх стабільності. Тому, основною задачею даної роботи було встановлення причини зниження активності сульфонованих та фосфатованих вуглецевих каталізаторів та розробка способу їх регенерації.

Таблиця 1. Переваги та недоліки твердих каталізаторів для реакцій переестерифікації олій спиртами.

Тип каталізатора (приклад)	Переваги	Недоліки
лужні (CaO, цеоліт KOH / NaX, титанат натрію)	дуже висока активність	швидко отруюються, високі вимоги до вихідної сировини (не допускається наявність вільних жирних кислот і води)
амфотерні оксиди і солі (ZnO, SnO, Catilin T300)	середня активність	висока температура реакції (200-230 °C)
кислотні вуглецеві матеріали (окиснене вугілля, сульфоване вугілля, фосфорильоване вугілля)	висока активність	менша активність, ніж у іонообмінних смол
кислотні іонообмінні смоли (KV-2)	висока активність	неможливість застосування при температурах вище 130 °C
неорганічні суперкислоти (ZrO <sub>2</sub> / WO <sub>3</sub> )	висока активність	отруюються ненасиченими вуглеводнями при кімнатній температурі, а при високій відбувається крекінг

### Експеримент

Для одержання твердих кислотних каталізаторів було використано матеріали на основі природної та синтетичної сировини - абрикосової кісточки (КАУ) та стирол-дивінілбензолного сополімеру (СКС). З одержаних активованих зразків одержували сульфатоване та фосфатоване вугілля [16-33]. У першому випадку вугілля піддавали обробці концентрованою сульфатною кислотою при температурі 180°C впродовж 2 год; співвідношення ВМ-кислота 1:10, як у [34, 24]. У другому випадку вихідний карбоніат обробляли фосфатною кислотою до коефіцієнта просочення 0.9-1.2, висушували на повітрі, а потім нагрівали в атмосфері аргону або вологого повітря впродовж 0.5 год при температурі 400-900°C. Після термообробки зразок охолоджували у відповідній атмосфері до кімнатної температури, потім ретельно відмивали гарячою дистильованою водою до нейтрального рН промивних вод і висушували при 100-110°C відповідно [17, 20, 24, 25].

Порувану структуру синтезованих зразків визначали з використанням сорбційного аналізатора Quantochrome Corp. NOVA 2200, програмне забезпечення якого включає в себе набір стандартних моделей розрахунків: визначення питомої поверхні ( $S_{\text{плт}}$ ) за допомогою методу Брануера Еммета та Теллера (БЕТ), розподіл пор за радіусами (методи Баррета-Джойнера-Галенди (БДГ) та теорії функціоналу густини (ТФГ)), загальний об'єм пор, визначення об'єму мікропор за рівнянням Дубініна-Радускевича та ін.

Для з'ясування хімічної природи поверхні досліджуваних вуглецевих каталізаторів визначали їх загальну обмінну ємність (СОЄ) загальноприйнятим способом [35] за сорбцією NaOH із 0.1 М водних розчинів, 0.01 М соляної кислоти з кривих рН-потенціометричного титрування.

рН-потенціометричні вимірювання проводили на приладі І-160М методом приготування наважок [35]. Для цього наважки (0.5 г) каталізатору засипали в пронумеровані скляні колби ємністю 100 мл. Туди ж наливали по 50 мл 0.1 М розчину NaCl та різні кількості лугу або кислоти, загальний об'єм суміші доводили до 100 мл дистильованою водою. Скляні колби закривали пробками та перемішували на шейкері впродовж 3-4 год та залишали на добу. Після чого вимірювали величину рН всіх досліджуваних розчинів та будували графік залежності  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}} \text{ або } V_{\text{HCl}})$ .

Для визначення іонообмінної ємності зразків також проводили холостий дослід. Для цього у таку ж кількість пронумерованих скляних колб наливали по 50 мл 0.1 М розчину NaCl та різні кількості лугу або кислоти, загальний об'єм суміші доводили до 100 мл дистильованою водою та визначали рН кожного розчину. За одержаними даними будували графік залежності  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}} \text{ або } V_{\text{HCl}})$ .

За різницею абсцис двох точок на різних кривих титрування при однаковому рН розраховували величину сорбційної ємності за формулою  $a = c(V_1 - V_0)/m$ , де  $a$  - сорбційна ємність, ммоль/г;  $V_1$  - відтитрований об'єм лугу, який відповідає вказаному значенню рН у присутності зразка, мл;  $V_0$  - відтитрований об'єм лугу, який відповідає вказаному значенню рН у присутності без зразка, мл;  $c$  - концентрація розчину лугу, моль /л;  $m$  - наважка зразка, г. Розподіл кислотних груп за константами дисоціації проводили диференціюванням відповідних кривих. Для визначення кількості сірки та фосфору у складі каталізаторів використано рентгено - флуоресцентний спектрометр ELVAX CEP-01.

Реакцію етанолізу здійснювали в автоклавах під тиском при температурі 150-160 °C з тривалістю процесу 5-7 год. Наважка каталізатора складала 1 г;

співвідношення каталізатор - вихідна олія вибрали 1 г на 15 мл. Співвідношення олія – 96% етанол становило за об'ємом 3:4. Об'єм автоклава складав 45 мл.

Продукти одержані переестерифікацією аналізували з використанням методу рідинної хроматографії високого тиску [36] (хроматограф Waters System Brees Model 717 з рефрактометричним детектором, елюент – тетрагідрофуран / ацетонітрил, колонка Symetry C18 150 x 4.6 мм, наповнювач – силікагель 5 мкм).

### Результати та їх обговорення

У наших дослідженнях [37, 38] було показано високу активність та селективність вуглецевих каталізаторів, а також показано меншу стабільність сульфатованих матеріалів у порівнянні з фосфатованими. До причин зниження активності каталізатора можна віднести:

1. Отруєння каталізатора, внаслідок хімічної взаємодії активних центрів з шкідливими домішками в вихідних реагентах;

2. Блокування доступу до активних центрів каталізатора продуктами реакції або утворення нерозчинних сполук у порах каталізатора;

3. Змивання активних центрів з поверхні каталізатора.

Перший варіант є найменш вірогідним, бо для отруєння кислотного каталізатора потрібен лужний реагент, якого у досліджуваній системі немає. Другий варіант є більш реалістичним через те, що в олії є ненасичені  $-C=C-$  зв'язки, які в кислому середовищі здатні до полімеризації та алкілування. Дійсно, нами було встановлено, що сильнокислотні каталізатори, особливо суперкислотні вольфрамат та сульфат цирконію, на першому ж циклі роботи чорніють покриваючись нерозчинною плівкою із продуктів крекінгу та полімеризації. Тому ми відразу відмовилися від їх використання на користь менш кислотних вуглецевих матеріалів. Третій варіант є самим вірогідним, особливо це стосується сульфатованого вугілля, яке має низьку гідролітичну стійкість у присутності води (120 -130°C).

Для перевірки гідролітичної стійкості нами було випробувано сульфовані вуглецеві матеріали у реакції переестерифікації ріпакової олії 96% етанолом. Для встановлення можливості багаторазового використання зразків процес синтезу біодизелю на них проводили кілька разів (номер циклу). Реакцію переестерифікації здійснювали в автоклавах об'ємом 45 мл при 150°C, впродовж 7 год при співвідношеннях каталізатор : олія = 1г :15мл, олія : етанол = 3:4 за об'ємом. Наважка каталізатора складала 1 г. Встановлено, що залежність виходу від сорбційної

обмінної ємності у випадку кісточкового сульфованого вугілля (КАУ) є не тільки лінійною, але і проходить біля початку координат, а у випадку сульфованого карбонізатору смоли на основі стиролдивінілбензольного співполімеру (СКС) не спостерігається такої залежності (рис. 1.)

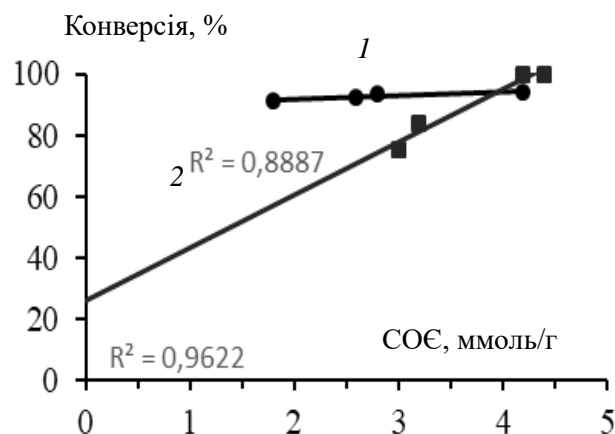


Рис. 1. Каталітична активність синтетичних та природних (абрикосова кісточка) вуглецевих матеріалів у реакції етанолізу ріпакової олії: 1 - S-СКС, 2 - S-КАУ (150°C, 7 год).

Це можна пояснити гідролітичною нестійкістю  $-SO_3H$  груп на поверхні цього матеріалу, внаслідок чого утворюється сульфатна кислота, яка в подальшому працює як гомогенний каталізатор. Також це підтверджується майже постійним високим виходом, який не залежить від питомої поверхні (табл. 2).

Отже, визначення хімічної стійкості вуглецевих матеріалів підтвердило низьку гідролітичну стійкість сульфатованих матеріалів при високій температурі.

Важливою властивістю каталізаторів є здатність їх до регенерації. Оскільки хімічна стійкість сульфатованих каталізаторів виявилася низькою в умовах дослідженої реакції етанолізу, то процес регенерації досліджували на фосфатованих вуглецевих матеріалах на основі синтетичних смол. Відновлення активності каталізатора проводили шляхом відмивання його від залишків олії та продуктів реакції у киплячому розчині 0,1 М лугу з подальшою багаторазовою промивкою дистильованою водою до слаболужного рН. Далі, після висушування, одержаний матеріал використовувався як вихідний для повторного нанесення активної фази шляхом фосфатування. На рис. 2, показано кислотність вихідних матеріалів (криві 1, 3, 5), а також одержаних із них каталізаторів (криві 2, 4, 6).

Таблиця 2. Порівняння структурно-сорбційних показників та каталітичної активності зразків на основі природної та синтетичної сировини.

№№ п/п	Вихідна сировина	Назва каталізатора	СОС, ммоль/Г	S <sub>пит</sub> , м <sup>2</sup> /Г	Конверсія, %
1	Стиролдивініл-бензолний співполімер (СКС)	S-СКС - 6	1.8	630	91
2		S-СКС - 11	2.6	655	92
3		S-СКС - 5	2.8	250	93
4		S-СКС - 7	4.2	94	94
5	Абрикосова кісточка (КАУ)	S-КАУ - 13	3.0	76	75
6		S-КАУ - 5	3.2	104	84
7		S-КАУ - 12	4.2	195	100
8		S-КАУ - 11	4.4	200	100

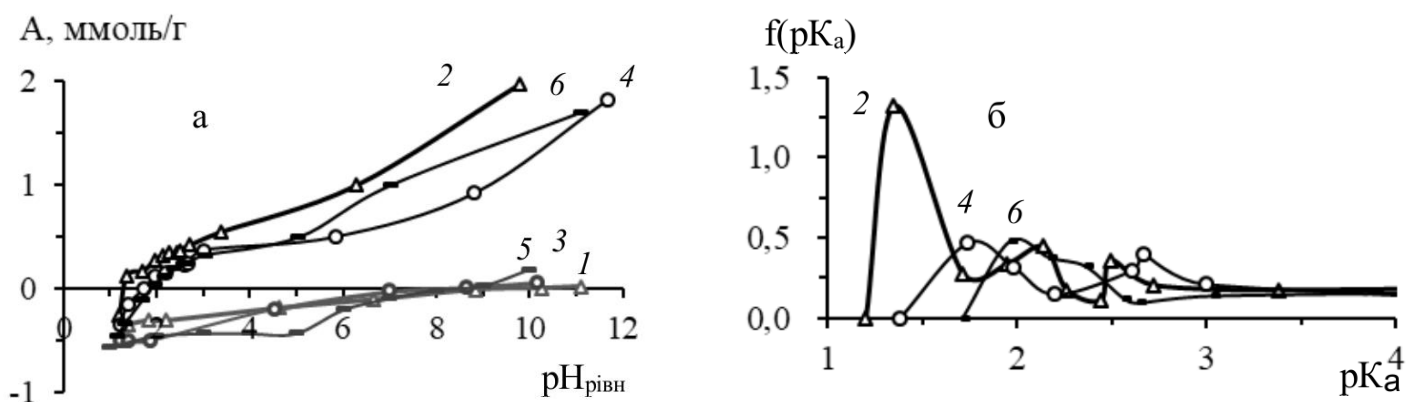


Рис. 2. Криві рН-потенціометричного титрування на фоні 0,1М NaCl (а) та розподіл кислотних груп (б) для зразків: 1 - Р-СКС-1 вих; 2 - Р-СКС-1/300 пов; 3 - Р-СКС-1/рег1; 4 - Р-СКС-1/рег1/400Ar; 5 - Р-СКС-1/рег2; 6 - Р-СКС-1/рег2/400Ar.

Представлені криві демонструють зміну розподілу та кислотності одержаних матеріалів. Також видно, що кислотність одержаних матеріалів після

регенерації падає (крива 4, 6). Зниження кислотності каталізатора призводить до зниження конверсії у реакції переестерифікації (табл. 3).

Таблиця 3. Каталітична активність вихідного та регенованих матеріалів на основі синтетичної смоли (СКС) у реакції переестерифікації ріпакової олії 96% етанолом.

№ п/п	Каталізатор	Номер кривої на рис. 2	Цикл	Конверсія, %
1	Р-СКС-1/300 пов	2	1	94
2	Р-СКС-1/рег1/400Ar	4	1	89
3	Р-СКС-1/рег2/400Ar	6	1	89
4			2	68

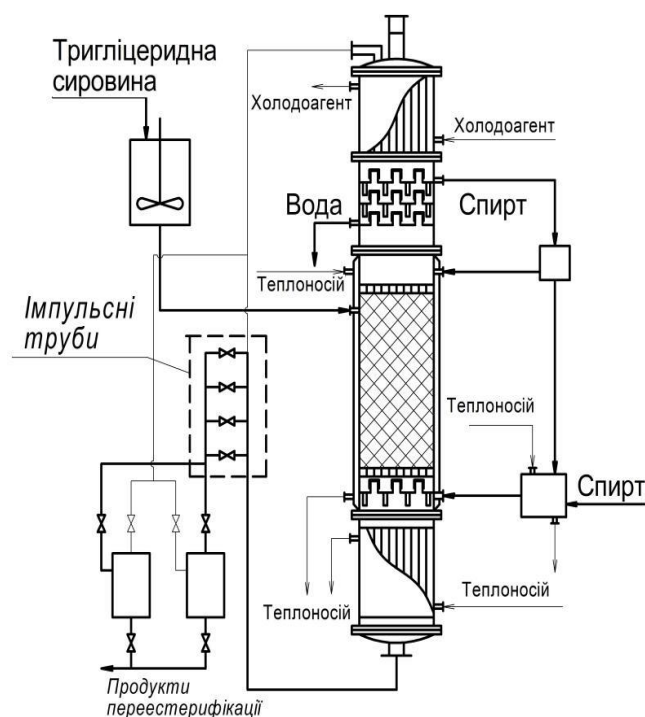
Це може бути пов'язано головним чином з тим, що в процесі роботи та регенерації каталізатора відбувається знищення (наприклад, декарбоксилювання)

або блокування кисневмісних активних центрів (криві 3, 5 на рис. 2а в діапазоні рН від 0 до 4), з якими може реагувати фосфорна кислота, оскільки в роботі

[27] було показано що за даних умов синтезу фосфор знаходиться у вигляді фосфатних груп, де немає зв'язку С-Р. Також регенерація відбувалась в інертній атмосфері, що унеможливило окиснення вугілля з утворенням нових активних центрів, а фосфорна кислота не є окисником за даних умов синтезу. Оскільки такий спосіб регенерації є малоефективним, то було розроблено вуглецьвмісний каталізатор на керамічному носії, активність якого можна відновити шляхом випалювання вуглецевого матеріалу та нанесенням нового.

Даний каталізатор показав найвищу хімічну стійкість, витримавши 7 циклів роботи, втрата конверсії при цьому склала 14% (з 89 до 75%) [39].

Для ефективного використання каталізатора було запропоновано схему проточно-циркуляційної установки переестерифікації олій і жирів біологічного походження спиртами з метою одержання біодизелю (рис.3) [40].



**Рис.3.** Схема установки переестерифікації олій і жирів біологічного походження спиртами з метою одержання біодизелю за новою технологією.

При проектуванні установки було враховано попередні розробки [41-46]. Особливістю даного способу є подача пари спирту протитечею до олії. Основним недоліком схеми була неможливість відділення продуктів переестерифікації від спирту в одному апараті і втрата чистоти рециркуляційного спирту. Для вдосконалення схеми запропоновано

додатково встановити підігрівач в нижню частину колони для повного видалення спирту, теплову сорочку для уникнення конденсації спирту та імпульсні труби для підтримання оптимального заповнення каталізатора.

### Висновки

Встановлено, що основною причиною зниження каталітичної активності сульфонованих вуглецевих матеріалів у реакції етанолізу ріпакової олії є змивання активних центрів з поверхні каталізатора внаслідок гідролізу  $-SO_3H$  груп. Регенерація більш стійких фосфатованих каталізаторів методом промивки та повторним нанесенням активної фази в інертній атмосфері призводить до зниження їх активності внаслідок зменшення кількості активних центрів.

Показано, що для даного процесу краще використовувати каталізатор з нанесеним на носій вуглецьвмісним кислотним матеріалом, який показав вищу хімічну стійкість, його можна легко регенерувати шляхом випалювання та нанесення нового активного шару, а також він має нижчий гідродинамічний опір.

Запропоновано нову технологічну схему для реалізації процесу переестерифікації тригліцеридів етанолом з метою одержання біодизелю у проточно-циркуляційному режимі з використанням протитечії спирту та тригліцеридів, перспективним каталізатором для якої є керамічні кільця Рашига з нанесеним на них кислотним вуглецьвмісним матеріалом.

### Література

1. Зубенко С. О., Патриляк Л. К., Способи одержання бутілових естерів жирних кислот: сьогодення та перспективи. *Каталіз та нафтохімія*. 2020. **29**. 11-23.
2. Патриляк Л. К., Зубенко С. О., Коновалов С. В. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом на лужних каталізаторах. *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. **5**. 125-130.
3. Зубенко С. О., Патриляк Л. К., Коновалов С. В. Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів. *Каталіз та нафтохімія*. 2018. **27**. 1-18.
4. Зубенко С. О., Патриляк Л. К. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом. *Каталіз та нафтохімія*. 2014. **23**. 46-48.
5. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Green chemistry — biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*. 2005. **438**. 178-178.
6. Takagaki A., Toda M., Okamura M., Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. *Catal.*

- Today. 2006. **116**. 157–167.
7. Hao S.J., Takai K., Kang F.Y., Enoki T., Electronic and magnetic properties of acidadsorbed nanoporous activated carbon fibers. *Carbon* 2008. **46**.110–116.
  8. Liu R., Wang X.Q., Zhao X., Feng P.Y., Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*. 2008. **46**. 1664–1669.
  9. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., A carbon material as a strong protonic acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. **43**. 2955–2958.
  10. Guan Q., Li Y., Chen Y., Shi Y., Gu J, Li B. et al., Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for biodiesel production through triglycerides transesterification. *RSC Adv.* 2017. **7**. 7250–7258.
  11. Dawodu F.A., Ayodele O., Xin J., Zhang S., Yan D., Effective conversion of nonedible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. *Appl. Energ.* 2014. **114**. 819–826
  12. Paulina Rechnia-Goraćy, Anna Malaika, Mieczysław Kozłowski. Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. *Diamond and Related Materials*. 2018. **87**. 124-133.
  13. Kristaps Malins, Valdis Kampars, Janis Brinks, Ilze Neibolte, Raimonds Murnieks. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. **176–177**. 553-558.
  14. Tamborini L.H., Casco M.E., Militello M.P., Silvestre-Albero J., Barbero C.A., D.F. Acevedo, Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties. *Fuel Process. Technol.* 2016. **149**. 209-217, in: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.006>
  15. Thushari I., Babel S., Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 2018. **248**. 199-203.
  16. Стрелко В.В., Жажигалов В.А., Ставицкая С.С. и др. Селективная сорбция и катализ на активных углях. Киев: Наук.думка, 2008.
  17. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu. I. Proton catalysis with activated carbon and partially pyrolyzed carbonaceous materials. *Chinese J. of Catalysis*. 2014. **35**. 815- 823.
  18. Ставицкая С.С. Каталитические свойства активных углей. Saarbrucken: Lambert Academic Publishing, 2012. [in Russian].
  19. Федоришин А.С., Ставицкая С.С., Гоба В.Е. Жидкофазный гидролиз этилацетата на углях различного происхождения с разной степенью окисления. *Укр.хим.журн.* 2014. **80**(11-12). 87-91.
  20. Zong V-H., Duan Z.-O, Lou W.-Y. Creation and investigation of the properties of solid porous acids and bases as catalysts for the processes of modification of oils and fats. *Green Chem.* 2007. **7**. 434-440.
  21. Ставицкая С.С., Поддубная О.И., Цыба Н.Н., Пузий А.М. Каталитические свойства фосфорсодержащих углей в реакции гидролиза этилацетата. *Теоретич. и эксперим. химия*. 2014. **50**(3). 185-190.
  22. Ставицкая С.С., Федоришин А.С. Каталитические свойства модифицированных углей в модельных реакциях синтеза и гидролиза сложных эфиров в качестве тестового метода нахождения эффективных катализаторов синтеза биодизельного топлива. *Каталіз и нефтехімія*. 2014. **23**. 168-173.
  23. Ставицкая С.С., Пузий А.М., Викарчук В.М., Поддубная О.И., Цыба Н.Н. Структурно-сорбционные свойства активных углей из кокосового ореха, модифицированных гетероатомами фосфора. *Теоретич. и эксперим. химия*. 2012. **48**(12). 252-256.
  24. Пузий А.М., Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Поддубная О.И., Вольнец В.В., Цыба Н.Н. Фосфорсодержащие активные угли из кокосового ореха, их получение и структурно-сорбционные свойства. *Укр.хим.журн.* 2014. **80**(1/2). 93-99.
  25. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Ковтун М.Ф., Поддубная О.И., Пузий А.М. Адсорбция ионов меди углеродными адсорбентами, модифицированными фосфорной кислотой при различных температурах. *Химия и технол. Воды*. 2014. **36**(2). 203-210.
  26. Ставицкая С.С., Федоришин А.С., Стрелко В.В. Переэтерификация и этерификация триглицеридов для улучшения их свойств на углеродных катализаторах. *Укр. хим. журн.* 2016. **82**(1–2). 84–90.
  27. Пузий А.М. Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорилированных углеродных адсорбентов. *Теоретич. и эксперим. химия*. 2011. **47**(15). 265-278.
  28. Puziy A.M., J.M.D. Tascon. Adsorption by phosphorus-containing carbons. In: Novel Carbon adsorbents. Editor - J.M.D. Tascon. Amsterdam: Elsevier. 2012. 245-267. ISBN 9780080977447.
  29. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Castro Muñoz A., Suárez-García's F., Tascón J.M.D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon*. 2007. **45**(10). 1941-1950.
  30. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. Suárez-García F., Tascón J.M.D. Surface chemistry

- of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*. 2005. 43(14). 2857-2868.
31. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M. On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon. *Applied Surface Science*. 2006. 252(23). 8036-8038.
  32. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J A., Ebner A.D., Holland C.E. Elucidation of the ion binding mechanism in heterogeneous carbon-composite adsorbents. *Carbon*. 2001. 39(15). 2313-2324.
  33. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Sobiesiak M., Gawdzik B. Structural and surface heterogeneity of phosphorus-containing polyimide-derived carbons: effect of heat treatment temperature. *Adsorption*. 2013. 19(2-4). 717-722.
  34. Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*. 1999. 70(3). 249-253.
  35. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук.думка, 1981. 198 с.
  36. Риман В., Уолтон Г., Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир. 1973. 393.
  37. Fedorishin A. S., Strelko V. V., Stavitskaya S. S., Yakovlev V. I., Tsyba N. N., Mil'grandt V. G. Solid acid catalysts for synthesis of biodiesel fuel from pyrolyzed natural and synthetic polymeric materials *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010, 83(2). 281-286.
  38. Федоришин О.С., Романова І.В., Каталітичні властивості Р та S-вмісних вуглецевих кислотних матеріалів у реакції переестерифікації ріпкової олії етанолом. *Теоретич. і експерим. химия*. 2021. 57(2). 121-125.
  39. Федоришин А.С., Ставицкая С.С. Поиск новых углеродных катализаторов синтеза биотоплива из растительного сырья. *Укр.хим.журн*. 2018. 84(6). 84-90
  40. Патент 109799. Україна. Денисович В.О., Широков Д.О., Федоришин О.С., Бондар Р.В., Стрелко В.В., Установка для переестерифікації рослинних олій і/або жирів біологічного походження. 2015.
  41. Кафаров В.В., Основы массопередачи. Эмульсионные колонны М.: Высшая школа, 1972. 434-437 с.
  42. Pat. US2009076985A1; WO2009038864A1, Morgan William Douglas. Method for obtaining biodiesel, alternative fuels and renewable fuels tax credits and treatment. 2009.
  43. Pat. EP 2348009, EP2348009A2. Cho Hyun-Jun, Nam Byoung-Kyung, Kim Soo-Hyun, Lim Jae-Bong, Moon Chan-Woo. Method and apparatus for preparing alkyl ester fatty acid using fatty acid. 2011.
  44. Pat. EP 2457648 A1. Dimian Alexandre, Rothenberg Gadi, Schut Ronald. Production of fatty acid alkyl esters. 2012.
  45. Pat. EP2154226A1; WO2010010111A1. Dimian Alexandre. Rothenberg Gadi. Process for manufacturing acid esters through reactive distillation. 2010.
  46. Патент 101360. Україна. Стрелко В.В., Денисович В.О., Федоришин О.С., Широков Д.О., Миронюк Т.І. Спосіб переестерифікації спиртами олій та/або жирів біологічного походження. 2013.

### References

1. Zubenko S. O., Patrylak L. K. Methods of obtaining butyl esters of fatty acids: present and prospects. *Catalysis and petrochemistry*. 2020. 29. 11-23. [in Ukrainian].
2. Patrylak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V. Transesterification of rapeseed oil by butanol over alkaline catalysts. *Questions of chemistry and chemical technology*. 2018. 5. 125-130. [in Ukrainian].
3. Patrylak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V. Comparison of physicochemical and operational properties of biodiesel based on methanol and bioalcohols. *Catalysis and petrochemistry*. 2018. 27. 1-18. [in Ukrainian].
4. Zubenko S. O., Patrylak L. K. Transesterification of rapeseed oil by butanol. *Catalysis and petrochemistry*. 2014. 23. 46-48. [in Ukrainian].
5. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Green chemistry — biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*. 2005. 438. 178-178.
6. Takagaki A., Toda M., Okamura M., Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. *Catal. Today*. 2006. 116. 157-167.
7. Hao S.J., Takai K., Kang F.Y., Enoki T., Electronic and magnetic properties of acid-adsorbed nanoporous activated carbon fibers. *Carbon* 2008. 46.110-116.
8. Liu R., Wang X.Q., Zhao X., Feng P.Y., Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*. 2008. 46. 1664-1669.
9. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., A carbon material as a strong protonic acid. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2004. 43. 2955-2958.
10. Guan Q., Li Y., Chen Y., Shi Y., Gu J, Li B. et al., Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for biodiesel production through triglycerides transesterification. *RSC Adv*. 2017. 7. 7250-7258.
11. Dawodu F.A., Ayodele O., Xin J., Zhang S., Yan D., Effective conversion of nonedible oil with high free

- fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. *Appl. Energ.* 2014. 114. 819–826
12. Paulina Rechnia-Gorący, Anna Malaika, Mieczysław Kozłowski. Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. *Diamond and Related Materials.* 2018. 87. 124–133.
  13. Kristaps Malins, Valdis Kampars, Janis Brinks, Ilze Neibolte, Raimonds Murnieks. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2015. 176–177. 553–558.
  14. Tamborini L.H., Casco M.E., Militello M.P., Silvestre-Albero J., Barbero C.A., D.F. Acevedo, Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties. *Fuel Process. Technol.* 2016. 149. 209–217, in: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.006>
  15. Thushari I., Babel S., Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 2018. **248**. 199–203.
  16. Strelko V.V., Zazhigalov V.A., Stavitskaya S.S. and other. Selective sorption and catalysis on active carbons. Kyiv: Nauk.dumka, 2008. [in Russian].
  17. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu. I. Proton catalysis with activated carbon and partially pyrolyzed carbonaceous materials. *Chinese J. of Catalysis.* 2014. **35**. 815–823
  18. Stavitskaya S.S. Catalytic properties of activated carbons. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2012. [in Russian].
  19. Fedorishin A.S., Stavitskaya S.S., Goba V.E. Liquid-phase hydrolysis of ethyl acetate on coals of various origins with different degrees of oxidation. *Ukrainian chemical journal* 2014. **80**(11–12). 87–91. [in Russian].
  20. Zong V-H., Duan Z.-O, Lou W.-Y. Creation and investigation of the properties of solid porous acids and bases as catalysts for the processes of modification of oils and fats. *Green Chem.* 2007. **7**. 434–440.
  21. Stavitskaya S.S., Poddubnaya O.I., Tsyba N.N., Puziy A.M. Catalytic properties of phosphorus-containing carbons in the reaction of hydrolysis of ethyl acetate. *Theoretical and experimental chemistry.* 2014. **50**(3). 185–190. [in Russian].
  22. Stavitskaya S.S., Fedorishin A.S. Catalytic properties of modified carbons in model reactions of synthesis and hydrolysis of esters as a test method for finding effective catalysts for the synthesis of biodiesel fuel. *Catalysis and petrochemistry.* 2014. **23**. 168–173. [in Russian].
  23. Stavitskaya S.S., Puziy A.M., Vikarchuk V.M., Poddubnaya O.I., Tsyba N.N. Structural and sorption properties of active carbons from coconut modified with phosphorus heteroatoms. *Theoretical and experimental chemistry.* 2012. **48**(12). 252–256. [in Russian].
  24. Puziy A.M., Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Poddubnaya O.I., Volynets V.V., Tsyba N.N. Phosphorus-containing activated carbons from coconut, their production and structural-sorption properties. *Ukrainian chemical journal* 2014. **80**(1/2). 93–99. [in Russian].
  25. Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Kovtun M.F., Poddubnaya O.I., Puziy A.M. Adsorption of copper ions by carbon adsorbents modified with phosphoric acid at various temperatures. *Chemistry and technol. Water.* 2014. **36**(2). 203–210. [in Russian].
  26. Stavitskaya S.S., Fedorishin A.S., Strelko V.V. Transesterification and esterification of triglycerides for improving their properties on carbon catalysts. *Ukr. chem. Journal.* 2016. **82**(1–2). 84–90. [in Russian].
  27. Puziy A.M. Methods for obtaining, structure and physico-chemical properties of phosphorylated carbon adsorbents. *Theoretical and experimental chemistry.* 2011. **47**(15). 265–278. [in Russian].
  28. Puziy A.M., J.M.D. Tascon. Adsorption by phosphorus-containing carbons. In: Novel Carbon adsorbents. Editor - J.M.D. Tascon. Amsterdam: Elsevier. 2012. 245–267. ISBN 9780080977447.
  29. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez-Alonso A., Castro Muñoz A., Suárez-García's F., Tascón J.M.D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon.* 2007. **45**(10). 1941–1950.
  30. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez-Alonso A., Suárez-García F., Tascón J.M.D. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon.* 2005. **43**(14). 2857–2868.
  31. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M. On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon. *Applied Surface Science.* 2006. **252**(23). 8036–8038.
  32. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J A., Ebner A.D., Holland C.E. Elucidation of the ion binding mechanism in heterogeneous carbon-composite adsorbents. *Carbon.* 2001. **39**(15). 2313–2324.
  33. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Sobiesiak M., Gawdzik B. Structural and surface heterogeneity of phosphorus-containing polyimide-derived carbons: effect of heat treatment temperature. *Adsorption.* 2013. **19**(2–4). 717–722.
  34. Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource*



- Technology. 1999. **70**(3). 249–253.
35. Tarkovskaya I.A. Oxidized carbons. Kiev: Nauk.dumka, 1981. 198 p. [in Russian].
  36. Riemann W., Walton G., Ion exchange chromatography in analytical chemistry. M.: Mir. 1973. 393 p. [in Russian].
  37. Fedorishin A. S., Strelko V. V., Stavitskaya S. S., Yakovlev V. I., Tsyba N. N., Mil'grandt V. G. Solid Acid Catalysts for Synthesis of Biodiesel Fuel from Pyrolyzed Natural and Synthetic Polymeric Materials *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010. **83**(2). 281–286.
  38. Fedoryshyn O.S., Romanova I.V., Catalytic properties of P and S-containing acid carbon materials in the transesterification reaction of rapeseed oil with ethanol. *Theoretically. and experiment. chemistry*. 2021. **57**(2). 121-125. [in Ukrainian].
  39. Fedorishin A.S., Stavitskaya S.S. Search for new carbon catalysts for the synthesis of biofuels from plant materials. *Ukrainian chemical journal*. 2018. **84**(6). 84-90. [in Russian].
  40. Pat. 109799. Ukraine. Denisovich V.O., Shirokov D.O., Fedoryshyn O.S., Bondar R.V., Strelko V.V., Installation for transesterification of vegetable oils and / or fats of biological origin. 2015 [in Ukrainian].
  41. Kafarov V.V., Fundamentals of mass transfer. Emulsifying columns, Moscow: Higher school, 1972, p. 434-437. [in Russian].
  42. Pat. US2009076985A1; WO2009038864A1, Morgan William Douglas. Method for obtaining biodiesel, alternative fuels and renewable fuels tax credits and treatment. 2009.
  43. Pat. EP 2348009, EP2348009A2. Cho Hyun-Jun, Ham Byoung-Kyung, Kim Soo-Hyun, Lim Jae-Bong, Moon Chan-Woo. Method and apparatus for preparing alkyl ester fatty acid using fatty acid. 2011.
  44. Pat. EP 2457648 A1. Dimian Alexandre, Rothenberg Gadi, Schut Ronald. Production of fatty acid alkyl esters. 2012.
  45. Pat. EP2154226A1; WO2010010111A1. Dimian Alexandre. Rothenberg Gadi. Process for manufacturing acid esters through reactive distillation. 2010.
  46. Patent 101360. Ukraine. Strelko V.V., Denisovich V.O., Fedorishin O.S., Shirokov D.O., Mironyuk T.I. Method of transesterification with alcohols of oils and / or fats of biological origin. 2013. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 06.07.2022 р.

## Acid transesterification of oils with ethanol on carbon catalysts

Olexandr S. Fedoryshyn

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov Str., 13,  
Kyiv-164, 03164, Ukraine; f777f@ukr.net*

The main advantages and disadvantages of solid-phase catalysts for transesterification reactions of oils with alcohols are analyzed. Tests of the sulfonated and phosphated solid - phase catalysts synthesized by us in the transesterification reaction of rapeseed oil with 96% ethanol in order to obtain biodiesel were carried out. The chemical resistance of sulfonated synthetic (S-SCS) and synthesized from natural raw materials (S-KAU) catalysts was compared. The reasons for low chemical resistance of sulfonated carbon-containing materials are determined. Synthetic S-SCS catalysts proved to be the least stable. Regeneration of phosphated samples was performed by washing the catalyst from oil residues and reaction products in a boiling solution of 0.1 M alkali, followed by repeated washing with distilled water to slightly alkaline pH. Then, after drying, the obtained material was used as a source for re-synthesis of the catalyst. The ethanolysis reaction was carried out in autoclaves under pressure at a temperature of 150-160°C with a process duration of 5-7 hours. The ratio of catalyst to starting oil was chosen 1:15 (g : ml). The oil-alcohol ratio was 3: 4, vol. The volume of the autoclave was 45 ml. The maximum conversion under these test conditions in the first cycle for sulfonated catalysts was 100%, and for phosphated - 94%. A carbon-containing catalyst on a ceramic support has been developed, which can be regenerated by firing the carbon-containing material and applying a new one. This catalyst showed the highest chemical resistance, withstanding 7 cycles, while the conversion fell by 14% (from 89 to 75%). For more efficient use of the catalyst, the scheme of flow-circulation installation of transesterification of oils and fats of biological origin with alcohols was proposed.

**Keywords:** acid transesterification, carbon catalysts, ethanolysis, biodiesel